

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

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

ФИЗИКОХИМИЯ – 2013

11-13 ноября 2013



Тезисы докладов



Москва



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

VIII КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ, АСПИРАНТОВ
И СТУДЕНТОВ ИФХЭ РАН

ФИЗИКОХИМИЯ – 2013

11 – 13 ноября 2013

Тезисы докладов

Москва 2013

УДК 501
ББК 20
Ф50

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

Ф50 ФИЗИКОХИМИЯ – 2013: VIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 11-13 ноября, 2013. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2013. – 133с.

ISBN 978-5-4253-0629-6

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

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

Научное издание

Подготовка материалов: *В.В. Душик, А.В. Сафонов*

Корректор: *Т.А. Кулькова*

Дизайн обложки: *Н.А. Поляков*

Печать: *Д.Н. Тюрин*

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

© 2013, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

ISBN 978-5-4253-0629-6

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. В.Н. Андреев

д.х.н. А.Д. Давыдов

**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*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ГЕРМАНИЯ

Е.Е. Бояков¹, Е.А. Кабанова², А.А. Ревина^{1,2}

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

² *Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии
ИМСЭН-ИФХ РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9;
e-mail: zhenya88_06@inbox.ru, Alex.revina@mail.ru*

Важность использования германия в электронной промышленности, солнечной энергетике, в нанофотонике трудно переоценить. Германиевые транзисторы и диоды обладают характеристиками, отличными от кремниевых: меньшим напряжением отпираания р-n-перехода - $0,35 \div 0,4$ В против $0,6 \div 0,7$ В для кремниевых приборов, обратные токи у германиевых приборов больше на несколько порядков, чем кремниевых. В нашей стране из-за дефицита германия была поставлена задача найти пути уменьшения количества применяемого германия в электронных приборах. Одно из решений связано с применением тонкослойных германиевых пленок и использованием нанотехнологии.

В последнее время интерес к поиску и синтезу германиевых соединений резко возрос. В 1968 Японии профессором К. Ashai была впервые обнаружена биологическая активность германиевых соединений [1], синтезирован препарат (карбоэтилгермесквioxан), который обладает широким спектром биологического и фармакологического действия, включая противоопухолевую активность. По данным ВОЗ (1998) микродозы Ge были признаны эссенциальными для нормального функционирования иммунной системы. Дефицит Ge в продуктах детского питания связывают с развитием детских трудноизлечимых болезней. Однако удобные водорастворимые формы германиевых комплексов долго не находили.

В нашей стране разработкой синтеза водорастворимых комплексов Ge с карбоновыми кислотами занялась группа российских ученых под руководством Башкировой С.А. [2]. Наибольший эффект у комплекса Ge с лимонной кислотой («Эниогерм»), это средство автопротекторного действия и стимулирующего тканевое дыхание [3]. Использование физико-химических методов, включая радиационно-химическое моделирование окислительных реакций в водно-органических средах (Ревина А.А. 2010) позволило оценить антигипоксантную активность германиевых комплексов. Для подтверждения сохранения антиоксидантной активности германий-органических комплексов в живых самоорганизованных системах были проведены исследования их каталитической активности по отношению к реакции восстановления молекулярного кислорода в обратномицеллярных растворах. Полученные результаты показали, что биологическая активность сохраняется, но при введении дополнительно некоторых природных соединений, например флавоноидов, активность резко увеличивалась. Сделано предположение о формировании в этих растворах наночастиц германия.

В настоящей работе представлены результаты изучения физико-химических свойств наночастиц Ge, полученных в обратно мицеллярных растворах (0.15 М АОТ/изооктан). Восстановление ионов германия и формирование НЧ проводилось химическим и радиационно-химическим способами [4]. Получены данные по оптическим характеристикам (электронного плазмонного резонанса и люминесценции) синтезированных НЧ Ge. Выявлена зависимость влияния дозы облучения и

концентрации компонент обратно мицеллярных растворов на изменение оптических свойств и размеров НЧ. С использованием метода АСМ определены размеры наночастиц германия.

Литература

1. K. Asai. OrganicGermanium. MiracleCure. 1980. 84 p.
2. Ревина А.А., Башкирова С.А., Доскоч Я.Е., Зайцев П.М.. Антиоксидативная активность нового германийорганического комплекса «Эниогерм». Труды конференции по проблеме «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты», ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН. М. 2008. С.269.
3. Патент РФ2322327. Бюл.№ 11. 20.04.2008, Патент 2312741. Бюл. № 3520.12.2007

МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА: ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М.М. Виноградова^{1,2}

¹ *Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

e-mail: dema_ol@mail.ru

² *Высший химический колледж РАН РХТУ им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская площадь, д.9*

Мезопористые наночастицы кремнезема (МНК) (рис. 1), обладающие достаточно высокой биосовместимостью, большой удельной поверхностью и упорядоченной системой пор, представляют существенный интерес с точки зрения создания своеобразных «умных» контейнеров для различных функциональных соединений (в том числе лекарственных препаратов), способных локально высвобождать свое содержимое под воздействием таких факторов, как изменение температуры, pH и т.д. [1, 2].

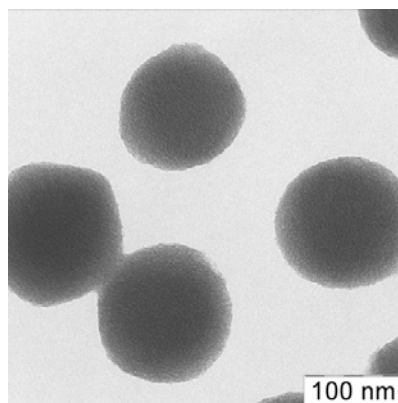


Рис. 1. Микрофотография мезопористых наночастиц кремнезема.

Основным способом получения МНК является темплатный золь-гель синтез (рис. 2), где в качестве темплатов, как правило, применяются мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Варьируя природу и/или размер молекул ПАВ, можно управлять размером и пространственной организацией пор в наночастицах. По окончании синтеза темплат удаляют путем высокотемпературной или химической обработки наночастиц.

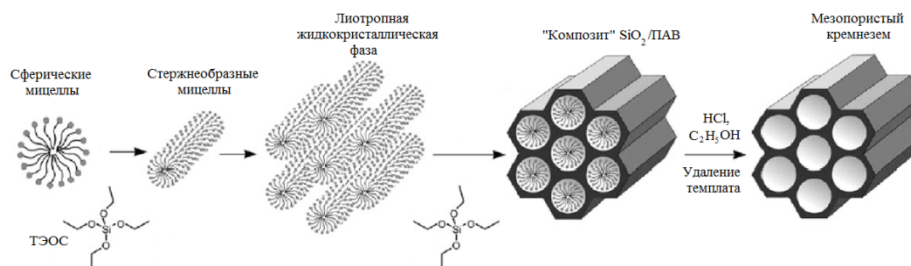


Рис. 2. Схема темплатного синтеза мезопористых частиц диоксида кремния.

Наша работа была посвящена решению двух основных задач. Первая из них заключается в синтезе агрегативно устойчивых дисперсий МНК и изучении возможности использования МНК в качестве контейнеров для гидрофильных и гидрофобных фотосенсибилизаторов (ФС) фталоцианинового ряда. Вторая задача связана с разработкой способа коллоидно-химического синтеза нового типа SiO₂-наноконтейнеров, основанного на сочетании стадий темплатного золь-гель синтеза МНК и иммобилизации в них молекул целевого (т.е. подлежащего загрузке) вещества.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. С использованием в качестве темплата мицелл бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) синтезированы водные дисперсии МНК с заданными размером и структурой пор.
2. Разработаны и реализованы методики прививки на поверхность МНК силилированного полиэтиленгликоля (ПЭГ). Показано, что такая модификация приводит к существенному повышению агрегативной устойчивости дисперсий МНК в присутствии сильного электролита (NaCl), что принципиально важно с точки зрения использования таких частиц в качестве контейнеров для лекарственных препаратов.
3. Продемонстрирована возможность «загрузки» в МНК гидрофильного и гидрофобного ФС путем их сорбции из водных и неводных растворов соответственно. Получена информация о кинетике сорбции/десорбции этих соединений, и выявлены зависимости величин их сорбции от концентрации растворов и химии поверхности наночастиц.
4. Установлено, что загрузка водорастворимого ФС – Фотосенса приводит к увеличению его коэффициента селективности (т.е. увеличению содержания препарата в опухоли по сравнению с нормальной тканью) на 20–25%.
5. В модельных коррозионных экспериментах показано, что с течением времени имеет место самопроизвольный переход молекул темплата из кремнеземной матрицы в дисперсионную среду. Получены количественные данные о влиянии pH среды на кинетику этого процесса. Это открывает возможность создания нового типа SiO₂-наноконтейнеров путем проведения золь-гель синтеза частиц на темплатах из мицелл целевого вещества.

Литература

1. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 3216.
2. R.K. Iler “The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica” Wiley-Interscience Publication. 1979.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-31360-мол_a)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА И СТИРОЛА МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

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

*Лаборатория Структурно-морфологических исследований ИФХЭ РАН
e-mail: trust-no-one@mail.ru*

Современная аналитическая просвечивающая электронная микроскопия позволяет наблюдать индивидуальные макромолекулы, распределенные в матрице другого полимера, и исследовать их геометрические характеристики.

Целью настоящей работы являлось получение и исследование электронно-микроскопических изображений индивидуальных макромолекул статистических сополимеров бутадиена и стирола (СКС) распределенных в матрице полистирола (ПС), расчет геометрических характеристик макромолекул, распределение по размеру и радиальной функции распределения плотности сегментов внутри полимерного клубка. Пленки смесей полимеров получали поливом на поверхности стекла, воды и сколов слюды из их 0.5 мас. % растворов смесей в толуоле при нормальных условиях. Содержание сополимеров в матрице ПС составляло 0,5, 0,05, 0,01 и 0,025 мас. %.. Контрастирование макромолекул сополимеров проводили в парах тетраоксида осмия OsO₄ по стандартной методике.

При обработке электронно-микроскопических изображений было исследовано распределение частиц по размеру в зависимости от концентрации. При понижении концентрации наблюдается снижение доли частиц большого размера это свидетельствует о существовании макромолекулярных агрегатов при наибольших концентрациях, которые исчезают при разбавлении. При достижении концентрации соответствующей бесконечно разбавленному раствору распределение практически перестает изменяться, это свидетельствует о том что это изображения индивидуальных макромолекул. Для сравнения были проведены вискозиметрические измерения СКС находящегося в растворителе, параметры растворимости которого близки параметрам полистирола. По результатам проведенных измерений была определена характеристическая вязкость, средне-вязкостная молекулярная масса и средний радиус инерции макромолекул, который хорошо согласуются с распределением частиц по размеру на электронно-микроскопических изображениях.

Для расчета радиальной функции распределения плотности сегментов внутри индивидуальных макромолекул была проведена оцифровка полученных изображений с включением фона. Полученные изображения одиночных макромолекул обрабатывали в предположении сферически симметричного объекта. Это позволило получить функцию почернения однозначно связанную с радиальной функцией распределения сегментов в макромолекулярном клубке. Оценки радиальных функций распределения показали, что они не противоречат ранее полученным экспериментальным и теоретическим результатам. Функции распределения имеют вид кривых близких к гауссовой, максимальное значения значения плотности наблюдается в центре клубка, и быстро снижается по мере удаления от центра, достигая практически нулевых значений на самых внешних слоях.

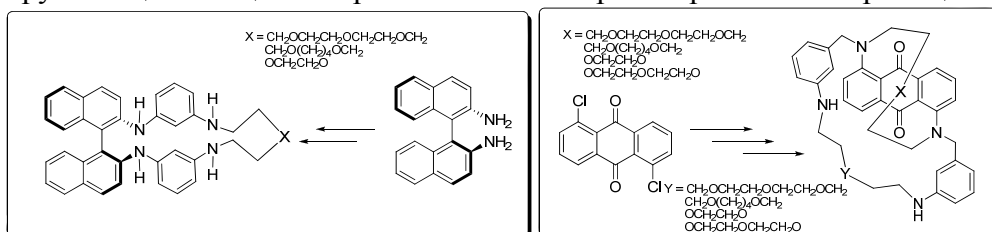
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 11-03-00785а)

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

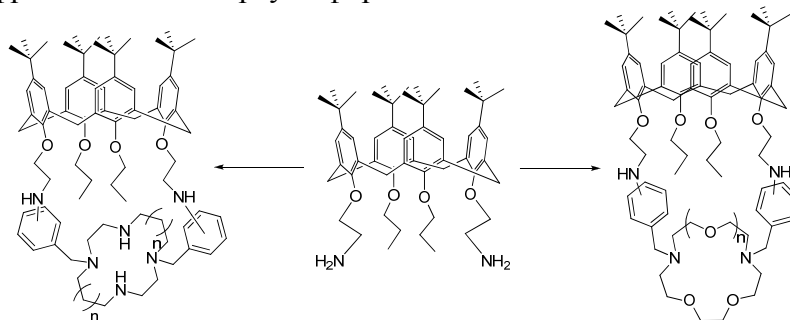
О.К. Григорова, А.А. Якушев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая

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

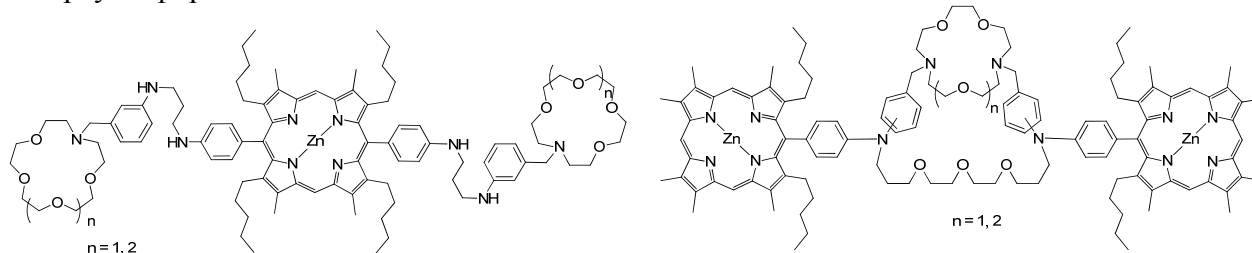
В результате двустадийного синтеза с промежуточным образованием *N,N'*-бис(3-бромфенил)производного хирального 2,2'-диамино-1,1'-бинафтила получен ряд новых хиральных макроциклов. Макроциклы другого типа, обладающие планарной хиральностью, синтезированы из 1,5-дихлорантрахинона, модифицированы двумя *m*-иодбензильными заместителями и далее введены во вторую реакцию Pd-катализируемой циклизации с образованием планарно-хиральных макробициклов.



На основе каликс[4]арена с помощью Pd-катализируемого аминирования синтезирована группа макрополициклических соединений цилиндрического типа, включающих фрагменты диазкраун эфиров и циклена/циклама.



Палладий-катализируемое аминирование использовано для получения гибридных макроциклических систем, содержащих структурные фрагменты порфирина и азакраун-эфиров.



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

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ ДВИЖЕНИИ ГИДРОФИЛЬНОЙ СФЕРЫ К СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.Л. Дубов, Е.С. Асмолов, О.И. Виноградова

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

Исследование течений жидкости около супергидрофобных поверхностей является одной из актуальных задач для оптимизации и управления потоками различных жидкостей в тонких каналах. Супергидрофобность позволяет шероховатой стенке заключать в своих полостях газ, что приводит к проскальзыванию жидкости вдоль такой стенки (в отличие от прилипания на твердой стенке) и, следовательно, значительно увеличивает поток жидкости через канал. При этом к максимальному эффекту приводит использование анизотропных периодических текстур, например, одномерных полос. Однако необходимо не только уметь создавать такие поверхности, но и эффективно измерять длину скольжения на них. Одним из наиболее перспективных методов является измерение силы сопротивления, действующей на сферу вблизи такой стенки, с помощью атомно-силового микроскопа, прибора измерения сил (SFA) и др. Сила будет заметно уменьшаться по сравнению с сопротивлением около нескользкой поверхности.

На данный момент в экспериментальных работах, в основном, представлены качественные оценки, а теоретические предсказания существуют лишь для очень больших или, наоборот, очень малых расстояний между сферой и поверхностью. Компьютерное моделирование позволяет установить точную взаимосвязь между геометрией текстуры (а следовательно, долей скользких газовых участков на стенке и эффективным проскальзыванием жидкости около них) и силой сопротивления, что дает возможность количественно объяснить результаты экспериментов, описать диапазон расстояний между сферой и поверхностью, на котором не предложено соответствующих теоретических решений и, возможно, предложить новые приложения скользких супергидрофобных поверхностей.

В данной работе было произведено компьютерное моделирование с помощью метода решеточного уравнения Больцмана, который основан на решении уравнения Больцмана для движущихся частиц жидкости на дискретной пространственно-временной сетке. Моделировалась кубическая система, на нижней стенке которой чередовались полосы различной ширины с двумя вариантами граничных условий: полного проскальзывания и полного прилипания. Гидрофильная сфера в такой системе задавалась в виде граничных условий прилипания, движущихся вдоль вертикальной оси по направлению к стенке с частичным скольжением.

В работе были сделаны оценки пределов применимости данного метода для исследования скольжения жидкости, установлена зависимость эффективной длины скольжения от доли скользкой фазы. Показано, что обнаруженные зависимости силы сопротивления от расстояния между сферой и поверхностью хорошо согласуются с теоретическими моделями для малых и больших расстояний. Кроме того, сделаны оценки боковых сил, действующих на сферу, и показано, что предложенные текстуры могут быть эффективно использованы и для сепарации частиц в микрофлюидике.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ РТУТИ В ВОДЕ: ОТ РАСТВОРОВ К ТОНКОПЛЕНОЧНЫМ ДЕТЕКТОРАМ

Е.В. Ермакова^{1,3}, А.Г. Бессмертных-Лемён², Р. Гиляр², В.В. Арсланов¹

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН,
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

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

³ *Высший химический колледж РАН РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва,
Миусская площадь, д.9*

В последнее время основная задача наносенсорики - создание диагностических систем для селективного определения различных аналитов. Большой интерес представляют ультратонкие пленочные сенсоры, сформированные методом Ленгмюра-Блоджетт. Включение в состав пленок высокоселективных комплексообразователей позволяет увеличить предел обнаружения катионов токсичных металлов, что имеет большое значение в связи с ухудшением экологической обстановки.

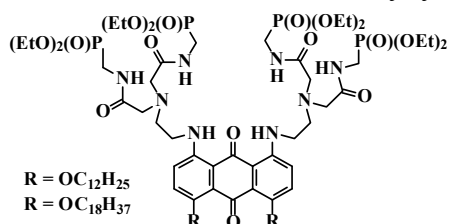


РИС. 1. ЛИГАНДЫ **DANQU12** ($\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$) И **DANQU18** ($\text{OC}_{18}\text{H}_{37}$).

В настоящей работе предложены химические сенсоры на основе лигандов **DANQU12** и **DANQU18** (Рис.1), предназначенные для определения катионов ртути в воде.

Разработанный нами ранее [1] колориметрический сенсор на основе растворимого в воде лиганда **DANQU12**, способен селективно связывать катионы ртути в водных растворах в присутствии 14 катионов токсичных и биологически значимых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и др.). На основе **DANQU12** созданы полимерные пленки и тест-полоски, сочетающие в себе селективность, высокую скорость отклика, доступность и удобство применения. Предел обнаружения Hg^{2+} такими пленками составляет 0.1 мкМ. Методом Ленгмюра-Блоджетт сформированы ультратонкие пленки лиганда **DANQU12** на поверхности кварцевой подложки для детектирования катионов ртути в воде.

Для повышения стабильности пленок за счет увеличения липофильности лиганда впервые синтезирован **DANQU18**, содержащий два октадециловых радикала в качестве углеводородной части дифильной молекулы. Введение нерастворимого в воде лиганда в пленки Ленгмюра-Блоджетт существенно повышает их устойчивость в воде и позволяет селективно определять катионы ртути.

Литература

1. E. Ermakova, J. Michalak, M. Meyer, V. Arslanov, A. Tsivadze, R. Guilard, and A. Bessmertnykh-Lemeune, *Org. Lett.*, 2013, 15, 662–665.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-03-93105 НЦНИЛ_a) в рамках Ассоциированной Международной Лаборатории CNRS – РАН

РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ ГИБРИДНЫХ АНСАМБЛЯХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

**А.И. Жамойтина¹, И.Н. Мешков², А.А. Ежов³, Ю.Г. Горбунова²,
А.Ю. Цивадзе², В.В. Арсланов¹, М.А. Калинина¹**

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

e-mail: pcss_lab@mail.ru

² *Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

³ *МГУ, (119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2);*

Изучение оптических свойств композитных систем на основе органических молекул и наночастиц представляет большой интерес, поскольку открывает большие возможности для разработки оптических фильтров, солнечных батарей, проводящих элементов для молекулярных машин. Создание гибридных супрамолекулярных ансамблей с использованием металлокомплексов фталоцианинов благодаря особым физикохимическим свойствам этих соединений (высокая термостойкость и химическая стабильность, лабильная высокоэнергетическая электронная система и варьирующийся набор оптических характеристик) вызывает большой интерес исследователей в связи с дизайном наноразмерных и функциональных материалов. Главная идея данной работы заключается в объединении оптических свойств бис-15-краун-5-фталоцианинат церия (CePc_2) и наночастиц золота в композитной ультратонкой пленке таким образом, чтобы обеспечить резонансное усиление поглощения света органической молекулой в видимой области спектра. Эта идея была реализована в монослоях Ленгмюра-Блоджетт на основе CePc_2 с планарной ориентацией молекул, обеспечивающей максимальное взаимодействие электронной системы верхней палубы с падающим светом. Осаждение наночастиц золота диаметром 20 нм на поверхности такой органической пленки вызывает десятикратное усиление поглощения системы в области 650 нм. Результаты анализа полученных спектров поглощения с помощью математического моделирования и их сравнение с аналогичными пленками различной толщины, а также с ансамблями с перпендикулярной ориентацией CePc_2 прямо указывают на неаддитивное оптическое поведение гибридного ансамбля.

Усиление поглощения в гибридном ансамбле достигается за счет взаимодействия электронной системы металлокомплекса с локализованными поверхностными плазмонами (ПП), возникающими в поверхностном слое частиц, при близком расположении спектральных максимумов поглощения ПП и органической молекулы. Возбуждение резонансного поглощения CePc_2 соответствует увеличению вероятности перехода электрона в металлокомплексе с ВЗМО на НСМО.

Предложенная стратегия создания гибридных ультратонких пленок с резонансным усилением поглощения в видимой области может быть использована для создания оптических фильтров нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-12473 офи_m2)

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ, КАК СОРБЕНТЫ ВИРУСОВ

А.А. Исакова¹, М.В. Иванова², В.Т. Иванова², Б.В. Спицын¹, Н.Н. Носик²

¹ Лаборатория «Электронные и фотонные процессы в полимерных наноматериалах»
ИФХЭ РАН, 119071 Москва, Ленинский проспект д.31 корп.4;
e-mail: Isakova_Aleks@list.ru

² ФГБУ Институт вирусологии им. Д.И.Ивановского Минздрав РФ,
123098, Москва, ул. Гамалеи 16

Одним из способов предотвращения передачи инфекционных заболеваний является создание эффективных сорбентов для микропатогенов. Актуальность этого направления подчеркивается тем, что вирусы, выбранные для исследований, отличаются строением, структурой поверхностных белков и размерами (размер вируса гриппа ~100 нм, размер полиовируса ~20 нм). Детонационные наноалмазы являются перспективными материалами, так как обладают низкой токсичностью и способностью к функционализации поверхности различными группами. Направленное модифицирование поверхности наноалмазов, произведенное в данной работе, позволило определить оптимальные условия для создания сорбентов на вирусы гриппа и полимиелита (вакцинного штамма типа 1 Сэбина). Наноалмазы марки УДА были графитизированы в атмосфере аргона при 1000 °С, 900 °С и 800 °С, гидрированы при 900 °С, а также подвергнуты высокотемпературной обработке при 450 °С в атмосфере CCl₄. В результате такой обработки происходит изменение состава функциональных групп на поверхности УДА, что существенным образом сказывается на их сорбционных свойствах. Изменение активных функциональных групп на поверхности контролировали методом ИК-спектроскопии. Было показано, что модифицирование поверхности УДА приводит к увеличению сорбционных свойств по сравнению с исходным. При этом сорбция вирусов гриппа происходит в широком диапазоне температур 4-36 °С и приводит к уменьшению концентрации вируса гриппа от 2 до 1000 раз после контакта с сорбентами. Десорбции вирусов гриппа с поверхности наноалмазов в течение 48 часов не наблюдалось. Выявлено, что способ модифицирования оказывает влияние на сорбционные свойства по отношению к полиовирусу. Наибольшее снижение инфекционной активности вакцинного штамма типа 1 Сэбина составила 2.5-3 lgТЦИД₅₀ для шихты и наноалмазов графитизированных при высокой температуре (1000 °С). Таким образом, показана возможность применения УДА в качестве сорбентов вирусов и установлена зависимость между способом модифицирования поверхности наноалмазов и их сорбционной способностью.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента МК-3937.2013.3. Наноалмазы марки УДА и шихта были предоставлены для исследований ОАО "Синта" (г. Минск, Беларусь)

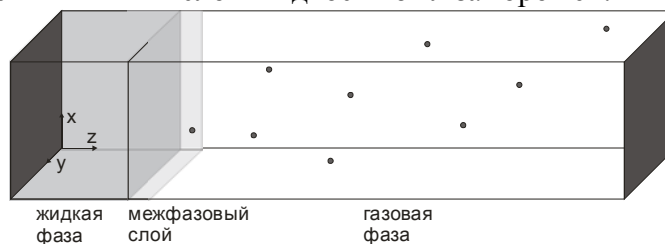
ТОПОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР В РАСТВОРАХ СПИРТОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.В. Климов

*Лаборатория равновесной адсорбции ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4;
e-mail: cl_and@mail.ru*

Разработан алгоритм обработки траекторий, полученных методом молекулярной динамики (МД) с использованием теории графов (МДТГ) [1], для изучения ассоциатов, образованных водородными связями, в растворах спиртов. Для получения траекторий нами было проведено классическое молекулярно-динамическое моделирование с использованием программного пакета NAMD [2] и потенциала OPLS-AA. Модельная ячейка (см. рис) представляла собой параллелепипед размером $40 \times 40 \times 200$ Å, содержащий две абсолютно упругие стенки (по оси z), вдоль направлений x и y были реализованы периодические граничные условия. Для локализации жидкой фазы с одной стороны ячейки нижний слой жидкости был заморожен.

Таким образом, после периода первоначальной релаксации (200 пс) при термостатировании получалась система, находящаяся в термодинамическом равновесии как внутри себя, так и с газовой фазой. На второй стадии расчётов (3–5 нс) траектории исследуемых систем были записаны для топологического анализа.



Разработанная методика молекулярно-динамических расчетов в модельной ячейке, содержащей две фазы (фазу жидкого раствора и фазу пара) позволила нам определять молекулярные наноструктуры в растворах при отсутствии данных об их плотностях. В ходе анализа при помощи оригинальной компьютерной программы были выявлены и сохранены все молекулярные наноструктуры, образованные водородными связями, наблюдаемые на каждом мгновенном снимке. Впоследствии, усредняя данные по всей траектории, были получены средние концентрации молекулярных наноструктур (димеров, тримеров и т. д.) в исследуемых растворах. На следующем этапе анализа было проведено детальное исследование изомерного состава топологических изомеров (цепочки, разветвлённые цепочки, циклы и т. д.) для ряда ассоциатов.

Получены количественные данные о зависимостях концентраций и изомерного состава молекулярных наноструктур в жидких растворах этанол–метанол, этанол–пропанол, этанол–вода, этанол–бензол и этанол–гексан от состава раствора.

Литература:

1. А.М. Tolmachev, G.O. Khondar, K.M. Anuchin, A.V. Kucherov, T.V. Bogdan, Colloid. J., V. 71, N 6, P. 861–868 (2009)
2. James C. Phillips, Rosemary Braun, Wei Wang, James Gumbart, Emad Tajkhorshid, Elizabeth Villa, Christophe Chipot, Robert D. Skeel, Laxmikant Kalé, Klaus Schulten, J. Comp. Chem., 26(16), 1781–1802 (2005)

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНЫ С НЕОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

С.Р. Мадуар¹, В.А. Лобаскин², О.И. Виноградова¹

¹Лаборатория физико-химии модифицированных поверхностей ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

²School of Physics and Complex and Adaptive Systems Laboratory,
University College Dublin,
Belfield, Dublin 4, Ireland;
e-mail: salmaid@ya.ru

Рассматривается электростатическое взаимодействие гетерогенной твёрдой поверхности с полупроницаемой мембраной. Твёрдая стенка представляет собой периодические полосы с разной плотностью заряда. Мембрана электронейтральна и ограничивает раствор полиэлектролита. Проникновение противоионов в прослойку между стенкой и мембраной приводит к перекрытию двойных электрических слоёв и возникновению электростатического расклинивающего давления (Рис.1).

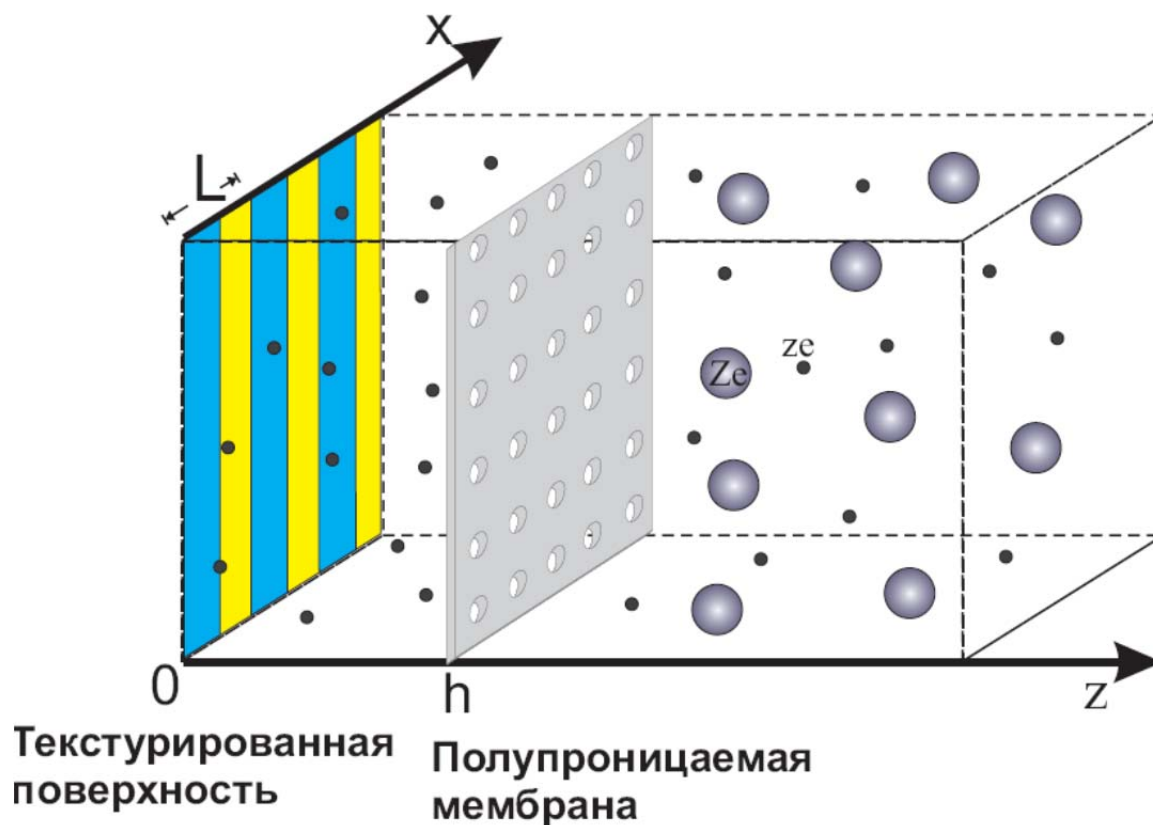


Рисунок 1. Электростатическое взаимодействие неоднородной поверхности и полупроницаемой мембраны

Для анализа электро-осмотических равновесий в системе использовали теорию среднего поля на основе линеаризованного уравнения Пуассона-Больцмана с граничными условиями постоянства заряда на полосках стенки. Это позволило

рассчитать электростатический потенциал в системе и перераспределение ионов вблизи мембраны. Нами показано, что расклинивающее давление может быть рассчитано как минимальное осмотическое давление ионов в щели. Теория позволила выявить основные факторы, влияющие на расклинивающее давление, такие как концентрация электролита, средний заряд поверхности, амплитуда и характерный масштаб неоднородности и др.

Кроме того, данная система исследована методом компьютерного моделирования с явно заданными атомами (ионами). Мембранный потенциал в компьютерном моделировании рассчитывали из концентрации ионов в равновесии вблизи мембраны, используя распределение Больцмана. Расклинивающее давление в моделировании рассчитано, как суммарная сила, действующая на поверхности, со стороны всех ионов.

Теоретические результаты находятся в хорошем согласии с данными моделирования при малых зарядах. В частности, и теория, и компьютерное моделирование показывают, что неоднородная поверхность может индуцировать неоднородный мембранный потенциал. Показано также, что при больших расстояниях h между поверхностью и мембраной расклинивающее давление пропорционально среднему заряду стенки и экспоненциально спадает $\Pi \sim \exp(-kh/2)$, вне зависимости от типа и амплитуды неоднородности системы. На малых же расстояниях играют роль амплитуда и характерный масштаб неоднородности.

В результате анализа установлено, что гетерогенное распределение заряда на стенке всегда приводит к уменьшению расклинивающего давления при малых h . Уменьшение электростатического отталкивания важно учитывать при изучении самоорганизации в коллоидных системах с неоднородным распределением заряда. В частности, это может приводить к коагуляции суспензий некоторых синтетических объектов, как полиэлектролитные микрокапсулы, полимерасомы; а также может приводить к улучшению адсорбции этих объектов на неоднородно заряженные поверхности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-00916.

СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВЫХ ДИМЕРОВ И ТРИМЕРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ

Е.А. Михалицына^{1,2}, В.С. Тюрин¹, И.П. Белецкая^{1,2}

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

e-mail: silwija@mail.ru

² Химфак МГУ им. М.В. Ломоносова Лаборатория ЭОС, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Pd-катализируемое кросс-сочетание является одним из наиболее перспективных методов модификации порфиринового макроцикла и получения сложных олигомерных структур. В нашей работе мы использовали реакцию Pd-катализируемого аминирования бромфенилпорфиринов циклическими и линейными диаминами (этилендиамин, пиперидин) и азамacroциклами (аза-краун эфиры, циклен) для получения серии новых порфириновых димеров и тримеров, обладающих уникальными свойствами по сравнению с их мономерными аналогами.

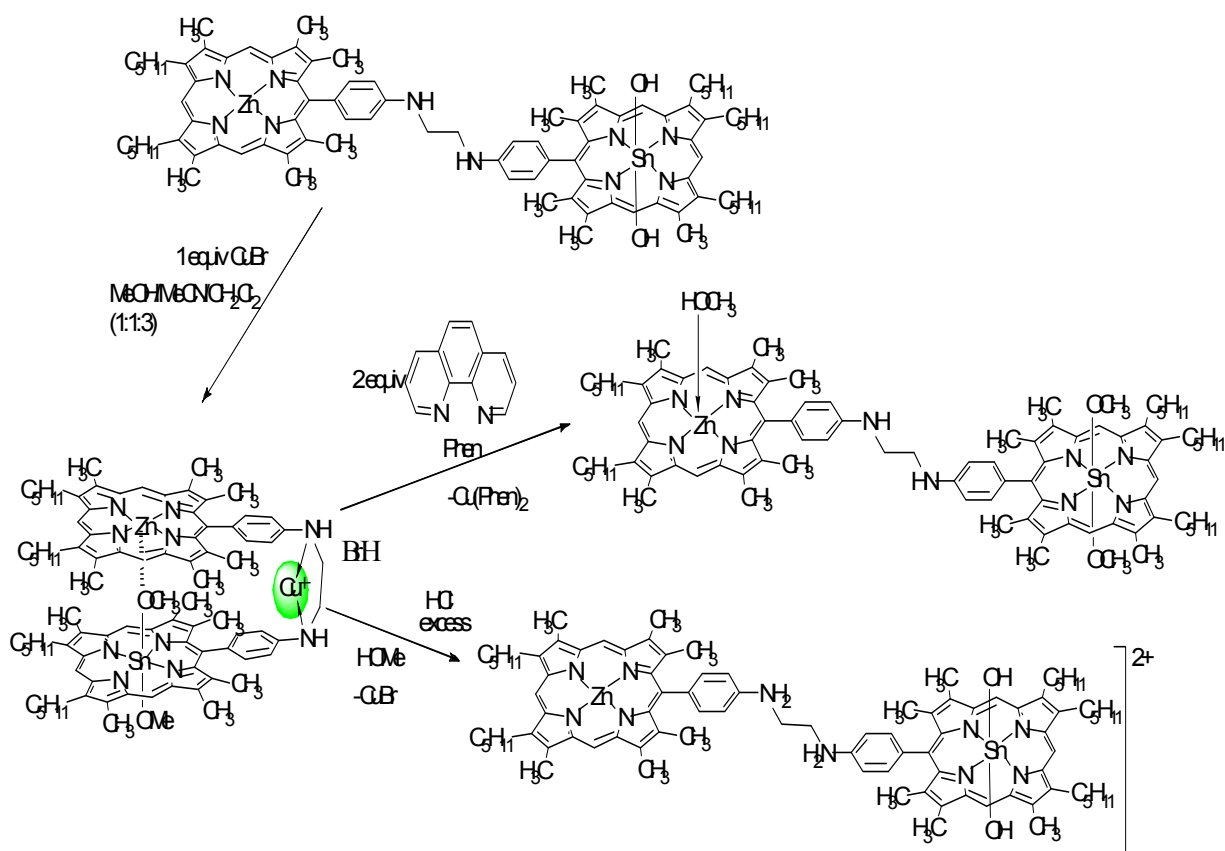


Рис.1.

Синтез ковалентносвязанных гомо- и гетероядерных порфириновых димеров и тримеров проводили путём последовательных Pd-катализируемых реакций аминирования цинковых комплексов моно- и бис(бромфенил)порфиринов (**I**Zn и **II**Zn) рядом линейных и циклических диаминов и азамacroциклических соединений (в присутствии 8-10 мол. % Pd(dba)₂, 16-20 мол. % лиганда ((rac)-BINAP или DavePhos), 1,4 экв. NaO^tBu в кипящем диоксане в атмосфере аргона в течение 10-27 ч. Последующее арилирование аминированных порфириновых производных моно-бромфенилпорфиринатами цинка, олова (II) и никеля (II) привело к получению соответствующих димеров и тримеров с выходами 22-59% и 10-75% соответственно.

Спектрофотометрическое титрование гетероядерных порфириновых димеров растворами солей (CuBr (см. Рис.1), алкилдиаммония, CsBr), а также лигандом DABCO показало образование супрамолекулярных комплексов состава 1:1 и 2:1 в зависимости от строения порфиринового димера.

Литература

1. Elena A. Mikhailitsyna, Vladimir S. Tyurin, Ilya A. Zamyatskov, Victor N. Khrustalev and Irina P. Beletskaya. Synthesis, characterization and cation-induced dimerization of new aza-crown ether-appended metalloporphyrins // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 7624-7636.
2. Elena A. Mikhailitsyna, Vladimir S. Tyurin, Sergey E. Nefedov, Sergey A. Syrbu, Aleksandr S. Semeikin, Oskar I. Koifman and Irina P. Beletskaya. Synthesis of new β -octaalkyl meso-(bromophenyl) substituted porphyrins and X-ray study of their zinc derivatives axial complexes with THF and 1,4-dioxane // Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 36, 5979–5990.

Работа выполнена при поддержке Российской академии наук (программа фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 6 «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров», РФФИ (грант № 11-03-12160-офи-м-2011) и Министерства образования и науки РФ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЯНУСА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Т.Ю. Молотилин, О.И. Виноградова

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

Движение частиц в вязкой среде под действием внешнего электрического поля лежит в основе многих методов исследования коллоидных объектов. В частности, широко распространен метод расчета дзета-потенциала частиц в рамках Стандартной Электрокинетической Модели (СЭМ) на основе измерения их электрофоретической подвижности. Данная модель применима лишь в предположении о равномерном распределении заряда по поверхности, однако к настоящему времени получили развитие методы, позволяющие синтезировать микро- и нано- частицы с неравномерной модификацией поверхностей, такие частицы получили название частиц Януса. Принимая во внимание тот факт, что именно локальные, но не среднеповерхностные значения дзета-потенциала определяют в конечном счете такие свойства частиц, как взаимодействие с различными субстратами, стабильность суспензии и т. п., актуальной является проблема измерения дзета-потенциала неравномерно заряженных коллоидных частиц.

В настоящей работе исследуется ориентация наночастиц Януса во внешнем электрическом поле, на основании чего предлагается метод измерения дипольного момента таких частиц. Сочетая подобное измерение со стандартным расчетом среднего дзета-потенциала из электрофоретической подвижности можно аппроксимировать произвольную частицу сферой с известным распределением поверхностного заряда и таким образом получить достоверную информацию о характере взаимодействия таких частиц друг с другом в суспензии, их адсорбции на поверхности субстрата и т. п. В качестве основных мы используем методы Молекулярной Динамики (МД), Решеточного Уравнения Больцмана (РУБ), а также теоретическое решение уравнения Ланжевена для частицы с ненулевым дипольным моментом во внешнем электрическом поле.

Наши результаты свидетельствуют о том, что из зависимости отклонения вектора дипольного момента частицы от оси внешнего электрического поля можно рассчитать функцию среднеквадратичного поворота, представляющую собой простую зависимость от температуры, дипольного момента и напряженности внешнего поля. Данный метод также учитывает изменение дипольного момента частицы за счет экранирования заряда ионами электролита, что позволяет использовать его в широком диапазоне концентраций соли.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-НАГРЕВА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ

Л.В. Кожитов, Нгуен Хонг Вьет, В.В.Козлов

*НИТУ "МИСиС", 117936, Москва, Ленинский проспект, д.4;
e-mail: nhviet1980@gmail.com*

Новый метод карбонизации полиакрилонитрила с помощью ИК-нагрева приводит к образованию новых углеродных форм (фуллерено- и тубуленоподобных структур, углеродного нанокристаллического материала, графеновых структур), которые обладают перспективными физическими и химическими свойствами для использования в устройствах электроники.

Цель работы заключается в исследовании влияния кислорода на химическую структуру углеродного материала, полученного на основе полиакрилонитрила под действием ИК-нагрева на автоматизированной установке ИК-нагрева QHS-P610CP.

При ИК-нагреве в полиакрилонитриле происходят физические и химические превращения с образованием углеродного материала, содержащего атомы углерода, азота и водорода. При этом образуется полисопряженная система углеродного материала на основе полиакрилонитрила. С помощью метода ИК спектроскопии на Фурье спектрометре IFS-66v/sBruker после нагрева при 200⁰C установлены на спектрах полосы валентных колебаний 1600 см⁻¹ (-C=N-) и 1400 см⁻¹ (-C=C-), соответствующие образованию полисопряженной системы углеродного материала на основе полиакрилонитрила. На стадии сушки и предварительной термообработки возникает возможность окисления полиакрилонитрила. Образование функциональных групп, содержащих кислород, подтверждено с помощью ИК-спектров, которые содержат полосы валентных колебаний $\nu=1725, 1790, 1680$ см⁻¹, соответствующие функциональным группам сложного эфира и амидов, соответственно. Полуэмпирическая схема модифицированного пренебрежения двухатомным перекрытием (MNDO) использована для расчета молекулярной структуры углеродного материала с помощью программного пакета GAUSSIAN 03. Для квантово-химических расчетов выбраны структуры C₄₆N₁₄H₁₀, C₄₅N₁₄OH₁₂, C₄₄N₁₄O₂H₁₄, C₄₃N₁₄O₃H₁₆, C₄₁N₁₄O₄H₁₇ и рассчитаны значения энергии связи (E_{св}), равные 7,40; 7,12; 6,97; 6,61; 6,39 эВ, соответственно. Увеличение количества атомов кислорода в УМ до 4 атомов приводит к уменьшению E_{св} от 7,40 до 6,39 эВ, соответственно. Квантово-химические расчеты подтверждены с помощью анализа химического состава поверхности полиакрилонитрила после ИК-нагрева при 600⁰C (рентгеновский фотоэлектронный спектрометр PHI 5500 ESCA, фирма Physical Electronics). Состав поверхности полиакрилонитрила, равный C_{0,79}N_{0,18}O_{0,03}, показывает увеличение содержания углерода в углеродном материале по сравнению с исходным полимером при наличии остаточного содержания кислорода. Таким образом, в результате превращений в полиакрилонитриле при ИК-нагреве в структуре полиакрилонитрила после ИК-нагрева при 200⁰C установлены с помощью ИК спектроскопии функциональные группы сложного эфира и амидов ($\nu=1725, 1790, 1680$ см⁻¹), которые содержат кислород. Расчеты показывают, что увеличение количества атомов кислорода в углеродном материале до 2 атомов приводит к уменьшению E_{св} от 7,40 до 6,39 эВ, соответственно. Результаты подтверждены с помощью Оже-спектроскопии, и установлен состав поверхности полиакрилонитрила, равный C_{0,79}N_{0,18}O_{0,03}, после ИК-нагрева при 600⁰C, где наблюдается увеличение содержания углерода в углеродном материале.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ТЕКСТУР

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

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

Супергидрофобные поверхности обладают не только экстремально низкой смачиваемостью, но и исключительными гидродинамическими свойствами. Действительно, в состоянии Касси жидкость может свободно проскальзывать над газовыми пузырьками, захваченными в углублениях текстуры, что существенно уменьшает гидродинамическое трение о поверхность.

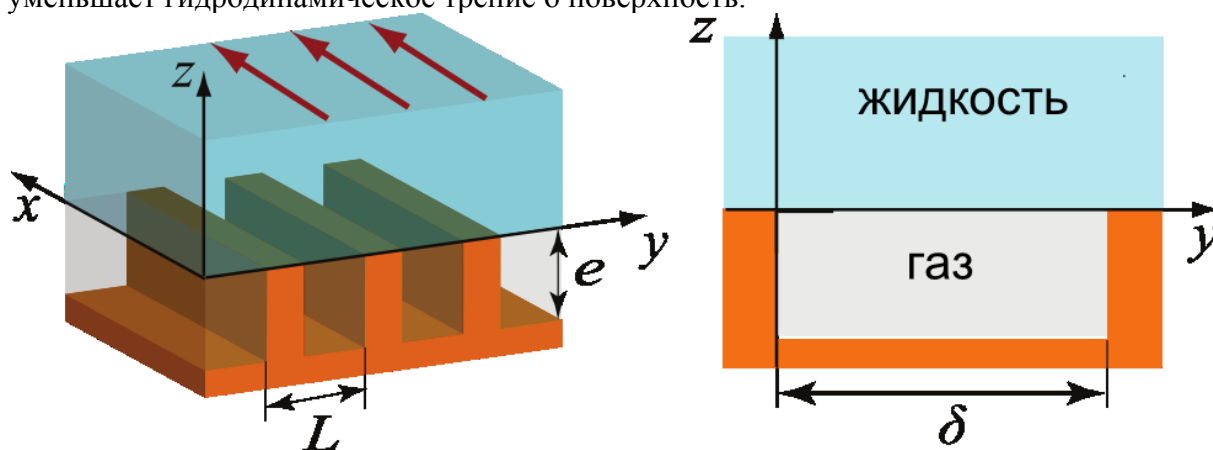


Рис. 1 Схема течения жидкости вдоль супергидрофобной поверхности.

Как правило, для математического описания супергидрофобных текстур используют модель локального скольжения - текстурированную поверхность заменяют на плоскость с неоднородными граничными условиями [1,2]:

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

где u – касательная составляющая скорости, а $b(y)$ — локальная длина скольжения. На поверхности контакта жидкость-твердое тело скольжение отсутствует ($b = 0$), а над газовым участком длина скольжения может достигать величин, сопоставимых с размерами текстуры. Существуют различные модели для оценки скольжения на газовых участках, однако точная связь между профилем длины скольжения и геометрией текстуры до сих пор не выявлена.

В данной работе мы предлагаем нелокальные граничные условия на границе раздела жидкость/газ, позволяющие полностью учесть диссипацию за счет трения в газе [3]. Мы формулируем такие условия для течения вдоль супергидрофобной текстуры с углублениями прямоугольной формы и используем их для вычисления локальной длины скольжения в различных ситуациях. Оказывается, что в широком диапазоне параметров локальная длина скольжения может быть представлена в виде:

$$b(y) = \frac{\delta}{\gamma} \cdot f(y),$$

где γ - отношение вязкости газа к вязкости жидкости, δ - ширина углубления, а безразмерная функция $f(y)$ однозначно определяется формой углубления.

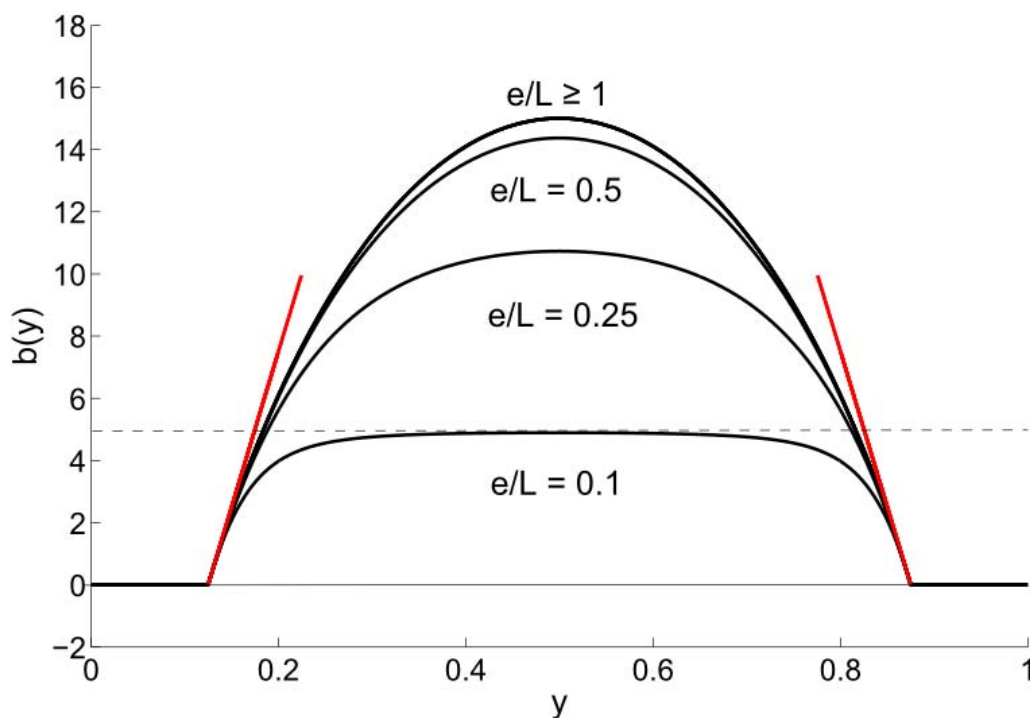


Рис. 2. Локальная длина скольжения для текстур разной глубины.

Таким образом, устанавливается однозначная связь между геометрией текстуры и ее гидродинамическими свойствами. В частности, для текстур с мелкими углублениями (глубина) профиль локальной длины скольжения может быть приближенно описан трапецией, для глубоких текстур () этот профиль перестает зависеть от глубины и может быть описан параболой четвертой степени.

Подход, предложенный в данной работе, может быть использован и для более сложной геометрии (например, в случае треугольных или трапециевидных углублений), что делает его перспективным теоретическим инструментом для оптимизации супергидрофобных текстур.

Литература

1. Philip J.R. Flows satisfying mixed no-slip and no-shear conditions.// J. Appl. Math. Phys. 1972. v. 23. p. 353-372.
2. Belyaev, A.V. and Vinogradova, O.I. Effective slip in pressure-driven flow past superhydrophobic stripes// J. Fluid Mech. 2010. v.652. p. 489-499.
3. Лебедев В.И., Агошков В.И.. Операторы Пуанкаре-Стеклова и их приложения в анализе. АН СССР, Инст. Выч. Мат., 1983, 184 стр.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы исследований № 3 Отделения химии и наук о материалах РАН

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОЙ СУЛЬФОКИСЛОТЫ: ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ ПОЛИКИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА ПОИАНИЛИНА

О.Д. Омельченко

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

Исследована окислительная химическая полимеризация анилина в присутствии поли-(2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты) (ПАМПСК) с различной молекулярной массой. Показано, что в зависимости от молекулярной массы поликислоты изменяется ее конформационное состояние в водном растворе: низкомолекулярный ПАМПСК имеет более развернутую конформацию по сравнению с высокомолекулярным. Конформация ПАМПСК оказывает влияние на ассоциацию анилина после его добавления: анилин остается преимущественно в неассоциированном с поликислотой состоянии в водном растворе ПАМПСК низкой молекулярной массы. Это, в свою очередь, сказывается на последующей полимеризации анилина. Хотя молекулярная масса поликислоты не оказывает влияния на характер изменения спектров поглощения полианилина (ПАНИ) в процессе его синтеза, наблюдается увеличение скорости процесса полимеризации анилина с увеличением молекулярной массы ПАМПСК. Для спектров оптического поглощения комплексов ПАНИ и поликислот после синтеза характерно bathochromное смещение максимума поглощения с уменьшением молекулярной массы ПАМПСК. Электрохимические и спектроскопические исследования показывают, что для комплексов ПАНИ с ПАМПСК низкой молекулярной массы затруднено образование хинониминных структур при высоких приложенных потенциалах, что не наблюдается в случае комплексов ПАНИ с высокомолекулярным ПАМПСК.

Стабильность к фазовому разделению комплексов ПАНИ и поликислот сохраняется в широком диапазоне рН и концентраций введенной низкомолекулярной соли и является выше для ПАНИ, полученного в присутствии высокомолекулярной поликислоты. Это также связано с лучшим сохранением конформации высокомолекулярной поликислотой при различном внешнем воздействии.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния впервые показано, что ПАНИ, полученный в присутствии ПАМПСК, представляет собой стержне-подобные структуры диаметром около 4 нм и длиной более 100 нм. Диаметр полученных структур сохраняется постоянным вне зависимости от молекулярной массы поликислоты, что свидетельствует о вероятном супрамолекулярном строении этих структур и о едином механизме сборки ПАНИ. Результаты, полученные с использованием малоуглового рентгеновского рассеяния, согласуются с результатами атомистического моделирования методом молекулярной динамики.

СТРУКТУРА ДВУМЕРНЫХ J-АГРЕГАТОВ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

С.И. Позин¹, О.М. Перельгина²

¹ *Лаборатория межфазных границ и электрокатализа ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, к. 4;
e-mail: sergip74@gmail.com*

² *Лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах
ИФХЭ РАН*

Для двумерных листовых структур J-агрегатов полигональной формы, важная информация о симметрии элементарной ячейки, ее ориентации в листе и ориентации молекулярных осей может быть получена из анализа углов между сторонами полигонов. Такой подход (анализ габитуса кристалла), стандартный при изучении трёхмерных кристаллов, не был, однако, до сих пор реализован для J-агрегатов.

В этой работе был проведен кристаллографический анализ изображений двумерных полигональных структур J-агрегатов монометинцианинового красителя (МЦК) и карбоцианинового красителя (КЦК). Для анализа были использованы оптические флуоресцентные и АСМ-изображения J-агрегатов.

В водных растворах МЦК образует полосчатые J-агрегаты с размером десятки и сотни микрон с косым (I) или прямым (II) срезом на торце (рис. 1). Обнаружено, что угол скоса косых J-агрегатов фиксирован единственным значением близким к 45° . Предложена модель молекулярной упаковки в косых J-агрегатах по типу косой лестницы с углом сдвига 25° . Такое значение угла сдвига было получено по результатам флуоресцентной поляризационной микроскопии. В этой модели стороны агрегатов ориентированы по направлениям $[100]$ и $[\perp 10]$, угол между ними совпадает с экспериментально наблюдаемым углом скоса. J-агрегаты с прямым срезом описываются моделью прямой лестницы.

В водных растворах КЦК может образовывать как полосчатые с прямым срезом на торце, так и листовидные агрегаты. По результатам анализа АСМ-изображений агрегатов этого красителя был сделан вывод, что полосчатые агрегаты с прямым срезом описываются моделью прямой лестницы, а среди листовидных агрегатов часто можно наблюдать острый угол, определяемый направлениями $[100]$ и $[010]$.

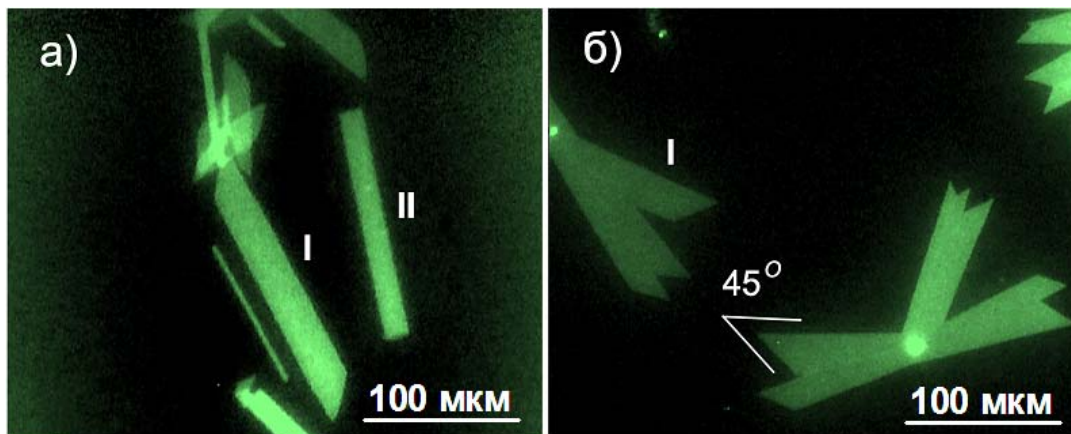


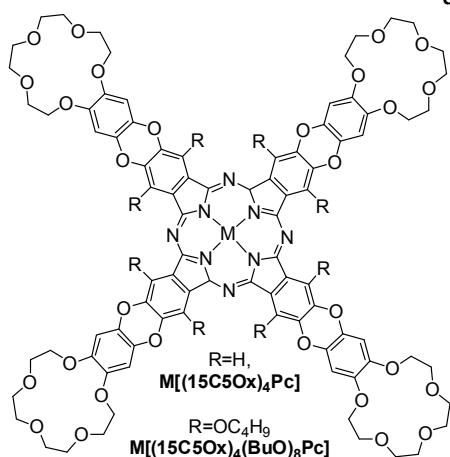
Рис. 1. Флуоресцентные оптические изображения J-агрегатов МЦК с косым (I) и прямым (II) срезом, полученных осаждением из раствора (а) и выросших на поверхности слюды в присутствии ионов Eu^{3+} (б).

СИНТЕЗ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

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

¹Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
e-mail: martynov.alexandre@gmail.com; e-mail: safevgal@mail.ru;

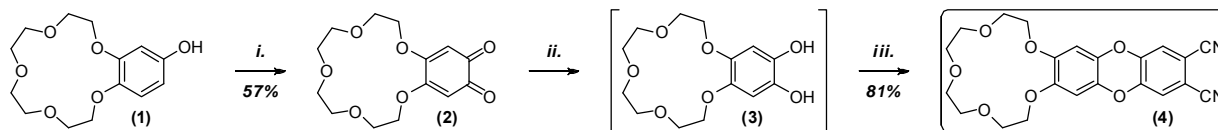
²ИОНХ РАН, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31,
e-mail: yulia@igic.ras.ru



Разработка эффективных подходов к синтезу новых рецепторов для создания супрамолекулярных систем с расширенным диапазоном поглощения света, в том числе в ближней ИК-области, является актуальной задачей. Решение этой задачи позволит получать новые супрамолекулярные материалы для медицины (фотосенсибилизаторы в фотодинамической диагностике и терапии онкологических заболеваний), а также компоненты устройств для солнечной энергетики.

В данной работе для решения поставленной задачи был осуществлен поиск подходов к получению новых краун-замещенных фталоцианинов металлов, обладающих расширенным диапазоном поглощения света. С этой целью, было предложено введение в периферийные положения фталоцианинового макроцикла сильных электронодонорных заместителей – фрагментов 15-краун-5-оксантрена. Благодаря наличию краун-эфирных заместителей в молекуле возможно управление физико-химическими характеристиками фотосенсибилизаторов за счет катион-индуцированной сборки супрамолекулярных ансамблей на их основе [1, 2].

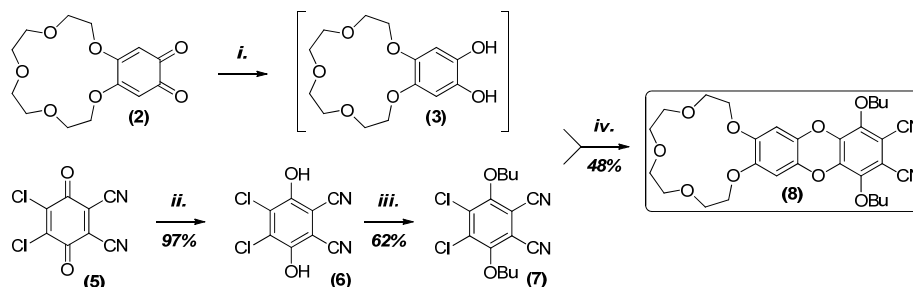
Исходя из описанного ранее прекурсора [3] **(1)** по разработанной нами четырехстадийной схеме был получен фталонитрил **(4)**. На первой стадии фенол **(1)** был окислен до хинона **(2)** с использованием соли Фреми, (KOSO₂)₂NO. Затем полученный хинон был восстановлен до неустойчивого на воздухе 15-краун-5-катехола **(3)**, который без выделения использовался в реакции конденсации с дихлорфтalonитрилом. Темплатной конденсацией данного нитрила с ацетатами цинка и магния в присутствии DBU были получены соответствующие фталоцианинаты металлов. Строение синтезированных соединений подтверждено методами ¹H, ¹³C-ЯМР, MALDI TOF масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), а также рентгеноструктурным анализом, выполненным для фталонитрила **(4)**.



i. Соль Фреми, KН₂РО₄, Н₂О/МеОН; *ii.* Н₂, Pd/С, ДМФА; *iii.* 4,5-Дихлорфтalonитрил, К₂СО₃, ДМФА, 70°С.

Показано, что наличие оксантреновых фрагментов в синтезированных комплексах $M[(15C5Ox)_4Pc]$ ($M=Zn, Mg$) приводит к незначительному смещению Q-полос в ЭСП их растворов в смеси хлороформа с метанолом по сравнению с исследованными ранее тетра-15-краун-5-фталоцианинатами $M[(15C5)_4Pc]$ ($M=Zn, Mg$). При этом, в ЭСП раствора $M[(15C5Ox)_4Pc]$ наблюдается дополнительная интенсивная полоса, соответствующая переносу заряда с электронодонорных оксантреновых групп на электроноакцепторный фталоцианиновый макроцикл. Однако, низкая растворимость данных соединений в стандартных органических растворителях препятствует их детальному физико-химическому исследованию и дальнейшему применению.

В связи с этим, для увеличения растворимости было предложено введение дополнительных бутоксильных групп в периферийные положения молекулы оксантренофталоцианина. Для достижения этой цели конденсацией полученного ранее 15-краун-5-катехола с дибутокси-дихлорфталонитрилом (**7**) получен фталонитрил (**8**). Соединение (**6**) было получено по описанной методике [4] из коммерчески доступного дихлордицианохинона - DDQ (**5**). Для синтеза соединения (**7**) была предложена новая модифицированная методика.



i. H_2 , Pd/C, ДМФА; *ii.* $NaHSO_3$, H_2O /толуол; *iii.* BuBr, KI, K_2CO_3 , ДМФА, 70 °С; *iv.* K_2CO_3 , ДМФА, 70°С.

Полученный впервые фталонитрил (**8**) предполагается использовать для синтеза новых краун-оксантренофталоцианинатов металлов, растворимых в большинстве органических растворителей.

Литература

1. Gorbunova Y.G., Martynov A.G., Tsivadze A.Y. Crownphthalocyanines: From Synthesis Towards Materials // Handbook of Porphyrin Science / ed. Kadish K., Smith K., Guillard R. World Scientific Publishing, 2012. P. 271–338.
2. Gorbunova Y.G., Lapkina L. a., Tsivadze A.Y. Supramolecular systems constructed from Crownphthalocyaninates // J. Coord. Chem. 2003. Vol. 56, № 14. P. 1223–1232.
3. Kikukawa K., He G.-X., Abe A., Goto T., Arata R., Ikeda T., Wada F., Matsuda T. New applications of crown ethers. Part 6. Structural effects of bis(benzocrown ether)s and substituted benzocrown ethers on solvent extraction and complexation of alkali-metal cations // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1987. № 2. P. 135.
4. Al-Raqa S.Y. The synthesis and photophysical properties of novel, symmetrical, hexadecasubstituted Zn phthalocyanines and related unsymmetrical derivatives // Dyes & Pigm. 2008. Vol. 77, № 2. P. 259–265.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта МК-1606.2013.3 и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" (соглашение 8428)

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ЭПОКСИ-АМИННЫХ СМЕСЕЙ

**И.Н. Сенчихин, А.В. Черкасова, А.С. Потапов, О.Я. Урюпина,
В.В. Высоцкий, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин**

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

Металлополимерные композиционные материалы вызывают пристальный интерес у исследователей. Введение небольших количеств наночастиц металлов в матрицу может придать новые свойства композиту, что открывает возможности для создания на их основе новых материалов и устройств с уникальными характеристиками. В настоящее время заранее предсказать характер влияния наночастиц на свойства материала зачастую не представляется возможным из-за специфических особенностей взаимодействия нанонаполнителей с полимерной матрицей [1]. Поэтому исследования в этом направлении представляются весьма актуальными. В настоящей работе предпринята попытка выявить роль частиц наполнителя на релаксационные процессы в композитах на основе наночастиц благородных металлов и эпоксидных полимеров. Основное внимание уделено кинетическим зависимостям температуры стеклования при формировании композита.

В качестве объектов для исследования выбраны: диановый эпоксидный олигомер (ЭО) марки Epikote 828 с $M_n=375$ и $f_{ЭП}=1.99$, алифатический полифункциональный ЭО марки Лапроксид 703 с $M_n=732$ и $f_{NH}=2.43$, а также аминный отвердитель олигооксипропилендиамин марки Jeffamine D230 с $M_n=230$ и $f_{NH}=4.0$. ЭО смешивали в широком диапазоне соотношений. В качестве прекурсора металла использовали серебряные соли высших жирных кислот, которые вводили в индивидуальные олигомеры или их смесь. Олигооксипропилендиамин (который выступал в роли как отвердителя, так и восстановителя серебра) вводили в стехиометрическом количестве в расчете на общее содержание функциональных групп в смеси. Исследования проводили на приборе TA Instruments DSC Q100 в динамическом режиме при постоянной скорости нагрева 10 К/мин. в диапазоне температур от -80 до 250°C . Обработку экспериментальных данных проводили с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V.4.5A).

В докладе представлены результаты исследования нанокомпозитов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные временные зависимости температуры стеклования сопоставлены с результатами для отверждающихся эпокси-аминных композиций, не содержащих наночастиц.

Литература

1. Gus I.A., Rodger A.A., Gus A.N., Rushchitsky J.J. Developing the mechanical models for nanomaterials.// Composites: Part A. 2007. V. 38. P. 1234-1250.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-08-31352).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ МОНОСЛОЯ НА ПРОЦЕССЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ

**Д.А. Силантьева¹, С.Л. Селектор¹, А.В. Бакиров², М.А. Щербина²,
С.Н. Чвалун², G. Jonusauskas³, В.В. Арсланов¹**

¹ *Лаборатория физической химии супрамолекулярных систем ИФХЭ РАН;
e-mail: pcss_lab@mail.ru*

² *Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский Институт», Россия*
³ *Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, Bordeaux University, France*

Целью данной работы является детальное изучение процессов структурообразования в монослоях Ленгмюра гемицианиновых функционализированных красителей в процессе сжатия на субфазах различного состава.

В работе для однослойных прекурсоров (монослоев) исследуемых хромофоров (Рис. 1) на поверхности раздела воздух / (разбавленные (10^{-4} - 10^{-3} М) водные растворы перхлоратов металлов (К, Ва, Са, Mg)) обнаружен обратимый процесс образования эксимеров при формировании монослоя. Показано, что зависимость интенсивности флуоресценции эксимеров от концентрации катионов в субфазе носит экстремальный характер. Причем концентрация катионов, соответствующая наиболее эффективному образованию эксимеров в монослое, снижается с ростом константы связывания катиона с краун-эфирной группой красителя. Установлено, что присутствие хлороформа при контакте красителя с катионами является необходимым условием формирования эксимеров. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что пленки, перенесенные из таких монослоев на твердые подложки методом Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), не содержат катионов металлов, т.е. формирование эксимеров в монослое не связано с комплексообразованием. Изучение кинетики тушения флуоресценции ПЛБ методом время-разрешенной флуоресцентной спектроскопии показало, что флуоресценция мономеров (600 нм) и эксимеров (700 нм) в пленках происходит независимо друг от друга и затухание флуоресценции в обоих случаях не связано с аннигиляцией экситонов. С помощью метода GISAXS установлено, что пленки, перенесенные с растворов перхлоратов металлов, имеют значительно большую степень упорядоченности, чем ПЛБ, перенесенные с поверхности деионизированной воды. Таким образом, в ходе работы выявлены условия переходов между мономерным и эксимерным состояниями дифильных гемицианиновых красителей в монослое и установлена взаимосвязь между структурой ПЛБ и эффективностью образования эксимеров в них.

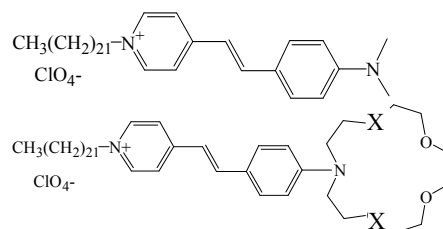


Рис. 1.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-31361_мол_а) и Программы П8 Президиума РАН

ИНФОРМАЦИОННЫЕ 3D-ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ

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: kotenev@phych.e.ru, denis@nanoproject.ru*

Внедряющаяся в образовательный процесс информатизация обеспечивает активное использование постоянно расширяющегося интеллектуального потенциала общества, сконцентрированного в печатном фонде, в научной, производственной и других видах деятельности его членов. Она способствует развитию умственного потенциала студентов, формированию умений самостоятельно приобретать знания, осуществлять информационно-учебную, экспериментально-исследовательскую деятельность, разнообразные виды самостоятельной деятельности по обработке информации. Использование информационно-оптических систем позволяет достичь особо высокой степени изобразительности и информативности для проведения коллективных исследований для студентов как химических, так и нехимических специальностей.

Рассмотрены методические основы использования информационно-оптических 3D-технологий в процессе обучения студентов старших курсов и аспирантов методам высокопроизводительного контроля толщины, химического состава, топографии и статистических свойств поверхностных слоев на поверхности материалов при использовании широкого класса зондовых и сканирующих методов ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной спектроскопии поверхности, компьютерных оптических видеомикроскопов, оптических сканеров, цифровых микроскопов и др. Формируя изображение зондируемого нано- или микроучастка поверхности материала и измеряя распределение интенсивности сигнала зонда (оптического, атомно-силового, туннельного и т.д.) по полю изображения данного микроучастка при различных пространственных разрешениях и частотах зонда, можно в реальном времени с использованием регулирующих алгоритмов унифицировано восстанавливать 3-мерное (3D) изображение рельефа толщины и свойств (химического состава, степени неоднородности и др.) сплошных неоднородных слоев, островков, зародышей новой фазы, вторично осажденных слоев по данному участку поверхности.

Использование информационно-оптических 3D-технологий цифровой обработки изображений позволяет достичь высокой степени изобразительности и информативности неоднородности толщины, дефектности и химического состава слоев по контролируемому участку поверхности исследуемого материала для широкого класса зондовых физико-химических методов исследования поверхности и поверхностных слоев.

Рассмотрены конкретные примеры комбинирования информационно-оптических 3D-технологий с методами сканерного и рефлектометрического 3D-видеомикроскопа, методами комбинационного рассеяния и инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с остро сфокусированным зондирующим пучком, методом измерения фотоЭДС, эллипсометрией, фотоэлектрохимическими методами при исследованиях воздействия окружающей среды на различные материалы.

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

ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫЕ БИМЕМБРАННЫЕ Al_2O_3 - НАНОМАТРИЦЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ СКВОЗНЫМ ДВУХСТОРОННИМ АНОДИРОВАНИЕМ Al

Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Минск, П. Бровки, д. 6.
e-mail: ShDL1971@gmail.com*

Объект исследований – наноструктурированные бимембранные наноматрицы на основе свободных двухслойных пленок пористого Al_2O_3 , сформированные методом двухстороннего сквозного анодирования и последующей обработкой биполярным анодированием и химическим травлением. Перспективность их использования определяется высокоупорядоченным наноструктурным характером их ячеисто-пористой морфологии, которая может контролироваться электрохимическими и температурными режимами при проведении электрохимического процесса анодирования. Мембраны на основе свободных пленок Al_2O_3 , полученные двухстадийным, но односторонним анодированием Al фольги и химическим удалением остаточного Al, широко освещены в научных изданиях [1, 2]. Однако такая методика обладает недостатками, связанными с необходимостью маскирования одной из сторон Al, с необходимостью химического травления непроанодированного Al, получением неплоскостных с признаками коробления Al_2O_3 мембранных структур из-за механических напряжений на границе роста Al- Al_2O_3 , отсутствием формоустойчивости таких мембран при высокотемпературных испытаниях и эксплуатации, наличием у широкоформатных мембран разброса по толщине. В настоящей работе представлены технологические приемы формирования бимембран на основе Al_2O_3 с использованием двухстадийного двухстороннего анодирования до полного сквозного прокисления исходных Al пластин. Однако основная проблема при таком подходе связана с высокими требованиями к степени шероховатости и качеству обработки поверхности исходного Al материала, иначе на заключительной стадии глубокого сквозного двухстороннего анодирования возникает эффект отсечки подвода потенциала, приводящий к появлению локальных недоанодированных Al включений внутри свободных Al_2O_3 бипластин в области стыка двух встречных барьерных слоев. Ликвидация Al вкраплений осуществлялась применением биполярного анодирования после основной стадии глубокого сквозного анодирования.

В качестве исходного материала использовалась Al фольга (99,99 %) толщиной ~60, 110, 160 мкм. После многократной прокатки через полированные валики осуществлялась ее терморихтовка под давлением $\sim 10^7$ Па при 350 °С в течение 1 ч для снятия механических напряжений и увеличения параметров пластичности. Далее штамповкой формировались образцы размером 60×48 мм, и осуществлялась предварительная химическая обработка в $CrO_3:H_2SO_4$ (1:100) в течение 2-3 мин. Для сглаживания и устранения микронеровностей проводилась электрохимическая полировка Al в электролите на основе хлорной и уксусной кислот (22 % : 78 %) при T ~7-9 °С при напряжении 25-27 В в течение 1 мин. После проведенных операций толщина Al пластин составляла ~50, 100, 150 мкм. Процесс двухстороннего анодирования проводился в две стадии в 7 % электролите $H_2C_2O_4$ при T ~16-18 °С при постоянном напряжении ~55 В. Предварительная стадия анодирования длилась ~10 мин с последующим селективным химическим травлением сформированного Al_2O_3 в

растворе $\text{CrO}_3:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{O}$ при $85\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин, в результате чего поверхность Al наследовала упорядоченную матрицу рельефных наноточек пористого Al_2O_3 . Последующая стадия анодирования Al с таким текстурированием приводила к формированию Al_2O_3 с высокой степенью упорядоченности. Процесс глубокого двухстороннего сквозного пористого анодирования проводили до падения силы тока в электрохимической ванне практически до нуля при смыкании двух встречнорастущих оксидных слоев. В результате были сформированы свободные анодные наноструктурированные бипластины, характеризующиеся упорядоченной матрицей нанопор, но с наличием дефектных локальных Al включений произвольной формы и разной величины. Толщина двухслойного Al_2O_3 составила ~73, 145, 216 мкм, диаметр двухсторонних пор - ~55 нм, общая толщина барьерных слоев - ~140 нм. Коэффициент объемного роста при превращении Al в Al_2O_3 составил ~1,44-1,46.

Основная идея метода биполярного анодирования заключалась в использовании двухкамерной электролитической ванны (рис. 1), где образец свободной Al_2O_3 бипластины, но с дефектными зонами токопроводящих Al вкраплений внутри нее, помещался как изолирующая перегородка, с одной стороны которой использовался электролит анодирования (7 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), а с другой стороны – буферный электролит (10 % CuSO_4). В первую из камер помещался катод (-), во вторую – анод (+). При включении тока ($U \sim 55\text{ В}$) на одной стороне бипластины напротив Al включений появлялся положительный заряд, она становилась анодом, и проходил процесс анодного доокисления (анодирования) этих включений, а вторая заряжалась отрицательно, становилась катодом, и наблюдалось восстановление катионов (Cu^{2+}) буферного электролита на катодной стороне напротив Al включений с гарантированным отсутствием искрений и прожогов окисленного слоя в таких зонах. Проведен сравнительный анализ изготовленных бимембран, характеризующий эволюцию проведения процесса биполярного анодирования в течение различного времени - 0, 15, 30 мин.

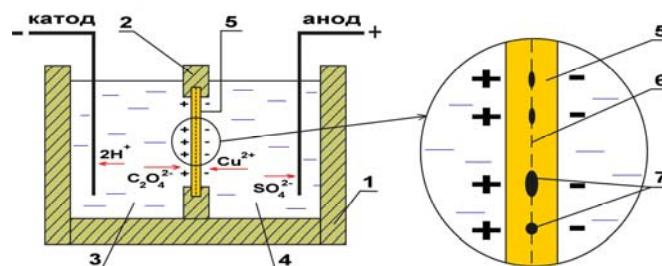


Рис. 1. Схематическое обоснование биполярного анодирования:

1- двухкамерная электролитическая ванна; 2- изолирующая перегородка; 3- электролит анодирования в катодной камере; 4- буферный электролит в анодной камере; 5- свободная Al_2O_3 бипластина (образец); 6- область двух встречных барьерных слоев Al_2O_3 ; 7- недоокисленные Al включения.

Литература

1. Шиманович Д.Л., Чушкова Д.И., Сокол В.А. Электрохимические приемы формирования свободных наноструктурированных матриц из анодного Al_2O_3 со сквозными модифицированными порами. // Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика: тез. докл. VII Всерос. конф. молодых ученых. Саратов. 2012. С. 188-189.
2. Сокол В.А., Яковцева В.А., Шиманович Д.Л. Особенности применения пористых оксидов алюминия. // Доклады БГУИР. 2012. № 2(64). С. 21-27.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ КООРДИНАТОРОВ ДЛЯ АДСОРБЦИИ ТЕХНИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А.В. Школин, А.А. Фомкин

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

Вопрос аккумуляции технически важных газов, в частности метана и водорода, в последние годы становится все более актуальным. Однако существующие технологии аккумуляции газов либо не могут обеспечить необходимого количества запасенного вещества на единицу объема, либо крайне трудно и малоэффективно реализуемы в промышленном масштабе. Наиболее перспективными здесь представляются технологии адсорбционного аккумуляции газов в замкнутых объемах при повышенных давлениях. При этом существующие адсорбенты не способны обеспечить выдвигаемых к ним требований по количеству аккумуляции вещества. Например, применительно к автотранспорту, удельное количество метана, согласно [1], при температуре 298 К и давлении 3.5 МПа должно быть более 150 нл (нормальных литров) на 1 л адсорбента. Ввиду чего, представляется правильным для решения конкретных технических задач синтезировать принципиально новые адсорбенты, с наиболее подходящей для данной задачи пористой структурой, химией поверхности пористого тела и энергией адсорбции. Для задач аккумуляции технически важных газов, одним из наиболее перспективных направлений адсорбции является адсорбция газов массивами углеродных нанотрубок [2-4]: упакованными в определенной последовательности нанотрубками (например, треугольная, решетчатая и т.д.). Однако здесь до нашего времени остается нерешенной задача самоорганизации нанотрубок в супрамолекулярную микропористую систему. В [4] высказана идея о том, что подобные супрамолекулярные структуры можно организовать при помощи молекул координаторов, таких как бензол, кумол.

В связи с этим в работе предложен подход численного моделирования методом молекулярной динамики самоорганизующихся супрамолекулярных структур на основе углеродных нанотрубок и молекул координаторов.

Для исследования были выбраны открытые одностенные углеродные нанотрубки, с параметрами $m = 13$, $n = 0$, диаметром ~ 10 Å и длиной ~ 50 Å. Свободные связи атомов углерода по краям нанотрубок были связаны атомами водорода. В качестве молекул координаторов были выбраны нормальные и ароматические углеводороды (н-пентан, н-гексан, н-декан, бензол, и нафталин). Температура исследованных систем 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. Ячейка моделирования представляла собой куб с гранями 100 Å.

Методика численного эксперимента заключалась в следующем: изначально в центр ячейки моделирования помещали массив из 3 нанотрубок в треугольной упаковке с кратчайшим расстоянием 4 Å между внешними периферическими поверхностями атомов углерода. Вокруг в произвольном порядке помещали 400 молекул-координаторов исследуемого в численном эксперименте вещества. Затем при

фиксированном положении нанотрубок запускали молекулярно-динамический расчет, с целью минимизации энергии системы моделирования за счет перераспределения молекул-координаторов. Расчет проводили в течение 10^6 фс. После чего раскрепощали нанотрубки и запускали следующий расчет, в процессе которого образовывалась супрамолекулярная структура из нанотрубок и молекул координаторов. После чего для моделирования процесса десорбции, произвольным образом, последовательно из системы удаляли по 50 молекул, проводя каждый раз молекулярно-динамический расчет, также в течение 10^6 фс. После того, как в системе оставалось 50 молекул, шаг с которым удаляли молекулы, уменьшали до 10.

Результаты расчета показали, что плоские молекулы, имеющие в структуре бензольное кольцо: бензол, нафталин, при образовании супрамолекулярных структур с нанотрубками располагаются «в распор», перпендикулярно граням нанотрубок, рис.1. А при адсорбции линейных молекул углеводородов: н-пентан, н-гептан, н-декан, молекулы располагаются параллельно стенкам нанотрубок.

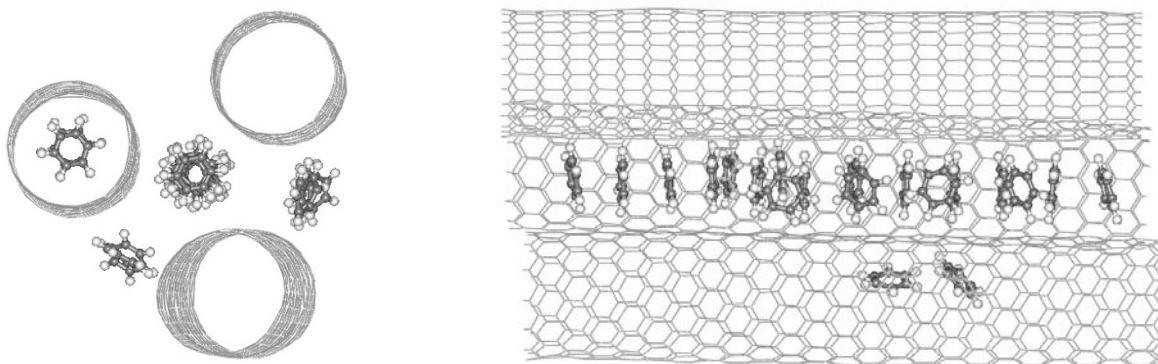


Рис.1. Супрамолекулярная структура из 3 углеродных нанотрубок и 20 молекул бензола. Слева: фронтальный вид. Справа: вид сбоку.

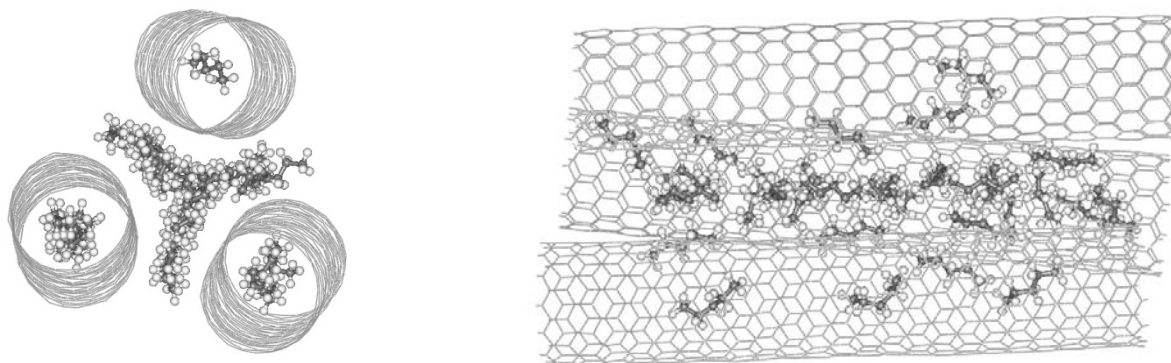


Рис.2. Супрамолекулярная структура из 3 углеродных нанотрубок и 30 молекул н-пентана. Слева: фронтальный вид. Справа: вид сбоку.

Таким образом, в работе была доказана возможность образования супрамолекулярных структур на основе нанотрубок и молекул координаторов численным методом молекулярной динамики. Определена методика проведения численного эксперимента. Результаты работы открывают возможности для разработки технологии получения новых самоорганизующихся наноматериалов.

Литература

1. Duren T., Sarkisov L., Yaghi O. M., Snurr R.Q. // *Langmuir*. 2004. V.20. P.2683.
2. Cao D., Zhang X., Chen J., etc // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V.107. P.13286.
3. Mahdizadeh S.J., Таууари S.F. // *Theor Chem Acc*. 2011. V.128. P.231.
4. Фомкин А.А. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т.45. С.133.

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*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Е.А. Алексеева, С.Г. Ильина

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярной физики,
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.2;
e-mail: 1alekseeva99liza1@gmail.com.*

Межфазная граница, которая в термодинамике часто считается геометрической поверхностью, в действительности представляет собой слой конечной толщины (порядка нескольких ангстрем). Анализ структуры этого слоя позволит продвинуться в понимании молекулярных процессов, происходящих в пограничной области. Одним из методов исследования промежуточной области является эллипсометрия.

Нами был разработан метод определения параметров поверхностного слоя на границе раздела жидкость-пар (толщины и показателя преломления) для чистых жидкостей. С помощью предложенной методики рассчитаны параметры поверхностного слоя бензола при различных температурах. Были использованы экспериментальные данные, полученные Кизелем [1, 2] методом эллипсометрии. Расчеты проходили в приближении однородного изотропного слоя для границы раздела жидкость-пар. Метод основан на решении обратной задачи эллипсометрии отраженного света от границ чистых жидкостей.

При выборе методики решения обратной задачи эллипсометрии отраженного света от границ чистых жидкостей необходимо учитывать малые значения измеряемых величин по сравнению с аналогичными исследованиями интерфейсов металлов, полупроводников или красителей. Нами разработан метод определения параметров поверхностного слоя, т.е. толщины поверхностного слоя d/λ ($\lambda=6328 \text{ \AA}$) и показателя преломления слоя n_2 , в котором измеряемыми величинами являются эллиптичность ρ при главном угле падения $\varphi_{\text{гл}}$ и величина углового интервала $\Delta\varphi=\varphi_{\text{гл}}-\varphi_3$, где $\varphi_3=\arctg(n_3)$, n_3 – показатель преломления подложки.

Параметры поверхностного слоя определяются с помощью номограммы (рис.1), для построения которой решалась прямая задача эллипсометрии, т.е. вычислялась эллиптичность отраженного света от однослойной системы. Значение эллиптичности вычислялось при главном угле падения $\varphi_{\text{гл}}$, при котором разность фаз между s- и p-компонентами отраженного света $\Delta=\pi/2$. Для фиксированного значения показателя преломления подложки n_1 вычисляются величины эллиптичности ρ и значения $\Delta\varphi$ при различных толщинах слоя d/λ и различных значениях показателя преломления слоя n_2 . В результате получается номограмма, по оси абсцисс которой откладывается вычисленное значение эллиптичности отраженного света, по оси ординат – величина отклонения $\Delta\varphi=\varphi_{\text{гл}}-\varphi_3$. На номограмме радиальные линии являются линиями равных значений $n_2=\text{const}$, а дугообразные линии соответствуют равным по толщине слоям $d/\lambda=\text{const}$ рассматриваемой однослойной системы. Искомые параметры слоя однозначно определяются точкой пересечения на плоскости $(\rho, \Delta\varphi)$, если экспериментально измерены эллиптичность, показатель преломления подложки n_3 , и найдено значение $\Delta\varphi$ (рис. 2).

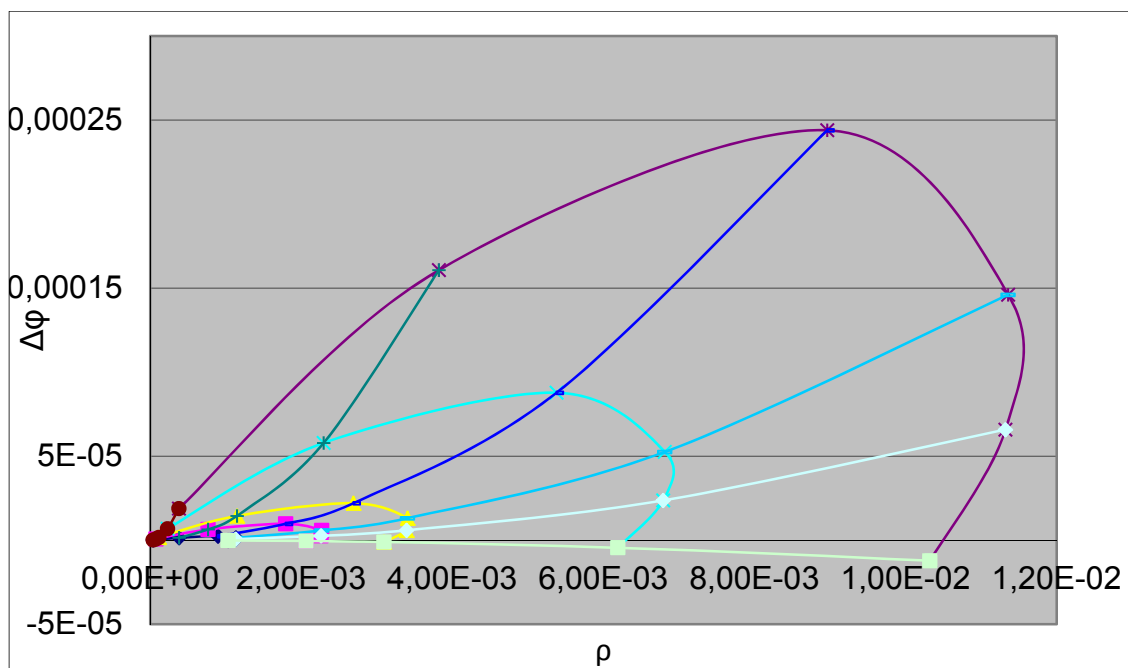


Рис.1 Номограмма (ρ , $\Delta\phi$) для определения параметров слоя: показателя преломления n_2 и толщины d/λ . Радиальные линии соответствуют линиям равных значений n_2 , огибающие – линиям равных толщин d/λ . Номограмма построена для ПП подложки $n_3=1,5051$.

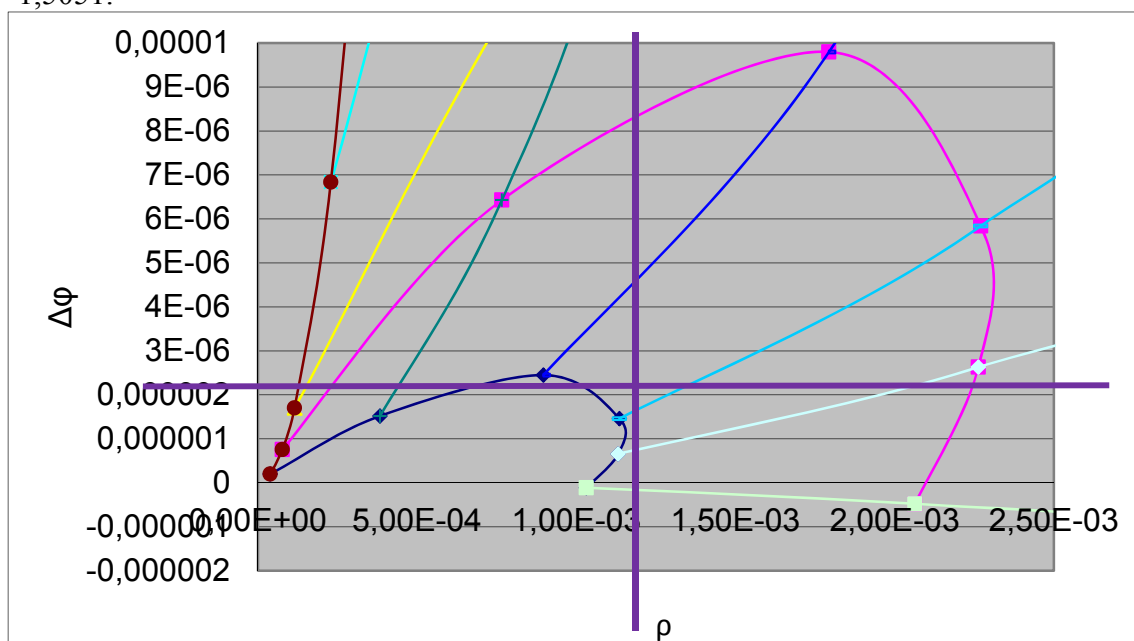


Рис. 2 Номограмма (ρ , $\Delta\phi$) для определения параметров слоя. Искомые параметры слоя однозначно определяются точкой пересечения с помощью измеренных значений эллиптичности ρ и углового интервала $\Delta\phi$. Для бензола при температуре $T=20^\circ\text{C}$ $n_3=1,5051$, $\rho=0,00132$, $n_2=1,275$, $d/\lambda=0,0012$.

Литература

1. Кизель В.А. Изучение структуры поверхности жидкости методом отражения света. // ЖЭТФ. 1955. Т. 29. С. 658-663.
2. Кизель В.А. Изучение структуры поверхности методом отражения света. // ЖЭТФ. 1954. Т.26. С.228.

ВЗАИМОДИФФУЗИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА В СИСТЕМЕ ХИТОЗАН – ВОДА

Е.П. Ануфриенко, Н.Ю. Будылин, А.Е. Чалых

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

Одним из перспективных применений полимерных материалов, в настоящее время, является использование полимерных композиций в качестве носителей лекарственных веществ. В свою очередь хитозан является биосовместимым полимером, на основе которого разрабатываются ... для доставки лекарств непосредственно внутрь организма.

Целью данной работы являлось изучение растворимости и трансляционной подвижности в системах хитозан-линкомицин-вода.

В качестве лекарственного препарата использовали линкомицин – антибиотик группы линкозамидов, структурная формула которого представлена на рис. 1.

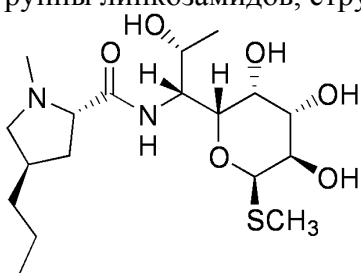


Рис. 1. Структурная формула линкомицина

Пленки хитозана ~150 мкм получали из кислых водных растворов (3% фосфорной или глутаминовой кислоты) методом полива на антиадгезионную подложку. Сушку производили при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянной массы.

Измерения проводили методом оптической интерферометрии в плоской диффузионной ячейке с клиновым зазором (угол клина 2°) образованным двумя которых покрыты слоем полупроницаемого сплава (нихром), на автоматическом диффузиометре ОДА-3. Предварительно приготовленный образец в виде пленки или порошка (линкомицин, хитозан) помещали между пластинами и приводили в контакт с водой или водным раствором хитозана. Измерения проводили при температуре $39 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Методика проведения измерений и обработки интерферограмм не отличалась от традиционной [1].

Для системы линкомицин – вода исследована кинетика растворения лекарственного препарата. Отмечено, что кристаллы лекарственного препарата растворяются со значительной скоростью (рис. 2). Рассчитанные по кинетическим зависимостям коэффициенты диффузии линкомицина в воду составили $2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, а воды в линкомицин - $6 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

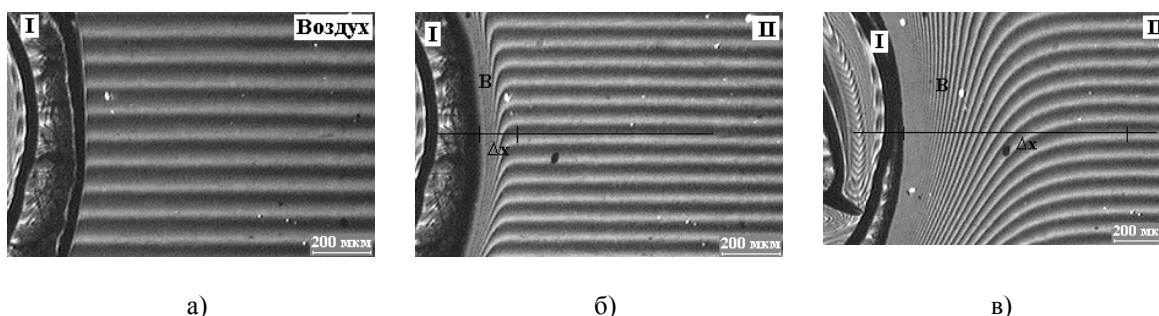


Рис. 2. Интерферограммы систем линкомицин (I)– воздух (а) и линкомицин – вода (II) (б, г). В – зона взаимодействия. Времена диффузии: а) 0 с, б) 2 с, в) 47 с.

Исследование системы хитозан – вода показало, что при контакте хитозана с водой наблюдаются два эффекта (рис. 3). Во-первых, проникновение воды в объем фазы полимера и, во-вторых, увеличение геометрических размеров образца, связанное с его набуханием. При этом не наблюдается растворение хитозана в воде. Оцененный по скорости движения фазовой границы хитозана коэффициент диффузии составил $1,3 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

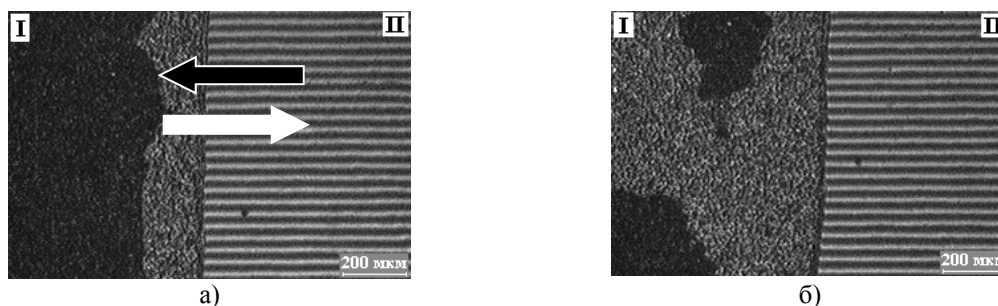


Рис. 3. Интерферограммы систем хитозан (I) – вода дистиллированная (II). Времена диффузии: а) 0 и б) 4 с.

Для систем хитозан – линкомицин – вода во всех случаях наблюдается схожая картина: выход лекарства из хитозановой матрицы в воду и одновременное набухание хитозановой фазы. Скорость набухания значительно ниже скоростью выделения лекарства. Численные значения коэффициентов диффузии (рис. 4) близки к коэффициентам диффузии описанным выше. В системах отсутствует концентрационная зависимость коэффициентов диффузии, что свидетельствует о высокой подвижности макромолекул полисахарида и молекул растворителя.

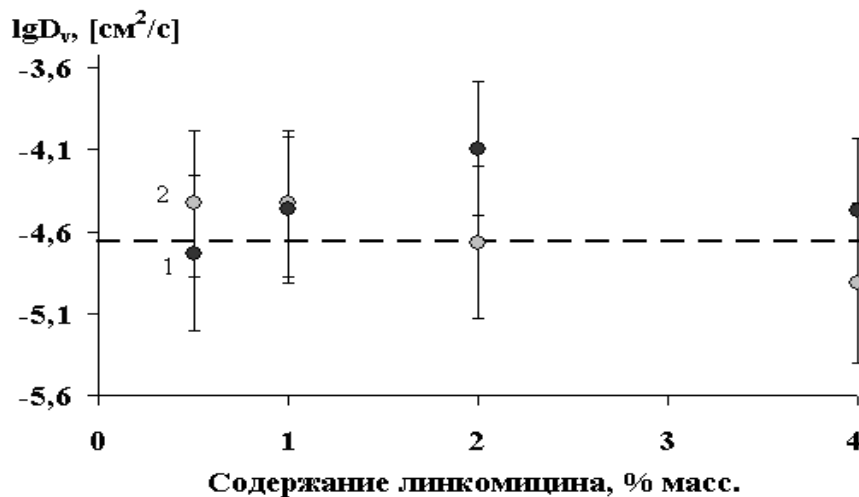


Рис. 4. Концентрационные значения коэффициентов диффузии линкомицина в воду, при выходе из хитозана, полученного из кислот: 1 – фосфорной, 2 - глутаминовой. Штрихпунктирной линией показан коэффициент диффузии линкомицина в воду, полученный из прямого эксперимента.

Литература

1. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М: Химия, 1979. 304с.

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

ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ СЕРЫ НА СОДЕРЖАНИЕ АМИНОКИСЛОТ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЯХ

Г.А. Арсланбаева, Р.Р. Ильясова, И.А. Массалимов

*ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32;
e-mail: ilyasova_r@mail.ru*

В настоящее время во многих отраслях человеческой жизнедеятельности наблюдается стремление к все более широкому применению наночастиц и наноматериалов. Биология в этом случае не является исключением, хорошо известны случаи успешного применения наночастиц в качестве стимуляторов роста растений.

Аминокислоты и их производные – биогенные амины являются строительным материалом белков, имеющих важное биологическое значение для человека, животных и растений. Содержание аминокислот в растительных тканях может изменяться в зависимости от химических и физических процессов протекающих в почве и в результате биохимических превращений в тканях растений.

Отечественные и зарубежные исследования показывают, что выращивание высоких и устойчивых урожаев растений с высококачественной по питательным свойствам растительной продукции, без возмещения вымываемых из почвы естественным путем питательных веществ невозможно.

Настоящая работа посвящена оценке влияния внесения нанодисперсной серы (содержащейся в отходах синтеза нанопорошка серы) в смеси с дигидрофосфатом кальция в качестве смешанного удобрения на изменение содержания незаменимых аминокислот. Анализ содержания аминокислот проводился методом тонкослойной хроматографии.

Объектами исследования явились пять несвязанных аминокислот: валин, гистидин, лейцин, метионин, изолейцин в плодах фасоли зерновой сорта «Инга», содержащей по исходным данным 24 % белка.

Предварительно белки плодов фасоли осаждали 70%- этанолом. Идентификацию аминокислот проводили по значению коэффициентов подвижности R_f , сравнивая R_f стандартных аминокислот - «свидетелей» на хроматограмме с рассчитанными R_f анализируемых аминокислот. По калибровочным кривым, построенным для каждой аминокислоты, рассчитывали концентрации компонентов смеси.

Результаты исследований показали, что внесение смешанного удобрения, содержащего наночастицы серы с дигидрофосфатом кальция в соотношении 1:10 в почву, оказывает положительное влияние на рост и развитие зерновой фасоли сорта «Инга», при этом концентрации всех изученных аминокислот значительно увеличиваются (в 2-3 раза), что, в свою очередь, влияет на питательные и вкусовые качества плодов фасоли.

Таким образом, предложено смешанное удобрение, содержащее частицы нанодисперсной серы, а также дигидрофосфат кальция в качестве фосфорного удобрения с целью оптимизации аминокислотного состава растений.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ СВИНЦА НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА В УСЛОВИЯХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

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*

Важное значение таких непостоянных групп частиц как кластеры уже давно осознавалось в отдельных областях химии – учении о растворах, коллоидной химии, теории кристаллизации. Современные физико-химические методы эксперимента позволили перейти от гипотез о существовании непостоянных групп к их фактическому изучению [1]. В литературе по физике кластеров и масс-спектрометрии кластеры газовой фазы определяются как агрегаты (зависимых) атомов, ионов или молекул, объединенные различными типами межмолекулярных взаимодействий, большинство компонентов которых образуют их поверхность [2].

Исследования, направленные на изучение природы и свойств кластеров, активно проводились в 80е года прошлого века. На сегодняшний день, благодаря стремительному совершенствованию инструментальных методов, они получили новый толчок в своем развитии. Значительную роль среди таких подходов играют масс-спектрометрические методы получения и анализа кластеров как в объёме фазы, так и на границе раздела фаз, такие как ионизация электроспреем (ESI), бомбардировка быстрыми атомами (FAB) при низких температурах, метод МАЛДИ/ПАЛДИ (MALDI/SALDI). Последний метод был применен для изучения галогенидов свинца в условиях «мягкой ионизации» на модельных поверхностях различного типа, а также для определения молекулярного состава соединений свинца на поверхностях конструкционных материалов. Выявлены основные образующиеся кластерные ионы и продукты их фрагментации для каждой из солей в зависимости от концентрации, способа нанесения на плашку, типа используемой подложки. Показано, что основной образующийся ион при ионизации в положительных ионах $Pb^+[PbHal_2]_x$, в отрицательных ионах - $[PbI]_xI$. Полученные данные положены в основу интерпретации спектров, полученных с поверхностей конструкционных материалов. Они используются для анализа происхождения островковых примесей свинца на внутренней границе раздела никель-бронза БРХ08 фрагмента тракта охлаждения камеры сгорания ЖРД.

Литература:

1. Кипнис А.Я. Кластеры в химии. М.: Знание. 1981. 64 с.
2. Mark T.D. Cluster ions: Production, detection and stability. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 1987, vol. 79, № 1, p. 1-59.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-6299.2013.3) и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № П-09 за 2013 г.

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ МАЛЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

С.Н. Жевненко

*Лаборатория кристаллизации алмазных покрытий ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: zhevnenko@gmail.com*

Фазовые превращения и устойчивость малых частиц, размером менее 10 нм в значительной степени определяются избыточной поверхностной энергией. При этом, зависимость общей энергии малых кристаллов от размера должна иметь локальный минимум. Общая энергия наночастиц складывается из объемной и поверхностной частей.

В литературе широко обсуждается изменение фазового состояния углерода в связи с уменьшением размера частиц – может ли быть устойчивым углерод в виде алмаза вместо графита? Основная трудность заключается в большой поверхностной энергии алмаза, которая, с одной стороны, вынуждает систему нанокристаллов снижать общую энергию путем, например, коагуляции, с другой дает энергетическую возможность для перехода графит-алмаз, так как приведенная на моль объемных атомов величина поверхностной энергии составляет несколько сотен кДж/моль. Такая энергия способна повлиять на фазовое состояние углерода.

В работе проанализирована поверхностная энергия алмаза, известная в литературе по первопринципным расчетам, а также из экспериментов по скалыванию и смачиванию. Один из наиболее интересных результатов первопринципных расчетов касается гидрированных поверхностей алмаза. А именно, поверхностная энергия таких поверхностей оказывается отрицательной. С другой стороны, эксперименты по смачиванию в различных атмосферах не указывают на какие-либо существенные изменения поверхностной энергии алмаза в сравнении с графитом в инертной атмосфере и атмосфере водорода.

Хотя энергия когезии кристаллов считается слабо зависящей от размера, эти данные также привлечены для определения общей энергии. Объемная часть общей энергии гидрированных нанокристаллов алмаза оценена термохимическими методами.

СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ АДсорбЦИИ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Т.А. Кулькова, А.В. Ларин

*Лаборатория синтеза и исследования сорбентов ИФХЭ РАН,
119071, Ленинский проспект, 31, корп. 4;
e-mail: larin@phych.ea.ru*

Защита объектов окружающей среды от попадания загрязняющих веществ, а именно поглощение и удаление из сточных вод фенольных соединений является одной из приоритетных задач в современных условиях. Цель работы – исследование статике и динамике адсорбции фенола из водных растворов на активном угле.

Объектом исследования выбрана модельная система фронтальной динамики адсорбции фенола из водного раствора на активированном угле сернисто-калиевой активации СКТ – 6А. Выходные кривые измерены для фракции активированного угля зернением 1,0-1,25 мм. Отдельно измерены изотермы фенола на активированном угле СКТ – 6А, которые отвечают уравнению изотермы адсорбции Дубинина-Радускевича и уравнению Фрейндлиха. В проведенных ранее исследованиях было показано, что при адсорбции *n*-нитрофенола из водных растворов на активированных углях изотермы адсорбции не соответствуют уравнению Дубинина-Радускевича.

Структурные параметры активного угля, рассчитанные из изотерм стандартного пара азота при 77 К, составляют: объем микропор $W_0 = 0,68 \text{ см}^3/\text{г}$, характеристическая энергия адсорбции $E_0 = 19,8 \text{ кДж/моль}$, эффективная полуширина микропор $x_0 = 0,65 \text{ нм}$ и площадь поверхности, рассчитанная по БЭТ, $S_{\text{БЭТ}} = 2070 \text{ м}^2/\text{г}$.

На примере адсорбции фенола из водных растворов на микропористом углеродном адсорбенте проведено моделирование динамики адсорбции в широком интервале изменения выходных концентраций. Показано, что выходные кривые, определяющие характер нарастания концентрации растворов адсорбируемых веществ за слоем адсорбента во времени, имеют известную сигмаидальную форму, а в области малых концентраций обнаружено экспоненциальное нарастание концентрации адсорбтива от времени. В области малых концентраций, где C/C_0 изменяются от 10^{-4} до 10^{-2} , впервые для динамики адсорбции из растворов обнаружено экспоненциальное нарастание концентрации адсорбируемого вещества от времени. Обнаруженное свойство выходной кривой динамики адсорбции из растворов позволяет определять время выхода малых концентраций адсорбируемого вещества путем экстраполяции экспоненциальной части выходной кривой.

Экспериментальное исследование динамического процесса адсорбции показало, что время выхода концентрации органического вещества зависит от размера частиц активированного угля; для фракции с меньшими размерами гранул величина динамической емкости увеличивается. Рассчитанные по выходным кривым динамики адсорбции величины статической емкости удовлетворительно совпадают с величиной адсорбции, рассчитанной по изотермам адсорбции фенола с использованием констант уравнений Дубинина-Радускевича и Фрейндлиха.

Анализ экспериментальных данных показал возможность применения предлагаемой модельной системы для практических расчетов по определению времени появления концентрации за слоем адсорбента в широком интервале изменения концентраций.

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ НАНОМОТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Б. Маркова^{1,2}, О.К. Красильникова¹, Ю.М. Серов²

¹ *Лаборатория кинетики и динамики адсорбции ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: krasilnikovaok@inbox.ru*

² *Федеральной бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального
образования «Российский университет дружбы народов»,
117198, Москва, Миклухо–Маклая д. 6;
e-mail: ebmarkova@gmail.com*

В последнее время научные исследования в нанотехнологии связаны с использованием наноматериалов в катализе и адсорбции. Одним из наиболее применяемых в катализе материалов является оксид алюминия и смешанные оксиды на его основе.

Поскольку каталитическая и адсорбционная активности непосредственно связаны с характеристиками пористой структуры материалов нановолокнистый оксид алюминия (ПМОА) был синтезирован окислением пластинки алюминия из слоя амальгамы во влажной среде. Диаметр волокон, по данным ПЭМ составляют 5- 6 нм. Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при 77 К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics USA. Проведенные исследования пористости этого адсорбента показывают что получены нановолокнистые адсорбенты обладающие удельной поверхностью около 300-400 м²/г.

Нити нановолокнистого оксида алюминия были покрыты мономолекулярным слоем оксида титана. Для этого исходный нановолокнистый оксид алюминия поместили в атмосферу изопропоксида титана IV. В результате нанесения из газовой фазы образуется композит состава TiO₂/Al₂O₃ с высокой удельной поверхностью 310 м²/г и диаметром нанонитей также 5-6 нм. Из этого можно полагать, что при таком методе нанесения на поверхности оксида алюминия образуется мономолекулярный слой оксида титана.

Для обнаружения примесей, методом рентгено-флуоресцентного анализа нами проведено предварительное исследование микроэлементного состава образцов и определению содержания примесей в образцах. Несмотря на то, что при синтезе оксида алюминия использовали ртутную амальгаму, даже следовых количеств ртути в полученном аэрогеле не наблюдалось.

Полученные образцы были использованы в реакции крекинга пропан в качестве катализаторов, проявив высокую активность и селективность в образовании олефинов. Так нановолокнистый оксид алюминия показал высокую активность и селективность порядка 63% в отношении образования этилена. В случае TiO₂/Al₂O₃ проявляется высокая селективность по пропилену, которая достигает своего максимума 60%.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДсорбЦИИ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ АДсорбЕНТЕ АУ-1

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

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

Теория объемного заполнения микропор и свойство линейности изостер адсорбции позволяют выполнить расчет адсорбции разных веществ на микропористых адсорбентах для температур выше критической. Для определения искомым параметров необходимо вычислить адсорбцию вещества для нормальной температуры кипения и критической температуры, при этом используются такие параметры, как удельный объем микропор адсорбента W_0 , средняя полуширина поры x_0 , а также характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару E_0 бензолу. Значения данных показателей для адсорбента АУ-1 представлены в табл.1.

Таблица 1

Адсорбент	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$E_0, \text{кДж/моль}$	$x_0, \text{нм}$
АУ-1	0.62	19.7	0.61

Для расчета дифференциальной работы адсорбции при температуре кипения и критической температуре использовались давление насыщенных паров и фугитивность для данных температур соответственно. После вычисления значений адсорбции были построены изостеры адсорбции, линейность которых позволила определить значения адсорбции для интересующих температур.

Результаты расчета адсорбции метана сравнили с экспериментальными данными. Общий вывод: теория объемного заполнения микропор позволяет с точностью до 15-20% оценить значения адсорбции метана на микропористых адсорбентах при температурах выше критической при известных структурно-энергетических параметрах адсорбента и физико-химических характеристиках адсорбтива.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНОГО ГЕМАТИТА

Д.Ф. Назарова

*ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет»,
450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32;
e-mail: ilyasova_r@mail.ru*

Уменьшение частиц до нанометровых размеров (10^{-9} м) приводит ко многим необычным физическим и химическим свойствам т.н. наноматериалов. Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является рост относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), нежели атомы внутри объемной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии.

Уникальные физические и химические свойства наночастиц, возникающие за счёт поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований. Перспективным с этой точки зрения является исследование свойств наносорбентов.

Настоящая работа посвящена изучению способов получения нанодисперсного гематита Fe_2O_3 и исследованию сорбционных свойств указанного материала по отношению к тяжелым металлам, в частности, катиону цинка с целью разработки наносорбента на основе нанодисперсного гематита для очистки сточной воды.

Авторами предложен способ синтеза наночастиц гематита методом осаждения из водных растворов солей железа (3+) раствором аммиака. Исходные вещества и растворитель подобраны так, чтобы побочные продукты можно было полностью удалять из целевого продукта при промывании. Предложено использовать гидротартрат калия $KHC_4H_4O_6$ для стабилизации наночастиц гематита в процессе синтеза. При этом размер наночастиц гематита достигал 30 нм, причем подобный эффект наблюдался длительный период времени.

Также исследованы сорбционные свойства нанодисперсного гематита, в частности, сорбция катионов цинка, а также установлены факторы, влияющие на сорбцию катиона цинка: время установления сорбционного равновесия, температура, pH, масса сорбента. Рассмотрена возможность использования наносорбента на основе гематита для очистки сточных вод и, в перспективе, почв, загрязненных тяжелыми металлами. При изученных условиях степень извлечения катионов цинка достигла 94,5%.

По характеру изученных изотерм можно сделать вывод, что процесс сорбции ионов цинка на поверхности наногематита, описывается уравнением Ленгмюра для мономолекулярной сорбции.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. А. Хромов¹, Д. А. Попов¹, В. А. Ключев¹, М. Р. Киселев²

¹ *Лаборатория физико-химической механики и механохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

² *Лаборатория физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

e-mail: falt@pochta.ru

Целью настоящей работы явилось изучение влияния механоактивации на физико-химические свойства порошкообразных материалов.

Механоактивация осуществлялась на активаторах АГО-2У и АГО-4У, которые представляют собой планетарные мельницы, снабжённые 2 или 4 размольными барабанами. При активации частицы материала подвергались действию шаров, осуществлявших вращение со стеснённым ударом. Активируемые порошки загружались в барабаны со стальными шарами в соотношении 1:10. Для предотвращения нагрева размольные барабаны охлаждались проточной водой. Время активации варьировалось от 3 до 21 минуты.

Анализ данных свидетельствует о том, что при механической активации порошков в активаторе типа планетарной мельницы уже после 5 минутной обработки наблюдаются заметные нарушения кристаллической структуры, объём и характер которых зависят от времени активации.

Исследования влияния механоактивации на теплофизические свойства проводились методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборах фирмы Intertech TA: ДСК Q100 и ТГА Q500. Были исследованы порошки: В, Ti, Zr, W, Mg, Si, подвергнутые механоактивации различной продолжительности, в воздушной и инертной среде, при скорости нагрева образца 20 °С в минуту. Навески образцов составляли от 10 до 20 мг. Температурный диапазон : на ДСК от 25 до 450 °С, на ТГА от 25 до 700 °С. На всех изученных порошках было обнаружено существенное изменение теплофизических свойств после механических воздействий. Было установлено, что влияние механоактивации на тепловые эффекты (энтальпия, тепловой поток, изменение массы) с ростом температуры зависят не только от состава, но и от времени механоактивации.

В качестве примера на рисунке 1 приведены ДСК-кривые, снятые при нагреве бора: исходного – сплошная кривая и механоактивированного в течение 15 минут – пунктирная. Проведённая стандартным методом компьютерная обработка ДСК-кривых, позволила охарактеризовать параметры эффектов, происходящих при нагреве порошков (температуры начала и конца эффекта, температуру максимума пика и удельную теплоту).

При низких температурах(100-150 °С) наблюдается смещение температуры эндо-эффекта (испарение воды) и величины энтальпии: у исходного $\Delta H_0=48,44$ Дж/г и температура минимума пика $T_0=124,92$ °С, у механоактивированного в течение 15 минут - $\Delta H_{15}=48,26$ Дж/г и $T_{15}=115,68$ °С. Из приведённых данных следует, что механоактивация порошков приводит к изменению параметров как эндотермических, так и экзотермических. При этом и температуры пиков, и величины удельной теплоты зависят от времени активации.

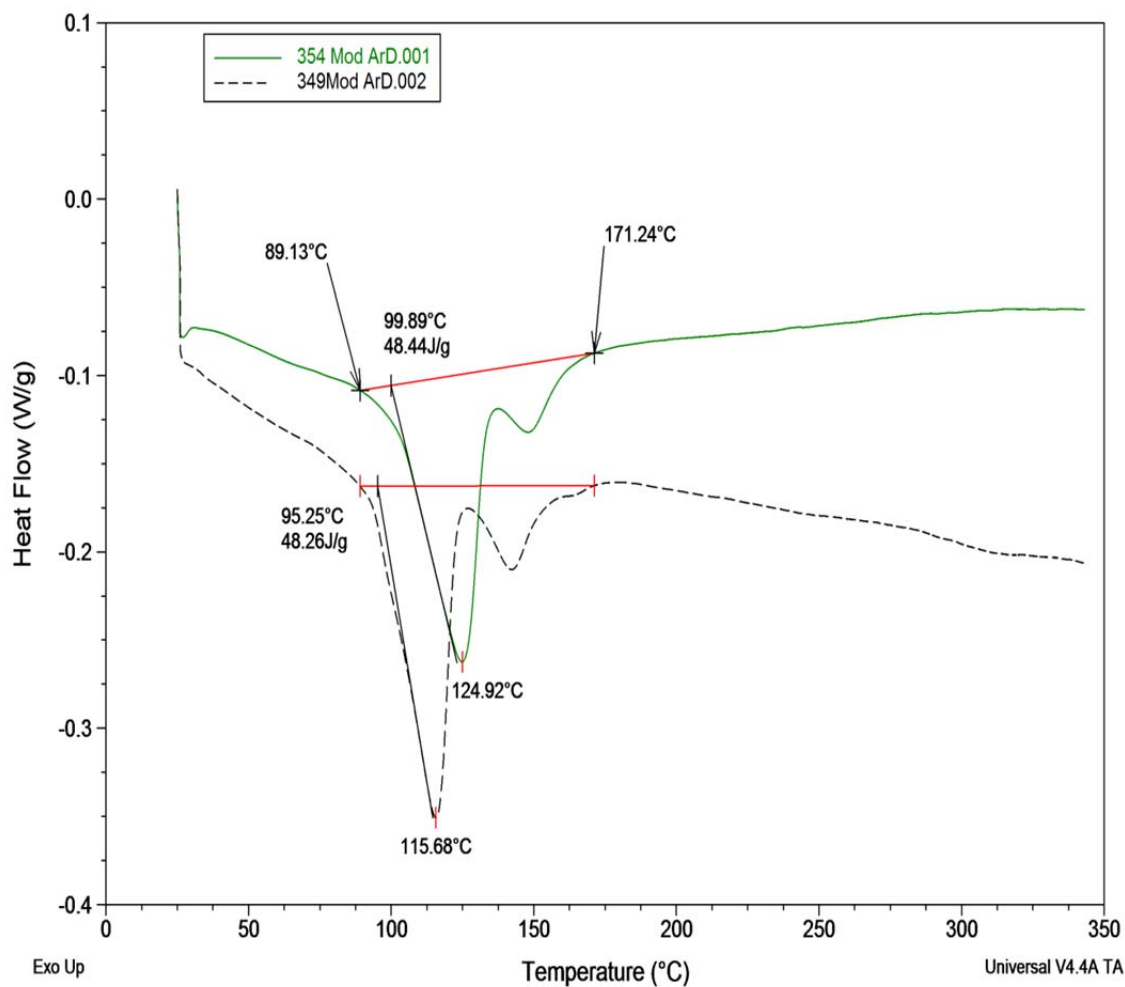


Рис. 1. ДСК-кривые исходного образца и механоактивированного в течение 15 минут

Параллельные исследования зависимости степени активации и величины теплоёмкости показало симбатность соответствующих зависимостей и позволило сделать вывод о том, что измерение теплоёмкости с помощью метода ДСК может быть использовано для количественной оценки степени активации.

Данные работы позволили дать рекомендации по оптимизации процессов активации.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

А.Д. Шафигулина¹, О.Г. Ларионов¹, А.А. Ревина²

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

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

В настоящее время существует большое количество методов синтеза металлических и полупроводниковых наночастиц. Для их изучения применяются такие методы, как спектрофотометрия, атомно-силовая микроскопия, газовая и жидкостная хроматография и др.

Целью нашей работы являлось исследование хроматографическими методами физико-химических характеристик наночастиц серебра, полученных методом радиационно-химического синтеза в обратно-мицеллярных растворах.

В качестве объектов исследования нами были выбраны обратно-мицеллярные растворы наночастиц Ag со значениями степени гидратации ω от 2 до 20. ω – это отношение молярных концентраций воды и поверхностно-активного вещества (ПАВ) в обратно-мицеллярном растворе. Мицеллообразующее ПАВ в составе растворов – бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ), дисперсионная среда – изооктан.

В работе изучена кинетика образования наночастиц Ag (вероятнее всего, наночастиц Ag, стабилизированных оболочкой АОТ, далее в тексте – детектируемые частицы) в обратно-мицеллярных растворах в процессе их хранения и проведено исследование адсорбции детектируемых частиц на неполярном сорбенте.

Методом гель-проникающей хроматографии были определены размеры детектируемых частиц в исследованном растворе. Было обнаружено, что образец содержит 2 фракции частиц с различными размерами. В процессе хранения растворов размеры частиц изменялись в небольших пределах, а их концентрация увеличивалась, что может говорить о продолжении образования наночастиц в обратно-мицеллярных растворах после прекращения воздействия радиоактивного излучения.

Методом ВЭЖХ была изучена сорбция детектируемых частиц на поверхности неполярного сорбента C18 из исходных обратно-мицеллярных растворов со значениями ω 2 и 8. Было выяснено, что данный процесс для обоих образцов носит нестабильный характер: после адсорбции некоторого количества детектируемых частиц происходит их «выпадение» из колонки вместе с основным элюатом. Анализ «выпавших» частиц в режиме ОФ ВЭЖХ показал, что по адсорбционным свойствам они похожи на частицы, содержащиеся в исходном растворе.

Из температурной зависимости удерживания детектируемых частиц (для образцов со значениями ω 2 и 8) в режиме ОФ ВЭЖХ были рассчитаны их термодинамические характеристики адсорбции (ТХА). Анализ полученных хроматограмм и рассчитанные значения ТХА для обоих образцов показали, что процесс адсорбции наночастиц из обратно-мицеллярного раствора в режиме ОФ ВЭЖХ является экзотермическим.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № П-09 за 2013 г.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ

**А.В. Шокуров¹, С.Л. Селектор¹, А.Р. Тамеев², А.В. Зайцева³,
В.В. Арсланов¹, А.В. Ванников²**

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

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

³ Лаборатория поверхностных явлений в полимерных системах ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4; e-mail: cotique@gmail.com

Сэндвичевые фталоцианинаты лантанидов находят широкое применение в области разработки различных устройств молекулярной электроники. Это связано с уникальными физико-химическими и электрическими свойствами подобных комплексов. Двухпалубные комплексы металлов с переменной валентностью (в частности, комплексы церия) являются наиболее перспективными объектами исследования, благодаря их способности к редокс-изомеризации, вносящей дополнительный вклад в мультстабильность системы и позволяющей управлять стерическими характеристиками соединений, за счет изменения межпалубного расстояния в комплексе.

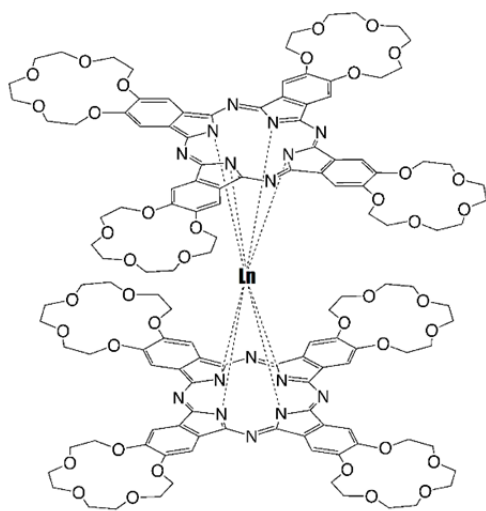


Рис. 1. Структура окта-краун-замещенного двухпалубного фталоцианината лантанидов.

Исследование структуры образцов ультратонких пленок окта-краун-замещенного двухпалубного фталоцианината церия $(R_4Pc)_2Ce$ выполнялось методами атомно-силовой микроскопии. С помощью scratch-метода было установлено, что исследуемые пленки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ)

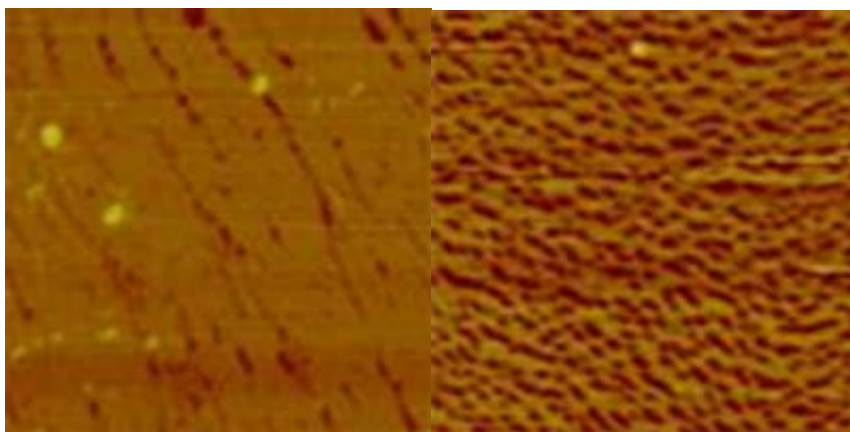


Рис. 2. Структура пленок полученных при (а) 20 и (б) 35 мН/м (2x2 мкм)

представляют собой довольно однородные объекты, упакованные в виде связок колончатых агрегатов бис-фталоцианината, лежащих параллельно поверхности подложки. Показано, что с ростом давления растет плотность упаковки фибриллярных колончатых агрегатов. Такая фибриллярная

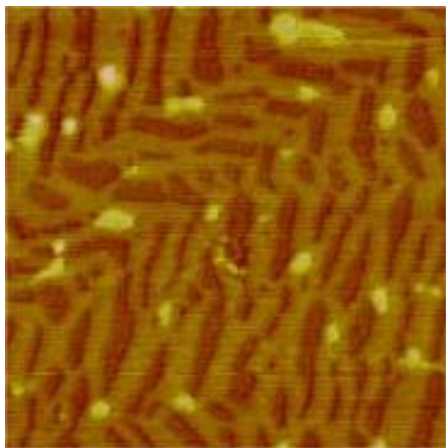


Рис. 3. Структура пленки, полученной из смешанного монослоя (0,5x0,5 мкм)

ячеистая структура характерна как для пленок, полученных из индивидуальных монослоев комплекса, так и для пленок, сформированных из смешанных монослоев $(R_4Pc)_2Ce$ со стеариновой кислотой. Установлено, что повышение содержания разбавителя (стеариновой кислоты) в монослое ведет к формированию в получаемых ПЛБ более плотно упакованных упорядоченных сетчатых структур. Формирование таких протяженных сеток связано со стэкинг-взаимодействиями между плоскостями дискотических молекул. Повышение давления переноса выше 35 мН/м сопровождается выжиманием фталоцианиновой сетки на подслое стеариновой кислоты и ведет к росту дефектности пленки.

В работе раскрыт механизм редокс-изомерных превращений двухпалубного фталоцианината церия при формировании и сжатии монослоя на поверхности воды, а также получены ПЛБ этого соединения, находящегося в различных редокс-изомерных состояниях. Так, в пленке, сформированной при поверхностном давлении 20 мН/м, металлоцентр комплекса находится в трехвалентном состоянии, а при 35 мН/м – в четырехвалентном.

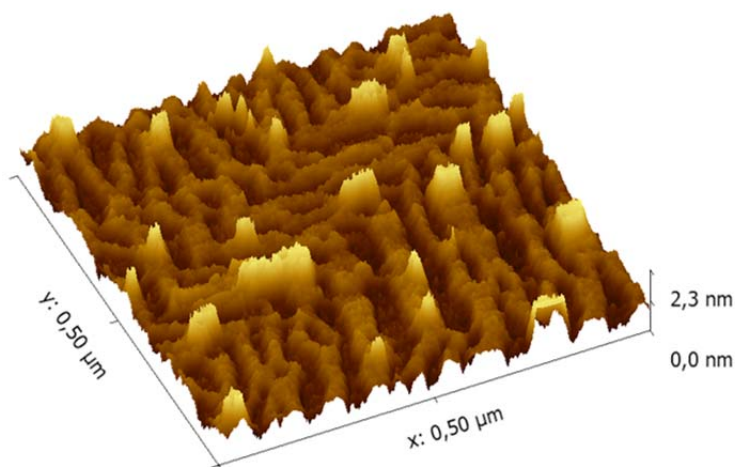


Рис. 4. 3D-модель ячеистой структуры ПЛБ, полученной из смешанного монослоя $(R_4Pc)_2Ce$ и стеариновой кислоты.

Проводимость пленки, в которой комплекс содержит ион церия в степени окисления 4+, оказалась в 2,5 раза выше, чем для пленки, полученной из монослоя, который содержит Ce^{3+} . Отсутствие подобного роста величины латеральной проводимости ПЛБ комплексов трехвалентных лантанидов при увеличении поверхностного давления переноса, указывает на то, что наблюдаемые изменения связаны не с повышением плотности упаковки колончатых агрегатов в ПЛБ на твердой подложке, а с различиями электронной

структуры редокс-изомеров фталоцианината церия.

Выявленная возможность формирования ПЛБ, состоящих из колончатых фибриллярных агрегатов фталоцианината церия, с заданной структурой и физическими характеристиками открывает новые пути для их использования в устройствах молекулярной электроники.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (13-03-00677 а, 13-03-12473 офи м) и Президиума РАН П8(5)

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*

АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ
ТРИАЗОЛОВ НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**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

Для защиты меди М1 от коррозии в водных растворах исследованы некоторые триазолы – 1,2,3-бензотриазол (БТА), 5-хлорБТА, 5-пентилБТА, 3-амино-1,2,4-аминотриазол(3-АТ) и 4-амино-1,2,4-аминотриазол (4-АТ). Изучена способность триазолов переводить медь в устойчивое пассивное состояние и стабилизировать его, предотвращая ее локальное растворение в боратном буфере рН 7.4, содержащем 10 ммоль/л NaCl.

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. Изотермы адсорбции всех изученных триазолов имеют S-образную форму. Адсорбция БТА на пассивной меди при $E = 0.0$ В в боратном буфере рН 7.40 формально имеет $(-\Delta G_a^0) = 50.5 \pm 2.5$ кДж/моль.

Показано, что введение в структуру БТА заместителей $R = -Cl$ и $-C_5H_{11}$ повышает его адсорбционную способность. Изотерма адсорбции 5-хлорБТА описывается уравнением Фрумкина с величиной свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_a^0) = 58.7 \pm 2.9$ кДж/моль, для 5-пентилБТА адсорбция начинается при существенно меньших концентрациях, чем для 5-хлорБТА и БТА, при этом $(-\Delta G_a^0) = 70.1 \pm 3.5$ кДж/моль. Такая высокая $(-\Delta G_a^0)$, являющаяся наибольшей среди аналогичных величин изученных триазолов, позволяет полагать, что здесь имеет место хемосорбция 5-пентилБТА на меди. Аминотриазолы адсорбируются на меди также лучше, чем БТА (Рис. 1). Расчет изотермы адсорбции 3-АТ показал, что для 3-АТ величины $(-\Delta G_a^0) = 53.5 \pm 2.7$ кДж/моль, для 4-АТ $(-\Delta G_a^0) = 51.3 \pm 2.6$ кДж/моль.

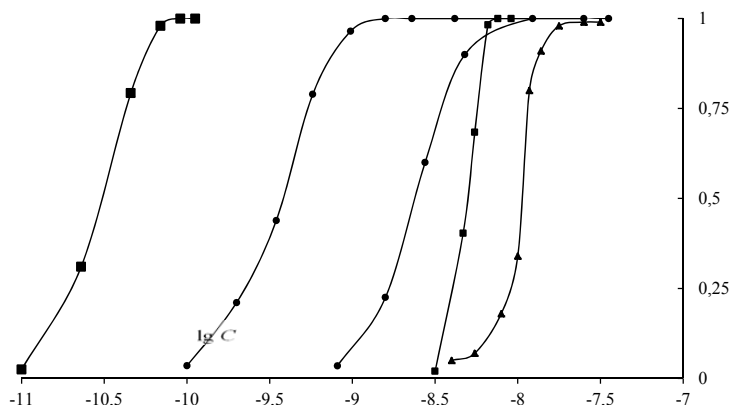


Рис. 1 Изотермы адсорбции триазолов на поверхности меди при $E = 0.0$ В: БТА (1), 3-АТ (2), 4-АТ (3), 5-хлорБТА (4) и 5-пентилБТА (5)

Самопроизвольная пассивация меди в боратном буфере с добавкой 10 ммоль/л анионов Cl^- , обусловленная введением в него БТА и его замещенных, происходит при $C_{ин} \geq 0.25$ ммоль/л (для БТА), при $C_{ин} = 0.25$ ммоль/л (для 5-хлорБТА), при $C_{ин} = 0.11$ ммоль/л (для 5-пентилБТА) (Рис. 2). Устойчивость пассивного состояния меди в таком растворе растет с увеличением концентрации триазолов и при $C_{ин} > 5.0$ ммоль/л (для

БТА), $C_{ин} = 2.5$ ммоль/л (для 5-хлорБТА) и $C_{ин} = 1.1$ ммоль/л (для 5-пентилБТА) $E_{пт}$ достигает потенциала выделения кислорода E_{O_2} .

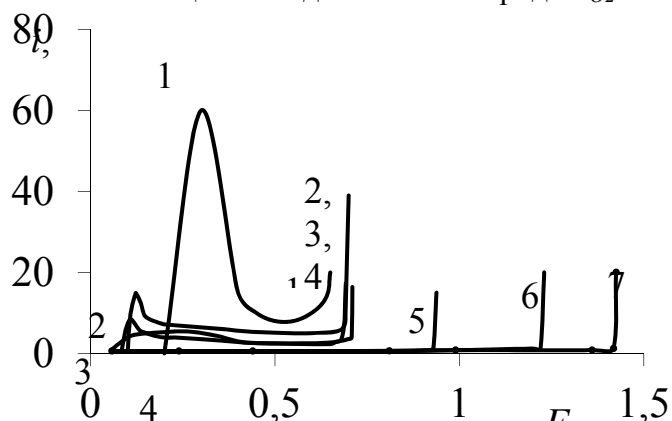


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые меди в боратном буфере pH 7.4 с добавками 10 ммоль/л NaCl (1) и 5-пентилБТА (в ммоль/л): 2 - 0.003, 3 - 0.005, 4 - 0.11, 5 - 0.23, 6 - 0.56, 7 - 1.1.

Сравнение пассивирующих свойств азола 3-АТ и БТА выявило, что при $C_{ин} < 0.25$ ммоль/л 3-АТ превосходит БТА в снижении токов активного растворения меди. Затем при увеличении $C_{ин}$ до 10 ммоль/л происходит облагораживание $E_{пт}$ вплоть до E_{O_2} . Полная защита меди наблюдается при концентрациях БТА, 5-хлорБТА и 5-пентилБТА в 4, 8 и 10 раз ниже, чем для 3-АТ, соответственно.

Поляризационные кривые для 4-АТ отличаются от аналогичных кривых для всех изученных триазолов. Достичь самопроизвольной пассивации медного электрода при введении 4-АТ не удалось. Однако при возрастании $C_{ин}$ $E_{пт}$ всегда закономерно увеличивается. Такое поведение 4-АТ может быть связано с тем, что он не является NH-кислотой и еще более гидрофилен, чем 3-АТ.

Из результатов эллипсометрических измерений определены толщины монослоев изученных замещенных триазолов на окисленной меди: для БТА $d = 0.38 \pm 0.1$ нм, для 5-хлорБТА $d = 0.51 \pm 0.1$ нм, для 5-пентилБТА $d = 0.26 \pm 0.1$ нм. Длина самих молекул этих ингибиторов 0.42 нм для БТА, 0.59 нм для 5-хлорБТА и 0.92 нм для 5-пентилБТА. Для аминотриазолов получены толщины предполагаемых монослоев: для 3-АТ $d = 0.36 \pm 0.1$ нм, для 4-АТ $d = 0.50 \pm 0.1$ нм. Длины молекул самих ингибиторов равны и составляют 0.50 нм. Следовательно, только молекулы БТА и 4-АТ на поверхности меди располагаются вертикально, а остальные триазолы ориентированы в положении, близком к горизонтальному.

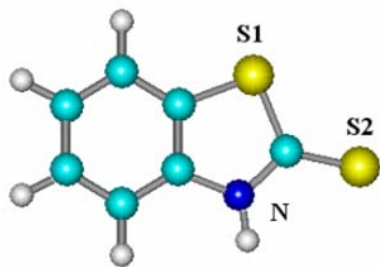
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00188, грант № 13-03-00354)

**АДСОРБЦИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ
МЕДИ, ЦИНКА И ЛАТУНИ****И.А. Архипушкин**

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл. д.9;
e-mail: arhi90@mail.ru*

Благодаря хорошим механическим и теплопроводным свойствам, медь и её сплавы находят широкое применение в теплообменных аппаратах. Не смотря на высокую стойкость меди, она и её сплавы с цинком подвергаются различному коррозионному воздействию в аэрированных растворах. Одним из наиболее эффективных методов защиты меди является использование органических соединений, особенно класса азолов и тиазолов. Из них наибольшее распространение получили бензотриазол и его производные.

Менее изучены соединения, достаточно эффективные ингибиторы коррозии, содержащие донорные атомы – азот и серу, в частности 2- меркаптобензотиазол (МБТ), в структуре которого имеются два донорных атома, способных образовывать координационные связи.



В работе исследовано электрохимическое поведение меди, цинка и латуни (80/20) в воде, в боратном буферном растворе, содержащего 0.5M NaCl. Согласно данным РФЭС, выдерживание меди и цинка в водных растворах приводит к образованию оксидных плёнок Cu_2O , ZnO ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) соответственно, причем в случае цинка оксидная пленка толщиной более 10 нм образуется за несколько мин.

Введение в раствор МБТ (0.05 мМ-10 мМ) приводит к закономерному росту пленки комплекса Cu -МБТ и Zn -(МБТ)₂ соответственно, толщина которых достигает 4-9 нм за несколько часов выдержки в растворах, при этом толщина оксидной пленки с увеличением выдержки образца.

Образование комплексов подтверждается в случае меди Оже-спектрами и РФЭС спектрами S2p и N1s, а в случае цинка спектрами S2p и N1s.

Выдерживание латуни в растворах, содержащих МБТ, приводит к формированию пленок, содержащих комплексов меди, цинка и МБТ смешанного типа, толщина которого достигает 10-12 нм в течение 40 мин., при этом соотношение Cu/Zn в поверхностном слое зависит от времени экспозиции, концентрации МБТ и наличия NaCl.

Обсуждено возможное строение комплексов меди и цинка с МБТ и их влияние на коррозионную стойкость металлов в агрессивных средах.

КОНТРОЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III) ПРИ ПОМОЩИ IN-SITU ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**Е.Н. Гаврилина, М.Р. Эренбург, А.В. Хлынов, А.Е. Балабанов,
А.С. Денисов, Д.В. Паутов, Н.А. Поляков**

*Лаборатория строения поверхностных слоев, ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: masha-77@yandex.ru; grottopna@mail.ru*

При изучении процессов формирования электролитических покрытий, образующихся в различных условиях, и их свойств часто представляет интерес контроль изменений морфологии их поверхности. Однако *ex situ* исследования покрытий не всегда достаточно, поскольку результат в значительной мере зависит от целого ряда факторов: например, от исходной морфологии поверхности подложки, параметров процесса электроосаждения и условий его протекания и пр.

Исходной предпосылкой для данной работы стало изучение наводороживания стальной основы в процессе хромирования из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III). Интерес представляли начальные периоды формирования хромового осадка, когда водород может выделяться непосредственно на стали. Чтобы проследить изменения в морфологии хромовых покрытий в начальный период их формирования в условиях электроосаждения хромовых покрытий из концентрированных сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) использовали метод атомно-силовой микроскопии (АСМ), позволяющий получать трехмерный рельеф поверхности.

Ex situ исследования морфологии хромовых покрытий оказались малоинформативными, поскольку не позволяли проследить зависимость от исходной морфологии поверхности подложки, а также в силу невозможности доосаждения хрома. Однако, с другой стороны, проведение таких исследований *in situ* при одновременном осаждении и получении АСМ-изображений затруднительно из-за высоких скоростей электроосаждения хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) (до 3 мкм/мин) при относительно длительном времени получения АСМ изображений, а также с учетом заметного газовыделения на электроде, когда на реакцию выделения водорода приходится до 70% катодного тока. Была разработана методика исследований, позволяющая проводить измерения *in situ* с учетом свойств выбранной системы.

Морфологию поверхности электродов изучали при помощи сканирующего зондового микроскопа "Solver Pro" (НТ-МДТ, Россия). Опыты проводили в специально изготовленной ячейке (рис. 1). Рабочий электрод представлял собой медный диск. Его предобработка включала механическую и электрохимическую полировку, что обеспечивало воспроизводимую

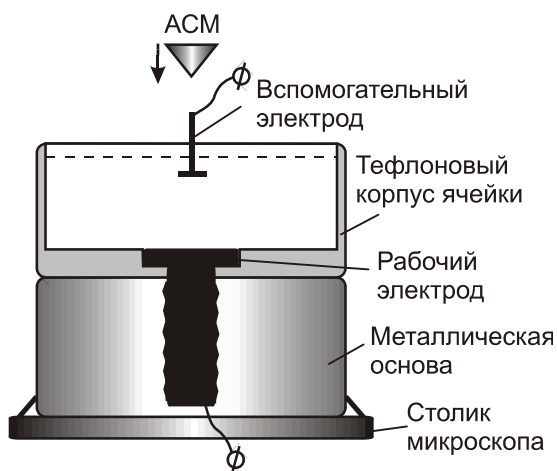


Рис. 1. – Схематическое изображение ячейки для АСМ исследований.

поверхность с перепадом высот несколько десятков нм. Хром осаждали в гальваностатическом режиме. Вспомогательным электродом служила Pt проволока, одним концом опущенная в раствор над центром рабочего электрода. Во время осаждения кантилевер отводили от поверхности для снижения экранирования.

Как видно из анализа АСМ-изображений поверхности рабочего электрода (рис. 2), за сравнительно небольшое время электроосаждения Cr происходит заметное развитие поверхности образца. Поверхность приобретает характерное для хромовых покрытий глобулярное строение. После первичного резкого изменения морфологии поверхности дальнейшие изменения уже не столь велики. Хотя число глобул на поверхности постепенно растет, средняя шероховатость меняется достаточно мало.

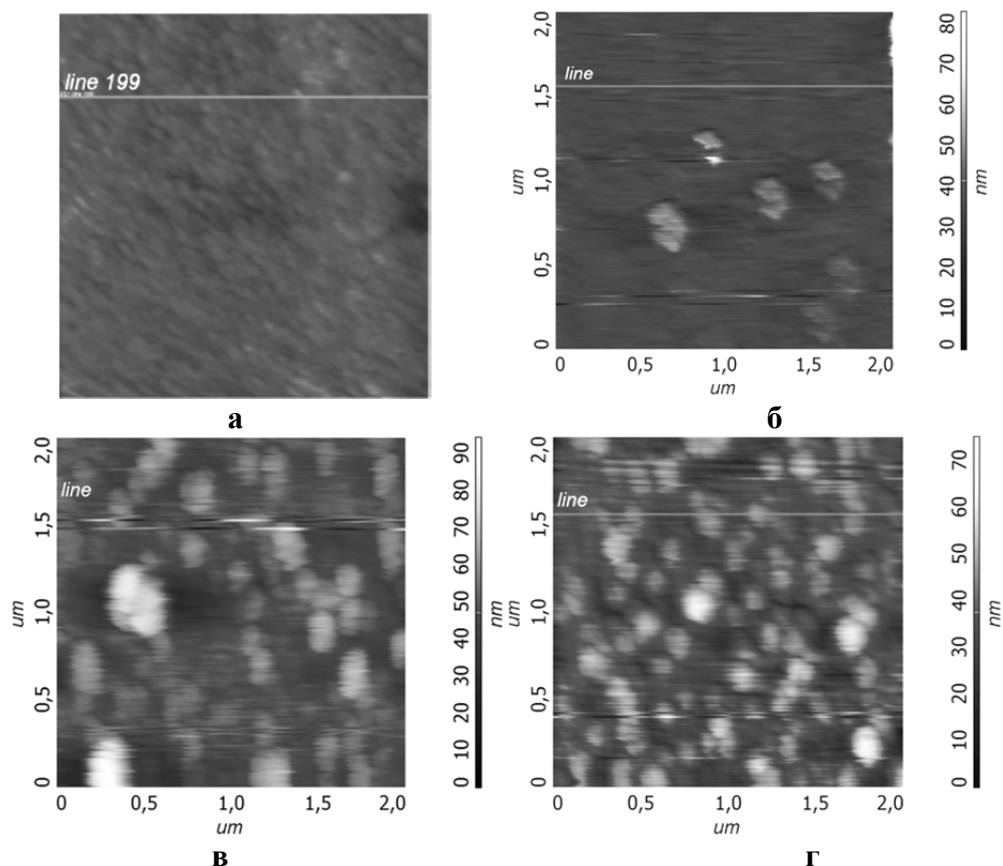


Рис. 2. – АСМ изображения 2x2 мкм: а – полированная поверхность рабочего электрода; б-г – хромовое покрытие, 40 А/дм²: б – 5 сек., в – 15 сек., г – 25 сек.

Разработанная методика позволяет воспроизводимо осаждать Cr из сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) при достаточно высокой плотности тока и интенсивном газовыделении и одновременно получать АСМ-изображения его поверхности при сохранении возможности доращивания осадка. Анализ полученных *in situ* АСМ-изображений показал постепенное появление и рост на поверхности отдельных глобул, что согласуется с литературными данными. Показано, что, несмотря на изменение общей морфологии поверхности, ее шероховатость после первичного осаждения меняется незначительно.

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

МОДИФИКАЦИЯ СТУПЕНЧАТЫХ ГРАНЕЙ ПЛАТИНОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТ-АНИОНОВ

А. С. Денисов

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

Основной целью данной работы является модификация ступенчатых граней платиновых монокристаллов адатомами меди для изучения кинетики процесса электрокаталитического восстановления нитрат-анионов.

Изучение кинетики и механизма электровосстановления нитрат-анионов на хорошо охарактеризованных гранях платины дает возможность установить корреляцию между структурой адсорбционных мест и особенностями механизма и кинетики реакции восстановления и проводить более надежную интерпретацию экспериментальных данных, поскольку большинство электрохимических реакций являются структурно-зависимыми.

Ранее было показано [Molodkina et al. *Electrochim. Acta*, 2010 (56) 154], что модифицирование базисной грани Pt(111) адатомами меди позволяет на несколько порядков увеличить скорость электровосстановления нитрата. Однако важно знать, на каких адсорбционных местах протекает этот процесс. Решить этот вопрос можно при использовании ступенчатых граней монокристаллов платины с контролируемой шириной террас и ориентацией ступеней моноатомной высоты.

Модификацию поверхности платиновых монокристаллов производили осаждением адатомов меди из разбавленных хлорнокислых растворов (0.1 М HClO₄ и 10⁻⁷-10⁻⁵ М Cu²⁺), что позволяло плавно менять степень заполнения поверхности медью (осаждение происходит медленно в режиме предельного диффузионного тока). Например, можно декорировать только ступени, оставляя свободными от адатомов террасы, поскольку при этом адсорбция адатомов происходит сначала (при более положительных потенциалах) на наиболее энергетически выгодных местах адсорбции, т.е. на ступенях, а лишь потом - на террасах.

Установлено, что в присутствии нитрата адсорбция адатомов меди затруднена, поскольку поверхность блокируется продуктами восстановления нитрата. Поэтому необходимо было установить корреляцию между токами адсорбции/десорбции водорода на циклических вольтамперограммах в диапазоне 0.05-0.4 В и количеством осажденных адатомов меди (определяли по кривой десорбции меди при 0.4-0.85 В). Далее опять в той или иной степени модифицировали электрод адатомами меди при 0.05-0.4 В и вводили в систему нитрат для контроля скорости его восстановления при известной (по величине токов адсорбции/десорбции водорода) степени заполнения поверхности θ_{Cu} .

В результате была получена зависимость скорости восстановления нитрата от степени модификации ступеней и террас адатомами меди. Показано, что даже декорирование медью только ступеней приводит к значительному ускорению процесса.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ СРЕДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЙ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ

М.А. Малеева¹, А.Р. Еникеев², И.М. Губайдуллин²

¹ Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;

² ИНК РАН, 450075, Уфа, пр. Октября, 141;

e-mail: maratени@gmail.com

В настоящее время изучение механизмов химических реакций остается актуальной проблемой современной химии. В данной работе рассматривается применение импедансного метода для моделирования анодного растворения железа в электролите и исследования кинетических параметров данной реакции с использованием технологий параллельных вычислений.

Модель процесса. Рассмотрим модель процесса [1] (рис 1).

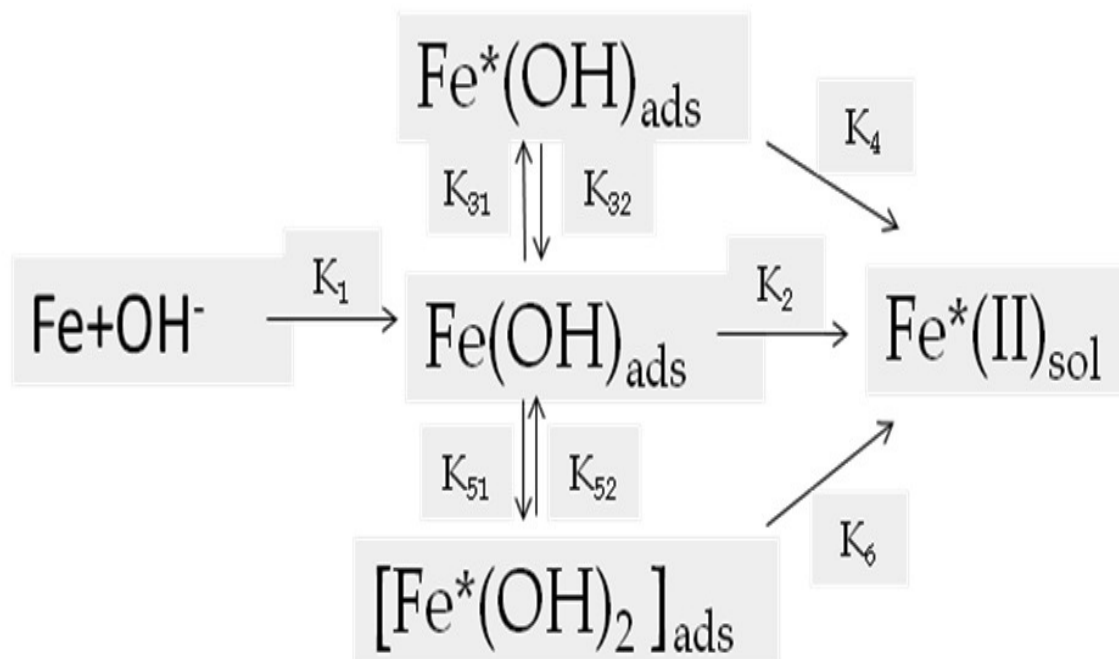


Рис. 1. Модель растворения железного электрода

Активное растворение железного электрода происходит в соответствии с реакционной схемой (рис. 1). Данная модель предполагает наличие трех адсорбированных интермедиатов и описывается совокупностью кинетических уравнений, где V_j и k_j – скорость и константа скорости j -й стадии.

На основе работ[2] находим выражение для адмиттанса кинетики в виде дробно-рационального выражения:

$$Y_k = i_0 + \frac{E_2 p^2 + E_4 p + E_6}{p^3 + T_2 p^2 + T_4 p + T_6}$$

Поиск кинетических параметров.

Построение математических моделей сложных химических реакций предполагает наличие в них неизвестных кинетических параметров, которые можно найти, решая задачу минимизации отклонения между расчетными данными и данными натуральных экспериментов [3]. Таким образом, возникает задача идентификации математической модели (обратная задача химической кинетики), которая в общем случае является задачей глобальной оптимизации. Для решения данной задачи были выбраны и сравнены два метода: генетический алгоритм и алгоритм имитации отжига.

Предложенные алгоритмы были применены для поиска кинетических параметров реакции анодного растворения в сульфатных и цитратных растворах в области потенциалов активного растворения железа -0.26 / -0.18 В. Параллельные реализации были выполнены для графических процессоров NVIDIA GEFORCE GTS 450. В конце итераций среди всех потоков выбирается лучшее решение. Среди выбранных алгоритмов в исследованном диапазоне потенциалов при выбранной модели более точный результат был получен генетическим алгоритмом.

Применение предложенных в работе алгоритмов позволяет найти кинетические параметры анодного растворения железа и описать эксперимент.

Литература

1. Елкин В.В., Малеева М.А., Маршаков А.И. Расчет импеданса коррозионных систем методом графов на примере растворения металлического электрода в кислых средах. // Коррозия: материалы, защита. - 2007. - №4. - С. 37-47.
2. Keddam M., Mattos O.R., Takenouti H. Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. I. Experimental results and reaction model. // J. Electrochem. Soc. – 1981. - V. 128. - № 2, - P. 257-266
3. М.А. Малеева, А.И. Маршаков, А.Р. Еникеев, И.М. Губайдуллин. Определение физико-химических параметров процесса анодного растворения железа в кислых средах с использованием технологий параллельных вычислений (с. 455–461) // Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2013): труды международной научной конференции (1–5 апреля 2013г., г. Челябинск). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. 637 с.

**ВЫДЕЛЕНИЕ КОНТУРОВ В ЗАДАЧЕ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ
КОРРОЗИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ****М.Р. Еникеев¹, М.А. Малеева²**¹ИИХ РАН, 450075, Уфа, пр. Октября, 141;²Лаборатория коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: enikeev.marat.rus@gmail.com

В настоящее время с развитием техники широкое распространение получили методы “in-situ” микроскопии. Одним из недостатков этих методов является отсутствие стандартизированной методики обработки полученного массива изображений. В данной работе решается частный случай такого рода задач – автоматическое выделение контуров пузырьков газа на изображениях, полученных в ходе “in-situ” оптической микроскопии процесса коррозии алюминия в 0.1 М растворе NaCl (рН 11).

Задача сводится к выбору системы признаков и построению процедур распознавания пузырьков газа. Алгоритм работы с входными данными, в нашем случае с изображением, включает следующие этапы: предварительная обработка изображения, сегментация изображения и получение искомых характеристик.

Предварительная обработка изображения. Для предварительной обработки изображения используется медианный фильтр шумоподавления. Затем выравнивали яркостные гистограммы и выправляли контрастность изображения. Это позволило избежать излишней чувствительности и шумов при бинаризации.

Сегментация. При проведении сегментации стало проблемой то, что пузырьки слипаются друг с другом или сливаются со своей тенью. Для качественного распознавания объектов, использовались следующие подходы: 1) вместо градаций серого рассчитывалась разница между красной и зеленой компонентами; 2) для удаления тени контур пузырька сравнивали с окружностью и затем использовали морфологические операции (эрозии, дилатации, замыкания и размыкания [1] для каждого найденного контура.

Поскольку задачу анализа предполагается решать в автоматическом режиме, в качестве метода бинаризации использовался метод Отсу [2] (порог бинаризации определяется автоматически).

Получение искомых характеристик.

Для извлечения информации о радиусах и центрах пузырька использовалась аппроксимация данных окружностью, основанная на методе наименьших квадратов.

Применение предложенного в работе алгоритма обработки изображений позволяет обработать большой массив данных, выделить и количественно охарактеризовать коррозионные объекты на поверхности металла.

Литература

1. Л. Шапиро, Дж. Стокман Компьютерное зрение = Computer Vision. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 752 с.
2. N. Otsu. «A threshold selection method from gray-level histograms». IEEE Trans. Sys., Man., Cyber. 9, 1979, p.: 62-66.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОЧЕЧНЫХ КАТОДОВ

В.В. Жуликов, Ю.Д. Гамбург

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

Настоящая работа посвящена разработке метода электрохимического получения высокодисперсных порошков никеля и сплава никель – рений, а также изучению их электрокаталитических свойств в реакции катодного выделения водорода. Металлические порошки и порошки металлических сплавов являются основным сырьем для производства конструкционных, антифрикционных, пористых, уплотнительных, коррозионностойких, жаропрочных и др. изделий методами порошковой металлургии, а также получили распространение в гальванопластике, электронике, в качестве компонентов композиционных материалов, катализаторов, материалов пористых электродов топливных элементов. Одним из основных способов получения металлических порошков является катодное восстановление ионов металла из растворов его соли. В промышленности электроосаждение порошкообразных катодных осадков проводят при плотности тока 20 - 50 А/дм², причем концентрация соли металла в электролите обычно не превышает 0,1 - 0,2 моль/л. Следствием этих условий являются невысокий выход по току и низкая удельная производительность процесса. Основной особенностью настоящей работы является предельно низкая катодная площадь (создание «точечного» катода), применение более концентрированных растворов, и как следствие – возможность достижения плотностей тока порядка 1000 А/дм² и выше.

В данной работе изучены процессы получения в указанных условиях никелевого порошка при катодном восстановлении ионов никеля из водного раствора сульфата никеля, катодного осаждения никель-рениевого сплава из лимоннокислого электролита, изучены электрокаталитические свойства полученных порошковых материалов в реакции выделения водорода (РВВ) из кислых растворов, а также их физические свойства. Химический анализ полученных сплавов показал, что содержание рения в них составляет от 55 до 85% (по массе), причем, согласно данным рентгенофазового анализа, никель не образует самостоятельной фазы, а находится в твердом растворе на основе рения. Установлено, что электрокаталитическая активность полученного сплава Ni-Re в реакции катодного выделения водорода из 0,1 М раствора серной кислоты близка к электрокаталитической активности платины, в случае электролиза растворов без высокой степени очистки даже превосходит ее.

**ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ПРОИЗВОДНЫМ
ТРИАЗОЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ****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: avdeevavdeev@mail.ru*

В настоящее время в нашей стране не выпускается ни одного ингибитора кислотной коррозии, который рекомендуется для защиты стали при температурах выше 100°C и соответствует технологическим, санитарным и экологическим требованиям современного производства. В качестве основы для создания высокотемпературного ингибитора нами выбран 3-замещенный-1,2,4-триазол, поскольку соединения этой группы обладают высокой устойчивостью к действию кислот и термически стабильны, что важно для таких ингибиторов.

Целью исследования стало установление физико-химических закономерностей защиты низкоуглеродистой стали в растворах соляной и серной кислот замещенным триазолом и создание на его основе высокотемпературных ингибиторов коррозии.

Показано, что замещенный триазол замедляет электродные реакции низкоуглеродистой стали в растворах HCl и H₂SO₄ при $t \leq 80^\circ\text{C}$. Использование различных добавок (ВД, KI, KBr) расширяет температурную область эффективного торможения катодной и анодной реакции стали, как минимум, до 100°C.

Адсорбция замещенного триазола на низкоуглеродистой стали из растворов кислот описывается изотермой Темкина с относительно высокой свободной энергией адсорбции (более 42 кДж/моль), указывая на химический характер связи молекул ингибитора и поверхностных атомов металла. В пользу хемосорбции ингибитора также свидетельствует описание кинетики его адсорбции по уравнению Рогинского-Зельдовича. При адсорбции из растворов кислот на поверхности стали замещенный триазол формирует полимолекулярный защитный слой толщиной более 4 нм, предположительно состоящий из хемосорбированного молекулярного монослоя ингибитора, поверх которого расположены слабосвязанные его слои. В фоновых кислотных растворах такие слои ингибитора обеспечивают высокую защиту поверхности металла.

На основании потенциометрических данных показано отсутствие замедляющего влияния замещенного триазола на процесс удаления окалина с поверхности стали. В то же время из кинетических параметров уравнения Ерофеева следует протекание процесса на шероховатой поверхности оксидов металла и отсутствие ощутимого влияния ингибитора на константу скорости процесса растворения окалина.

При коррозионных испытаниях показана возможность применения замещенного триазола для защиты низкоуглеродистой стали в соляной кислоте при температурах от 0 до 120°C и серной кислоте – от 0 до 140°C. Наибольшей эффективностью в торможении коррозии стали в растворах соляной кислоты при температурах $\leq 160^\circ\text{C}$ обладает его композиции с ВД, а в серной кислоте при температурах $\leq 200^\circ\text{C}$ – с иодидом или бромидом калия.

ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ НА АЛЮМИНИИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ «IN-SITU» ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

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*

Питтинговая коррозия – тщательно изучаемое явление большой практической важности. Она имеет место на металлах (сталь, алюминий, никель, хром, титан и др.), покрытых тонкой пленкой оксида. Нарушение пассивной пленки может быть инициировано воздействием агрессивных ионов (например Cl⁻) [1]. Возникновение дефекта обычно начинается на химических включениях, дефектах. В процессе роста питтинга локально меняется состав раствора, приводя к увеличению агрессивности среды вблизи дефекта. О скорости процесса можно судить с помощью электрохимических методов. Однако эти методы дают среднюю скорость процесса на всей поверхности и не позволяют детально изучить начальные стадии питтингообразования. Оценить скорость роста отдельных дефектов на начальной стадии процесса можно с помощью in-situ оптических методов. Применение таких методов, в частности сканирующей рефлектометрии и оптической микроскопии, позволило визуализировать процессы, протекающие при локальном растворении стали, и оценить размеры локальных коррозионных дефектов и кинетику их развития на начальных стадиях [2].

Целью настоящей работы было изучение начальных стадий локального растворения алюминия в растворе 0.1 М NaCl + 0.1 М NaOH (рН 10 и 11). В работе использовали “in-situ” оптическую микроскопию и одновременно фиксировали изменение потенциала коррозии. Состояние поверхности до и после эксперимента контролировали с помощью профилометрии.

Установлено, что алюминий растворяется локально с высокой скоростью, и на поверхности образуется значительное количество коррозионных дефектов, число которых зависит от рН. Определены плотность, средний радиус и размеры отдельных питтингов. Изучена кинетика развития отдельного дефекта. О скорости катодного процесса судили по изменению диаметра пузырьков водорода, которые можно наблюдать при рН>10. Рассчитан катодный ток выделения водорода и анодный ток растворения алюминия из локальных дефектов. Сравнение рассчитанных токов позволяет оценить размер единичной коррозионной микро-пары.

Литература

1. Ю.И. Кузнецов // Защита металлов. 1964. Т. 20. с. 359-372.
2. М.А. Петрунин, Л.Б. Максаева, В.А. Котенев, Д.Н. Тюрин. // Защита металлов. 2008. Т. 44. с. 564-568.

**СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ СТАЛИ В
НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ****Д.Н. Орлов**

ФГБОУ ВПО «РХТУ им. Д.И.Менделеева»
125047, Москва, Миусская пл., 9;
e-mail: davio@bk.ru

Для защиты низкоуглеродистой стали от атмосферной коррозии часто используются конверсионные покрытия, в частности, магнетитные (МП). Самый распространенный метод получения, воронение в концентрированной щелочи при температурах $t = 135...165^{\circ}\text{C}$, не удовлетворяет ни по экологическим, ни по экономическим показателям. В связи с этим в ИФХЭ РАН разработан нейтральный состав, позволяющий получать МП при $t = 95-98^{\circ}\text{C}$. Для улучшения технологии оксидирования в базовый раствор вводят различные добавки, увеличивающие толщину и коррозионную стойкость покрытия. Эти ускорители роста МП также дают возможность понизить t процесса.

В данной работе в качестве ускорителя применяли экологически безопасное азотсодержащее соединение. Данное соединение непосредственно участвует в электродных процессах на границе металл/раствор, восстанавливаясь по электрохимическому механизму. Предположительно оно подщелачивает приэлектродный слой, что облегчает формирование магнетита. Введение в раствор данного соединения в установленной оптимальной концентрации позволяет понизить t до 60°C . Ускоренные коррозионные испытания показали, что защитные свойства таких покрытий не уменьшаются.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III) НА НАВОДОРОЖИВАНИЕ ОСАДКОВ ХРОМА И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ

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*

Замена высокотоксичных стандартных электролитов хромирования на более безопасные электролиты на основе Cr(III) является актуальной проблемой современной гальванотехники. Одной из возможных альтернатив являются сульфатно-оксалатные электролиты Cr(III), которые позволяют получать с высоким выходом по току хрома покрытия любой толщины, не уступающие по своим физико-механическим и коррозионным свойствам осадкам из стандартных электролитов хромирования.

Одной из важнейших характеристик при хромировании стальных деталей является содержание водорода в хромовых покрытиях и стальной основе. Однако данных по наводороживанию осадков хрома и металла основы в процессе нанесения хрома из электролитов на основе Cr(III) в литературе имеется сравнительно мало. В нашей работе было изучено влияние состава сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) и условий электролиза на содержание водорода в осадках хрома и стальной основе. При электроосаждении рентгеноаморфных осадков хрома из концентрированных сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) количество водорода в осадках составляет 20...35 см³/г. При повышении катодной плотности тока происходит небольшое увеличение содержания водорода в хrome.

Обнаружено, что при разбавлении сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) содержание водорода в образующихся кристаллических осадках хрома находится в пределах 5...14 см³/г. Увеличение катодной плотности тока незначительно влияет на наводороживание кристаллических хромовых покрытий. С ростом толщины осадков концентрация в них водорода остается неизменной. Наблюдаемое, в ряде случаев, при старении электролита снижение величины выхода по току хрома также не влияет на наводороживание покрытий.

Известно, что в течение относительно длительного периода времени может происходить самопроизвольное обезводороживание осадков хрома из электролитов Cr(VI). В ходе исследования зависимость степени наводороживания осадков хрома, полученных из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) и выдержанных при комнатной температуре в течение разного времени, установлено, что на протяжении нескольких месяцев концентрация водорода в покрытии остается неизменной, а ее колебания находились в пределах ошибки опыта.

Исследования наводороживания стальной основы в процессе электроосаждения хромового покрытия из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) показали незначительное содержание водорода в стали – 0,0006...0,0016 см³/см², что на 1-2 порядка ниже наводороживания стальной основы при хромировании из стандартных электролитов на основе Cr(VI). В свою очередь, наводороживание стальной основы при хромировании из разбавленного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) происходит в большей степени – 0,020...0,025 см³/см².

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

**ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ****А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева**

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

В последние годы повышенное внимание исследователей вызывают известные в качестве промотора адгезии ЛКП триалкоксисиланы (ТАС) общей формулы $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$, где R' – органофункциональная группа, а OR – гидролизуемая алкоксигруппа – метокси ($-OCH_3$), этокси ($-OC_2H_5$). В присутствии воды гидролизуемая алкоксигруппа стремится к образованию активной силанольной группы ($SiOH$), которая взаимодействует с гидроксильной группой на поверхности металла, образуя силоксановые ($Si-O-Si$) и металл-силоксановые ($Me-O-Si$) ковалентные связи.

Интерес к ТАС связан и с их способностью формировать (из паровой фазы или из водных растворов) самоорганизующиеся слои на поверхности металлов, что в некоторых случаях позволяет существенно повысить коррозионную устойчивость металлов во влажной атмосфере с помощью очень тонких (наноразмерных) органических покрытий.

В настоящей работе исследованы особенности анодного поведения стали Ст3 в нейтральном хлоридсодержащем боратном буфере в присутствии некоторых ТАС: винилтриметоксисилана (ВТС), 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТС) и аминоэтиламинопропилтриметоксисилана (АЭАПТС). Проведена оценка защитной способности пленок формируемых на стали ТАС. Водные растворы аminosиланов относительно стабильны и способны пассивировать сталь в хлоридсодержащем боратном буфере, формируя на её поверхности тончайшие адсорбционные или хемосорбционные слои. Пассивирующая способность АЭАПТС выше, чем АПТС, в то время как ВТС, подвергаясь гидролизу и конденсации в растворе, не пассивирует сталь в исследованной области концентрации (до 20 ммоль/л), несмотря на значительное снижение критической плотности тока пассивации. Однако, в то же время аminosиланы слабо препятствуют локальной депассивации поверхности стали хлорид-ионами. Водные растворы аminosиланов в определенной мере подвержены старению, но даже после 28 сут. их пассивирующая способность остается достаточно высокой. Результаты эллипсометрических измерений позволяют объяснить высокую пассивирующую способность АЭАПТС: он прочно адсорбируется в нейтральном боратном буфере как на восстановленной, так и на окисленной поверхности стали, о чем свидетельствуют высокие значения свободной энергии адсорбции. Его адсорбция может быть адекватно описана изотермой Фрумкина.

ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КОМПОЗИЦИЯМИ ЗАМЕЩЕННОГО ТРИАЗОЛА

М.В. Тюрина, Я.Г. Авдеев

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

Растворы фосфорной кислоты, наряду с соляно- и серноокислыми растворами, используются для травления низкоуглеродистой стали с целью удаления окалины. При этом скорость удаления окалины в фосфорной кислоте сопоставима с растворами HCl и существенно выше, чем в растворах H₂SO₄. Однако, многие ингибиторы, эффективные в растворах HCl и H₂SO₄, слабо защищают сталь в растворах фосфорной кислоты. Представляется целесообразным, на базе 3-замещенного-1,2,4-триазола, эффективно замедляющего коррозию стали в растворах HCl и H₂SO₄ [1, 2], разработать композиции для защиты стали в фосфорнокислых растворах.

Показано, что в индивидуальном состоянии 3-замещенный-1,2,4-триазол слабо тормозит коррозию стали в растворах H₃PO₄, однако его смеси с серусодержащими добавками анионной (диэтилдитиокарбамат натрия, KCNS, Na₂S) и молекулярной природы (каптакс, тиомочевина и ее производные) могут успешно применяться для защиты низкоуглеродистой стали в таких средах [3]. Среди исследованных композиций ингибиторов максимальное торможение коррозии обеспечивают смеси 3-замещенного-1,2,4-триазола с анионными серусодержащими добавками.

На примере смесей 3-замещенного-1,2,4-триазола с KCNS и каптаксом показана возможность защиты низкоуглеродистой стали в фосфорнокислых растворах при $t \leq 95^\circ\text{C}$. Такие смеси защищают сталь в широкой области концентраций H₃PO₄ (1,0÷8,0 М), сохраняя свою эффективность, как минимум, в течение 6 ч.

Таким образом, ингибиторные композиции 3-замещенного-1,2,4-триазола с серусодержащими гидрофобными добавками можно рекомендовать для защиты низкоуглеродистых сталей в растворах фосфорной кислоты.

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.
3. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В., Кузнецов Ю.И. Об ингибировании коррозии низкоуглеродистой стали в фосфорнокислых средах производным триазола. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т. 18. №5. С. 2258-2261.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ФОСФОНАТНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ТОНКИХ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК

И.А. Филиппов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов

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

Исследована возможность конструирования защитных плёнок на низкоуглеродистой стали для защиты от атмосферной коррозии с помощью обработки водными растворами 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфонатов цинка, магния, меди (ОЭДФХ, где X= Zn, Mg, Cu), а также ингибиторами карбоксилатного и гетероциклического типов. Оценка эффективности пассивации проводилась электрохимическими и коррозионными испытаниями. Предложен критерий для характеристики защитных свойств пассивирующих тонких покрытий на основе разности потенциалов питтингообразования обработанной и необработанной поверхности стали в нейтральном боратном буфере, содержащем 0.01 моль/л NaCl.

Доказана принципиальная возможность использования фосфонатных комплексов для модифицирования поверхности стали с целью создания тончайших пассивирующих слоев, включающих не только ОЭДФХ, но и ингибиторы коррозии класса карбоксилатов и азолов. Продемонстрирована более высокая эффективность получаемых таким методом пленок, чем покрытий образуемых самими ингибиторами или их смесями.

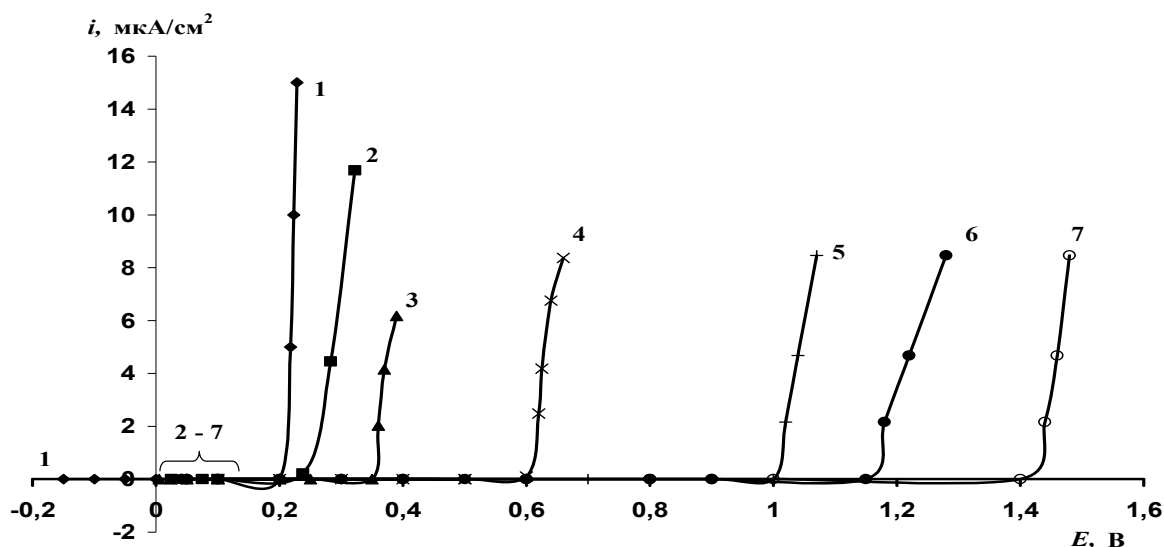


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на Ст3 в ББР pH 7,4 с 1 мМ хлоридов (предварительная пассивация при температуре 60 °С)

1. фон; 2. 5 мкМ ОЭДФCu; 3. 4 мМ БТА + 4 мМ АКН; 4. 10 мкМ ОЭДФCu + 4 мМ БТА + 4 мМ АКН; 5. 20 мкМ ОЭДФCu затем 4 мМ БТА + 4 мМ АКН; 6. 20 мкМ ОЭДФCu затем 4 мМ АКН; 7. 20 мкМ ОЭДФCu затем 16 мМ АКН

ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ЕЕ ЗАЩИТА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ

А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов

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

В работе проведена сравнительная оценка пассивирующих, адсорбционных и защитных свойств октилфосфоната (ОФ) и диоктилфосфата натрия (ДОФ). Показано, что в нейтральном боратном буферном растворе оба рассмотренных соединения способны пассивировать сталь (рис. 1), в том числе с возможностью безоксидного механизма.

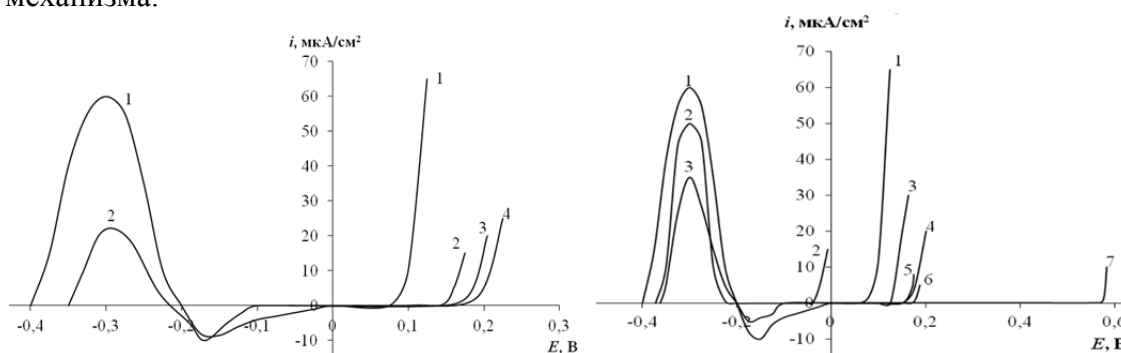


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стали Ст3 в боратном буферном растворе с pH 7,36, содержащем 0,01 М NaCl и добавки ингибиторов: а) ОФ (ммоль/л): 1 - 0; 2 - 0.2; 3 - 0.3; 4 - 4,0; б) ДОФ (ммоль/л): 1 - 0; 2 - 0.01; 3 - 0.025; 4 - 0.05; 5 - 0.1; 6 - 0.3; 7 - 1,0

Адсорбция ингибиторов из боратного буферного раствора была изучена эллипсометрически (Рис. 2).

Свободные энергии адсорбции ОФ и ДОФ практически сравнимы, однако последний эффективнее препятствует локальной депассивации низкоуглеродистой стали и, кроме того, способен обеспечивать ее защиту от коррозии во влажной атмосфере. Этот факт подтверждает возможность применения эфиров фосфорной кислоты в пассивирующих растворах для временной защиты металлических изделий, в частности, в составах на основе солей жирных кислот – ИФХАН-39. Коррозионные и электрохимические испытания показали, что при равной толщине формируемых защитных пленок ИФХАН-39Ф, содержащий диалкилфосфат, проявляет более высокие защитные свойства, чем базовый состав ИФХАН-39А. На примере алкидной эмали показано, что ингибиторы на основе ДОФ или ИФХАН-39 могут применяться в составе лакокрасочных материалов для повышения их защитной способности.

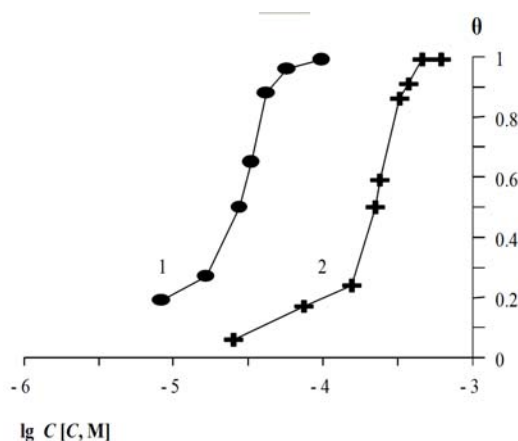


Рис. 2. Изотермы адсорбции ДОФ в боратном буфере с pH 7.36 на восстановленной при $E = -0.65$ В (1) и окисленной при $E = 0.20$ В (2) поверхности низкоуглеродистой стали.

**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*

ПРИМЕНЕНИЕ НЕОДНОРОДНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И ДЕЗИНФЕКЦИИ

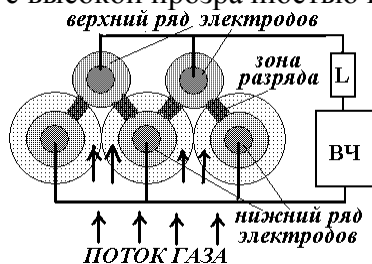
А.А. Басиев, А.Г. Басиев, А.Ф. Селиверстов

ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: gavril42@yandex.ru

Для решения проблемы быстрого роста загрязнения окружающей среды отходами производства необходимо разрабатывать новые методы очистки – более эффективные и производительные.

В работе представлен плазмохимический генератор окислителей с высоким химическим потенциалом, образованных в основном из кислорода воздух – продуктов его диссоциации и возбуждения для очистки отходящих газов предприятий, а также как генератор озона для технологий дезинфекции.

Предлагаемое устройство отличается тем, что неравновесные условия образования окислителей создаются в неоднородном электрическом поле барьерного разряда в течение времени характерного времени их жизни и реализованы в устройстве с высокой прозрачностью газовому потоку.



Конструкция устройства представлена семейством разнополярных капиллярных диэлектрических разрядников диаметром менее 3мм расположенных так, что занятое ими сечение потока газа было меньше зоны разряда. При высоте разрядного промежутка не более 1.5мм, давлении 1 атм. газ возбуждается в резонансном режиме работы генератора. При $F = 40\text{кГц}$ и $U = 12\text{кВ}$ энергия на электроде 20Вт/см^2 .

Эффективность плазмохимических процессов в разряде показывает анализ образования О₃. Оказалось, что с ростом скорости потока через разряд энергетическая стоимость озона снижается и уже при скорости потока 3м/с становится менее 4 Втч/г, В этом режиме производство О₃ с 1см² площади электродов составляет 0.38 г/ч или 1 кг/ч озона можно получить с 10 кг полного веса всех элементов генератора. Такой показатель в десятки раз меньше известных устройств производства О₃.

Возможность применения устройства для разрушения в разряде практически не окисляемых примесей доказывает спектральный ИК анализа концентрации паров хлороформа в воздухе до (0..2.г/ л) и после (0.08г/л) разряда.

Возможность применять устройство для технологий дезинфекции доказывает анализ степени разрушения присутствующих в воздухе спор грибов и бактерий. В потоке воздуха после устройства устанавливали чашки Петри с соответствующей питательной средой и в течение 5 минут обдували возбужденным и невозбужденным воздухом.

Колонии ч. Петри	Без разряда	Разряд в воздухе	Без разряда с О ₃ (0.35г/м ³).
Грибы	10	0	8
Бактерии	10	0	4

Обращает внимание на то, что при обдуве чашек Петри воздухом с озоном той же концентрации, **что производит само устройство**, колонии все же образуются. Это указывает на определяющую роль процессов окисления короткоживущими продуктами в самом разряде.

РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО КОМБИНИРОВАННОГО РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**В.Н. Бондарева¹, Ю.О. Лагунова¹, В.Б. Комаров¹, А.Ф. Селиверстов¹,
Е.В. Шахина², Б.Г. Ершов¹**

¹ *Лаборатория радиационно-химических превращений материалов ИФХЭ РАН, 119071,
Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;*

e-mail: ershov@ipc.rssi.ru

² *ФКП ГосНИИХП, 420033, г. Казань, ул. Светлая, д. 1, e-mail: gniihp@bancorp.ru*

Микрокристаллическая порошковая целлюлоза (МКЦ) обладает высокими сорбционными, ионообменными свойствами и водоудерживающей способностью. Она находит широкое применение в медицинской, пищевой, лёгкой, биотехнологической, парфюмерной промышленности и других областях народного хозяйства. При этом большинство способов получения МКЦ связано с использованием кислых и щелочных растворов и экологически не приемлемых сильных окислителей.

Целью работы была разработка экологически чистого комбинированного радиационно-окислительного процесса получения порошковой МКЦ с использованием ионизирующих излучений изотопных источников и ускорителей электронов и экологически чистого окислителя - озона для пострadiационной деградационной отбелки продукта.

Для древесной целлюлозы марки П Байкальского ЦБК и хлопковой целлюлозы марки К Ферганского ЦБК изучено изменение молекулярно-массовых характеристик – характеристической вязкости и степени полимеризации с ростом поглощенной дозы ионизирующего излучения, определенных в соответствии с требованиями ГОСТ 25438-82, при дозах 50 кГр и выше. Показано, что в указанных условиях возможно получить целлюлозу со степенью полимеризации 150 – 30 ангидроглюкопиранозных мономерных фрагментов целлюлозы. При этом индекс кристалличности целлюлозы с ростом поглощенной дозы остается, практически, постоянным –68% для древесной и 73 % для хлопковой целлюлозы.

Изучено накопление окисленных (карбонильных и карбоксильных) групп в целлюлозе с ростом поглощенной дозы ионизирующего излучения в интервале 50-200 кГр. Показано, что и при высоких поглощенных дозах в процессе радиолитического разложения целлюлозы более существенно, чем карбоксильные, накапливаются карбонильные, главным образом «концевые» группы, определяющие пожелтение целлюлозы при облучении.

Исследовано влияние размола облученной целлюлозы при получении порошковой целлюлозы посредством роторной мельницы на ее физико-химические характеристики. Показано, что степень деструкции порошковой целлюлозы относительно облученной, в целом, невелика и лежит в пределах 0,001 – 0,03, при этом индекс кристалличности в процессе измельчения для облученной целлюлозы марки П (50 кГр) на роторной мельнице снижается до 59 %, а для облученной целлюлозы марки К – до 66 %.

Проведено исследование процесса деградационной отбелки озоном в водной суспензии порошковой целлюлозы, полученной из облученной хлопковой и древесной целлюлозы с получением порошковой микрокристаллической целлюлозы.

Показано существование «колоколообразной» зависимости степени полимеризации от времени озонлиза для порошковой целлюлозы, полученной из целлюлозы папки Байкальского ЦБК, облученной дозами 50 и 150 кГр. Это указывает на то, что наиболее деградированная низкомолекулярная часть порошковой целлюлозы, полученной из облученной, после озонлиза вымывается и уносится при промывке. Последнее приводит к некоторому повышению степени полимеризации продукта, как это имеет место в процессах этерификации целлюлозы, а также, собственно при промывке целлюлозы, облученной до крайне высоких поглощенных доз ионизирующего излучения (до 0,6 МГр), при чем в последнем случае указанный эффект иногда ошибочно принимают за сшивание целлюлозы [1]. При этом при дозе 50 кГр для МКЦ, полученной из древесной целлюлозы индекс кристалличности возрастает до 63%, а для МКЦ, полученной из хлопковой целлюлозы – до 69 %, . Эта величина вполне характерна для различных марок микрокристаллической порошковой целлюлозы. Указанное выше связано как с «уносом» существенно деградированной части целлюлозы, так и с возможностью рекристаллизации целлюлозы в водных средах.

Поэтому значительный интерес для оценки эффективности разрабатываемой технологии радиационно-окислительного получения МКЦ представлял выход целевого продукта – собственно порошковой МКЦ. Было установлено, что при дозах облучения целлюлозы, оптимальных для получения МКЦ (50 - 100 кГр), после окислительной обработки озонм, потеря массы агрегированной МКЦ составляет 5,5 – 9,0 %. По выходу это превосходит традиционную технологию получения МКЦ в 1,2-1,3 раза.

По потере массы образца установлено количество воды, необходимой для промывки полученной МКЦ. Показано, что проведение процесса озонлиза целлюлозы в реакторе с гидромодулем 10 при интенсивном перемешивании пульпы позволяет перевести в раствор все растворимые соединения. Фильтрация и последующие стадии промывки показали, что достаточно всего одной промывки (примерно 5 тонн воды на тонну МКЦ) для удаления растворенных веществ.

По результатам экспериментов при оптимальных концентрациях озона в пульпе и временах озонлиза концентрация карбонильных групп в последовательном процессе облучения, измельчения и озонлиза целлюлозы возрастает в 5,4 – 6,3 раза в сравнении с исходной целлюлозой. При этом содержание карбонильных (вероятно, главным образом кетонных) групп в облученной дозой 50 кГр целлюлозе после ее озонлиза возрастает в 1,2 – 1,4 раза. Это с очевидностью указывает на то, что при реализации радиационно-окислительных процессов получения МКЦ карбонильные (кетонные) группы в значительных количествах накапливаются в главной цепи полимера. Последнее может приводить к увеличению набухания в воде и влагоудержания МКЦ.

С использованием описанных выше результатов исследований разработаны научные основы экологически чистого комбинированного радиационно-окислительного процесса получения МКЦ и его принципиальная технологическая схема.

Литература

1. Ковалев Г.В., Калязин Е.П., Бугаенко Л.Т. Радиационно-химическое сшивание целлюлозы. III Баховская конференция по радиационной химии. Тезисы докладов, 5-7 июня 2000 г., Москва, с.38.

Работа выполнена, как составная часть (СЧ) ОКР по теме «Основа» в соответствии с Государственным контрактом № 11411.1000400.16.021 от 09.12.2011 года и дополнительным соглашением № 2 от 19.02.2013 года между Министерством промышленности и торговли РФ и ФКП ГосНИИХП

ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.М. Васюков¹, Д.Г. Кузнецов², Ю.И. Головин¹

¹ ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,
392000, Тамбов, улица Интернациональная, д.33;

e-mail: space-1985@mail.ru

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

e-mail: smith@ipc.rssi.ru

Объем ежегодно накапливаемых обработанных высокоактивных отходов (ВАО) является довольно постоянным, и в среднем в мире накапливается примерно $850 \text{ м}^3/\text{год}$ (не считая отработавшего топлива), так на 2011 год объем составил 68 млн. м^3 . Суммарный объем радиоактивных отходов, захороненных до 2011 года, составил $\sim 76 \text{ млн. м}^3$, что включает закаченные в глубокие скважины около 29 млн. м^3 жидких отходов, а также захоронение примерно 4000 м^3 твердых (ВАО) [1]. Поскольку накопление отходов продолжается, усилия специалистов развитых стран устремлены на разработку и совершенствование способов их обезвреживания и локализации [2, 3].

Главным направлением повышения безопасности при обращении с РАО является создание технологий и синтез материалов, позволяющих перерабатывать практически весь объем жидких отходов и получать, как правило, твердые продукты с высокой химической устойчивостью, которые будут пригодны для длительного контролируемого хранения и/или захоронения.

Синтез матриц осуществляют с помощью различных технологий: спекание, золь-гель технологии, электроспиннинг, химическое и физическое осаждение, горячее прессование, механическое сплавление и др. [4-6]. Кроме того, матрицы для иммобилизации РАО должны быть относительно недорогими.

Таким образом, цель настоящей работы заключалась в создании золь-гель методом стойких пористых матричных материалов на циркон- и диоксидциркониевой основе, а также изучение их физико-механических и физико-химических свойств до и после включения в них жидких РАО.



Рис. 1. Внешний вид материала после спекания ($t = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$)

В настоящей работе пористую матрицу получали золь-гель методом [4, 7]. Композиты представляют собой спутано-волоконистую структуру (диаметр волокна $d \sim 0,5 \text{ мкм}$) (Рис. 1).

Физико-химические свойства синтезированных керамик во многом определяются их плотностью и пористостью. Повышение плотности при спекания всегда сопровождается быстрым увеличением размеров зерен и уменьшением удельной поверхности, но в свою очередь повышается прочность материала. Удельная поверхность при $t = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ варьируется от $S_{\text{уд}} \sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ для ZrSiO_4 до $S_{\text{уд}} \sim 5 \text{ м}^2/\text{г}$ для ZrO_2 кроме этого, он обладает бипористой структурой. Макро- и микропоры располагаются как внутри вещества, так и на поверхности волокон.

Физико-механические свойства также в сильной степени зависят от плотности композита, и слипания волокон между собой. Прочность на сжатие пористых матриц варьируется $\sigma \sim 0,02...0,04$ МПа для материала после сушки, $\sigma \sim 0,08...0,6$ МПа при температуре спекания $t = 1\ 200...1\ 400$ °С. После пропитки матрицы водным раствором $UO_2(NO_3)_2$ концентрацией 0,579 г/л (по U_3O_8) и ее прокалики прочность на сжатие может достигать $\sigma \sim 2$ МПа. Стоит отметить, что радионуклиды в процессе пропитки удерживаются не только в порах матрицы и межволоконном пространстве, но и проникают в волокна полученного нами материала (распределение урана по волокну ~ 40 вес. %) (Рис. 2).

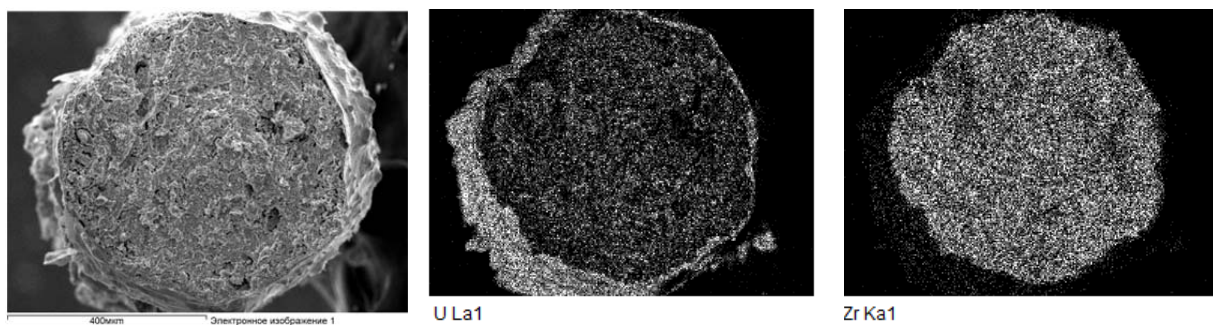


Рис. 2. Картирование отдельных волокон матрицы после пропитки.

Сопоставление величин определенных параметров и функциональных характеристик, проста синтеза пористых керамических матриц на основе циркона и диоксида циркония показывает, что данная система, при средней скорости выщелачивания $R \sim 5 \cdot 10^{-8}...1 \cdot 10^{-7}$ г/см² · сут. является оптимальной для включения в нее фракций, содержащих актиниды, т.е. наиболее опасных с точки зрения экологии.

Литература

1. Электронный ресурс:
http://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC57/GC57InfDocuments/Russian/gc57inf-2_rus.pdf. Дата обращения: 01.09.2013.
2. Федеральный закон от 11.07.2011 N 190-ФЗ (ред. от 02.07.2013) "Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации".
3. Благовещенский А.Я. Некоторые сравнительные оценки современного состояния и перспектив развития атомной энергетики России // Атомная стратегия. 2013. № 3. С. 4-6.
4. A. Taavoni-Gilan, E. Taheri-Nassaj, H. Akhondi. The effect of zirconia content on properties of $Al_2O_3-ZrO_2 (Y_2O_3)$ composite nanopowders synthesized by aqueous sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 311–316
5. M. Hasanuzzaman, M. Sajjia, A. Rafferty, A.G. Olabi. Thermal behaviour of zircon/zirconia-added chemically durableborosilicate porous glass. *Thermochimica Acta* 555 (2013) 81– 88
6. Lifeng Yin, Junfeng Niu, Zhenyao Shen, Yueping Bao, Shiyuan Ding. Preparation and photocatalytic activity of nanoporous zirconia electrospun fiber mats. *Materials Letters* 65 (2011) 3131–3133
7. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 208 с.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (соглашение № 14.В37.21.0446).

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ТБФ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ АЭС

З.В. Дживанова, Е.В. Белова

*Лаборатория радиоэкологических и радиационных проблем ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: bl174@bk.ru*

Современная технология переработки облученного топлива атомных электростанций (ОЯТ АЭС) базируется на Пурекс-процессе, где используется экстрагент, представляющий собой раствор трибутилфосфата (ТБФ) в инертном разбавителе, в качестве которого чаще всего используются алифатические углеводороды с неразветвленной цепью и их смеси (додекан, смесь н-парафинов), а также смеси изо-парафинов (тетрапропилен) или же смеси н-парафинов, изо-парафинов и нафтенов (деароматизированный керосин) [1]. Высокие радиационные и химические нагрузки, которым подвергается экстрагент, приводят к образованию и накоплению в нем примесей, ухудшающих его гидродинамические и селективные свойства. В связи с этим экстрагент постоянно регенерируют внутри экстракционного цикла путем промывки содой, однако часть продуктов дегградации не удаляется при такой обработке и постепенно накапливается в нем. Основную роль в ухудшении гидродинамических характеристик экстрагента играют продукты радиационно-химического разложения углеводородных разбавителей, среди которых главный вклад дают продукты нитрования, окисления и смешанные продукты взаимодействия с ТБФ [2].

При облучении водно-органических эмульсий, имитирующих реальный технологический процесс, при дозе, получаемой экстрагентом за один цикл $\sim 0,1$ Втч/л, в нем накапливается $\sim 0,3$ -1 ммоль/л дибутилфосфорной кислоты (ДБФК), $\sim 0,05$ ммоль/л высших карбоновых кислот (ВКК) и $\sim 0,2$ ммоль/л нитросоединений [1], причем облучению подвергались растворы ТБФ в парафиновом разбавителе РЭД-1 (фракция н-парафинов $C_{11}H_{24}$ – $C_{17}H_{36}$ с преобладанием углеводородов C_{13} - C_{14}), нафтеновом разбавителе РЖ-13 (25,3% изо-парафинов, 0,5% н-парафинов и 72,8 нафтеновых углеводородов) и хлорированном разбавителе гексахлобутадиене (ГХБД).

Целью данной работы является сравнение радиационной стойкости разветвленного разбавителя Изопар-М, смеси н-парафинов C_{13} (C_{11} – 7,11%, C_{12} – 17,25, C_{13} – 72,15, C_{14} и выше – не более 2.9) и сопоставление с данными по деструкции РЭД-1 [3], а также обоснование выбора как высококипящего разбавителя, так и регенерирующего раствора, позволяющего вымывать из экстрагента органические лиганды и примесные элементы, не создавая трудно разделяющихся эмульсий и осадков, образуемых, в первую очередь, натриевыми солями ВКК.

Для облучения образцов применялся линейный ускоритель УЭЛВ-10-10ТМ (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка ≈ 800 мкА, частота вертикальной развертки пучка 1 Гц, ширина развертки - 245 мм). Пучок ускоренных электронов сканировали вдоль вертикальной оси сосуда с жидкостью. Облучение проводилось в цилиндрическом стеклянном сосуде объемом 200 мл, снабженном гидрозатвором, и вращающемся на карусельном столе со скоростью 16 см/с. Образец, проходя сквозь пучок электронов, поглощал среднюю дозу 4,28 кГр. Суммарная доза за цикл (8 проходов) составляла 34 кГр.

После каждого цикла облучения проводили реэкстракцию, при этом органическую фазу делили пополам: одну половину регенерировали Na_2CO_3 , а другую - NaHCO_3 для сопоставления [4]. После каждого контакта определяли скорость расслаивания (рис. 1 и 2), а после каждого цикла в обоих вариантах – величину межфазного натяжения. Последнее определяли на видоизмененном приборе Ребиндера методом определения максимального давления в пузырьке органической фазы.

Сравнивая данные по облучению изучаемых разбавителей с изученными ранее [3] РЭД-1 и РЖ-13, можно отметить, что поверхностное натяжение на содовой регенерации у облученных С13 и Изопара-М несколько выше, чем у облученных РЭД-1 и РЖ-13. При этом скорости расслаивания эмульсий при содовой обработке у С13 и изопара-М имеют близкие значения и начиная с дозы облучения 200 кГр практически не изменяются до дозы 500кГр, сохраняя значение в пределах 0,2-0,3 мм/с, в то время как для РЖ-13 скорость расслаивания монотонно снижается и при дозе 550 кГр составляет 0,1 мм/с, а РЭД-1 при дозах более 200 кГр вовсе перестает расслаиваться. Таким образом, вновь испытываемые разбавители характеризуются более стабильными свойствами при облучении по сравнению с изученными ранее.

Более детальный анализ позволяет, тем не менее, выявить ряд отличий как между вновь испытываемыми разбавителями, так и между регенерирующими составами:

1. При регенерации облученного экстрагента с разбавителями С13 и Изопар-М раствором 0,5 моль/л Na_2CO_3 , скорость расслаивания 0,4 мм/с сохраняется лишь до доз ~100-120 кГр, тогда как 1 моль/л NaHCO_3 позволяет сохранить такую скорость расслаивания до дозы ~400 кГр.

2. Преимущество NaHCO_3 сказывается также в том, что при его использовании осветление мутных фаз происходит в несколько раз быстрее, чем в случае с Na_2CO_3 , причем при дозах более 200 кГр фазы, содержащие Na_2CO_3 , осветляются, да и то не полностью лишь через 2-3 суток против 3-5 часов в системе с NaHCO_3 . При циклировании экстрагента в производстве муть, представляющая собой содовый раствор, будет загрязнять экстрагент целевые компоненты, снижая их качество.

3. Межфазное натяжение при регенерации в случае С13 на 10% выше при использовании NaHCO_3 , чем с применением Na_2CO_3 при малых дозах (100-130 кГр) и на 60-70 % - при дозах 480-510 кГр.

4. Межфазное натяжение при регенерации в случае с Изопаром на 35 % выше при использовании NaHCO_3 , чем с применением Na_2CO_3 (при этом, на 24 % выше, чем у С13) при дозе 130 кГр и на 25 % выше, чем с Na_2CO_3 (при этом на 37 % выше, чем у С13) при дозе 500 кГр.

Таким образом, Изопар М имеет заметное, возрастающее по мере облучения, преимущество перед С13 на стадии регенерации, особенно при использовании раствора 1 моль/л NaHCO_3 . При выборе конкретного разбавителя для радиохимического производства следует учитывать как индивидуальную растворяющую способность, в т.ч. склонность к образованию 2-ой органической фазы, так и специфику производства.

Литература

1. Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П. // Атомная энергия, 1983, т.54, вып.5, с. 347-350.
2. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986 г. 208 с.
3. Егоров Г.Ф., Афанасьев О.П., Зильберман Б.Я., Макарычев-Михайлов М.Н. и др. // Радиохимия. 2002. т. 44, № 2, с.142-145.
4. Блажева И.В., Зильберман Б.Я., Шадрин А.Ю. и др. // Патент RU № 2473144, Бюл. 2 (2013)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ UPd₃ И URu₃ С ЖИДКИМ КАДМИЕМ И РАСТВОРЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

С.В. Заварзин

*Лаборатория химии технеция, ИФХЭ РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
e-mail: mmgzavarzin@mail.ru*

Для проверки устойчивости интерметаллических соединений (ИМС) урана с благородными металлами (Ru,Pd) в контакте с жидким Cd методом прямого контакта было исследовано взаимодействие интерметаллических соединений UPd₃ и URu₃ с расплавленным кадмием. Навески UPd₃, URu₃ и Cd подбирались таким образом, чтобы концентрация урана составляла $8,4 \cdot 10^{-2}$ моль/кг Cd. Эксперименты проводили смешением соответствующих навесок ИМС с гранулированным кадмием с последующей запайкой приготовленной шихты в кварцевые ампулы при остаточном давлении 10^{-2} мм Hg. Запаянные ампулы выдерживали при температурах от 450 до 650°C. По окончании нагрева образовавшиеся слитки разрезали на 5-6 частей и с использованием методов РФА, СЭМ и РСА исследовали состав поверхности каждой части слитка. Установлено влияние температуры и природы ИМС на характер их взаимодействия с жидким кадмием. В настоящее время устанавливается равномерность распределения компонентов тройного сплава по высоте слитка методами химического анализа шлифов с помощью метода ICP MS. Присутствие в исследованных системах исходных ИМС подтвердило необходимость изучения водных методов их растворения.

Исследована кинетика химического растворения UPd₃ и URu₃ в азотной кислоте в области концентраций от 2 до 8 моль/л HNO₃. Установлено, что величина окислительного потенциала, создаваемого окислительно-восстановительной парой NO₃⁻/HNO₂, недостаточна для растворения ИМС URu₃ даже при концентрациях HNO₃ более 8 моль/л. В то же время, UPd₃ начинал растворяться при концентрациях HNO₃, превышающих 4 моль/л. Обнаружено, что растворение интерметаллида ускорялось со временем, что, по нашему мнению, является следствием увеличения площади поверхности сплава и свидетельствует о характере коррозии. Сделанные выводы были подтверждены данными анализа поверхности сплава, сделанными при помощи СЭМ.

Впервые получены данные о кинетике электрохимического растворения UPd₃ и URu₃ в азотной кислоте. Обнаружено, что при концентрациях HNO₃ менее 0,5 моль/л и плотностях тока менее 5 мА/см² растворение URu₃ происходит по кинетическому закону, близкому к линейному. Однако при плотностях тока, превышающих 38 мА/см², и той же концентрации HNO₃ кинетический закон растворения нельзя описать линейной зависимостью – со временем скорость процесса замедляется. В то же время, в спектрах поглощения образующихся растворов наблюдаются пики поглощения, характерные для Ru(IV) и Ru(VIII). Восстановление последних соединений водой приводит к образованию на поверхности сплава плотной пленки гидратированного оксида Ru(IV), ответственной, по нашему мнению, за замедление процесса растворения. Также в ходе экспериментов наблюдалось образование коллоидных частиц RuO₂·xH₂O в объеме раствора, что можно объяснить теми же самыми причинами.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ МЕТОДА БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЖРАО

В.А. Ильин, А.В. Сафонов, К.Э. Герман

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

Используемые во время и после становления атомной отрасли методы захоронения радиоактивных отходов в России и США привели к образованию значительного количества хранилищ, не имеющих защитных барьерных систем, рекомендованных МАГАТЭ и представляющих риск загрязнения окружающей среды, как макрокомпонентами, так и радиоактивными изотопами. Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) составляют большую долю отходов низкой и средней активности (НАО и САО). В составе ЖРО основным макрокомпонентом являются нитрат-ионы в концентрации от 10 до 350 г/дм³. В мире широко используются методы биоремедиации территорий, загрязненных радионуклидами. Так, американцами изучен и реализован метод стимуляции естественного микробного сообщества территорий загрязненных РАО добавками этанола, приводящий к восстановлению урана и технеция. Специалистами национальной лаборатории Оук Ридж разработан метод стимуляции естественного микробного сообщества, живущего в могильнике РАО, добавками доноров электронов (солей уксусной кислоты, молочной кислоты, глюкозы) в нитрат-обогащенные подповерхностные слои грунта, что способствовало восстановлению бактериями технеция, урана и нитратного азота.

Предлагаемый в данной работе метод может быть использован для иммобилизации радионуклидов и токсичных металлов, а так же биодеструкции макрокомпонентов РАО *in situ* в зонах, прилегающих к историческим хранилищам отходов или служить дополнительным барьером для современных хранилищ, спроектированных в соответствии с концепцией многобарьерной защиты.

Суть метода заключается в использовании в качестве активного компонента 1-7% растворов сахарозы или мелассы, стимулирующих развитие микробной биомассы нативных штаммов и внесение биопрепаратов микроорганизмов, обладающих высоким метаболическим потенциалом по восстановлению нитрат-ионов до азота и окисленных урана, плутония, технеция до менее миграционноспособных форм. Основой для биопрепаратов служат микроорганизмы, выделенные из хранилищ РАО ГХК, СХК и ПО «Маяк», обладающие повышенной радиорезистентностью и способные существовать при высоком солесодержании. Так, штаммы сульфатредуцирующих бактерий рода *Desulfovibrio* способны восстанавливать технеций из семивалентной в четырехвалентную форму, которая минерализуется в виде сульфида, производимого штаммом из сульфат-ионов. Этот же штамм, как и представители родов *Pseudomonas* и *Shewanella* в лабораторных условиях способны восстанавливать U (VI) до U (IV) в присутствии сахарозы или мелассы. Работа ведется на почвах разного типа, отобранных на территории Москвы и Московской области (Сергиево-Посадский район, ГУП МосНПО «Радон»).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Кадры» контракт № 2012-1.2.1-12-000-2007) и гранта РФФИ № 12-08-3127412.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ La, Nd и Sm НА ИМПРЕГНИРОВАННОМ СОРБЕНТЕ НА ОСНОВЕ 1,5-БИС[2-(ОКСИЭТОКСИФОСФИНИЛ)- 4-(ЭТИЛ)ФЕНОКСИ]-3-ОКСИПЕНТАНА

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

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

e-mail: olga_smit@mail.ru

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

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

Эффективное выделение, концентрирование и разделение РЗЭ позволяет повысить уровень экологической безопасности, уменьшить количество жидких радиоактивных отходов, а также извлекать ценные компоненты из облученных урановых материалов. В настоящее время для решения этих задач все большую актуальность приобретают экстракционно-хроматографические методы с использованием сорбентов импрегнированного типа на основе комплексообразующих соединений. Среди всех известных комплексообразующих соединений наиболее эффективными являются ациклические аналоги краун-эфиров – поданды. Благодаря высокой комплексообразующей способности фосфорилподанды успешно зарекомендовали себя в качестве эффективных экстрагентов и компонентов экстракционно-хроматографических материалов при решении ряда практических задач.

В настоящей работе изучена сорбция La, Nd и Sm на сорбенте импрегнированного типа на основе 1,5-бис[2-(окси(этоксифосфинил)-4-(этил)фенокси)-3-оксипентана. В качестве носителя использовали сополимер стирола с дивинилбензолом. Сорбцию La, Nd и Sm изучали по элютивным и фронтальным выходным кривым. Концентрацию металлов в элюатах определяли спектрофотометрически с арсеназо М. Исследовано изменение коэффициентов распределения этих элементов в зависимости от концентрации азотной кислоты. Показано, что на сорбцию выбранных элементов влияет природа кислоты и присутствие в растворе комплексообразующих агентов. На основании проведенных исследований выбраны оптимальные условия разделения Nd и Sm, и оценен фактор разделения этих элементов. Установлено, что этот сорбент на основе 1,5-бис[2-(окси(этоксифосфинил)-4-(этил)фенокси)-3-оксипентана может быть использован для селективного разделения La, Sm и Nd, а также по ряду показателей превосходит другие известные сорбционные материалы.

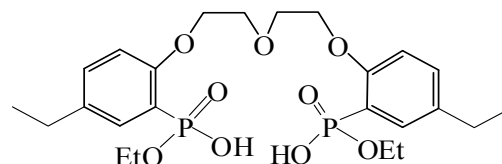


Рис.1 Структурные формула 1,5-бис[2-(окси(этоксифосфинил)-4-(этил)фенокси)-3-оксипентана

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов грантов № 14-03-00209, № 14-08-00224 Российской академии наук программ ОХНМ №3 и №8

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ СКАНДИЯ ТРИИЗОАМИЛФОСФАТОМ ИЗ ХЛОРИДНО-НИТРАТНЫХ СРЕД

О.А. Кутепова¹, А.М. Резник¹, Г.В. Костикова²

¹ МИТХТ имени М.В.Ломоносова, 119571, Москва, проспект Вернадского 86;
e-mail: qtepova@mail.ru

² Лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН,
117342, Москва, ул. Обручева, 40; e-mail: danilov@ipc.rssi.ru

Скандийсодержащие материалы находят применение во многих областях современной науки, однако масштабы использования скандия ограничены его высокой стоимостью, что связано со сложностями его концентрирования и извлечения из отходов и продуктов различных производств. В связи с этим, разработка новых методов избирательного извлечения и рафинирования скандия может способствовать снижению стоимости скандиевой продукции и более широкому ее использованию.

Самыми трудноотделяемыми примесями в процессах рафинирования скандия являются цирконий, торий и железо. Ранее были проведены систематические исследования экстракции скандия и примесей триизоамилфосфатом из хлоридных и нитратных растворов, но условий эффективного разделения скандия и этих элементов найдено не было. Целью данного исследования являлся поиск экстракционных систем, перспективных для проведения процессов очистки Sc от Zr, Th и Fe, причем желательно, чтобы все эти элементы рассматривались либо как лучше, либо как хуже экстрагируемые.

Для решения поставленной задачи были подробно исследованы смешанные хлоридно-нитратные системы: HCl+HNO₃, HNO₃-LiCl, HCl-LiNO₃. В качестве экстрагентов рассмотрены нейтральные фосфорорганические соединения (НФОС): триизоамилфосфат (ТиАФ) и изоамилдиалкилфосфиноксид (ФОР).

Изучено влияние компонентов смешанных хлоридно-нитратных растворов на экстракционное поведение Sc и сопутствующих элементов при использовании в качестве экстрагентов НФОС.

Экспериментально показано, что независимо от соотношения Cl⁻:NO₃⁻ в водной фазе в органическую фазу переходят преимущественно :

Sc - в виде нитрата;

Th – в виде нитрата;

Eu – в виде нитрата;

Fe – в виде хлорида.

Для Zr – экстрагируемая форма зависит от соотношения Cl⁻: NO₃⁻ в водной фазе.

Определен состав экстрагируемых соединений, получены изотермы экстракции минеральных кислот, Sc, Zr, Th и Fe для различных систем. Наиболее эффективной для проведения процесса экстракционного рафинирования скандия является система: органическая фаза - 75% ТиАФ в додекане, водная фаза - HNO₃+LiCl. При концентрациях [HNO₃]=1,5÷1,75М, [LiCl]=4÷5М Zr, Th и Fe экстрагируются лучше скандия, β_{примеси/скандий}>10, что позволяет провести процесс рафинирования Sc методом полного противотока на небольшом числе экстракционных ступеней. Предложена принципиальная технологическая схема рафинирования скандия экстракцией ТиАФ из смешанных хлоридно-нитратных сред.

КОМБИНИРОВАННАЯ РАДИАЦИОННО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРЕДОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА

Ю.О. Лагунова, А.Ф. Селиверстов, А.Г. Басиев, Б.Г. Ершов

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

e-mail: Ershov@ipc.rssi.ru

Проблема комплексного использования возобновляемого растительного сырья включает в себя ряд задач, среди которых разработка экологически чистых методов гидролиза занимает особое место. Одним из таких методов является ферментативный гидролиз. Однако, его широкое применение сдерживается относительно невысоким выходом сахаров и требуются методы активации древесного сырья для его увеличения. Существуют различные методы активации (химические, механические и др.). Однако, они или экологически неприемлемы (большинство химических), либо энергоемки (механоактивация, радиация).

Одним из методов предварительной обработки древесины является ее облучение электронными пучками. Из литературных данных известно, что значительное влияние (от 6 до 30 раз) на выход сахаров излучение оказывает при дозах 500-1000 кГр (при таких дозах начинается изменение кристалличности целлюлозы). Такое прямое действие излучения на гидролитические свойства целлюлозы экономически нецелесообразно. Однако, предварительное облучение относительно небольшими дозами позволяет существенно уменьшить энергетические затраты при механической предобработке древесины (до 2 раз).

В данной работе изучено комбинированное последовательное радиационное и механическое воздействие (валковая истирающая мельница) на древесину осины с последующим ферментативным гидролизом.

Исследовано влияние размола облученной древесины осины посредством валковой истирающей мельницы на ее физико-химические характеристики. Показано, что степень деструкции древесины относительно облученной, существенна, и лежит в пределах 25 – 50%, при дозах 0,5 – 5,0 кГр. Индекс кристалличности в процессе измельчения для облученной древесины на валковой мельнице снижается до 24 % (при дозе 5,0 кГр).

Показано, что механическая обработка на валковой мельнице облученной древесины существенно увеличивает выход сахаров при последующем ферментативном гидролизе. Выход сахаров составил 49% (доза 5,0 кГр) при комбинированной активации, 20% - только облучение (доза 5,0 кГр), 16% - только механоактивация, 6% без предварительной обработки.

Таким образом, проведенные исследования комбинированной радиационно-механической обработки древесины осины с использованием валковой мельницы свидетельствует о возможности применения метода для увеличения выхода сахаров при ферментативном гидролизе.

ПРЕВРАЩЕНИЯ Tc(VII) В ПРИСУТСТВИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.Я. Марук¹, К.Э. Герман¹, Г.А. Киракосян¹, Ф. Пуано²

¹ *Лаборатория химии технеция. ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: amaruk@list.ru*

² *Department of Chemistry, University of Nevada Las Vegas, Las Vegas, NV 89154, USA*

Было проведено исследование поведения Tc(VII) в растворах H₂SO₄, HClO₄, HNO₃ и NaClO₄ разных концентраций с помощью ЯМР-спектроскопии. В растворах H₂SO₄ и HClO₄ с концентрацией выше 7 М и 9 М соответственно величина химического сдвига ⁹⁹Tc относительно TcO₄⁻ соответствует образованию новых частиц Tc(VII). Максимальное значение химического сдвига наблюдается при ~ 12 М H₂SO₄ и HClO₄ и сохраняется при дальнейшем повышении концентрации этих кислот. Максимальное значение химического сдвига равно 300 и 240 м.д. для H₂SO₄ и HClO₄ соответственно.

Данные EXAFS-спектроскопии и расчеты показали, что образуется новая форма семивалентного технеция TcO₃(OH)(H₂O)₂. В HNO₃ с концентрацией 1-15 М образования этой формы не происходит, и Tc(VII) остается в форме TcO₄⁻. Тем не менее, растворах HNO₃ наблюдаются изменения с ростом концентрации кислоты: значение химического сдвига монотонно убывает. Причем похожее явление наблюдается и в растворах H₂SO₄ и HClO₄ при концентрации кислот 1-7 М.

Также методом ЯМР-спектроскопии было изучено поведение Tc(VII) в 0,5-6 М растворах NaClO₄. Было обнаружено, что присутствие NaClO₄ также приводит к отрицательному химическому сдвигу, абсолютное значение которого растет с ростом концентрации NaClO₄.

Были проведены две серии экспериментов с Tc(VII) в смеси NaClO₄ / HClO₄ при постоянной ионной силе (5.9 М и 6.5 М). В результате этих экспериментов было обнаружено, что чем больше суммарная ионная сила раствора, тем более отрицательно значение химического сдвига. Одновременно с этим с ростом концентрации кислоты, абсолютное значение отрицательного химического сдвига уменьшается. Все это дает основания предполагать наличие значительного влияния поляризующего действия сильных электролитов на ион TcO₄⁻ в растворе. Причем этот эффект и взаимодействие TcO₄⁻ с H⁺ и H₃O⁺ представляют собой два не связанных параллельных процесса.

РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОМАССЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОНЕФТИ

А.К. Метревели, А.В. Пономарев

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

Развивается идея использовать возобновляемую биомассу вместо нефтяного сырья для производства химических реагентов и топлива. Разработанные разновидности быстрого пиролиза позволяют преобразовывать до 75 вес.% биомассы в пиролизное масло (бионефть). Вместе с тем, несмотря на высокий выход, пиролизное масло имеет ряд существенных недостатков. Оно почти на четверть состоит из воды и, к тому же, представляет собой суспензию – множество твердых, частично углефицированных, продуктов фрагментации диспергировано в небольшом количестве жидких органических соединений. Для последующего преобразования бионефти в товарные жидкие продукты приходится использовать многостадийный катализ. Однако существующие катализаторы имеют малый срок службы и не обеспечивают желаемой степени целевой конверсии бионефти.

Нами исследована возможность прямой конверсии биополимеров – целлюлозы, лигнина и хитина - в жидкие органические продукты с помощью электронно-лучевой перегонки (ЭЛП). Такая переработка подразумевает радиационно-термическую деструкцию материала без доступа воздуха при температурах ниже точки начала пиролиза ($\leq 270^\circ\text{C}$).

Показано, что в условиях ЭЛП извлекаются продукты, отличающиеся от продуктов пиролиза. Большинство компонентов отгоняемого конденсата являются жидкими органическими соединениями, нехарактерными для состава пиролизного масла. Из целлюлозы отгоняются преимущественно фурфурол и фурилметанол - их суммарный выход достигает 40 % от сухой массы сырья. Из лигнина отгоняется смесь алкоксифенолов, проявляющая намного более высокую активность в качестве ингибитора полимеризации стирола. В свою очередь, ЭЛП хитина приводит к отгонке пиридина и его производных. Во всех случаях выход жидких органических соединений от 3 до 6 раз выше, чем при пиролизе.

Формирование и отгонка жидких продуктов ЭЛП происходит при температурах 180-270 $^\circ\text{C}$, т.е. до начала продуктивного пиролиза. Конверсия протекает по радикально-цепному механизму с выходом не менее 10 мкмоль/Дж. В целлюлозе, например, высокотемпературное превращение концевых радикалов состоит в элиминировании молекулы фурана и появлении более короткого радикала, также обладающего пониженной термической стабильностью (из-за несоответствия конфигурации элементарного звена и радикального центра). Состав отгоняемых конденсатов при облучении практически не зависит от способа нагрева – радиационный нагрев (непосредственно электронным пучком) и комбинированный нагрев (с использованием вспомогательного электронагревателя) дают сходные продукты. Таким образом, ЭЛП отличается как от низкотемпературного радиолитического, так и от пиролиза биомассы. Радиолитический, сам по себе дает низкий выход деструкции. В свою очередь, пиролиз эффективно преобразует биомассу, но его продуктами являются преимущественно углефицированные фрагменты, газы и вода. Напротив, при высокотемпературном радиолитическом преобладает цепная конверсия биомассы в ценные жидкие продукты. При этом ЭЛП требует более низких температур, чем пиролиз.

КОАГУЛЯЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

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*

Многие поверхностные воды имеют повышенную цветность, обусловленную природными ультрадисперсными примесями – гуминовыми соединениями и лигнином. Эта особенность весьма характерна для речной и озерной воды северных областей. Данные соединения зачастую вносятся водами окрестных болот или диспергируются из древесных донных отложений, возникших в результате молевого сплава. Свою лепту вносят целлюлозно-бумажные и другие перерабатывающие предприятия. Как следствие, цветность природной воды, используемой для питьевого водоснабжения, может превышать 150-200 градусов (например в реках Шуге, Сегеже и др). Традиционная водоподготовка, основанная на проточной фильтрации и хлорировании, чаще всего не устраняет цветность, обусловленную ультрадисперсными растительными веществами. Одним из следствий этого является отложение дисперсий на внутренних стенках водопроводных систем.

В настоящей работе исследовали устойчивость водных дисперсий гуминовой кислоты (до 100 мг/л) и лигнина (до 600 мг/л) в условиях облучения ускоренными электронами при доступе воздуха. Излучателями служили импульсные электронные ускорители УРТ-1 (энергия в пучке 1 МэВ) и УЭЛВ-10-10Т (энергия в пучке 8 МэВ).

Дисперсии гуминовой кислоты менее устойчивы к действию излучения. Их цветность монотонно снижается с ростом поглощенной дозы; наблюдаемый выход обесцвечивания составляет 40 градусов/кГр. Эффект обесцвечивания связан, прежде всего, с процессами коагуляции – на стенки и дно облучаемого сосуда осаждаются тонкий слой гуминовой кислоты. При дозах ≤ 50 кГр процессы минерализации (разложение до CO_2 и H_2O) вносят весьма незначительный вклад в обесцвечивание.

Кинетическая устойчивость облучаемых дисперсий лигнина выше. Наблюдаемый выход обесцвечивания не превышает 9 градусов/кГр. При этом часть лигнина осаждается, а часть трансформируется в растворимые соединения – на оптических спектрах падение поглощения в видимой области сопровождается ростом поглощения в ультрафиолетовом диапазоне.

При облучении комбинированных лигнин-гуминовых дисперсий наблюдается синергетическое понижение цветности – количество взвешенных частиц лигнина уменьшается с ростом дозы сильнее, чем в отсутствие гуминовой кислоты. Такой эффект обусловлен, прежде всего, вовлечением лигнина в процессы коагуляции и осаждения гуминовой кислоты, а также образованием гибридных лигнин-гуминовых соединений, более склонных к седиментации.

Таким образом, ускоренные электроны стимулируют удаления окрашивающих дисперсий лигнина и гуминовой кислоты из водных систем. Вместе с тем, следует отметить, что наблюдаемый эффект облучения на ультрадисперсные примеси в реальной природной воде выше, чем в исследованных модельных системах. Доза, необходимая для обесцвечивания природных образцов, не превышает 1-2 кГр. Их цветность снижается, прежде всего, в результате конкуренции процессов разрушения хромофорных групп, радиолитической перезарядки мицелл, рекомбинации ионных и радикальных интермедиатов, деструкции флолирующих агентов и т.д.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТОРИЯ, УРАНА И АМЕРИЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Н.А. Некрасова, В.В. Милютин, В.М. Гелис

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

Важной проблемой прикладной радиохимии является селективное выделение актиноидов из азотнокислых растворов. С этой целью широко используются сорбционные методы с использованием различных типов органических ионообменных материалов.

В качестве объектов исследований были выбраны фосфорсодержащие хелатные амфолиты производства фирмы «Purolite»: S-950 (аминодифосфоновый), S-955 (дифосфоновый с сульфо- и карбоксильными группами), S-957 (с фосфоновыми и сульфогруппами), а также опытные образцы твердых экстрагентов: ТВЭКС-ФОР (на основе фосфин-оксида) и ВАУ-1М (на основе ДГА).

Эксперименты, проведенные в статических условиях, показали, что наибольшей емкостью по урану и торию обладает хелатный сорбент S957 (130 и 330 мг/г соответственно). При увеличении концентрации азотной кислоты в исходном растворе от 0,1 до 3 моль/дм³ емкость сорбентов S957, S950 и ТВЭКС-ФОР уменьшается примерно в 2 раза, а у ВАУ-1М возрастает в 7 раз. В случае сорбции тория емкость сорбентов S957, S955 и ВАУ-1М мало зависит от концентрации азотной кислоты, а емкость сорбента ТВЭКС-ФОР закономерно снижается.

На смоле S957 была изучена возможность разделения ионов Th⁴⁺ и UO₂²⁺ в статических условиях. Коэффициент разделения ионов составил 3,0 при концентрации азотной кислоты 1 моль/дм³ и 7,0 при концентрации азотной кислоты 3 моль/дм³.

Сорбция ионов Th⁴⁺, UO₂²⁺ и Am³⁺ в динамических условиях показала, что в присутствии ионов Th⁴⁺ ионы Am³⁺ не сорбируются, а ионы UO₂²⁺ сорбируются значительно хуже Th⁴⁺.

Таким образом, показана принципиальная возможность разделения в одном цикле ионов Th⁴⁺, UO₂²⁺ и Am³⁺ на сорбенте S957.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ И МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА U- 5 МАСС. % Zr В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

С.А. Никитин

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

Топливо на основе сплава U – Zr в оболочках из нержавеющей стали, циркалоя и алюминия используется в ядерных энергетических установках различных типов, включая экспериментальные реакторы, реакторы ледокольного флота и реакторы на быстрых нейтронах. 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 HNO₃ дают взрывоопасные смеси. Основное преимущество метода состоит в том, что окисление поверхности сплава осуществляется за счет наложения внешнего окислительного потенциала без введения в электролит дополнительных реагентов, затрудняющих дальнейшее выделение делящихся материалов и переработку радиоактивных отходов.

Целью настоящей работы являлось исследование кинетики и материального баланса электрохимического растворения сплава U – 5 масс. % Zr для определения основных технологических параметров, определяющих полноту и скорость растворения сплава. Работа проводилась в сотрудничестве с ЦЗЛ ФГУП ПО «Маяк».

Кинетические измерения проводили в U-образной трубке, перемешивание и циркуляцию электролита осуществляли аэролифтом с аргоном, в качестве цилиндрического катода использовался титан, прутки растворяемого сплава выступали в качестве анода. Содержание урана и циркония в азотнокислых электролитах после завершения электрохимических измерений определяли при помощи масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Фазовый состав осадка определяли при помощи рентгено-фазового анализа.

Кинетические кривые накопления урана и циркония в растворах 2 – 8 моль/л HNO₃ при различных условиях имели линейный характер. Исследование распределения компонентов сплава между твердой и жидкой фазами, показало, что до 90 масс % урана и до 20 масс. % Zr, находящихся в сплаве переходит в раствор. Показано, что до 60 масс % осадка составляет Zr. Определены скорости растворения сплава в зависимости от концентрации азотной кислоты и плотности анодного тока. Скорость растворения урана мало зависит от концентрации азотной кислоты, а определяется, в основном, значением плотности тока достигая 0,46 г*см⁻²*час⁻¹. Получены зависимости выходов процесса растворения по току, с ростом плотности тока в пределах 0,05-0,45 А/см² при постоянной концентрации электролита токовая эффективность уменьшается на 2-4 Ф/моль.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРТЕХНЕТАТОВ ТЕТРАПРОПИЛ- И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ОЯТ

Я.А. Обручникова, К.Э. Герман, В.Ф. Перетрухин

Лаборатория химии технеция ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: yano4ka1002@yandex.ru

Хранение радиоактивных отходов, содержащих технеций – долгоживущий радионуклид, является потенциально опасным вследствие высокой миграции пертехнетата. Для уменьшения опасности хранения отходов необходимо количественно выделить из них технеций для его дальнейшей трансмутации в ядерных реакторах или иммобилизации в устойчивые матрицы. Технеций может быть осажден из раствора в виде труднорастворимых соединений с органическими катионами, например, с различными катионами тетраалкиламмония, с последующим переводом их в металлический технеций или его карбид путем сжигания. Поэтому необходимо дополнить и уточнить некоторые имеющиеся данные по растворимости пертехнетатов тетраалкиламмония $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$ ($n = 3 \div 5$). Свойства $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ подробно описаны в [1]. В работе изучены свойства пертехнетатов тетрапропил- и тетрабутиламмония.

Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} рассчитывали по уравнению Дэвиса (1), применимому для растворов с ионной силой, не превышающей 0,5 моль/кг H_2O [2].

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,510 |Z_+ Z_-| \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (1)$$

где Z_+ , Z_- - заряды ионов, I – ионная сила:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (2)$$

где m_i – моляльность (концентрация), Z_i – заряд иона.

Произведение растворимости ПР найдено по уравнению (3), где $n = 3, 4$.

$$ПР = \gamma_{\pm}^2 [(C_n H_{2n+1})_4 N^+][TcO_4^-] \quad (3)$$

Полученные значения растворимости и произведения растворимости $(C_3H_7)_4NTcO_4$ представлены в таблице.

Таблица. Растворимость и ПР $(C_3H_7)_4NTcO_4$ как функция концентрации $[(C_3H_7)_4N^+]$

Концентрация $[(C_3H_7)_4N^+]$, моль/л	$[TcO_4^-] \cdot 10^3$, моль/л	γ_{\pm}	ПР $\cdot 10^5$, моль ² /л ²	ΔG , кДж/моль
0,0087	8,7	0,907	$6,19 \pm 0,5$	$24,0 \pm 0,5$
0,014	6,0	0,879	$6,48 \pm 0,6$	$23,9 \pm 0,5$
0,0172	5,0	0,871	$6,53 \pm 0,6$	$23,9 \pm 0,5$
0,041	2,9	0,831	$8,20 \pm 0,8$	$23,3 \pm 0,6$
0,128	1,5	0,767	$11,3 \pm 0,7$	-
0,182	1,20	0,750	$12,3 \pm 0,7$	-
0,25	1,07	0,738	$14,6 \pm 0,8$	-
0,49	0,87	0,733	$22,9 \pm 1,0$	-
0,98	0,66	0,788	$40,1 \pm 2,0$	-

При больших концентрациях гидроокиси тетрапропиламмония в растворе ($[(C_3H_7)_4N^+] > 0,1 \text{ M}$) величина произведения растворимости отклоняется от значений, полученных для растворов с небольшой ионной силой, даже при введении поправок на коэффициент активности по уравнению (1), что может быть обусловлено образованием ассоциатов, как и в случае с $(C_4H_9)_4NTcO_4$.

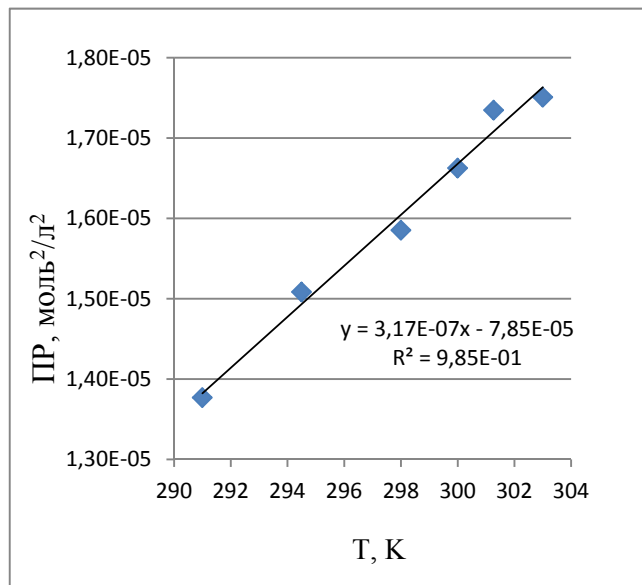


Рисунок. Зависимость произведения растворимости $(C_4H_9)_4NTcO_4$ от температуры.

С ростом концентрации HNO_3 растворимость пертехнетатов тетрапропил- и тетрабутиламмония увеличивается, а с ростом концентрации неиндифферентного электролита $(C_nH_{2n+1})_4NOH$ в растворе растворимость $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$ ($n = 3, 4$), определяемая по концентрации пертехнетат-ионов, уменьшается.

Использование $(C_3H_7)_4NTcO_4$ позволяет втрое повысить выход технеция при выделении его из хвостового раствора от переработки ОЯТ по сравнению с осаждением пертехнетата калия.

На рисунке представлена температурная зависимость произведения растворимости $(C_4H_9)_4NTcO_4$ в узком температурном диапазоне ($18 \div 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Рекомендуемые значения стандартных термодинамических величин растворения пертехнетата тетрабутиламмония $\Delta_{\text{раст}}H^\circ$, $\Delta_{\text{раст}}G^\circ$, $\Delta_{\text{раст}}S^\circ$ при температуре 298 К составляют $(14,88 \pm 0,35) \text{ кДж/моль}$, $(27,38 \pm 0,45) \text{ кДж/моль}$, $(-41,95 \pm 0,70) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ соответственно.

Ниже представлены значения растворимости и произведения растворимости при температуре 298 К для пертехнетатов тетрапропил-, тетрабутил- и тетрапентиламмония.

	Растворимость, моль/л	ПР, моль ² /л ²
Pt_4NTcO_4	$8,7 \cdot 10^{-3}$	$(6,19 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$
Bu_4NTcO_4	$4,28 \cdot 10^{-3}$	$(1,59 \pm 0,50) \cdot 10^{-5}$
$Pent_4NTcO_4$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$(6,40 \pm 0,10) \cdot 10^{-8}$

Вследствие низких значений растворимости и взрывобезопасности пертехнетаты тетраалкиламмония могут быть использованы в качестве осадителей для перевода технеция из хвостовых растворов переработанного ОЯТ в малорастворимую форму.

Литература

1. Перетрухин В. Ф., Герман К. Э., Плеханов Ю. В. и ав. Отчет о научно-исследовательской работе по программе фундаментальных исследований РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе». – 2004. – 18 с.
2. Вишняков А. В., Кизим Н. Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012. 840 с.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ НАО и САО

С.С. Осталкевич¹, А.В. Сафонов², В.Е. Трегубова², О.А. Горбунова^{1,2}

¹ФГУП «РАДОН», г. Москва, e-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

²ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4;
e-mail: alexeyasafonof@gmail.com

Большую долю отходов низкой и средней активности (НАО и САО) составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Хорошо растворимый нитрат натрия – основной солевой компонент отходов, образующийся при смешении кислых и щелочных регенерационных и дезактивационных растворов. Наличие нитрат-ионов создает проблемы при отверждении ЖРО в твердых матрицах. При остекловывании ЖРО образующаяся парогазовая фаза может содержать до 40 об.% кислотообразующих оксидов азота (NO+NO₂), являющихся продуктами разложения азотной кислоты и азотнокислых солей, присутствующих в составе ЖРО. Наличие в парогазовой фазе оксидов азота приводит к повышенной коррозии конструкционных материалов плавителя и усложняет систему газоочистки. Экспериментально доказано, что при длительном хранении цементного компаунда в приповерхностных хранилищах вследствие деятельности бактерий, потребляющих нитрат-ионы и выделяющих газообразные и жидкие агрессивные метаболиты, снижаются иммобилизационные свойства цементной матрицы, протекают негативные процессы микробиологической деструкции компонентов цементированных радиоактивных отходов.

Учитывая негативное влияние высоких концентраций нитрат-ионов на реализацию технологий отверждения ЖРО и надежность матриц, представляется логичной идея их удаления из ЖРО до отверждения. Цель данной работы – оценить возможность использования микробиологических методов для очистки жидких НАО и САО от нитратов, что при весьма невысоких затратах и без побочных продуктов позволит значительно сократить объемы ЖРО, подлежащие кондиционированию. Кроме того, особенности взаимодействия бактериальной биомассы с радионуклидами (трансурановыми элементами и, в отдельных случаях, со стронцием и цезием) могут быть использованы для концентрирования радионуклидов в отдельной фазе при денитрации ЖРО.

На примере нитратсодержащих отходов ФГУП «РАДОН» разрабатываются технологические схемы микробиологической денитрификации на основе непроточного биореактора и проточного биофильтра. Использование инфльтрационной системы более перспективно, поскольку микробная биомасса, локализованная на специальном носителе, в роли которого могут выступать ферроцианиды, цеолиты или полимерные мембраны характеризуется высокой скоростью роста и интенсивностью метаболизма. Ведется исследование параметров работы в биореакторе штаммов, выделенных из высокосолевых природных объектов с общим солесодержанием до 100 г/л.

На данный момент проект находится на стадии лабораторных испытаний. По предварительным данным подобная система будет обладать высокой производительностью и позволит существенно снизить количество вторичных отходов в виде биомассы. Правильный подбор носителя позволит не только создать высокоэффективную по отношению к нитратам бактериальную пленку, но и осуществить ряд дополнительных физико-химических процессов, позволяющих очистить сток от радионуклидов.

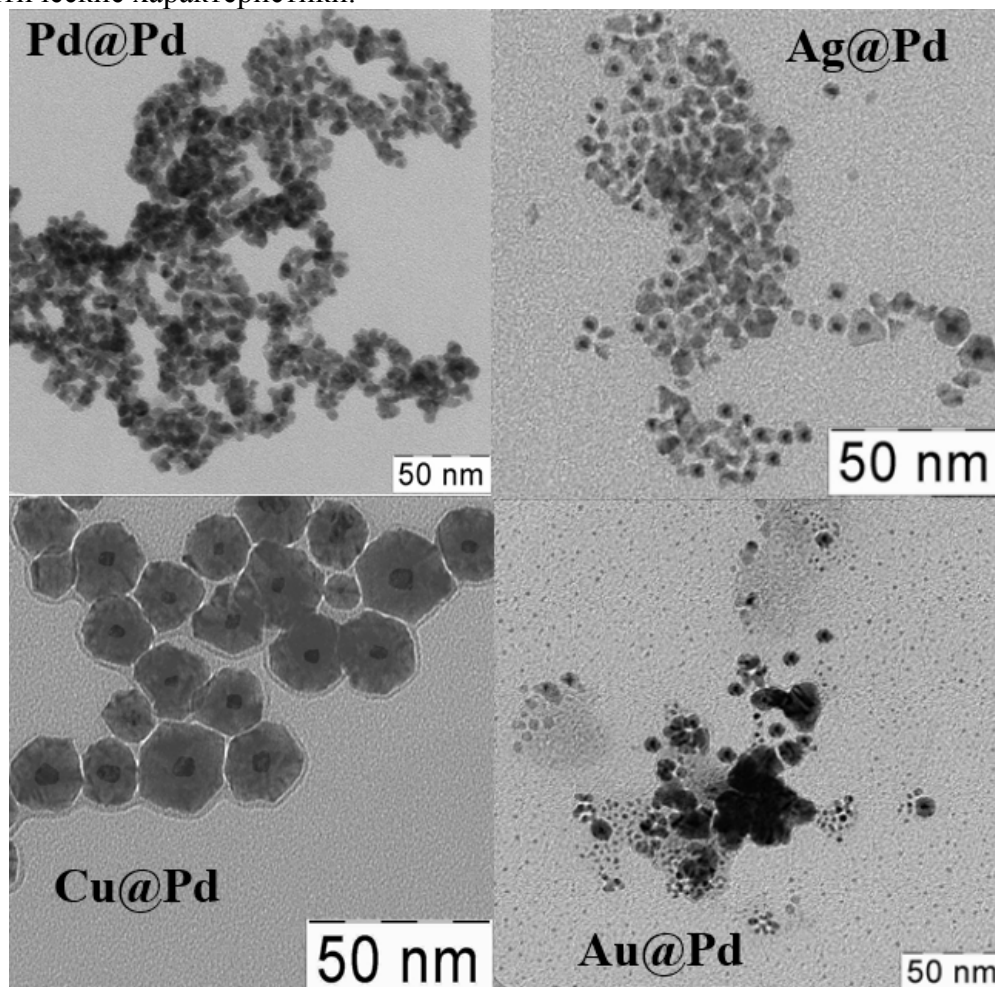
КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Р.Д. Соловов, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов

¹Лаборатория радиационно-химических превращений материалов, ИФХЭ РАН,
Москва, 117342, улица Обручева, д.40 (корпус Радиохимии);
e-mail: roman_solovov@mail.ru

К числу наиболее интересных разновидностей наночастиц металлов относятся наноразмерные частицы интерметаллидов, сплавов и наночастиц типа «ядро-оболочка» («*core-shell*»). Введение переходного элемента в координационное окружение благородного металла – традиционный прием, позволяющий направленно изменять физические и химические, в том числе каталитические, свойства исходного металла и его соединений.

В данной работе был детально изучен водородный метод восстановления металлов в водной среде на поверхности готовых стабильных наночастиц палладия и получены композитные наночастицы типа «ядро-оболочка» $Pd_{core}M_{shell}$ с различными металлическими оболочками ($Pd_{core}Cu_{shell}$, $Pd_{core}Ag_{shell}$, $Pd_{core}Au_{shell}$). Получаемые наночастицы представляли собой частицы, имеющие палладиевое ядро и оболочку из другого металла. Проведение такой модификации палладиевых ядер позволяет направленно изменять некоторые физико-химические (например, оптические) и каталитические характеристики.



Так же водородным методом были синтезированы наночастицы $Pd_{core}Pd_{shell}$. Композитные частицы $Pd_{core}Pd_{shell}$ представляют собой скорее обыкновенные неструктурированные наночастицы палладия, способ получения которых подразумевает настройку и управление размерным фактором гидрозолей. Таким образом, при выборе разного молярного соотношения концентраций наночастиц палладия, используемых в качестве затравки, и аммиачного комплекса палладия, данный способ восстановления позволяет получать гидрозоли с разным распределением по размерам, а, следовательно, и разной удельной площадью поверхности. На рисунке показаны снимки с просвечивающего электронного микроскопа разных композитных наночастиц.

Для всех гидрозолей композитных наночастиц кроме оптических свойств были изучены и коллоидные характеристики, характеризующие их агрегативную и седиментационную устойчивость, такие как ζ -потенциал и гидродинамический радиус. По полученным результатам был сделан вывод, что для каждого металла, образующего оболочку, имеется молярное отношение $[Pd]:[M]$, находящееся от 1,0 до 2,0 и уменьшающееся в ряду $Pd \rightarrow Ag \rightarrow Au$. При данном молярном отношении образующийся золь обладает высокой седиментационной и агрегативной устойчивостью ($\zeta = - (63 \div 73)$ мВ), причём размер мицелл и агрегатов не превышает 35 нм, а средний размер металлических наночастиц не более 10 нм.

В будущем, предполагаются исследования, направленные на более подробное изучение каталитических свойств полученных композитных частиц, а также на развитие возможности синтеза частиц с размерами превышающим 20 нм.

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

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ РАО ПЕРЕД ЦЕМЕНТИРОВАНИЕМ

В.Е. Трегубова, А.В. Сафонов

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

В настоящий момент методы утилизации радиоактивных масел сводятся к: включению их в цементную матрицу либо их высокотемпературному термолизу в специальных установках. Последнее сопряжено с определенными сложностями к газоочистке, поэтому во многих случаях не отвечает экологическим требованиям. Цементирование осложнено наличием органической фазы непостоянного состава (в среднем более 30 различных компонентов) значительной гидрофобностью и низким процентом включения в матрицу.

Биологические методы деструкции могут служить достойной альтернативой физико-химическим, поскольку способны приводить к значительному разложению органического материала и обладают невысокой себестоимостью. Различные биологические подходы уже более 30 лет успешно используются в промышленности, например для ликвидации нефтяных загрязнений.

Цель настоящего исследования - разработать научные основы метода биологической деструкции маслосодержащих РАО для уменьшения их объемов и увеличения процента включения в цементные матрицы.

В ходе проделанной работы на основе различных штаммов микроорганизмов, выделенных из местообитаний, загрязненных компонентами РАО (хранилища ГХК, СХК, водоемы ПО «Маяк») и обладающих высокой радиорезистентностью был подобран консорциум нефтеокисляющих микроорганизмов и исследована его способность окислять отработанные вакуумные (ВМ-4) и трансформаторные (ГК) масла.

На основе гравиметрических данных установлено, что в обычных условиях (температура 20-25 °С, рН 7,0-7,5, концентрация кислорода в среде за счет периодического барботажа не менее 5 мг/л) изученные культуры способны проводить окисление от 30 до 80 % массы углеводов. При этом наблюдалось уменьшение объема масляной фракции до 50 %.

Установлено, что при стимулировании выработки клетками биосурфактантов или при добавлении синтетических ПАВ происходило увеличение потребления масла на 15-20%. Показано, что консорциум может эффективно работать в условиях наличия нитратных солей в среде до 2 г/л. Проведено изучение и анализ кинетических параметров процесса, позволяющие рассчитать необходимые характеристики для дальнейших инженерно-технических расчетов биотехнологического модуля.

Полученный в результате микробиологической обработки масла биошлак, содержащий элементы клеток, труднодеградируемые высокомолекулярные полимеры, элементы смол можно цементировать с процентом включения в цементную матрицу более 20 %. Полученные данные позволяют считать микробиологический метод переработки органических маслосодержащих отходов перспективным для дальнейшего изучения и возможного внедрения.

Работа поддержана грантом Президентским грантом МК-2330.2012.3 и проектом РФФИ грант № 12-08-3127412. Получен номер заявки на патент 2013112671 от 22.03.2013

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИОЛИЗА ГАЗОВ И ПАРОВ

Е.М. Холодкова, В.Н. Чулков, А.В. Блуденко

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

На базе наносекундного частотного ускорителя УРТ-1 разработана установка газофазного радиолиза в циркуляционном режиме при давлении не более 0,15 МПа и температуре до 250 °С (см. рис.). Установка предназначена для исследования конверсии газообразных алканов, дымовых газов и газо-паровых смесей в жидкие продукты.

Составом и свойствами синтезируемых конечных продуктов можно управлять, изменяя, прежде всего, мощность дозы, поглощенную дозу, температуру, газодинамические параметры реакционных потоков и эффективность несамостоятельного тлеющего разряда в реакционном сосуде. Данная установка позволяет синтезировать жидкое топливо и реагенты за счет фрагментации, глубокого гидрирования и алкилирования непредельных компонентов в сочетании с иницированием процессов рекомбинации в газообразных алканах.

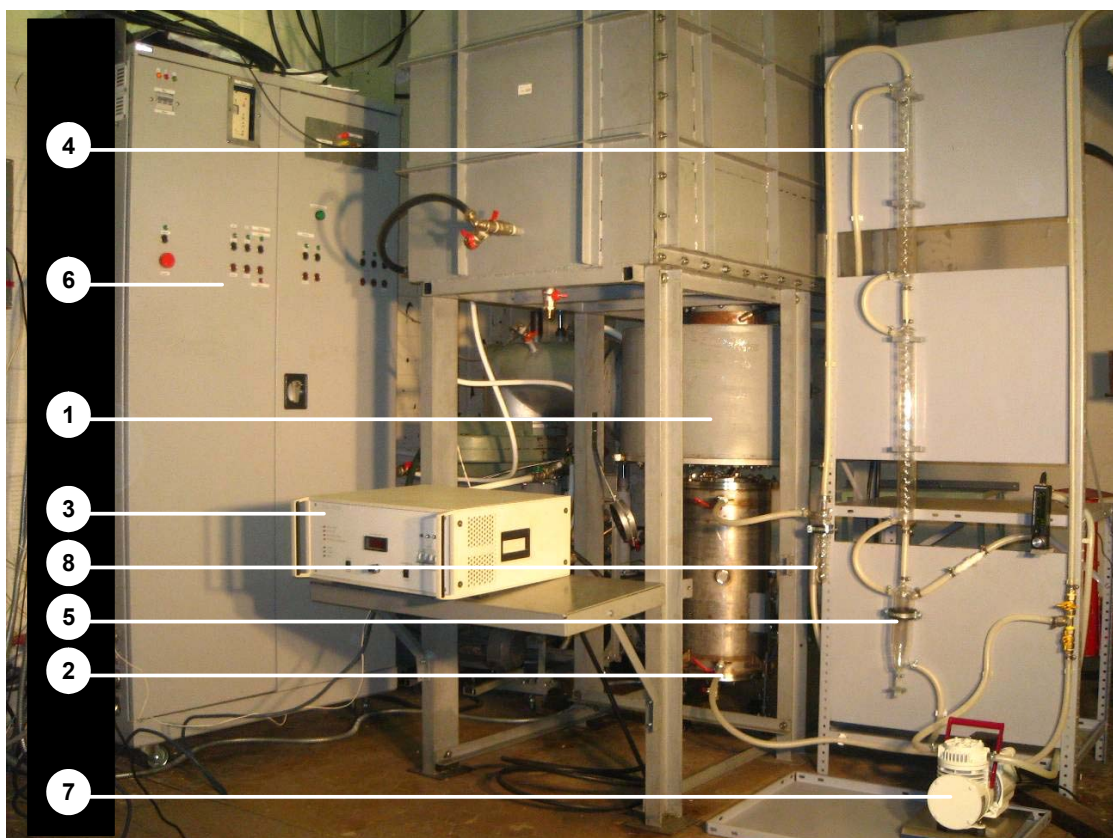


Рис. Электронно-лучевой конвертор. 1 – выпускное окно ускорителя; 2 – реакционная камера; 3 – источник высокого напряжения для реактора, 4, 8 – ступени сепарации; 5 – приемная емкость; 6 – местный пульт управления; 7 – циркуляционный насос.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТОДАМ ДЕЗАКТИВАЦИИ РАДИОАКТИВНО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРИ ВЫВОДЕ ИХ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Е.В. Широкова, А.Л. Котов

*ОАО ВНИИНМ А.А.Бочвара, 123098, г. Москва, а/я 369, ул. Рогова, д. 5а;
e-mail: elen-na@mail.ru*

В настоящее время активно проводятся работы по выводу из эксплуатации целого ряда объектов атомной промышленности в связи с тем, что многие из созданных объектов отрасли уже не отвечают новым требованиям НРБ, выполнили возложенные на них задачи и, по сути, прекратили свою деятельность. При этом проведенные на ряде из них мероприятия не полностью исключили возможность миграции радионуклидов и не отвечают современным требованиям экологической безопасности. Наличие на многих из них большого количества загрязненных радионуклидами производственных помещений, оборудования и оставшихся еще с 40-50-х годов радиоактивных отходов, создавало трудности при их производственной деятельности, поэтому вывод таких объектов из эксплуатации и дезактивация радиационно-опасных участков этих предприятий стали насущной необходимостью.

В связи с этим появляется необходимость в совершенствовании технологии дезактивации и разработке более эффективных и экономически выгодных новых рецептур. Разработаны технологии, улучшившие сорбционные и адгезионные способности пленочных покрытий на основе ПВС за счет введения модифицирующих добавок, в зависимости от радионуклидного состава загрязнения, а также от типа обрабатываемой поверхности.

Нами были разработаны травильные композиции, позволяющие более продуктивно обрабатывать загрязнения с поверхности. Разработано и испытано оборудование, которое делает данные травильные композиции еще более эффективными за счет воздействия определенного гидродинамического режима (который подбирается в зависимости от исходного материала для дезактивации; характера и степени загрязнения (поверхностный, глубинный и др.); также зависит от геометрии поверхности (наличие пазов, отверстий и др.); времени эксплуатации изделий в загрязняющей среде с учетом воздействия на целостность поверхности термического, химического, механического воздействия.

Литература

1. А.Д. Зилон. Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975.
2. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2010): Гигиенические нормативы,- М., Центр санитарно-эпидемиологического нормирования, гигиенической сертификации и экспертизы Минздрава России, 1999 г.
3. "Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)".

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С УЧЕТОМ ОБРАТНОЙ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

С.С. Широков, А.Ю. Кузнецов, О.В. Холопова, Е.В. Широкова

ОАО ВНИИНМ А.А.Бочвара, 123098, г. Москва, а/я 369, ул. Рогова, д. 5а
e-mail: shirokov_sergey@mail.ru

Процесс дезактивации металлических деталей и узлов, загрязненных α -излучающими нуклидами (ураном, плутонием, америцием), имеет ряд особенностей, которые необходимо учитывать при промышленной обработке изделий. В работе изучен процесс дезактивации поверхностей слабосферических фрагментов металлических деталей с никелевым покрытием, загрязненных плутонием, пульсирующим знакопеременным потоком дезактивирующих растворов в аппарате пульсационной дезактивации [1].

Дезактивация фрагментов деталей проводилась водным раствором состава: 5% HNO_3 + 0,2% NaF , используемым при снятии радиоактивных загрязнений с металлических поверхностей [2].

При обработке фрагментов деталей дезактивирующим раствором в течение одного часа не достигалась необходимая степень очистки поверхности для их дальнейшего безопасного использования или хранения [3]. Для выяснения возможности получения требуемой степени очистки проведена обработка фрагментов ряда фрагментов дезактивирующим раствором в аппарате дезактивации непрерывно в течение трех часов.

Увеличение времени непрерывной обработки поверхностей фрагментов дезактивирующим раствором до 3 часов не приводит к требуемому снижению уровня загрязнений, а напротив, величина остаточного загрязнения при трехчасовой обработке даже выше, чем при обработке в течение одного часа. Можно отметить близость величин остаточного загрязнения при различных значениях исходного загрязнения, отличающихся в некоторых случаях в 15 раз на некоторых фрагментах. При одинаковых режимах обработки и составе дезактивирующих растворов можно было ожидать зависимости величины остаточного загрязнения от уровня исходного загрязнения, что не наблюдается в полученных результатах. Во всех случаях величины остаточного загрязнения близки, а удельные величины в $\text{Бк}/\text{см}^2$ практически одинаковы. Это возможно в случае обратного загрязнения поверхности образующимся в процессе дезактивации активным раствором до уровня, определяемого склонностью полимеризующихся молекул Pu^{IV} к адсорбции на обрабатываемых поверхностях. Этим и объясняется увеличение, и близость величин загрязнения при увеличении времени обработки.

Исходя из этого, для получения необходимой степени очистки поверхностей в условиях обратной сорбции нуклида было решено проводить дезактивацию отдельными циклами с заменой раствора после каждого цикла.

В результате трех часовых циклов отмывки фрагментов деталей с заменой раствора после каждого цикла достигнута глубокая дезактивация поверхности с остаточным загрязнением менее $0,5 \text{ Бк}/\text{см}^2$. Во всех циклах наблюдается выравнивание остаточного уровня загрязнения после отмывки, что подтверждает наличие обратной сорбции нуклида. Для сравнения эффективности рассмотренных схем дезактивации

рассчитаны коэффициенты дезактивации для трехцикловой и одноцикловой схемы обработки при равном времени контакта поверхности с дезактивирующим раствором).

При трехцикловой схеме обработки в течение 3 часов общий коэффициент дезактивации достигает величины 1380 и определяется в основном исходным уровнем загрязнения, т.к. остаточный уровень благодаря обратной сорбции нуклида близок у всех фрагментов. Таким образом, чем выше исходное загрязнение, тем выше коэффициент дезактивации. При однократной обработке в течение тех же 3 часов подобная зависимость сохраняется, но благодаря высокой степени повторного загрязнения коэффициент дезактивации не превышает 20.

Изучен процесс дезактивации металлических изделий, загрязненных α -излучающими нуклидами (ураном, плутонием, америцием). Установлена необходимость учета обратного загрязнения поверхности дезактивируемых деталей при отмывке от α -излучающих нуклидов, склонных к полимеризации и десорбции на поверхности материалов. При высокой степени обратной сорбции α -излучающими нуклидами, в данном случае, плутонием, эффективна многоцикловая схема обработки поверхностей с заменой дезактивирующего раствора в каждом цикле, позволяющая достичь требуемой степени дезактивации деталей. Увеличение продолжительности контакта без замены дезактивирующего раствора ведет лишь к повторному загрязнению поверхности и не позволяет получить требуемую степень очистки.

Литература

1. Морковников В.Е., Маймур О.К., Давыдов Д.А., Мельникова С.Н. и др. Пульсационная установка для химической обработки узлов и деталей, загрязненных радионуклидами. Доклад на конференции «Радиохимия-2003», г. Озерск, Россия, октябрь 2003.
2. А.Д. Зилон. Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975.
3. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2010): Гигиенические нормативы,- М., Центр санитарно-эпидемиологического нормирования, гигиенической сертификации и экспертизы Минздрава России, 1999 г.

**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*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ И КАДМИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ АММОНИЯ

И. В. Ботянова, А.С. Долинина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, проспект Ленина, д.30.*

Оксид кадмия применяется в гальванотехнике, это компонент щелочных никель – кадмиевых аккумуляторов, сырьё для производства других соединений кадмия, в органическом синтезе для получения термостабилизаторов, также применяют в качестве катализаторов. [1]

Оксид меди (I) применяется в качестве пигмента в производстве стекла, керамики и глазурей, в качестве фунгицида.

Оксид меди (II) применяется в качестве пигмента для стекла, керамики, эмалей, для приготовления электролитов в гальванотехнике, а также для получения оксидных катализаторов. [2]

Изучение электрохимического окисления металлов с использованием переменного тока приобретает актуальность не только для синтеза чистых оксидов металлов, но и для получения экспериментальных данных по коррозионной стойкости металлов под действием токов промышленной частоты. Закономерности процессов, протекающих с использованием переменного тока, сложны и требуют дальнейшего изучения [3].

Для изучения влияния температуры на скорость процесса использован метод электрохимического окисления кадмия и меди с помощью переменного тока промышленной частоты. На скорость процесса электролиза влияют состав и концентрация электролита, плотность тока и температура [4].

Исследования проводились при варьировании температуры процесса от 60 °С до 100 °С в растворах хлорида калия при концентрациях 3%, 15%, 25%, с постоянной плотностью тока равной 1 А/см², при одновременном погружении медного и кадмиевого электродов в растворы хлоридов аммония. Полученные результаты экспериментов представлены на рисунках 1, 2.

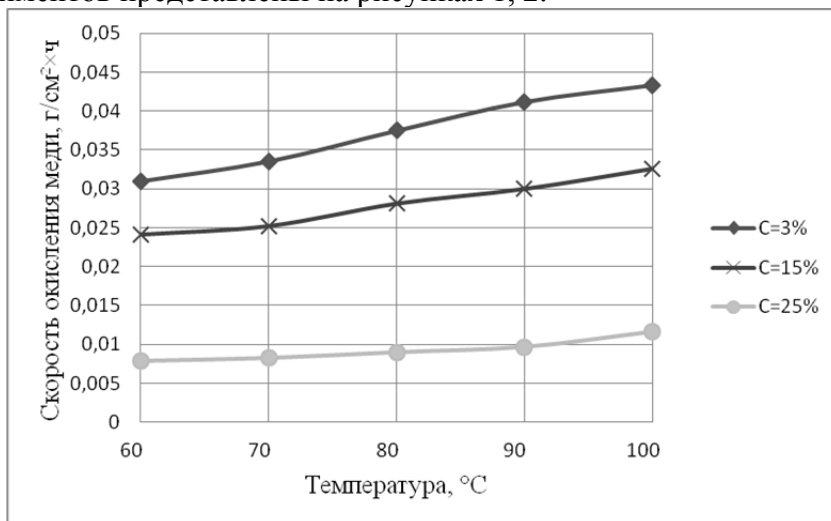


Рисунок 1 - Зависимости скорости окисления меди от температуры при плотности тока 1А/см² при различной концентрации хлорида аммония.

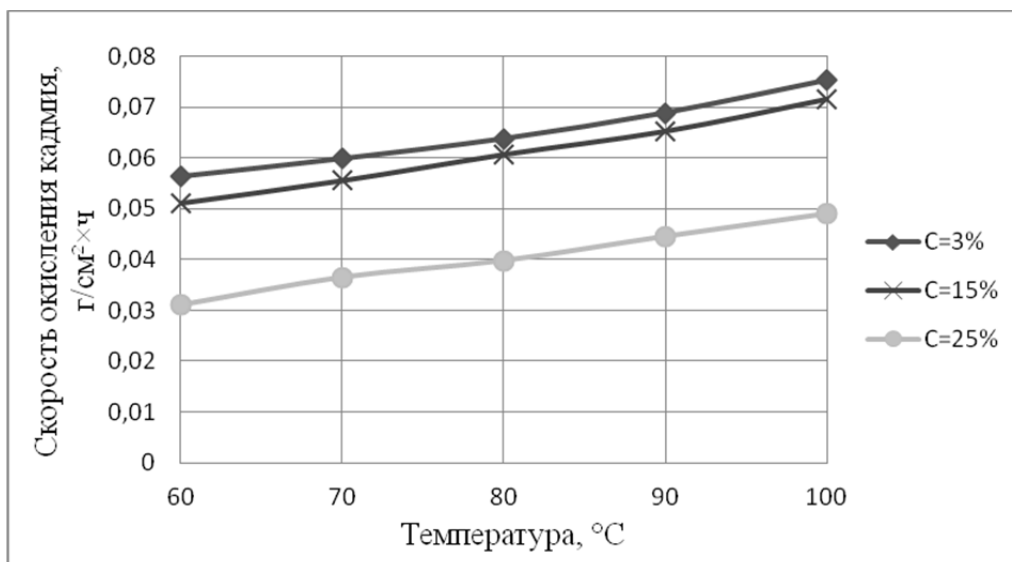


Рисунок 2 - Зависимости скорости окисления кадмия от температуры при плотности тока 1А/см^2 и при различной концентрации хлорида аммония.

Из графиков видно, что при электрохимическом окислении меди и кадмия на переменном токе с ростом температуры скорость процесса увеличивается, независимо от концентрации электролитов. Максимальная скорость окисления наблюдается при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. При температуре выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ установка становится нестабильной.

Литература

1. ЗАО ХИМСЕРВИС [Электронный ресурс] / Статьи. – Режим доступа: <http://chem-service.com/index/artcl/59> свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус.
2. Википедия [Электронный ресурс] /Оксид меди. – Режим доступа: [http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BC%D0%B5%D0%B4%D0%B8\(I\)#.D0.9F.D1.80.D0.B8.D0.BC.D0.B5.D0.BD.D0.B5.D0.BD.D0.B8.D0.B5](http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BC%D0%B5%D0%B4%D0%B8(I)#.D0.9F.D1.80.D0.B8.D0.BC.D0.B5.D0.BD.D0.B5.D0.BD.D0.B8.D0.B5), свободный. - Загл. с экрана. - Яз. рус.
3. Кубасов В. Л. Электрохимическая технология неорганических веществ. Москва: Химия, 2009. с. 288.
4. Балмашнов М.А., Кузнецова А.В. Кинетика электрохимического синтеза нанодисперсного оксида олова в растворах хлорида натрия //Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 14-16 мая 2008. - Томск: Изд. ТПУ, 2008. - с. 7-8.

ЭЛЕКТРОГЕННЫЙ ТРАНСПОРТ ИОНОВ НАТРИЯ В ЦИТОПЛАЗМАТИЧЕСКОМ КАНАЛЕ ДОСТУПА Na^+/K^+ -АТФАЗЫ В ФРАГМЕНТАХ МЕМБРАН, АДсорБИРОВАННЫХ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

А.Н. Гаврильчик

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН, Москва,
119071, Ленинский проспект, д. 31, корп. 5:
e-mail: gavrilchikanna@yandex.ru*

Na^+/K^+ -АТФаза – одна из известнейших АТФаз Р-типа, представляющих собой семейство гомологичных интегральных мембранных белков, переносящих катионы через мембрану против электрохимического градиента за счет энергии гидролиза молекулы АТФ. Na^+/K^+ -АТФаза переносит три иона натрия из цитоплазмы во внеклеточную среду и два иона калия в противоположном направлении. Согласно принятому в настоящее время механизму, активный транспорт осуществляется за счет серии конформационных перестроек белка, в которых поочередно открываются каналы, обеспечивающие доступ ионов к центрам связывания либо с внутриклеточной (в E1 конформации), либо с внеклеточной (в E2 конформации) сторон мембраны. Несмотря на многочисленные исследования, включая установленную недавно структуру Na,K,АТФазы, многие детали механизма активного транспорта, такие как устройство каналов доступа, управляющего ими воротного механизма, кинетических характеристик транспорта, остаются неизвестными. Важная информация о каналах доступа может быть получена с помощью электрических измерений нестационарных токов, возникающих в ответ на быстрое изменение напряжения при отсутствии ионов калия. Такие измерения проводились ранее в лаборатории с помощью измерений, вызванных быстрым введением АТФ приращений емкости и проводимости мембраны, состоящей из содержащих Na,K,АТФазу фрагментов, адсорбированных на бислойной липидной мембране [1]. В результате этих исследований удалось получить важную информацию о цитоплазматическом канале Na,K,АТФазы и механизме перемещения в нем ионов натрия. Однако использованная ранее методика имела ряд ограничений, что не позволило определить количественные характеристики связывания ионов натрия в цитоплазматическом канале.

Для преодоления этих ограничений в настоящей работе применена новая методика, в которой регистрируются электрические сигналы в Na,K,АТФазе, вызванные быстрым изменением концентрации ионов натрия при отсутствии АТФ. Вместо бислойной липидной мембраны использовался золотой электрод, покрытый монослоями тиолов и фосфолипидов. На нем адсорбировали фрагменты мембран, содержащие Na,K,АТФазу. Концентрационные скачки ионов натрия осуществляли с помощью быстрой смены растворов, а электрические измерения приращений емкости и проводимости проводили с помощью методов, разработанных ранее для бислойных липидных мембран.

Вызванные введением ионов натрия при отсутствии АТФ приращения емкости и проводимости мембраны зависели от частоты приложенного напряжения, концентрации ионов натрия и магния и рН раствора. Зависимость изменения емкости от концентрации ионов натрия имела колоколообразную форму при высоком рН, которая пропадала при низком. Полученные результаты можно объяснить тем, что ионы натрия конкурируют с протонами в месте связывания ионов в цитоплазматическом канале Na,K,АТФазы [2]. По концентрации ионов натрия, соответствующей максимуму колокола, можно оценить

эффективную константу связывания ионов натрия в сайте Na,K,АТР-азы. Эта величина зависела от присутствия в среде ионов магния, что свидетельствует о том, что ионы магния выступают не только ко-фактором в реакции гидролиза АТР этим ферментом [3], но оказывают также регулирующее действие на связывание ионов натрия в Е1 конформации белка, механизм которого не установлен.

[1] Sokolov V.S., Shcherbakov A.A., Lenz A.A., Chizmadzhev Yu.A. and Apell H.-J. 2008. Electrogenic Transport of Sodium Ions in Cytoplasmic and Extracellular Ion Access Channels of Na⁺,K⁺-ATPase Probed by Admittance Measurement Technique. Biochemistry (Moscow) Supplement Series A: Membrane and Cell Biology, 2:161-180.

[2] Ташкин В.Ю., Щербаков А.А., Апель Х.-Ю., Соколов В.С. 2013, "Конкурентный транспорт ионов натрия и протонов в цитоплазматическом канале Na⁺/K⁺-АТФазы", Биологические мембраны, т. 30, №3, с. 105-114.

[3] Schneeberger A. and Apell H.J.. J.Membrane Biol. 179 (3):263-273, 2001.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-04-01624)

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЁМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Е.С. Давыдова

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

Продукты термической обработки полиакрилонитрила (ПАН) относятся к углеродным материалам, называемым пирополимерами. Термообработка ПАН в интервале температур 250-2800 °С приводит к образованию полимерных структур: от неупорядоченной лестничной структуры в результате окислительной циклизации при 200-350 °С на воздухе до графита в результате карбонизации при >1500 °С. Окислительная обработка и карбонизация ПАН являются стадиями промышленного синтеза углеродных волокон. Несмотря на широкие масштабы производства углеродных волокон на основе ПАН, электрохимические свойства пирополимеров ПАН изучены мало.

В данной работе исследовано влияние температуры пиролиза в интервале температур 600-2800 °С на физико-химические и электрохимические свойства пирополимеров ПАН. Проведена оценка возможности использования пирополимеров ПАН как альтернативных безметалльных катализаторов восстановления O₂ в кислых и щелочных средах.

С помощью метода элементного анализа показано, что рост температуры от 600 до 2800 °С сопровождается увеличением содержания углерода от 72 до 99 мас.% и снижением содержания азота от 17 до 0 мас.%. В результате удельная электропроводность пирополимеров возрастает от 0,002 до 320 См/см.

Из результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния следует, что пирополимеры ПАН, полученные пиролизом в интервале температур 600-1200 °С, преимущественно состоят из аморфного углерода, доля которого снижается по мере увеличения температуры. Вклад sp²-гибридизованного углерода, образующего связи -C=C- и -C=N-, незначителен, однако возрастает с ростом температуры пиролиза. Рост температуры сопровождается увеличением отношения концентрации графитового азота (401,0 эВ) к пиридиновому азоту (398,7 эВ): от ~1 при 600 °С до ~4,7 при 1050 °С.

Обнаружена общая закономерность изменения усредненной поляризационной ёмкости пирополимеров ПАН и их каталитической активности в реакции восстановления O₂ в кислых электролитах от температуры пиролиза. Установлено, что оптимальная температура пиролиза ПАН составляет ~900 °С.

С помощью метода циклической вольтамперометрии показан значительный рост поляризационной ёмкости пирополимеров ПАН (до 200 Ф/г) при смещении в сторону отрицательных потенциалов, что не характерно для традиционных углеродных материалов в кислых электролитах. Вид циклических вольтамперограмм (ЦВА) пирополимеров определяется температурой пиролиза. При 1200 °С поляризационная ёмкость пирополимеров ПАН резко снижается до 4 Ф/г. ЦВА при этом имеет вид, близкий к традиционным углеродным материалам.

Предполагается, что исследуемым пирополимерам ПАН свойственна внутренняя анизотропия проводимости. На основе результатов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии было сделано предположение о том, что пирополимеры ПАН

обладают выраженной потенциал-зависимой электропроводностью и способны принимать участие в процессе объёмного заряжения твёрдой фазы.

Методом вращающегося дискового электрода с кольцом показано, что в щелочных средах каталитическая активность пирополимеров ПАН пренебрежимо мала даже по сравнению с гладким стеклоуглеродным электродом. Восстановление O_2 при этом протекает по последовательному пути через образование пероксида водорода ($k_1/k_2=0$).

Установлено, что в кислых средах на пирополимерах ПАН частично реализуется параллельный путь реакции до пероксида водорода и воды ($k_1/k_2=0,2-0,4$). Активность в кислом электролите при оптимальной температуре пиролиза $900\text{ }^\circ\text{C}$ равна $\sim 0,3\text{ А/г}$ при $0,6\text{ В}$; потенциал начала восстановления O_2 составляет $0,78\text{ В}$. Для сравнения, потенциал начала восстановления O_2 на коммерческой саже Vulcan XC72 составляет $<0,6\text{ В}$, а на оптимизированном нами металлсодержащем катализаторе $30\text{ мас.}\%$ ТМФPСо/Vulcan XC72 - $\sim 0,85\text{ В}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 13-03-00317-а и 11-03-12115-офи-м)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ

А.В. Кадомцева, В.М. Воротынцев

*Новосибирский государственный технический университет,
630073, Новосибирск, пр-т К.Маркса, д. 20;
e-mail: alena-kad@rambler.ru*

В настоящее время реализация технологии получения германия и моногермана связана с большими экономическими затратами, характеризуется многостадийностью и высокими энергозатратами. В связи с этим, актуален вопрос создания нового технологического процесса получения высокочистого германия. Основными источниками высокочистого германия в микроэлектронике являются моногерман и его хлоропроизводные соединения. Существующие методы синтеза соединений германия приводят к загрязнению конечного продукта примесями. В работе рассмотрен новый метод получения германия и его соединений, основанный на каталитическом гидрировании тетрахлорида германия, позволяющий сократить затраты, минуя промежуточные стадии, значительно снизив температуру проведения реакции. В работе рассмотрен механизм протекания каталитического гидрирования тетрахлорида германия. С целью разработки технологии процесса, проведен термодинамический анализ процесса гидрирования GeCl_4 и образований соединения Ge с H_2 и металлами. Используя термодинамические данные, были определены значения константы равновесия реакции в диапазоне температур 500-1000К. Проведенные расчёты, показали, что при температуре свыше 800К, происходит взаимодействие с катализатором. При температуре ниже 800К, константа равновесия реакции меньше единицы и продукт реакции германий не взаимодействует с катализатором. На основании теоретического анализа, в работе была спроектирована установка для каталитического гидрирования тетрахлорида германия. Были определены типы катализаторов и разработана методика эксперимента. Для исследований был использован один из методов хроматографии, а именно, метод обращенной газовой хроматографии (ОГХ). В ходе эксперимента мы повышали температуру от 120 °С до 300 °С, а также измеряли температуру тетрахлорида германия. Экспериментально были определены концентрация хлористого водорода, тетрахлорида германия, а также рассчитаны концентрация хлористого водорода и водорода. На основании этих данных можно судить о прямой зависимости концентрации веществ от температуры. Для обработки большого массива экспериментальных данных была использована специальная компьютерная программа. Каждая хроматограмма нормировалась по средней площади пика данного компонента. Положение и форма хроматографических пиков дали необходимую информацию для полной аналитической характеристики веществ, а также определили основные термодинамические закономерности и отразили кинетические параметры. В связи с этим применяемая нами хроматография это не только аналитический метод, но и метод измерения физико-химических величин.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКЛОННОСТИ СТАЛИ К НАВОДОРАЖИВАНИЮ

А.Л. Ключев¹, Е.С. Иванов², В.Н. Андреев¹, В.В. Емец¹

¹ *Лаборатория межфазных границ и электрокатализа, ИФХЭ РАН,
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 5;
e-mail: alexey.klyuev@phycbe.ac.ru*

² *ОАО «Выксунский металлургический завод», Россия, Нижегородская обл., г. Выкса.*

Определение склонности стали к наводороживанию имеет важное значение при создании коррозионно-стойких сталей. Методом импедансной спектроскопии для различных плавок стали 09ГСФ показаны различия в поведении наводороженной и ненаводороженной стали в реде NACE. Предложена эквивалентная схема, удовлетворительно описывающая полученные при потенциалах коррозии импедансные спектры, определены её параметры. Найдена корреляция между склонностью к водородному растрескиванию (CLR) и параметрами эквивалентной схемы (R_p , R_{ct} , рис. 1). Показана возможность использования импедансной спектроскопии для экспресс-оценки склонности стали к наводороживанию и водородному растрескиванию.

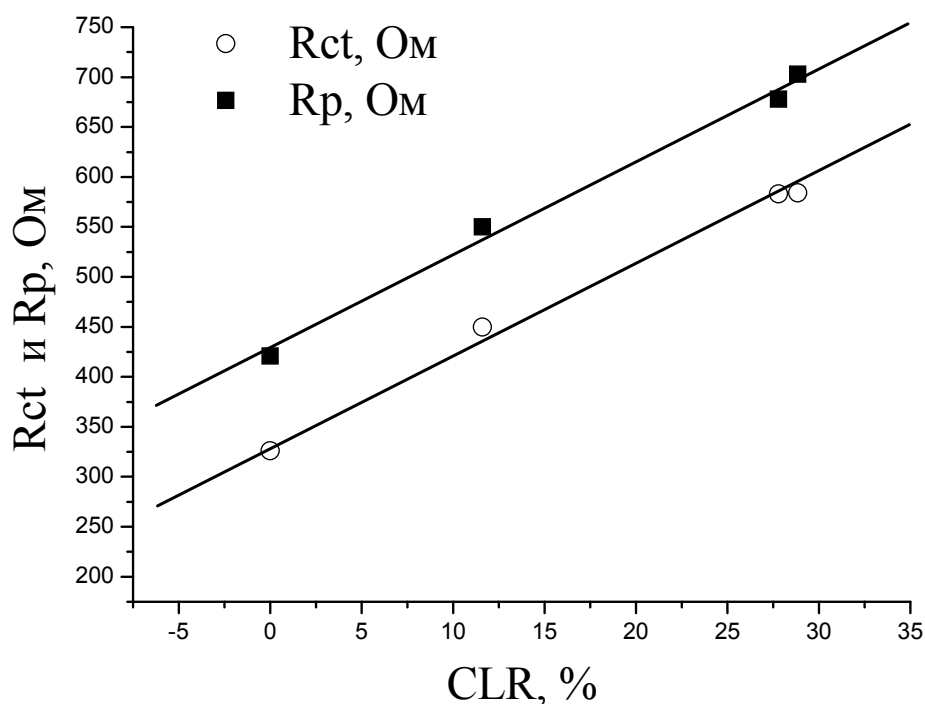


Рис. 1. Зависимость параметров эквивалентной схемы (поляризационного сопротивления R_p и сопротивления переноса заряда R_{ct})

ИЗМЕНЕНИЯ ГРАНИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН ВЫЗВАННЫЕ АДсорбЦИЕЙ ПОЛИЛИЗИНОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

Н.И. Марукович, Ю.А. Ермаков

*Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 5;
e-mail: nmarukovich@gmail.com*

Исследуются структурные изменения липидного бислоя, содержащего анионные фосфолипиды, инициированные адсорбцией на их поверхности многовалентных катионов, полипептидов и водорастворимых белков. Есть основание полагать, что присутствие таких липидов в клеточных мембранах стимулирует образование специфических кластеров в липидном матриксе, играющих важную роль в работе мембранных белков, например, при формировании процессов узнавания апоптотных клеток. В работе используются биоэлектрохимические методы регистрации электрических полей на границе липидных мембран разного состава с водным окружением в присутствии высокоафинных катионов (Be Gd), полилизинов разной молекулярной массы и некоторых водорастворимых белков.

Получены электрокинетические данные, согласно которым изменение поверхностного (дзета) потенциала составляет около 180 мВ в случае крупных полилизинов (100 и более звеньев) и достигает насыщения. Изменение знака заряда поверхности мембран происходит в узкой области концентраций, и положение точки нулевого заряда отражает содержание анионных липидов в ячейке с учетом их ионизации, зависящей от рН. Техника плоских БЛМ позволила регистрировать кинетику изменения граничного потенциала при адсорбции лизина и полилизинов при введении их с одной стороны мембраны. При адсорбции лизина эти изменения обратимы при перфузии ячейки фоновым электролитом. В случае высокомолекулярных полипептидов адсорбция практически необратима и достигает насыщения. Кинетика изменений граничного потенциала в ответ на введение макромолекул в раствор имеет две фазы противоположного знака: изменение граничного потенциала в отрицательном направлении сменяется изменением потенциала, отражающим появление положительного заряда на поверхности. Мы полагаем, что различие между граничным и поверхностным потенциалом, свидетельствует об изменении дипольной компоненты граничного потенциала, которое обусловлено перестройкой липидного матрикса, вызванное контактом лизиновых оснований полипептидов с липидным бислоем. Эта гипотеза согласуется с обнаруженным различием в изменении поверхностного (дзета) и граничного потенциалов на поверхности мембран из кардиолипина (CL) и фосфатидилсерина (PS) при адсорбции монолизина. Изменения дзета-потенциала наблюдаются в области миллимолярных концентраций, тогда как граничный потенциал остается близким к нулю вплоть до концентрации лизина в растворе порядка 10 мМ.

Литература

1. *Marukovich N. I. et. al. Interaction of Polylysines with the Surface of Lipid Membranes: The Electrostatic and Structural Aspects // Advances in Planar Lipid Bilayers and Liposomes, Volume 17, ISSN 1554-4516, 2013*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 11-03-011-09)

СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛАХ В ГАММА-БУТИРОЛАКТОНЕ

А.А. Мельников, В.В. Емец, В.Н. Андреев

*Лаборатория межфазных границ и электрокатализа, ИФХЭ РАН,
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 5
e-mail: lyosha.melnikov@mail.ru*

На жидких обновляющихся Hg, Ga, In-Ga, Tl-Ga, Cd-Ga электродах исследована структура двойного электрического слоя в растворах поверхностно-неактивного электролита в гамма-бутиролактоне (GBL).

Показано, что на исследованных границах раздела поверхностно-неактивными электролитами являются KPF_6 и $KClO_4$. По потенциалу минимума дифференциальной емкости в разбавленных растворах и с помощью струйчатого электрода для каждой границы раздела определены потенциалы нулевого заряда (п.н.з.) неискаженные специфической адсорбцией ионов. Определены зависимости емкости и адсорбционных скачков потенциала от заряда электрода. Получены величины электрохимических работ выхода электронов из исследуемых металлов и величины хемосорбционных скачков потенциала растворителя при нулевом заряде. Показано, что для электродов с одинаковым расстоянием ближайшего подхода диполя растворителя к поверхности металла (Ga, In-Ga, Tl-Ga) наблюдается линейная корреляция между п.н.з. и работой выхода электрона. Линейность этой зависимости обусловлена практически линейным увеличением хемосорбционного скачка потенциала растворителя с величиной работы выхода. Это указывает на донорно-акцепторный механизм взаимодействия металл-растворитель, где хемосорбированные диполи являются донорами электронной пары по отношению к металлу. Для электродов с другой величиной расстояния ближайшего подхода диполей растворителя (Hg, Cd-Ga) наблюдается существенное отклонение от указанной линейной зависимости. Степень отклонения коррелирует с соответствующим изменением обратных емкостей в области больших отрицательных зарядов характеризующих изменение расстояния ближайшего подхода диполей растворителя к поверхности металла. При этом показано, что в случае ртутного электрода, для которого расстояние ближайшего подхода диполей растворителя больше, чем для металлов подгруппы Ga (Ga, In, Tl), и в случае Cd-Ga, для которого эта величина меньше, эффекты отклонения имеют противоположный знак. Таким образом, показано, что параметр, характеризующий расстояние ближайшего подхода диполя растворителя к поверхности металла, оказывает значительное влияние на энергию хемосорбционного взаимодействия металл-GBL и этот параметр необходимо учитывать при построении общего соотношения между п.н.з. и работой выхода для широкого ряда металлов.

ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН В РЕЗУЛЬТАТЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ

Е.С. Парьева¹, М.Ю. Синцов², П.В. Башкиров¹, Ю.Н. Антоненко³

¹ *Лаборатория биоэлектрохимии ИФХЭ РАН,
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 5;
e-mail: elena.paryeva@gmail.com*

² *МФТИ(ГУ),
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.;*
³ *НИИ ФХБ им. А.Н. Белозерского МГУ,
119992, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 40.*

Фталоцианины широко используются в фотодинамической терапии онкологических заболеваний, где они выступают в роли биологически активных веществ - фотосенсибилизаторов. При освещении светом определенной длины волны фотосенсибилизаторы превращают растворенный в тканях кислород в активную синглетную форму. Основными мишенями активных форм кислорода или кислородсодержащих радикалов являются белки и липиды. В результате накопления определенной концентрации окисленных липидов в мембране повышается ее проводимость, образуются проводящие поры. Однако на сегодняшний день ничего неизвестно о том, что происходит с упругими свойствами мембран при наличии в них окисленных липидов. Изменение механических свойств липидного бислоя может привести как к нарушениям в работе ряда белков, так и к разрушению клеточных мембран.

В данной работе было исследовано влияние фотодинамического воздействия фотосенсибилизатора $AlPcS_3$ на упругие характеристики бислойных липидных мембран (БЛМ). Возбуждение фотосенсибилизатора светом (длина волны 650 нм) приводило к постепенному уменьшению изгибной жесткости мембраны, величина эффекта зависела от длительности освещения. Дальнейшее воздействие возбужденного фотосенсибилизатора приводило к образованию в мембране гидрофильных пор и ее разрушению. Мы считаем, что регистрируемое уменьшение изгибной жесткости мембраны, за которым следует образование гидрофильных пор, связано с накоплением в ней окисленных липидов, которые обладают положительной спонтанной кривизной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-04-02087-а)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДОВ КАДМИЯ И МЕДИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

С.Е.Пугачева, А.С. Долинина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, проспект Ленина, д.30;
e-mail: Svetlana7@mail2000.ru*

При электролизе с использованием переменного тока промышленной частоты изменение потенциала электрода в ходе процесса предполагает протекание целого ряда окислительно-восстановительных электродных реакций. Такие условия способствуют образованию в результате электросинтеза оксидных продуктов с различной степенью окисления. Продукты окисления меди и кадмия получали методом электрохимического окисления с использованием переменного тока в растворе NaCl с концентрацией 3 % и при плотностях тока 1 и 3 А/см², температуре электролита 100 °С.

Для определения фазового состава полученных продуктов использовался метод РФА. Рентгенофазовый анализ (РФА) представляет собой метод качественного или количественного определения числа и соотношений кристаллических фаз в системах различной сложности. Он основан на том, что каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную, неповторимую картину расположения дифракционных колец и их интенсивностей.

Определение фазового состава исследуемого кристаллического вещества проводится методом сравнения найденных по экспериментальным данным межплоскостных расстояний (d) и интенсивностей соответствующих линий рентгенограммы с табличными данными этих величин. При их совпадении делается вывод о правильном определении вещества и его кристаллической модификации.

Полученные рентгенограммы образцов приведены на рисунках 1 и 2.

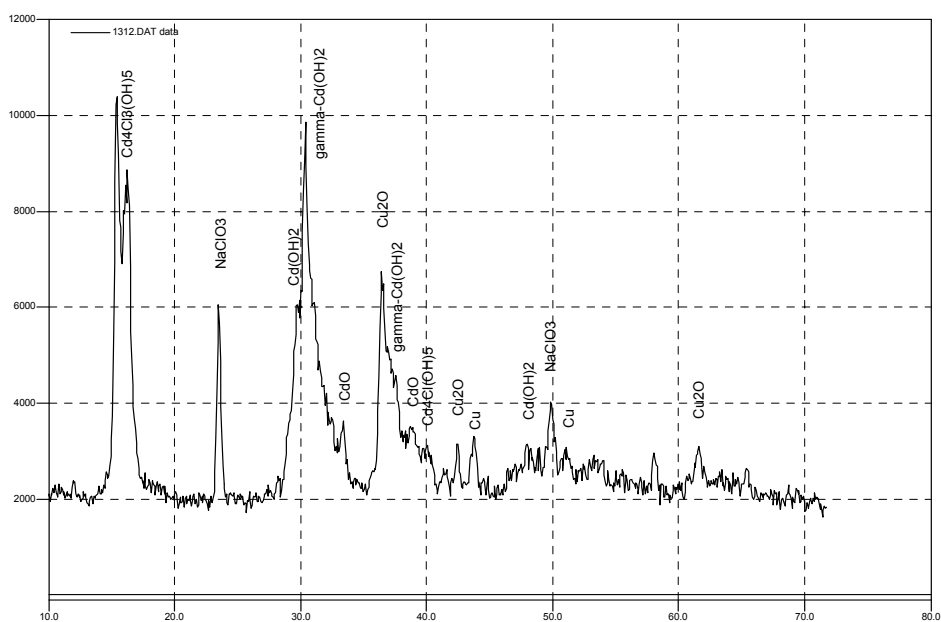


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца 1

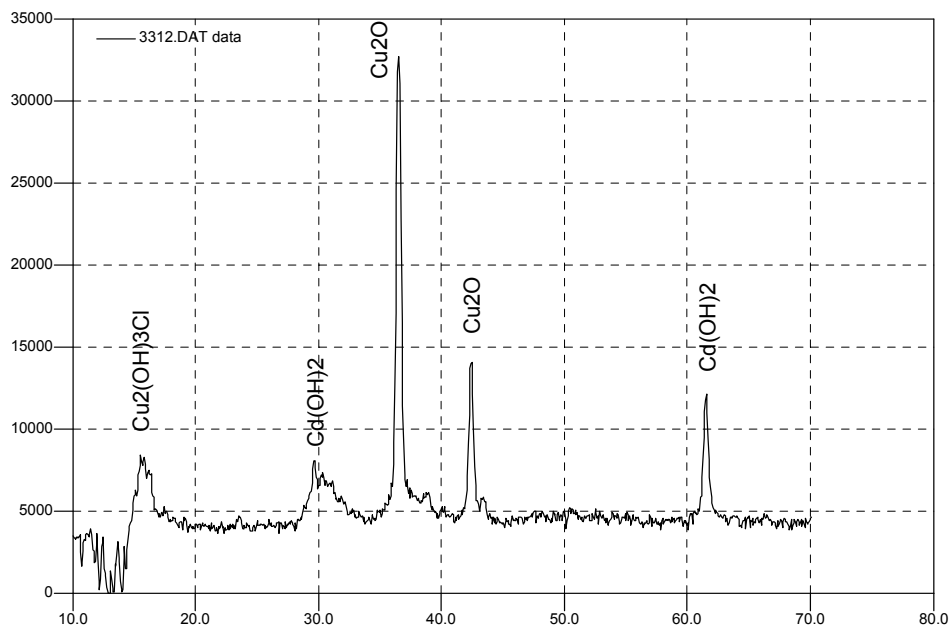


Рисунок 2 – Рентгенограмма образца 2

Образец 1 был получен при электролизе раствора хлорида натрия с концентрацией 3% и плотности тока 1 A/cm^2 . Из рентгенограммы видно, что образец имеет кристаллические структуры Cd(OH)_2 , $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$, CdO , Cu_2O , $\text{Cd}_4\text{Cl}_3(\text{OH})_5$, NaClO_3 , $\text{Cd}_4\text{Cl}(\text{OH})_5$, Cu . Образец 2, полученный при электролизе раствора хлорида натрия с концентрацией 3% и плотности тока 3 A/cm^2 , содержит такие структуры как Cd(OH)_2 , Cu_2O и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что при электролизе хлорида натрия при плотности тока 3 A/cm^2 , в образце содержатся кристаллические структуры оксида меди и гидроксида кадмия. При электролизе хлорида натрия при плотности тока равной 1 A/cm^2 в образце содержатся не только оксиды меди и кадмия, но также сложные соединения, содержащие натрий и хлор.

Литература

1. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ/Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. – 232 с
2. Коробочкин В.В. Разрушение никеля и кадмия при электролизе переменным током в щелочном электролите/В.В.Коробочкин, Е.А.Ханова.//Известия Томского политехнического университета/Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск, 2003. – Т.306, №1. – с. 36–41

РАЗРУШЕНИЕ КАДМИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

А.В. Скобелкина, А.С. Долинина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050, Томск, проспект Ленина, д.30;
e-mail: alena.skobelkina@mail.ru*

Многие оксиды металлов нашли широкое применение в промышленном производстве: в области гетерогенного катализа, медицине, косметике, радиоэлектронике, изготовления керамики специального назначения и сенсорных датчиков для мониторинга окружающей среды [1].

В последнее время получили развитие новые перспективные направления синтеза нанопорошков оксидов металлов, одним из которых является электрохимический способ получения оксидов металлов с использованием переменного тока. Основное преимущество данного способа — возможность получения очень чистых гидроксидов и оксидов, а регулирование электрических параметров процесса электролиза позволяет формировать порошки с заданной дисперсностью, что еще более повышает его практическую ценность. Основными факторами, влияющими на электрохимический процесс, являются природа и концентрация электролита, плотность тока, температура процесса [2].

Данная работа посвящена исследованию скорости разрушения кадмия при электролизе переменным током в растворе хлорида натрия. Исследования проводились при постоянной температуре (100°C) и плотности тока $1 \text{ A}/\text{cm}^2$, концентрация электролита изменялась от 3% до 25% мас. Полученные результаты экспериментов представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Зависимость скорости разрушения кадмия от концентрации электролита

На графике видно, что процесс разрушения кадмия уменьшается с увеличением концентрации раствора хлорида натрия и достигает минимума при концентрации раствора равной 25% мас.

Подобные результаты были получены для меди и кадмия в растворах хлорида натрия.

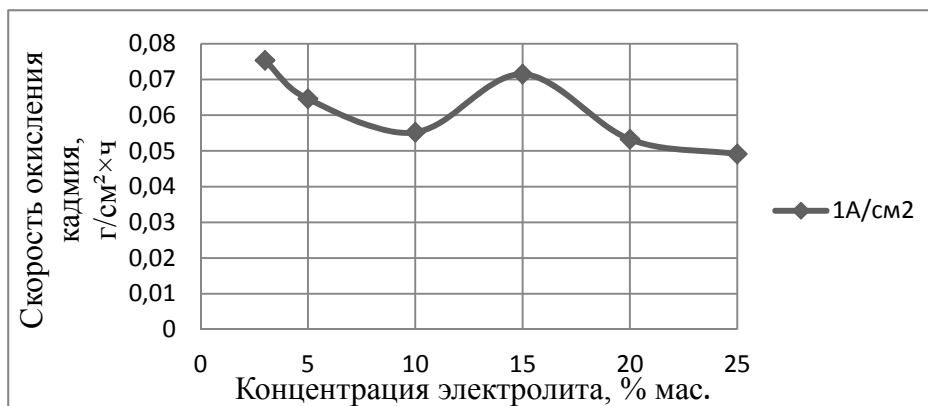


Рисунок 2 –Зависимость скорости разрушения кадмия и меди (одновременно) от концентрации электролита

Исследуя график можно увидеть, что с ростом концентрации хлорида натрия скорость окисления кадмия уменьшается и достигает минимума при концентрации раствора равной 25% мас.

Проанализировав данные графики можно сделать вывод о том, что скорость окисления кадмия при кадмиевом и медном электроде в несколько раз выше, чем окисление кадмия при кадмиевых электродах.

Литература

1. Богодяж Ю.Е., Репина Д.А. Коррозионная стойкость меди в растворах хлоридов при действии переменного тока //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов - Томск, ТПУ, 12-14 мая 2010. - Томск: Изд. ТПУ, 2010 - т. 1. - с. 7-9.
2. Коробочкин В. В. Процессы получения нанодисперсных оксидов с использованием электрохимического окисления металлов при действии переменного тока: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. — Томск: Изд. ТПУ, 2004. — 45 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ

Н.В. Усольцева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634050 пр. Ленина, 30, Томск, Россия
e-mail: usoltseva.nv@mail.ru*

Электрохимическое окисление металлов под действием переменного тока характеризуется низким выходом по току вследствие катодного восстановления металла. В меньшей степени это свойственно металлам, стандартный электродный потенциал которых имеет отрицательное значение. При окислении таких металлов, в частности алюминия, основной катодной реакцией является реакция образования водорода. Увеличения скорости окисления, следовательно, выхода по току для металлов с положительным значением стандартного электродного потенциала можно добиться путем смещения потенциала электрода до значения потенциала образования водорода [1, 2].

В силу того, что стандартный электродный потенциал меди имеет положительное значение, скорость окисления меди не велика. Однако, она может быть значительно увеличена посредством совместного окисления меди с алюминием [3].

Наиболее наглядно это проявляется при проведении процесса совместного окисления меди и алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 15 % мас. при температуре 70 °С и плотности тока 1 А/см². О скорости окисления металлов судили по изменению массы электродов. Изменение скорости окисления меди и приложенного напряжения представлены на рис. 1 и 2.

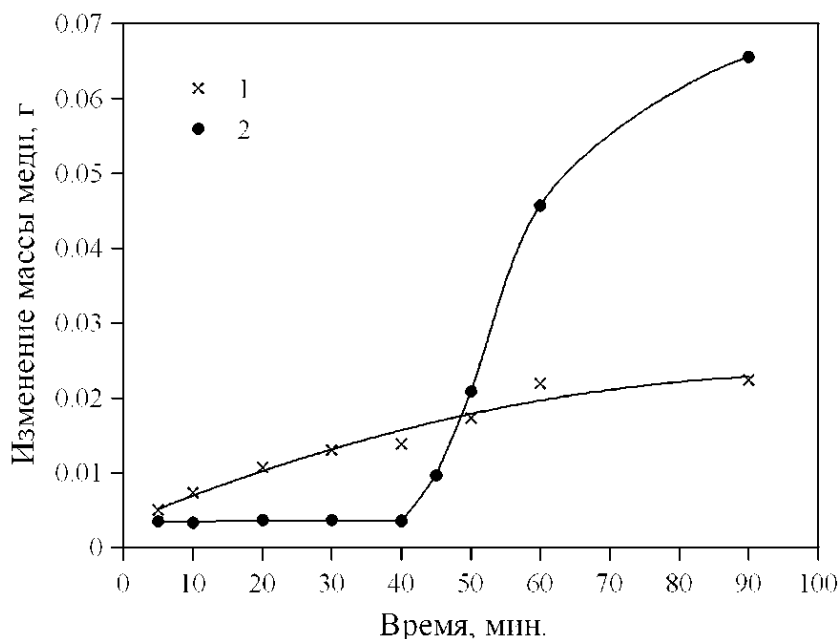


Рис. 1. Изменение массы меди при индивидуальном окислении (1) и совместном с алюминием (2)

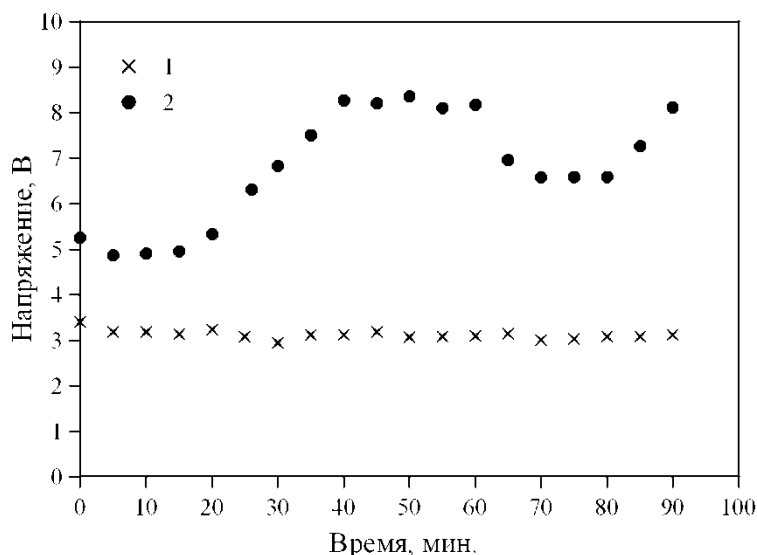


Рис. 2. Изменение напряжения в системе при окислении меди индивидуально (1) и совместно с алюминием (2)

Низкая скорость окисления меди при совместном ее окислении с алюминием, по сравнению со скоростью индивидуального окисления меди, является следствием интенсивного перемешивания системы газом, образующимся при окислении алюминия, так, что время пребывания реагентов в зоне реакции не достаточно для протекания процесса окисления. Кроме того, в первые 20 мин после начала эксперимента на поверхности алюминиевого электрода имеются небольшие очаги коррозии. Со временем их размеры увеличиваются настолько, что вся поверхность рабочей части электрода равномерно покрыта слоем продуктов окисления, который препятствует прохождению тока, вызывая его частичное выпрямление, и протеканию процесса окисления. Таким образом, необходимо приложить большее напряжение для преодоления дополнительного сопротивления, что в свою очередь приводит к смещению потенциала электрода. Когда потенциал достигает значения, необходимого для образования водорода, скорость процесса окисления меди резко возрастает.

Высокому, сохраняющемуся во времени значению напряжения соответствует высокая скорость окисления меди (40-60 мин). Последующее отделение от поверхности алюминиевого электрода слоя продуктов окисления устраняет дополнительное сопротивление, приводит к снижению напряжения и скорости окисления меди. Повторно формирующийся слой продуктов окисления на алюминии снова требует приложить дополнительное напряжение на преодоление его сопротивления.

В работе показано, что диффузионное торможение на пути протекания переменного тока в виде слоя продуктов окисления на поверхности алюминиевого электрода является эффективным способом интенсификации процесса окисления меди.

Литература

1. Коррозия металлов и сплавов: сборник / под ред. Н.Д. Томашова; А.И. Голубева. – М.: Металлургиздат, 1963. – 382 с.
2. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.
3. Коробочкин В.В., Усольцева Н.В., Балмашнов М.А. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11 (1). – С. 143–147.

ВЛИЯНИЕ ENTH ДОМЕНА БЕЛКА ЭПСИНА НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН

**К. В. Чекашкина¹, П. И. Кузьмин¹, Т. Р. Галимзянов³, В. Фролов^{2,4,5},
П.В. Башкиров¹**

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

e-mail: ksenia.chekashkina@gmail.com

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

³ *НИТУ "МИСус", Ленинский проспект, д. 4, 119991 Москва;*

⁴ *Departamento de Biochimica y Biología Molecular, Universidad del País Vasco, Leioa 48940, Spain;*

⁵ *Spain; IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain.*

Эпсин - это белок, который принимает участие в одном из клеточных процессов – клатрин – зависимом эндоцитозе. Известно, что в результате специфического взаимодействия ENTH домена этого белка с фосфатидилинозитол-4, 5-дифосфатом (PtdIns(4,5)P₂) (Epsin N-Terminal Homology), происходит его конформационное изменение с образованием дополнительной амфифильной H₀ спирали. Предполагают, что H₀ спираль встраивается в липидный бислой и располагается на границе раздела гидрофильной и гидрофобной областей мембраны. В случае локального накопления доменов на поверхности происходит искривление эндоплазматической мембраны в данном месте, которая далее трансформируется в транспортную везикулу. Однако до сих пор остается неизвестным ни механизм, обеспечивающий локальность данного процесса, ни сопутствующие изменения упругих свойств мембраны.

В данной работе показано, что эффект, оказываемый ENTH доменом белка эпсина на геометрические и эластические параметры мембраны, сильно зависит от липидного состава мембраны. Было установлено, что ENTH домен неспецифически сорбируется на отрицательно заряженную мембрану, не содержащую PtdIns(4,5)P₂. Такая сорбция приводит к уменьшению эффективного модуля изгиба мембраны, что происходит из-за чувствительности домена к кривизне поверхности и его гетерогенного распределения в градиенте кривизны мембраны. При наличии PtdIns(4,5)P₂ в мембране эффект, оказываемый ENTH, был диаметрально противоположным – регистрировалось увеличение эффективного модуля изгиба мембраны. Наблюдаемое увеличение жесткости мембраны является следствием кластеризации домена за счет взаимодействия H₀ спиралей. Теоретические исследования показали, что рост белкового кластера приводит к полному белковому покрытию искривлённой поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-04-02087-а)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ Al ПРОВОДНИКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОММУТАЦИОННЫХ ОСНОВАНИЙ НА БАЗЕ АНОДНОГО Al₂O₃

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Минск, П. Бровки, д. 6.
e-mail: ShDL@tut.by*

Анализ возможностей алюмооксидной технологии и проведенных исследований [1, 2] показал, что, используя комбинированное сочетание процессов фоторезистивного маскирования, двухстороннего сквозного анодирования и химического травления исходных алюминиевых пластин, можно одновременно формировать несущие основания и системы алюминиевых межсоединений, встроенных внутри диэлектрического тела пластин из свободного анодного оксида алюминия с односторонним или двухсторонним выходом на поверхность контактных площадок, что может найти применение при создании элементной базы радиоэлектронных систем. Связанное с этим научное направление является весьма актуальным, если учесть, что исключается применение процессов вакуумного напыления или электрохимического осаждения металлических пленок, и можно варьировать толщиной встроенных коммутационных элементов и глубиной их залегания в объеме диэлектрика.

Разработана методика изготовления Al₂O₃-пластин, которые выполняют роль несущих диэлектрических оснований и одновременно служат межэлементной диэлектрической средой для встроенной металлизации. Ее сущность заключается в том, что вначале на предварительно подготовленную и отполированную Al пластину толщиной 150-200 мкм наносили в два этапа фоторезистивные маски проводников и контактных площадок по схеме разнотемпературного задубливания (соответственно T=120 °C и T=180 °C). Затем открытые места Al анодировали на необходимую толщину в 7% щавелевой кислоте (H₂C₂O₄) при температуре 16-18 °C в гальваностатическом режиме при плотности тока 25-35 мА/см², селективным химическим травлением в растворе CrO₃:H₃PO₄:H₂O при температуре 85 °C удаляли выращенный Al₂O₃ с образованием микрорельефа, осуществляли вторую стадию анодирования в том же электролите, снимали слабозадублинные фоторезистивные маски с мест формируемых встроенных проводников и проводили двухстороннее сквозное анодирование уже всей открытой поверхности оснований. Так как толщина Al в местах, соответствующих будущим зонам межэлементного разделения меньше, то они анодировались полностью до смыкания встречнорастущих Al₂O₃-слоев, а на других участках анодирование прекращалось с образованием встроенных внутри оксида проводников. Причем, какой величины был сделан уступ микрорельефа, такой же толщины формировались Al проводники внутри Al₂O₃-пластин. Сильнозадублинные фоторезистивные маски, соответствующие контактным площадкам и переходным проводникам, снимались после завершения анодирования с образованием выхода Al на поверхность конечной структуры. Получены встроенные коммутационные элементы с толщиной Al от 5 до 100 мкм и различной глубиной их залегания в объеме Al₂O₃-пластин.

Следует заметить, что в полученных двухсторонним сквозным анодированием коммутационных пластинах между двумя барьерными слоями Al₂O₃ могут оставаться вкрапления Al из-за различия в толщине исходных алюминиевых пластин и поверхностных микродефектов. Такие вкрапления Al могут образовывать мостики

закорачивания между встроенными проводниками. Устранение этих вкраплений Al осуществлялось дополнительным биполярным анодированием. Для этого пластина устанавливается в двухкамерной химической ванне, в катодную камеру которой заливается электролит анодирования, а в анодную – буферный электролит, и на электроды подается напряжение, равное или несколько большее предшествующему при сквозном анодировании. Al во вкраплениях анодируется, а в местах без вкраплений, благодаря буферному электролиту, создается электрическое сопротивление цепи, равное сопротивлению анодирования, что исключает пробой Al_2O_3 . Процесс ведется до полного проанодирования этих Al вкраплений. Однако необходимо учитывать тот факт, что при вынужденном использовании такой методики толщина встроенных проводников уменьшается на величину, равную толщине внутренних Al включений. Поэтому важным моментом в предлагаемой технологии является качественная подготовка поверхности исходных алюминиевых заготовок, чтобы упростить процесс изготовления.

Эффект и сравнительная оценка применения биполярного анодирования представлены на рис. 1, а на рис. 2 показаны фото вариантов изготовленных структур по изложенной технологии.

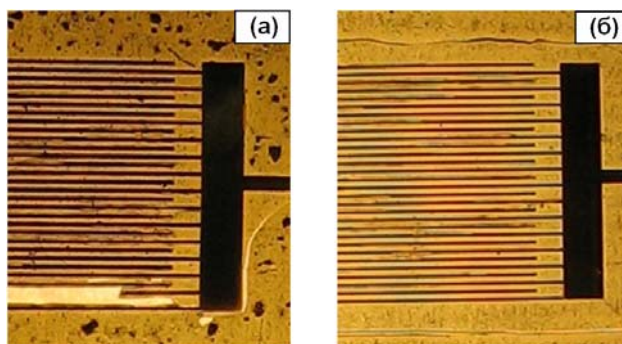


Рис. 1. Сравнительная оценка влияния процесса биполярного анодирования: а)- до проведения биполярного анодирования; б)- после биполярного анодирования.

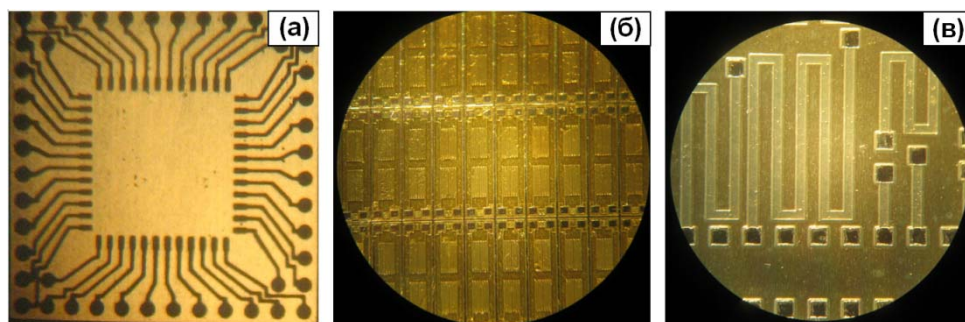


Рис. 2. Фото вариантов изготовленных структур со встроенными коммутационными элементами: а)- кристаллодержатель; б)- меандры; в)- тестовый набор проводниковых элементов.

Литература

1. Сокол В.А., Шиманович Д.Л., Сякерский В.С. Исследование профилей на границе раздела $Al-Al_2O_3$ при глубоком локальном анодировании Al. // Доклады БГУИР. 2009. № 6 (44). С. 36-41.
2. Литвинович Г.В., Шиманович Д.Л. Технологические особенности формирования плат со встроенной системой межсоединений в подложках анодного оксида алюминия. // Доклады БГУИР. 2013. № 3 (73). С. 39-44.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ Al_2O_3 В АЛЮМООКСИДНЫХ СТРУКТУРАХ

Д.Л. Шиманович

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Минск, П. Бровки, д. 6.
e-mail: ShDL@tut.by*

Известно, что на величину электрической прочности пленок пористого Al_2O_3 , сформированного методом электрохимического анодирования, влияют морфологические и геометрические параметры пористой структуры, направленность каналов пор, материал исходного Al, толщина барьерного слоя на дне пор и т.д. [1, 2], и при напыленном электроде она незначительно увеличивается с ростом толщины Al_2O_3 . В связи с этим, представленные в работе исследования направлены на разработку специальных технологических методов модификации толстослойного (50-200 мкм) наноструктурированного пористого Al_2O_3 , используемого в качестве диэлектрического слоя Al оснований, для повышения его пробивных напряжений до 8 кВ и снижения токов утечки.

Разработанные методы заключались:

-в формировании комбинированной морфологии с многослойностью структуры нанопористого Al_2O_3 благодаря проведению трехстадийного электрохимического процесса анодирования в 10 % растворе $H_2C_2O_4$, основанного на смене потенциостатических режимов окисления на каждой стадии (20, 60, 90 В), но с резким увеличением напряжения при таких переходах от стадии к стадии;

-в использовании процесса реанодирования при дополнительном плотном анодировании в 1% лимонной кислоте при $U \sim 250$ В через поры оксида после основной стадии пористого анодирования в 10% $H_2C_2O_4$ для модификации пористой структуры за счет увеличения толщины пленки Al_2O_3 барьерного типа в донной области пор анодного Al_2O_3 (заполнение пор плотным оксидом);

-в формировании дополнительных металлических Ta-Al пленок (толщиной 0,06 мкм - 2 мкм) на поверхности наноструктурированного анодного Al_2O_3 методом вакуумного напыления и их сквозным анодированием до основного оксида оснований;

-в применении процессов заполнения пор анодного Al_2O_3 методами импрегнирования и использования различных органических и неорганических грунтовочных материалов.

Электрическая прочность наноструктурированного Al_2O_3 -покрытия существенно повышается при любом из методов, если провести предварительное химическое травление внутренних стенок пор, содержащих внедренные анионы электролита и кристаллизационную воду, а поэтому обладают повышенной электропроводностью.

Литература

1. Сокол В.А., Шиманович Д.Л., Литвинович Г.В. Технологические приемы формирования Al- Al_2O_3 микроструктур для мощных электромеханических систем. // Доклады БГУИР. 2012. № 8 (70). С. 44-49.
2. Сокол В.А., Яковцева В.А., Шиманович Д.Л. Особенности применения пористых оксидов алюминия. // Доклады БГУИР. 2012. № 2(64). С. 21-27.

СЕКЦИЯ
«ФИЗИКОХИМИЯ НАНО- И
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

1. <i>Е.Е. Бояков, Е.А. Кабанова, А.А. Ревина</i>	6
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ГЕРМАНИЯ	
2. <i>М.М. Виноградова</i>	8
МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА: ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
3. <i>А.С. Вишневский, А.Е. Чалых, В.К. Герасимов</i>	10
ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА И СТИРОЛА МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ	
4. <i>О.К. Григорова, А.А. Якушев, А.Д. Аверин, И.П. Белецкая</i>	11
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ И ОРГАНОКАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ МАКРОЦИКЛОВ С ЭНДО- И ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКИМИ ХИРАЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ	
5. <i>А.Л. Дубов, Е.С. Асмолов, О.И. Виноградова</i>	12
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЖИДКОСТИ ПРИ ДВИЖЕНИИ ГИДРОФИЛЬНОЙ СФЕРЫ К СУПЕРГИДРОФОБНОЙ ПОВЕРХНОСТИ	
6. <i>Е.В. Ермакова, А.Г. Бессмертных-Лемён, Р. Гуляр, В.В. Арсланов</i>	13
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ РТУТИ В ВОДЕ: ОТ РАСТВОРОВ К ТОНКОПЛЕНОЧНЫМ ДЕТЕКТОРАМ	
7. <i>А.И. Жамойтина, И.Н. Мешков, А.А. Ежов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе, В.В. Арсланов, М.А. Калинина</i>	14
РЕЗОНАНСНОЕ УСИЛЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ В ПЛАНАРНЫХ ГИБРИДНЫХ АНСАМБЛЯХ КРАУНФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА	
8. <i>А.А. Исакова, М.В. Иванова, В.Т. Иванова, Б.В. Спицын, Н.Н. Носик</i>	15
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОАЛМАЗЫ, КАК СОРБЕНТЫ ВИРУСОВ	
9. <i>А.В. Климов</i>	16
ТОПОЛОГИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР В РАСТВОРАХ СПИРТОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	
10. <i>С.Р. Мадур, В.А. Лобаскин, О.И. Виноградова</i>	17
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛУПРОНИЦАЕМОЙ МЕМБРАНЫ С НЕОДНОРОДНО ЗАРЯЖЕННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	
11. <i>Е.А. Михалицына, В.С. Тюрин, И.П. Белецкая</i>	19
СИНТЕЗ ПОРФИРИНОВЫХ ДИМЕРОВ И ТРИМЕРОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ КАТИОН-ИНДУЦИРОВАННОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ	

12. Т.Ю. Молотилин, О.И. Виноградова	21
ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ЯНУСА ВО ВНЕШНЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	
13. Л.В. Кожитов, Нгуен Хонг Вьет, В.В.Козлов	22
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕРМООБРАБОТАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИК-НАГРЕВА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ	
14. Т.В. Низкая, Е.С. Асмолов, О.И. Виноградова	23
ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ТЕКСТУР	
15. О.Д. Омельченко	25
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОЙ СУЛЬФОКИСЛОТЫ: ВЛИЯНИЕ КОНФОРМАЦИИ ПОЛИКИСЛОТЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИАНИЛИНА	
16. С.И. Позин, О.М. Перелыгина	26
СТРУКТУРА ДВУМЕРНЫХ J-АГРЕГАТОВ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ	
17. Е.А. Сафонова, А.Г. Мартынов, Ю.Г. Горбунова, А.Ю. Цивадзе.....	27
СИНТЕЗ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ С ПОГЛОЩЕНИЕМ В БЛИЖНЕЙ ИК- ОБЛАСТИ НА ОСНОВЕ КРАУН-ЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ	
18. И.Н. Сенчихин, А.В. Черкасова, А.С. Потапов, О.Я. Урютина, В.В. Высоцкий, Е.С. Жаворонок, В.И. Ролдугин.....	29
РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ЭПОКСИ-АМИННЫХ СМЕСЕЙ	
19. Д.А. Силантьева, С.Л. Селектор, А.В. Бакиров, М.А. Щербина, С.Н. Чвалун, G. Jonusauskas, В.В. Арсланов	30
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ МОНОСЛОЯ НА ПРОЦЕССЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАСПОЗНАВАНИЯ	
20. Д.Н. Тюрин, В.А. Котенев, А.Ю. Цивадзе	31
ИНФОРМАЦИОННЫЕ 3D-ТЕХНОЛОГИИ В ХИМИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ	
21. Д.Л. Шиманович, Д.И. Чушкова.....	32
ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫЕ БИМЕМБРАННЫЕ Al ₂ O ₃ -НАНОМАТРИЦЫ, СФОРМИРОВАННЫЕ СКВОЗНЫМ ДВУХСТОРОННИМ АНОДИРОВАНИЕМ Al	
22. А.В. Школин, А.А. Фомкин.....	34
МОДЕЛИРОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК И МОЛЕКУЛ КООРДИНАТОРОВ ДЛЯ АДСОРБЦИИ ТЕХНИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ГАЗОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	

СЕКЦИЯ

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

23. <i>Е.А. Алексеева, С.Г. Ильина</i>	38
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ	
24. <i>Е.П. Ануфриенко, Н.Ю. Будылин, А.Е. Чалых</i>	40
ВЗАИМОДИФФУЗИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА В СИСТЕМЕ ХИТОЗАН – ВОДА	
25. <i>Г.А. Арсланбаева, Р.Р. Ильясова, И.А. Массалимов</i>	42
ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНОЙ СЕРЫ НА СОДЕРЖАНИЕ АМИНОКИСЛОТ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ТКАНЯХ	
26. <i>И.С. Гончарова</i>	43
ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ СВИНЦА НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА В УСЛОВИЯХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ	
27. <i>С.Н. Жевненко</i>	44
ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ МАЛЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА	
28. <i>Т.А. Кулькова, А.В. Ларин</i>	45
СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ВЫХОДНЫХ КРИВЫХ АДСОРБЦИИ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА АКТИВНОМ УГЛЕ	
29. <i>Е.Б. Маркова, О.К. Красильникова, Ю.М. Серов</i>	46
ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ НАНОМОТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	
30. <i>И.Е. Меньщиков, А.А. Фомкин, А.В. Школин</i>	47
ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ОБЪЕМНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ МИКРОПОР ДЛЯ ОПИСАНИЯ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА МИКРОПОРИСТОМ АДСОРБЕНТЕ АУ-1	
31. <i>Д.Ф. Назарова</i>	48
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНОГО ГЕМАТИТА	
32. <i>С. А. Хромов, Д. А. Попов, В. А. Клюев, М. Р. Киселев</i>	49
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Порошкообразных материалов	
33. <i>А.Д. Шафигулина, О.Г. Ларионов, А.А. Ревина</i>	51
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНО-МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ СТАБИЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА	
34. <i>А.В. Шокуров, С.Л. Селектор, А.Р. Тамеев, А.В. Зайцева, В.В. Арсланов, А.В. Ванников</i>	52
УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК КРАУН-ЗАМЕЩЕННОГО БИС-ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦЕРИЯ	

СЕКЦИЯ

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

35. М.О. Агафонкина.....	56
АДСОРБЦИОННЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ТРИАЗОЛОВ НА МЕДИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ	
36. И.А. Архипушкин.....	58
АДСОРБЦИЯ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ, ЦИНКА И ЛАТУНИ	
37. Е.Н. Гаврилина, М.Р. Эренбург, А.В. Хлынов, А.Е. Балабанов, А.С. Денисов, Д.В. Паутов, Н.А. Поляков.....	59
КОНТРОЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III) ПРИ ПОМОЩИ IN-SITU ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ	
38. А. С. Денисов.....	61
МОДИФИКАЦИЯ СТУПЕНЧАТЫХ ГРАНЕЙ ПЛАТИНОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТ-АНИОНОВ	
39. М.А. Малеева, А.Р. Еникеев, И.М. Губайдуллин.....	62
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ СРЕДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИЙ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ВЫЧИСЛЕНИЙ	
40. М.Р. Еникеев, М.А. Малеева.....	64
ВЫДЕЛЕНИЕ КОНТУРОВ В ЗАДАЧЕ АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ КОРРОЗИОННОЙ ПОВЕРХНОСТИ	
41. В.В. Жуликов, Ю.Д. Гамбург.....	65
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТОЧЕЧНЫХ КАТОДОВ	
42. А.Ю. Лучкин, Я.Г. Авдеев.....	66
ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ ПРОИЗВОДНЫМ ТРИАЗОЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
43. М.А. Малеева.....	67
ИЗУЧЕНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ НА АЛЮМИНИИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ «IN-SITU» ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ	
44. Д.Н. Орлов.....	68
СНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКСИДИРОВАНИЯ СТАЛИ В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ	
45. Д.В. Паутов, Б.Ф. Ляхов, Н.А. Поляков, А.И. Данилов.....	69
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Cr(III) НА НАВОДОРОЖИВАНИЕ ОСАДКОВ ХРОМА И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ	
46. А.М. Семилетов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов, Н.П. Андреева.....	70
ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ТРИАЛКОКСИСИЛАНАМИ	

47. М.В. Тюрин, Я.Г. Авдеев.....	71
ЗАЩИТА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КОМПОЗИЦИЯМИ ЗАМЕЩЕННОГО ТРИАЗОЛА	
48. И.А. Филиппов, А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов	72
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ФОСФОНАТНЫМИ ИНГИБИТОРАМИ ДЛЯ КОНСТРУИРОВАНИЯ ТОНКИХ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК	
49. А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов	73
ПАССИВАЦИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ЕЕ ЗАЩИТА ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ИНГИБИТОРАМИ	

СЕКЦИЯ

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

50. А.А. Басиев, А.Г. Басиев, А.Ф. Селиверстов	76
ПРИМЕНЕНИЕ НЕОДНОРОДНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ И ДЕЗИНФЕКЦИИ	
51. В.Н. Бондарева, Ю.О. Лагунова, В.Б. Комаров, А.Ф. Селиверстов, Е.В. Шахмина, Б.Г. Ершов.....	77
РАЗРАБОТКА ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО КОМБИНИРОВАННОГО РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ	
52. В.М. Васюков, Д.Г. Кузнецов, Ю.И. Головин	79
ПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
53. З.В. Дживанова, Е.В. Белова	81
РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ ТБФ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ АЭС	
54. С.В. Заварзин.....	83
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ UPd_3 И URu_3 С ЖИДКИМ КАДМИЕМ И РАСТВОРЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	
55. В.А. Ильин, А.В. Сафонов, К.Э. Герман.....	84
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ МЕТОДА БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЖРАО	
56. В.Е. Баулин, Д.В. Баулин, О.В. Коваленко, А.Ю. Цивадзе, А.Н. Усолкин	85
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ La, Nd и Sm НА ИМПРЕГНИРОВАННОМ СОРБЕНТЕ НА ОСНОВЕ 1,5-БИС[2-(ОКСИЭТОКСИФОСФИНИЛ)-4-(ЭТИЛ)ФЕНОКСИ]-3- ОКСИПЕНТАНА	

57. <i>О.А. Кутепова, А.М. Резник, Г.В. Костикова</i>	86
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОГО РАФИНИРОВАНИЯ СКАНДИЯ ТРИИЗОАМИЛФОСФАТОМ ИЗ ХЛОРИДНО-НИТРАТНЫХ СРЕД	
58. <i>Ю.О. Лагунова, А.Ф. Селиверстов, А.Г. Басиев, Б.Г. Ершов</i>	87
КОМБИНИРОВАННАЯ РАДИАЦИОННО-МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРЕДОБРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГИДРОЛИЗА	
59. <i>А.Я. Марук, К.Э. Герман, Г.А. Киракосян, Ф. Пуано</i>	88
ПРЕВРАЩЕНИЯ Tc(VII) В ПРИСУТСТВИИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
60. <i>А.К. Метревели, А.В. Пономарев</i>	89
РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ БИОМАССЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ БИОНЕФТИ	
61. <i>П.К. Метревели, А.В. Пономарев</i>	90
КОАГУЛЯЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
62. <i>Н.А. Некрасова, В.В. Милютин, В.М. Гелис</i>	91
СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТОРИЯ, УРАНА И АМЕРИЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	
63. <i>С.А. Никитин</i>	92
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИКИ И МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА U- 5 МАСС. % ZR В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	
64. <i>Я.А. Обручникова, К.Э. Герман, В.Ф. Перетрухин</i>	93
ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРТЕХНЕТАТОВ ТЕТРАПРОПИЛ- И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ ОЯТ	
65. <i>С.С. Осталкевич, А.В. Сафонов, В.Е. Трезубова, О.А. Горбунова</i>	95
ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ НАО и САО	
66. <i>Р.Д. Соловов, Е.В. Абхалимов, Б.Г. Ершов</i>	96
КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА	
67. <i>В.Е. Трезубова, А.В. Сафонов</i>	98
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАСЛОСОДЕРЖАЩИХ РАО ПЕРЕД ЦЕМЕНТИРОВАНИЕМ	
68. <i>Е.М. Холодкова, В.Н. Чулков, А.В. Блуденко</i>	99
УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИОЛИЗА ГАЗОВ И ПАРОВ	
69. <i>Е.В. Широкова, А.Л. Котов</i>	100
РЕКОМЕНДАЦИИ ПО МЕТОДАМ ДЕЗАКТИВАЦИИ РАДИОАКТИВНО- ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПРИ ВЫВОДЕ ИХ ИЗ ЭКСПЛУАТАЦИИ	
70. <i>С.С. Широков, А.Ю. Кузнецов, О.В. Холопова, Е.В. Широкова</i>	101
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ С УЧЕТОМ ОБРАТНОЙ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ	

**СЕКЦИЯ
«ЭЛЕКТРОХИМИЯ»**

71. <i>И. В. Ботянова, А.С. Долинина</i>	104
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕДИ И КАДМИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ АММОНИЯ	
72. <i>А.Н. Гаврильчик</i>	106
ЭЛЕКТРОГЕННЫЙ ТРАНСПОРТ ИОНОВ НАТРИЯ В ЦИТОПЛАЗМАТИЧЕСКОМ КАНАЛЕ ДОСТУПА Na^+/K^+ -АТФАЗЫ В ФРАГМЕНТАХ МЕМБРАН, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ	
73. <i>Е.С. Давыдова</i>	108
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ЁМКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА	
74. <i>А.В. Кадомцева, В.М. Воротынцев</i>	110
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ ТЕТРАХЛОРИДА ГЕРМАНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ГЕРМАНИЯ	
75. <i>А.Л. Ключев, Е.С. Иванов, В.Н. Андреев, В.В. Емец</i>	111
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКЛОННОСТИ СТАЛИ К НАВОДОРАЖИВАНИЮ	
76. <i>Н.И. Марукович, Ю.А. Ермаков</i>	112
ИЗМЕНЕНИЯ ГРАНИЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН ВЫЗВАННЫЕ АДСОРБЦИЕЙ ПОЛИЛИЗИНОВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ	
77. <i>А.А. Мельников, В.В. Емец, В.Н. Андреев</i>	113
СТРУКТУРА ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛАХ В ГАММА-БУТИРОЛАКТОНЕ	
78. <i>Е.С. Парьева, М.Ю. Синцов, П.В. Башкиров, Ю.Н. Антоненко</i>	114
ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ ЛИПИДНЫХ МЕМБРАН В РЕЗУЛЬТАТЕ ФОТОДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ	
79. <i>С.Е. Пугачева, А.С. Долинина</i>	115
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДОВ КАДМИЯ И МЕДИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА	
80. <i>А.В. Скобелкина, А.С. Долинина</i>	117
РАЗРУШЕНИЕ КАДМИЯ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА	
81. <i>Н.В. Усольцева</i>	119
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ И АЛЮМИНИЯ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ МЕДИ	
82. <i>К. В. Чекашкина, П. И. Кузьмин, Т. Р. Галимзянов, В. Фролов, П.В. Башкиров</i>	121
ВЛИЯНИЕ ENTH ДОМЕНА БЕЛКА ЭПСИНА НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ МЕМБРАН	

83. Д.Л. Шиманович	122
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ Al ПРОВОДНИКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОММУТАЦИОННЫХ ОСНОВАНИЙ НА БАЗЕ АНОДНОГО Al ₂ O ₃	
84. Д.Л. Шиманович	124
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ Al ₂ O ₃ В АЛЮМООКСИДНЫХ СТРУКТУРАХ	

Сборник тезисов докладов

**VIII конференция молодых ученых, аспирантов
и студентов ИФХЭ РАН**

ФИЗИКОХИМИЯ – 2013

Формат 60x84/16. Печать цифровая.

Тираж 150 экз.

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

ISBN 978-5-4253-0629-6



9 785425 306296 >