

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 9

Москва
2022

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI,
У78 № 9 (258). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 160 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2022», XXXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Инженерная физическая химия (радиационная химия, химия и технология изотопов и редких элементов)

Прядко А.В., Тюпина Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИИ Cs-137 БЕНТОНИТОВЫМИ ГЛИНАМИ ОТ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH СРЕДЫ 8

Рыженкова М.А., Тюпина Е.А., Захарченко Е.А.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА, ПО ОТНОШЕНИЮ К U, Th И PЗЭ..... 11

Шмельков А.А., Козлов П.П., Тюпина Е.А.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЦЕОЛИТА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА КАК МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО 14

Антипова И.И., Фролова А.В., Данилов С.С., Тюпина Е.А.

СТРУКТУРА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ ЖЕЛЕЗОФОСФАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ СИНТЕЗА 17

Лукашина Е.О., Покальчук В.С., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Магомедбеков Э.П.

СВЯЗЬ КОНСТАНТ ГЕНРИ С ПАРАМЕТРАМИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ 20

Неберекутина С.Д., Покальчук В.С., Обручиков А.В., Меркушкин А.О.

КОЭФФИЦИЕНТЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ АДСОРБЦИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ИЗ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ВСК-5 23

Сорокопуд М.О., Хорошилова К.Д., Богородская М.А.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ ОСНОВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЙОДА ПРИ ЗАДАННЫХ pH И ТЕМПЕРАТУРАХ..... 26

Москвитин Л.В., Магомедбеков Э.П., Слесаренко В.С., Рындя С.М., Смолянский А.С.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ОБЛУЧЕННОГО УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ КСЕНОНА..... 29

Парашутин Е.Д., Трофимова Т.П., Федосеев А.М., Григорьев М.С.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСА $NL_2[UO_2Cl_4]$ [$L=N-(5,6-ДИГИДРО-4Н-1,3-ТИАЗИН-2-ИЛ)БЕНЗАМИД$]..... 32

Новиков А.П.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ГИБРИДНОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА УРОТРОПИНИЯ $(C_6H_{13}N_4)_2(H_3O)_4[M_07O_{24}] \cdot 8H_2O$ 35

Бояринцев А.В., Костикова Г.В., Франкив С.О., Степанов С.И. ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА УРАНА И ПЛУТОНИЯ В КАРБЭКС ПРОЦЕССЕ	38
Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Нгуен Тхи Иен Хоа, Бояринцев А.В., Степанов С.И. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ЛИНИИ Gd/Tb ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-АММОНИЙНАЯ СОЛЬ Д2ЭГФК..	42
Червяков Н.М., Бояринцев А.В., Теплов И.А., Степанов С.И. ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ГИДРОКСИД НАТРИЯ – ПЕРОКСИД ВОДОРОДА	47
Червяков Н.М., Бояринцев А.В., Плотников А.Е., Степанов С.И. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ВЫСОКОПРОКАЛЕННОГО ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ.....	51
Ягудин Л.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В. ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$	55
Вергун В.В., Исаева В.И., Чижевская С.В. СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ UO-66(Zr) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТАРТРАЗИНА	58
Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Чижевская С.В. ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ.....	61
Бардыш А.В., Трошкина И.Д. АДСОРБЦИЯ РЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМ КОМПОЗИТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФТОРПОЛИМЕР	64
Тарганов И.Е., Гакиев А.Л., Солодовников М.А., Трошкина И.Д. СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛИФОТХОДОВ.....	67
Фролова С.И., Борисов М.Д., Иванов П.И., Хорошилов А.В. ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ БОРА В ФОРМЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПА БОР-10	69
Борисов М.Д., Фролова С.И., Иванов П.И., Хорошилов А.В. ОБРАЗОВАНИЕ КАРБАМАТА МОНОЭТАНОЛАМИНА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА.....	71
Алимова Т.Е., Прокунин С.В., Овчинников Ю.А., Хорошилов А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕЙТЕРИЯ В ВОДЕ НА ЕЁ УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ	73
Вораксо И.А., Gladихина М.М., Марьян Д.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. ГИДРОФОБНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ПАРАМИ ВОДЫ	77
Мельникова А.В., Орехов А.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ МЕМБРАНЫ НА МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ МЕМБРАННОГО ТИПА.....	80

Пшеницын М.Б., Боева О.А. ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ	83
Пшеницын М.Б., Ланин Л.О., Боева О.А. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ.....	86
Курбаков А.И., Антонов А.Ю., Боева О.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ Cu-Ag МЕТОДАМИ ТЕРМОПРОГРАММИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ.....	89
Анфимова Т. А., Розенкевич М. Б., Бобырь Н. П., Дугин Д. С., Козлов Д. А. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В БРОНЗЕ CuCrZr С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ.....	92

Всероссийская школа по наноматериалам и нанотехнологии

Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г. ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА Nd-Fe-B НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	96
Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г. НАНЕСЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА НАНОКОМПОЗИТНЫЙ ПОСТОЯННЫЙ МАГНИТ Nd-Fe-B	99
Белицкая Е.Д., Бордычевская Е.С., Демина П.А., Генералова А.Н., Олейников В.А., Залыгин А.В. ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РИБОФЛАВИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	101
Бизяева А.А., Степанова У.А., Королева Т.В., Тельминов Е.Н., Мурадова А.Г. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CsPbX ₃ (X = Cl, Br, I)	105
Букина А.В., Мурашова Н.М. ОБРАТНЫЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН - БУТАНОЛ-1 - ГЕПТАН - ВОДА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ.....	108
Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Мурадова А.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНО-ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗЫ Nd ₂ Fe ₁₄ B	111
Ворошилин Я.С., Давыдов В.В., Пряхина Н.А., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. МАТЕРИАЛ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ДИ-(2- ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ЛАНТАНОИДА.....	113
Горелков О.П., Широких А.Д., Королёва М.Ю. ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА ИТТРИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ С УГЛЕВОДОРОДНЫМ МАСЛОМ.....	116

Дронова Е.К., Мурашова Н.М.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ
МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ
ЭКСТРАГЕНТ 119

Кагане Д.Д., Шарапаев А.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III), ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ В ОПАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦАХ. 123

Казьмина В.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА ЦИНКА НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ TWEEN 80 И SPAN 80 126

Кесати Э.Э., Иванова Я.О., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ НА СВОЙСТВА НАНОЭМУЛЬСИЙ С
ОБЛЕПИХОВЫМ МАСЛОМ 129

Королева Т.В., Степанова У.А., Бизяева А.А., Зайцев В.Б., Мурадова А.Г.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА CsPb₂Br₅ 132

Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю.

КАПСУЛИРОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВЫСОКОПОРИСТЫХ
НАНОМАТЕРИАЛАХ 135

Мищенко Е.В., Данилова Ю.А., Буянова Д.А., Королёва М.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОГЕННЫХ ПАВ НА РАЗМЕР И ζ -ПОТЕНЦИАЛ
НАНОЧАСТИЦ ПАРАФИНА 138

Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М.

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА С МАСЛОМ ГАКА И МАСЛОМ КУРКУМЫ 141

Токарева Т.С., Шулаев С.В., Мурашова Н.М.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ CeO₂ НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В
СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН – СМЕСЬ МАСЕЛ - ВОДА 144

Тюлягин П.Е., Орлова Ю.Н., Мурашова Н.М.

ПОЛИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ
ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ОРТОФОСФОРНУЮ
КИСЛОТУ 147

Хакимов К.Т., Степанова У.А., Кальчужный А.С., Аль-Майяхи Х.А., Мурадова А.Г.

СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe@ZnS СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО@ОБОЛОЧКА. 150

Широких С.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ Fe₃O₄ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА 153

Стешенко А.А., Тюлягин П.Е., Мурашова Н.М.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ В СИСТЕМЕ
ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ — БУТАНОЛ — КЕРОСИН — ВОДА НА
СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ 156

**Инженерная физическая химия (радиационная химия,
химия и технология изотопов и редких элементов)**

УДК 621.039.75

Прядко А.В., Тюпина Е.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ СОРБЦИИ Cs-137 БЕНТОНИТОВЫМИ ГЛИНАМИ ОТ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ РАЗНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ pH СРЕДЫ

Прядко Артем Викторович – аспирант 3-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; pryadko-a1557@yandex.ru.

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.

Показано, что исследованные бентониты обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к цезию во всём исследованном диапазоне значений pH, при этом в ТНЗ наблюдается незначительное повышение коэффициента распределения цезия.

Ключевые слова: бентонит, сорбция, цезий, захоронение радиоактивных отходов, точка нулевого заряда

INVESTIGATION OF DEPENDENCY Cs-137 SORPTION BY BENTONITE CLAYS ON SURFACE CHARGE AT DIFFERENT pH VALUES OF THE MEDIUM

Pryadko A.V., Tyupina E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Investigated bentonites were found to have high sorption properties towards cesium within the studied pH range, moreover, cesium distribution coefficient increases insignificantly at the point of zero charge

Key words: bentonite, sorption, cesium, radioactive waste disposal, point of zero charge

Введение

Для решения проблемы окончательной изоляции радиоактивных отходов (РАО) ведётся разработка пунктов захоронения, различных в зависимости от класса РАО. В частности, для жидких короткоживущих среднеактивных, а также низкоактивных радиоактивных отходов (ЖРО) возле г. Северск (Томская обл.) создан пункт глубинного захоронения (ПГЗРО) в пластах-коллекторах, расположенных между глиняными водоупорными горизонтами, исключающими распространение радионуклидов за пределы эксплуатационных горизонтов. Критичными элементами данного хранилища являются нагнетательные, контрольные и разгрузочные скважины: безопасность хранилища для окружающей среды зависит от их состояния, в том числе после их ликвидации [1]. Поэтому важным вопросом при закрытии скважин является выбор тампонажного материала, способного обеспечить изоляцию радионуклидов в пределах пункта захоронения.

Таким изолирующим материалом могут служить бентонитовые глины. Основным минералом бентонитов является слоистый алюмосиликат монтмориллонит, слой монтмориллонита состоит из двух сеток кремнекислородных тетраэдров SiO_4 , обращённых вершинами внутрь, и расположенной между ними сетки алюмогидроксильных октаэдров $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4$. Нестехиометрические изоморфные замещения Al^{3+} на Mg^{2+} (и в меньшей мере Si^{4+} на Al^{3+}) создают отрицательный заряд слоя, который компенсируется зарядом катионов щелочных и щелочноземельных металлов, расположенных в межслоевом пространстве и способных к катионному обмену [2]. Эти особенности структуры монтмориллонита обуславливают высокие гидроизоляционные свойства бентонитовых глин [3] и

их высокую сорбционную способность по отношению ко многим радионуклидам [4], благодаря чему бентониты нашли широкое применение при обращении с РАО. Они применяются для извлечения цезия из отработавших вакуумных масел при их переработке [5 – 7], в качестве добавки в цементные матрицы, повышающей прочность удерживания радионуклидов [8], в том числе при иммобилизации органических жидких РАО [9], а также рассматриваются в качестве основного материала инженерных барьеров безопасности при создании пунктов окончательной изоляции РАО [10, 11]. Исследования показали, что бентонитовые глины сохраняют свои эксплуатационные свойства при взаимодействии с концентрированными кислотами [12] и в высоко щелочных условиях на границе с бетонами [13].

ЖРО, поступающие в Северский ПГЗРО, могут иметь различную кислотность [1]. pH среды влияет на поверхностные характеристики бентонитов [14] и на характер диссоциации поверхностных групп $\equiv\text{Si-OH}$ и $\equiv\text{Al-OH}$, что в свою очередь определяет заряд боковых сколов и, следовательно, может оказывать влияние на сорбцию катионов бентонитами. В кислой среде боковые сколы заряжены положительно, что способствует сорбции анионов, в щелочной среде заряд боковых сколов отрицательный, что приводит к сорбции катионов. В точке нулевого заряда (ТНЗ), когда происходит перезарядка поверхности частиц бентонита, возникает гетеропотенциальность, приводящая к коагуляции частиц бентонита и повышению его сорбционных свойств [15]. Целью настоящей работы является исследование влияния pH жидкой фазы на сорбцию бентонитовыми глинами цезия, являющегося одним из наиболее подвижных и опасных радионуклидов.

Экспериментальная часть

В работе исследовали природные бентониты месторождений Таганское (Казахстан), Дашковское (Московская область), Зырянское (Курганская область) и 10-й Хутор (республика Хакасия). Определяли точку нулевого заряда (ТНЗ), измеряя pH суспензии глины, не содержащей посторонних ионов. Для этого готовили суспензию, содержащую 0,5 г исследуемого бентонита, 11 мл дистиллированной воды и по 1 мл катионита NRW-100 в H⁺-форме и анионита NRW-600 в OH⁻-форме и выдерживали полученную систему при перемешивании с помощью магнитной мешалки MSH-300 до постоянного значения показаний pH-метра. Изучали сорбцию микроколичеств радионуклида ¹³⁷Cs⁺ при комнатной температуре и Т:Ж = 1:100 в широком диапазоне исходных pH жидкой фазы. Проводили три параллельных сорбционных эксперимента. Готовили взвесь бентонита в дистиллированной воде, соляной кислоте или растворе гидроксида калия с заданным значением pH, вносили метку ¹³⁷Cs, пробирки с рабочей средой выдерживали на вибрационном стенде в течение 24 часов до достижения равновесия, после чего суспензию центрифугировали, отбирали пробу жидкой фазы и определяли скорость счёта пробы с помощью радиометра УМФ-2000. Рассчитывали коэффициент межфазного распределения радионуклида K_d, мл/г, по уравнению (1):

$$K_d = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{m}{V} \quad (1)$$

где:

- I*₀ – скорость счёта пробы жидкой фазы, отобранной в начальный момент времени, имп./с
I – скорость счёта пробы жидкой фазы после установления равновесия, имп./с
V – объём жидкой фазы, мл
m – масса твёрдой фазы, г

В таблице 1 приведены полученные в результате исследований значения ТНЗ бентонитов.

Таблица 1. Значения ТНЗ исследованных бентонитов

Месторождение	pH _{ТНЗ}
Таганское	3,1±0,05
Дашковское	5,6±0,04
Зырянское	6,2±0,06
10-й Хутор	6,2±0,05

Как видно из приведённых данных, значения pH_{ТНЗ} всех исследованных бентонитов находятся в кислой области, значения pH_{ТНЗ} исследованных бентонитов различаются, кроме бентонитов месторождений Зырянское и 10-й Хутор, у которых pH_{ТНЗ} совпадают.

На основании полученных значений pH_{ТНЗ} для исследования сорбции цезия был выбран диапазон pH = 2 – 12. Результаты сорбционных экспериментов приведены на рисунке 1, отдельно выделены результаты сорбционных экспериментов при pH = pH_{ТНЗ}.

Как видно из данных на рис. 1, все исследованные бентониты характеризуются высокими значениями коэффициента межфазного распределения цезия во всём исследованном диапазоне значений pH. Максимальные значения K_d наблюдаются при pH = pH_{ТНЗ}, минимальные – в сильнокислой и сильнощелочной областях. При этом значения K_d в ТНЗ лишь несущественно превышают значения K_d при остальных значениях pH. Полученные закономерности подтверждают, что основным механизмом сорбции цезия является обмен с катионами межслоевого пространства бентонита [16], при этом цезий характеризуется сравнительно высоким сорбционным средством к бентониту [17].

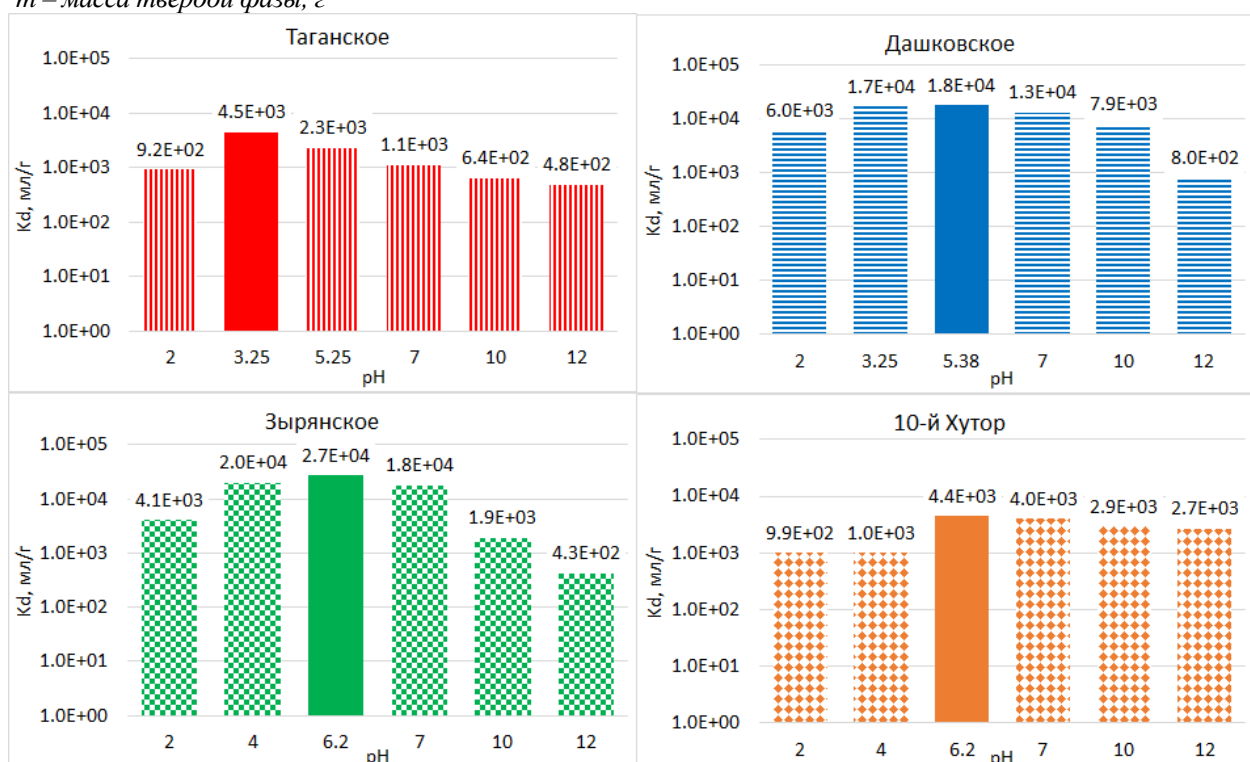


Рис. 1 Коэффициент межфазного распределения ¹³⁷Cs⁺ на исследованных бентонитах при различных исходных значениях pH жидкой фазы

Сорбция по данному механизму не зависит от заряда боковых сколов и, следовательно, от pH как такового, однако, снижается при высокой ионной силе водной фазы, в том числе при очень низких и высоких значениях pH, по причине конкуренции с другими катионами, содержащимися в жидкой фазе [18], что и наблюдали в ходе исследований сорбции цезия.

Заключение

Результаты проведённых исследований позволяют сделать следующие выводы. Все исследованные бентониты обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к цезию в широком интервале исследованных значений pH, при этом pH жидкой фазы практически не влияет на сорбцию цезия, что подтверждает ионный обмен как основной механизм сорбции данного радионуклида. Таким образом, бентонитовые глины в качестве материала герметизации скважин пункта глубинного захоронения ЖРО будут обеспечивать надёжную изоляцию РАО различной кислотности, содержащих цезий, в пределах ПГЗРО, обеспечивая безопасность человека и окружающей среды от данного радионуклида.

Список литературы

1. Материалы обоснования лицензии на эксплуатацию действующего пункта глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов (полигон «Площадки 18, 18А») филиала «Северский» ФГУП «НО РАО» (г. Северск, Томской обл.), включая материалы оценки воздействия на окружающую среду [Электронный ресурс] // ФГУП НО РАО: сайт. – URL: <https://www.norao.ru/ecology/mol/> (дата обращения 11.05.2022).
2. Wilson M. J. et al. Rock-Forming Minerals, Volume 3C, Sheet Silicates: Clay Minerals // Geological Society, London. – 2013
3. Крупская В. В., Закусин С. В., Лехов В. А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. — 2020. № 1 (10). — С. 35 – 55.
4. M. N. Sabodina, S. N. Kalmykov, Yu. A. Sapozhnikov et al. Neptunium, plutonium and ¹³⁷Cs sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2006 – Volume 270. No. 2. – С. 349 – 355.
5. Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ¹³⁷Cs // Перспективные материалы. – 2010. № 8. – С. 329 – 333.
6. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из

вакуумных масел // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Том 24. № 7 (112). – С. 12 – 15.

7. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Том 25. № 6 (122). – С. 70 – 74.

8. Abdel Rahman R.O., Zin El Abidin D.H.A., Abou-Shady H., Assessment of strontium immobilization in cement-bentonite matrices // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Том 228. – С. 772 – 780.

9. Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeecheva Y.V. et al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium- and tritium-containing waste oils // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Том 7. № 2. – С. 196 – 203.

10. Kaufhold S. Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // Clay Minerals. – 2018. – Т. 53. – №. 4. – С. 745-763.

11. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 188 с.

12. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // Sorption and Chromatography Processes. – 2015. – Том 15. № 6. – С. 874 – 883.

13. I. Morozov, S. Zakusin, P. Kozlov et al. Bentonite-concrete interactions in engineered barrier systems during the isolation of radioactive waste based on the results of short-term laboratory experiments // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12, no. 6. – P. 3074.

14. Прядко А.В., Тюпина Е.А., Крупская В.В. Влияние pH среды на поверхностные характеристики бентонитов // Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2019». Материалы докладов. – Москва, 2019. – С. 293 – 295.

15. Осипов В.И. Глины и их свойства / В.И. Осипов, В.Н. Соколов. – Москва: ГЕОС, 2013. – 578 с.

16. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твёрдых радиоактивных отходов // Горный журнал. – 2016. – №. 2. – С. 79 – 85.

17. Belousov P., Semenkova A., Zakusin S. et al. Cesium sorption of glauconite, bentonite, zeolite and diatomite // Minerals. – 2019. – Том 9. № 10. – 625.

18. Mayordomo N., Alonso U., Missana T. Effects of γ -alumina nanoparticles on strontium sorption in smectite: Additive model approach // Applied Geochemistry. – 2019. – Том 100. – С. 121 – 130.

УДК 543.62; 543.054; 546.79

Рыженкова М.А., Тюпина Е.А., Захарченко Е.А.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА И МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА, ПО ОТНОШЕНИЮ К U, Th И PЗЭ

Рыженкова Мария Александровна – студентка 4-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; fliway.mr@gmail.com.

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Захарченко Елена Александровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Россия, Москва.

В статье определена сорбционная способность композитных наноматериалов на основе восстановленного оксида графена и мезопористого углерода, декорированных наночастицами оксида железа, в виде аэрогелей в растворах сложного состава, содержащих микроколичества U, Th и PЗЭ. Предложены сорбенты для использования при анализе различных объектов, а также для очистки природных водных сред от радиоактивных и токсичных элементов.

Ключевые слова: углеродные наноматериалы, мезопористый углерод, восстановленный оксид графена, аэрогели, наночастицы оксида железа, актиниды, PЗЭ, сорбция, анализ, природные воды

SORPTION PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON REDUCED GRAPHENE OXIDE AND MESOPOROUS CARBON DECORATED WITH IRON NANOPARTICLES WITH RESPECT TO U, TH AND REE

Ryzhenkova M.A.¹, Tyupina E.A.¹, Zakharchenko E.A.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russian Federation

The article defines the sorption capacity of composite nanomaterials based on reduced graphene oxide and mesoporous carbon decorated with iron oxide nanoparticles in the form of aerogels in complex solutions containing micro quantities of U, Th and REE. Sorbents are proposed for use in the analysis of various objects, as well as for the purification of natural waters from radioactive and toxic elements.

Key words: carbon nanomaterials, mesoporous carbon, reduced graphene oxide, aerogels, iron oxide nanoparticles, actinides, REE, sorption, analysis, natural waters.

Введение

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) находят широкое применение в различных областях химии и материаловедения, благодаря своим уникальным свойствам и многообразию форм (нанотрубки, наноалмазы, нанопористые угли) [1-5]. Развитая поверхность, химическая и радиационная устойчивость, наличие в структуре карбоксильных функциональных групп позволяют рассматривать УНМ в качестве сорбентов при решении различных задач радиохимии и аналитической химии, например, при определении низких содержаний актинидов и редкоземельных элементов (PЗЭ), а также при решении радиоэкологических проблем, в том числе, для очистки водных сред и для радиомониторинга [6, 7].

Большой интерес вызывают композиционные наноматериалы на основе графена, декорированные наночастицами железа, т.к. они сочетают ферромагнитные свойства, позволяющие упростить отделение раствора от твердой фазы при сорбции, с сохранением функциональных свойств. В ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) получен ряд композитов подобной структуры в виде аэрогелей, которые характеризуются большой площадью поверхности и сверхвысокой пористостью.

Целью представленной работы является получение данных о сорбционной способности наноматериалов на

основе восстановленного оксида графена и мезопористого углерода, декорированных наночастицами оксида железа, в виде аэрогелей в растворах сложного состава, содержащих микроколичества U, Th и PЗЭ.

Экспериментальная часть

Растворы для сорбции:

- многокомпонентные растворы (pH = 2 и 3): Al, Ba, Be, Cd, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Mn, Nb, Sm, Sr, Th, V, Zr, Ca, K, Mg, Na, Cu, Ni, Co, U; 0,1 мг/л по каждому элементу, которые готовили из одноэлементных стандартных растворов (1000 мг/л) для масс-спектрометрии в 2% HNO₃ (Merck) путем их последовательного разбавления бидистиллированной водой с добавлением раствора трис-буфера;

- модельные растворы поверхностных озерных вод: природной поверхностной воды, pH=7,5, состава (мг/л) HCO₃⁻ 156,8; Cl⁻ 4,6; SO₄²⁻ 29,4; Ca²⁺ 42,1; Mg²⁺ 9,96; K⁺ 3,91; Na⁺ 6,44; и техногенно-загрязненной озерной воды pH=8, состава (мг/л) Cl⁻ 32,2; SO₄²⁻ 86; NO₃⁻ 4400; Ca²⁺ 8,5; Mg²⁺ 8,8; K⁺ 7,9; Na⁺ 1697, в которые были введены Al, Ba, Ce, Eu, La, Mn, Sr, Th, V, Zr, U (0,1 мг/л по каждому элементу).

Характеристики используемых сорбентов приведены в табл. 1

Таблица 1. Характеристики исследуемых сорбентов (ООО Нанотехцентр, г. Тамбов

УНМ	Характеристики материалов
Аэрогель на основе ВОГ + оксид железа 35% + оксид железа 22% + оксид железа 10%	Аэрогели на основе восстановленного оксида графена (ВОГ), декорированные оксидами железа с концентрацией от 0 % до 35%. Получены путем реализации процессов гидролиза ацетата трехвалентного железа, протекающих в среде дисперсии ОГ, с последующим химическим восстановлением ОГ аскорбиновой кислотой.
Аэрогель на основе ВОГ	
Композит МПУ+ оксид железа	Аэрогель на основе композита, состоящего из мезопористого углерода (84%) и оксиграфена (16%), декорированный наночастицами оксида железа.

Сорбционное извлечение проводили в статическом режиме. Объем раствора составлял от 5 до 10 мл, масса сорбента – 10-20 мг. Время контакта от 5 мин до 24 часов. После сорбции отбирали 1,5 мл суспензии, центрифугировали в течение 1 часа, на анализ отбирали аликвоту 0,5 мл жидкости над сорбентом, разбавляли 2% HNO_3 в 5 раз и проводили определение элементов методом МС-ИСП (X Series II, Thermo Fisher Scientific, США).

Результаты и обсуждение

Определена способность УНМ к осаждению под воздействием магнита. Установлено, что наиболее полно и быстро осаждаются аэрогели ВОГ с содержанием оксида железа от 22 до 35%.

Исследована сорбционная способность УНМ в слабокислых растворах. Результаты эксперимента (рис.1) показали, что количественная сорбция РЗЭ, урана и тория аэрогелями на основе ВОГ, декорированного оксидом железа, наблюдается только при $\text{pH} = 3$.

При этом отмечен эффект от присутствия оксида железа: в среднем, эти материалы сорбируют на 20% больше РЗЭ, U, чем аналог без оксида железа. Сорбент на основе МПУ является эффективным и в более кислых средах ($\text{pH}=2$) и может быть использован в аналитической практике для концентрирования микроколичеств урана, тория и РЗЭ.

Для наиболее перспективных УНМ, декорированных оксидом железа: аэрогеля на основе

ВОГ с содержанием оксида железа 22% и композита на основе МПУ и оксида графена, были определена сорбционная способность в модельных растворах природной поверхностной воды ($\text{pH}=7,5$) и техногенно-загрязненной озерной воды ($\text{pH}=8$). Данные по сорбции U, Th и РЗЭ из модельных растворов приведены на рис.2.

Установлено, что выбранные сорбенты характеризуются высокой эффективностью извлечения РЗЭ, урана и тория в присутствии макроколичеств солей в растворах обоих типов. Кроме этого, сорбент Аэрогель + оксид железа 22% количественно извлекает V, Mg, Ba, Al. А сорбент МПУ + оксид железа - Mg, Ba и тяжелые металлы такие, как Al, Mn, Co, Ni, Cu, и Zr, т.е. оба сорбента могут быть использованы для извлечения радиоактивных и токсичных элементов из природных поверхностных вод. С учетом более простого способа синтеза и низкой стоимости для этих целей более перспективен сорбент Аэрогель + оксид железа 22%.

В выбранных системах исследована кинетика сорбции и определены равновесные коэффициенты распределения РЗЭ, урана и тория. Установлено, что в растворах $\text{pH} = 2$, равновесие сорбции композитом МПУ + оксид железа устанавливается за время контакта 40 мин; в растворах поверхностных вод при сорбции аэрогелем на основе ВОГ с содержанием оксида железа 22% – за 15 мин.

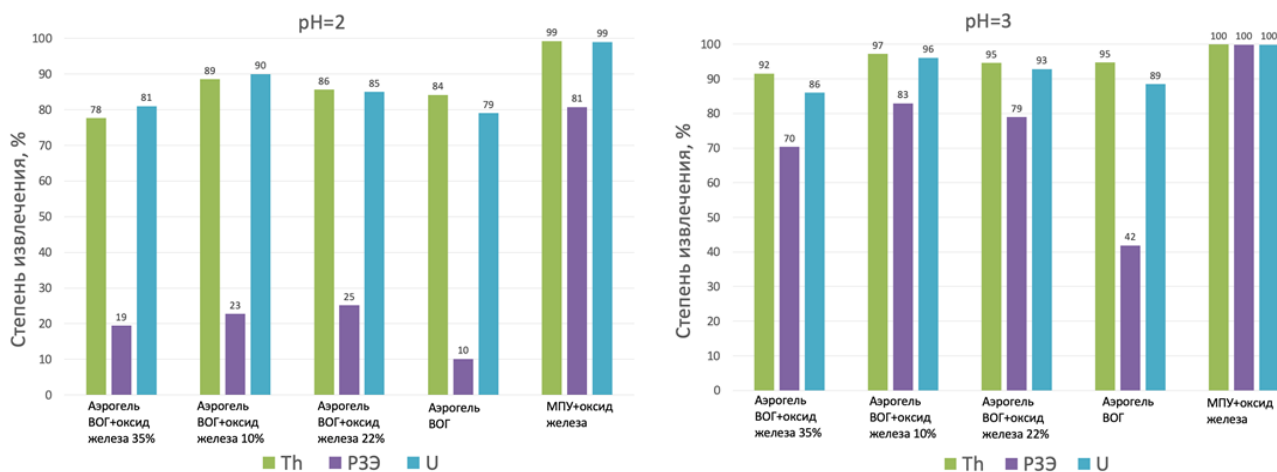


Рис.1. Степень извлечения U, Th и РЗЭ УНМ, декорированными оксидами железа. $V_{\text{р-ра}} = 5$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 10$ мг, $t = 60$ мин

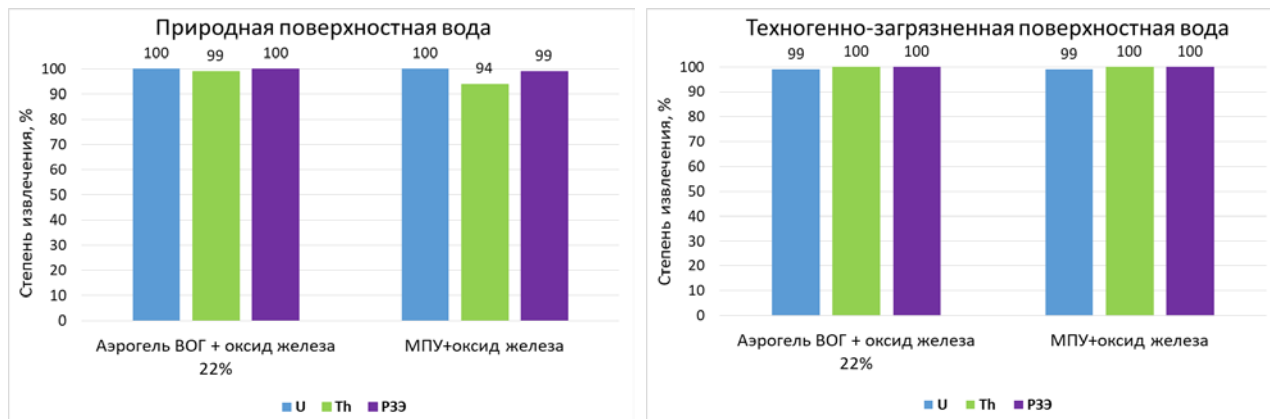


Рис.2. Степень извлечения U, Th и Pz УНМ, декорированными оксидами железа из модельных растворов природных поверхностных вод. $V_{p-pa} = 5$ мл, $m_{сорбента} = 10$ мг, $t = 60$ мин

Данные по коэффициентам распределения, полученные за время контакта 120 мин, приведенные в табл. 2, подтвердили высокую эффективность изученных УНМ при концентрировании Pz, урана и тория из слабых растворов и из модельных растворов природных вод, в том числе, в присутствии макроколичеств нитратов и гидрокарбонатов.

Заключение

По результатам проделанной работы предложены эффективные УНМ для концентрирования микроколичеств урана, тория и Pz: композит на основе МПУ, декорированный оксидом железа - для использования при анализе различных объектов и аэрогель ВОГ с содержанием оксида железа 22% - для очистки природных водных сред от радиоактивных и токсичных элементов и для радиомониторинга.

Таблица 2. Коэффициенты распределения элементов (мл/г) при сорбции из растворов различного типа. $V_{p-pa}=10$ мл, $m_{сорбента}=20$ мг, $t=120$ мин

Элемент	Аэрогель ВОГ + оксид железа 22%		Композит МПУ + оксид железа
	Природная поверхностная вода	Техногенно-загрязненная поверхностная вода	Азотнокислый раствор, pH=2
Pz	$5,0 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$
Th	$1,1 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$
U	$2,0 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$

Работа выполнена в рамках Госзадания ГЕОХИ РАН

Список литературы

- Nengsheng Ye, Pengzhi Shi. Applications of Graphene-Based Materials in Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction// Separation & Purification Reviews 2015, 44: 183–198.
- Тананаев И.Г., Сарычев Г.А., Мясоедов Б.Ф. Наноматериалы в ядерной технологии и радиозологии// Российские нанотехнологии, 2016, Т. 11, N. 1–2. С.60-66.
- Родионова А.А., Захарченко Е.А., Молочникова Н.П. и др. Изучение сорбционных свойств модифицированных форм углеродных материалов в водных растворах на примере U и Eu// Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6 (155). С. 92-94.
- Новичкова А.А., Захарченко Е.А., Тюпина Е.А. Концентрирование урана новыми сорбционными материалами на основе углеродных

нанотрубок "Таунит". Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 6 (135). С. 88-91.

- Родионова А.А., Захарченко Е.А., Тюпина Е.А. Изучение возможности использования оксида графена для твердофазного выделения радионуклидов из азотнокислых растворов// Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6 (165). С. 13-14.

6. Казин В.И., Тюпина Е.А., Захарченко Е.А. Изучение сорбционных свойств углеродных наноматериалов на основе окисленных графенов в растворах сложного состава, содержащих U, Th и редкоземельные элементы // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т.35. № 9. С.69-71.

7. Захарченко Е.А., Жилкина А.В. Догадкин Д.Н. и др. Углеродные наноматериалы для концентрирования ультранизких количеств редкоземельных элементов// Материалы IV Международной научно-практической конференции GRS-2021. Тамбов, 6-8 октября 2021 года. С.27-30.

УДК 621.039.7

Шмельков А.А., Козлов П.П., Тюпина Е.А.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЦЕОЛИТА НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА КАК МАТЕРИАЛА МАТРИЦЫ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАО

Шмельков Александр Андреевич – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; 171000@muctr.ru.

Козлов Павел Павлович – инженер кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В данной работе рассмотрено влияние добавки природного цеолита на механическую прочность белого цемента «Диана» марки ЦЕМ I и выбранного для сравнения шлакопортландцемента (серого) «Диана» марки ЦЕМ III/A-Ш. Установлено, что увеличение содержания цеолита в образцах несущественно влияет на их прочность, однако наблюдается тенденция к снижению прочности белого цемента (на 5-20%) и повышению для серого (10-20%), при этом предел прочности белого цемента в 3-6 раз превышает прочность серого шлакопортландцемента с аналогичным количеством цеолита.

Ключевые слова: белый цемент, цеолит, прочность на сжатие, иммобилизация РАО.

EFFECT OF ZEOLITE ADDITION ON THE COMPRESSIVE STRENGTH OF WHITE CEMENT AS A MATRIX MATERIAL FOR RADIOACTIVE WASTE IMMOBILIZATION

Shmelkov A.A., Kozlov P.P., Tyupina E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Effect of the addition of natural zeolite on the compressive strength of white cement «Diana» CEM I and portland slag cement «Diana» CEM III/A-S was studied. It was established that the increase of zeolite amount caused insignificant effect to compressive strength of specimens, however tendency to decrease of white cement (for 5-20%) and increase of slag portland cement strength (for 10-20%) was observed, while the strength of white cement is 3–6 times higher than the strength of gray slag portland cement with a similar amount of zeolite.

Key words: white cement, zeolite, compressive strength, radioactive waste immobilization.

Введение

Для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО) низкого и среднего уровня активности наибольшую распространенность получил метод цементирования, что связано, в первую очередь, с доступностью и дешевизной сырья, а также свойствами конечного продукта: негорючестью, отсутствием пластичности, высокой механической прочностью и надежностью фиксации радионуклидов [1, 2]. Основные нормируемые показатели, характеризующие качество цементных компаундов, регламентируются ГОСТ Р 51883-2002 [3], среди которых стоит выделить скорость выщелачивания радионуклидов (не более $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут по ¹³⁷Cs) и механическую прочность (предел прочности на сжатие не менее 4,9 МПа).

При создании удерживающих матриц для РАО путём их цементирования чаще всего используют композиционные вяжущие, основой которых является обычный портландцемент (ОПЦ) [1, 2, 4, 5]. Так как высокая механическая прочность является одним из основных требований, характеризующих качество цементной матрицы, то перспективной альтернативой ОПЦ может стать белый цемент (БЦ) [6], обладающий повышенным по сравнению с ОПЦ содержанием минералов цементного клинкера: алита ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), отвечающего за прочность цементного компаунда после 28 суток твердения, и белита ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), вносящего вклад в прочность цемента возрастом более года [7].

Главным недостатком цемента как материала матрицы для иммобилизации РАО, зачастую, становится неудовлетворительная надежность фиксации радионуклидов, в связи с чем, для соответствия данному требованию ГОСТ, в состав компаунда вводят различные модифицирующие добавки: металлургические и электротермосферные шлаки, бентонит, каолин, цеолит и др. [2, 8]. Так, бентонит существенно снижает скорость выщелачивания радионуклидов при иммобилизации жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [2], эффективно сорбирует и локализует ¹³⁷Cs из органических радиоактивных отходов (ОРАО) [9-12], а также может быть использован для создания инженерных барьеров безопасности в пунктах захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) также с целью локализации радионуклидов [13,14]. Среди природных цеолитов стоит выделить клиноптилолит, являющийся алюмосиликатным минералом, эффективно сорбирующим радиоактивные изотопы ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr [15]. Добавка клиноптилолита позволяет добиться существенного снижения скорости выщелачивания этих радионуклидов из различных матриц при иммобилизации РАО [2, 16]. Целью данной работы является изучение влияния добавки природного цеолита на прочностные характеристики матриц из белого и серого цементов, представленных на рынке Российской Федерации.

Экспериментальная часть

В работе использовали БЦ «Диана» марки ЦЕМ I и шлакопортландцемент (ШПЦ) «Диана» марки ЦЕМ III/A-III. Для изучения влияния цеолита на прочность цементных матриц использовали природный цеолит марки «Сокирнит» (тип 1, Закарпатское месторождение, производитель ООО «ЦЕО-МАКС», Россия, ТУ 2163-004-61604634-2013), содержащий 40% клиноптилолита, с размером частиц 0,08-0,17 мкм. На предварительном этапе были приготовлены образцы из цементов без добавок и водоцементным соотношением (В/Ц) 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 и 0,7. В рамках основного исследования были исследованы образцы, изготовленные с добавлением 2, 4, 6, 8 и 10% цеолита от массы цемента при В/Ц=0,5. Отверждение и прочностные испытания образцов проводились согласно методике, разработанной на предприятии ФГУП «Радон» [17], и в соответствии с ГОСТ 10180-2012 [18]. Определение предела прочности на сжатие отверженных в течение 28 суток цементных образцов осуществлялось на ручном гидравлическом прессе ПРГ-1-50. Анализ структуры образцов отверженных цементов проводился по изображениям, полученным при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (TESCAN VEGA3 (Чехия), РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Результаты прочностных испытаний, отверженных образцов цементов приведены на рисунке 1. На предварительном этапе исследования по совокупности результатов прочностных испытаний (рис. 1, А) и оценки подвижности цементных растворов на стадии приготовления оптимальным было выбрано водоцементное соотношение равное 0,5. По полученным данным о прочностных характеристиках цементов с добавкой цеолита (рис. 1, Б) видно, что прочность всех изготовленных образцов оказалась выше регламентированного ГОСТ минимума в 4,9 МПа [3], а прочность образцов из БЦ превысила прочность аналогичных из ШПЦ в 3-6 раз. Увеличение содержания цеолита в образцах несущественно влияет на их прочность, однако наблюдается тенденция к снижению прочности БЦ (на 5-20%) и повышению для ШПЦ (10-20%).

Микрофотографии поверхности образцов исследуемых цементов с 10% добавкой цеолита приведены на рисунке 2. На полученных микрофотографиях видно, что добавка цеолита снижает однородность структуры БЦ (рис. 2, А, Б). Такие изменения могли произойти в результате уменьшения количества воды, доступной для

гидратации цемента, из-за повышения водопотребности цементирующей смеси в результате добавления цеолита.

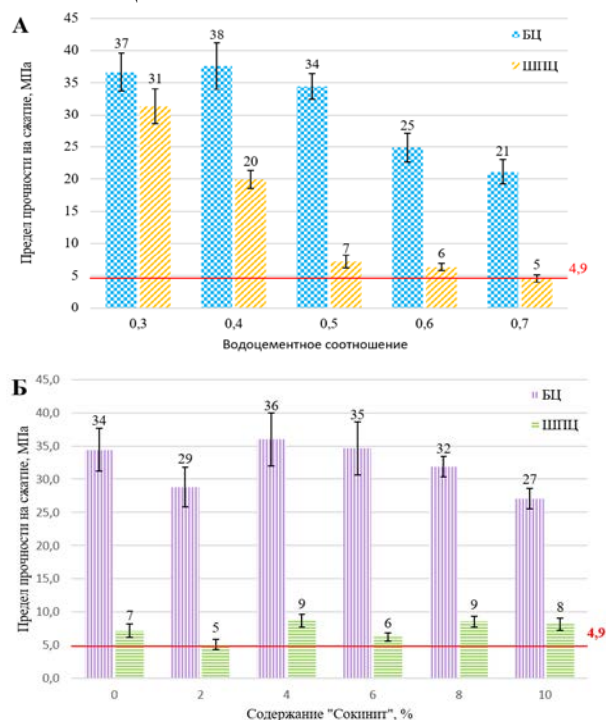


Рис. 1 Предел прочности на сжатие отверженных образцов цементов без добавок при различных водоцементных соотношениях (А) и с различным содержанием добавки «Сокирнит» (Б)

Дозирование цеолита в ШПЦ делает его структуру более плотной и однородной (рис. 2, В, Г), что происходит за счет связывания избыточной жидкости цеолитом, а увеличение плотности, в свою очередь, приводит к увеличению значения механической прочности цемента [2]. При более высоком увеличении на поверхности обоих исследуемых цементов с 10% добавкой «Сокирнит» (рис. 2 Б, Г) обнаруживаются игольчатые кристаллы этtringита, являющиеся характерным продуктом взаимодействия алюминатов и сульфатов кальция в водной среде и отсутствующие на контрольных образцах (рис. 2 А, В), вследствие чего можно сделать предположение о влиянии цеолита на процесс гидратации цемента. Оно может быть обусловлено несколькими факторами: уменьшением количества доступной для гидратации цемента воды, изменением химического состава и водородного показателя (рН) цементного раствора в результате введения в него добавки.

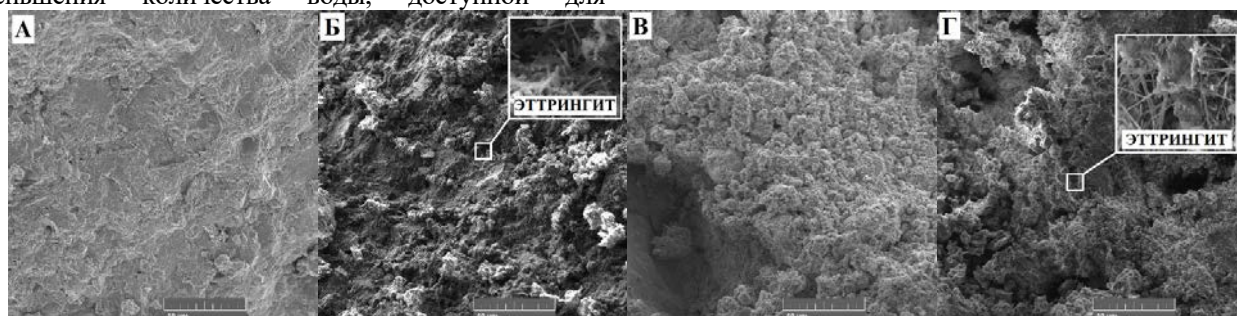


Рис. 2 Микрофотографии образцов БЦ без добавок (А), БЦ с 10% добавкой «Сокирнит» (Б), ШПЦ без добавок (В) и ШПЦ с 10% добавкой «Сокирнит» (Г)

Заключение

В результате проведенных исследований обнаружено, что в общем случае введение цеолита в состав компаунда снижает на 5-20% и увеличивает на 10-20% пределы прочности на сжатие белого и шлакопортландцемента (серого) соответственно. Вместе с тем было установлено, что все образцы белого цемента с добавкой и без оказались существенно (в 3-6 раз) прочнее образцов серого цемента. Анализ микрофотографий поверхности цементов показал, что цеолит вносит изменения в структуру обоих цементов: уменьшает однородность структуры БЦ и повышает плотность ШПЦ. Также, на основании результатов СЭМ, сделано предположение о влиянии добавки цеолита на процесс гидратации цемента.

Список литературы

1. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами: учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 188 с.
2. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО Маяк», 2011. – 144 с.
3. ГОСТ Р 51883–2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. – Введ. 01.01.2003 г.
4. Варлаков А.П. Научное обоснование унифицированной технологии цементирования радиоактивных отходов: автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – Москва, 2011, 51 с.
5. Рахимова Н.Р., Рахимов Р.З., Стоянов О.В. Композиционные вяжущие для иммобилизации токсичных и радиоактивных отходов // Вестник казанского технологического университета. – 2013. Т. 16 № 4. – С. 175-181.
6. П.П. Козлов, О.М. Клименко, Е.А. Тюпина. Влияние добавки бентонита месторождения 10-й хутор на механическую прочность белого цемента как матрицы для локализации РАО // Глины и глинистые минералы - 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium» и V Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЬ», посвященные 100-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. Москва, 18-22 апреля 2022 г. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2022. – С. 258 – 261.
7. Bilal S. Hamad. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete // Advanced Cement Based Materials. – 1995. № 2(4). – P. 161-167.
8. Belousov P., Semenkov A., Zakusin S. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite and diatomite // Minerals. – 2019. – Vol 9. № 10. – P. 625.
9. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. Т. 25. № 6 (122). – С. 70 – 74.
10. Tyupina E.A., Sazonov A.B, Sergeecheva Ya.V. et al. Application of Thermally Expanded Graphite for the Cementation of Cesium- and Tritium-Containing Waste Oils // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. Vol. 7. № 2. – P. 196 – 203.
11. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел масла // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. Т. 24. № 7 (112). – С. 12– 15.
12. Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ¹³⁷Cs // Перспективные материалы. – 2010. №8 – С. 329 – 333.
13. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов // Горный журнал. – 2016. – №. 2. – С. 79-85.
14. Крупская В. В., Закусин С. В., Лехов В. А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. — 2020. № 1 (10). – С. 35 – 55.
15. Богданович Н.Г., Грушичева Е.А., Мишевец Т.О. Исследование сорбционных свойств природных неорганических материалов: извлечение ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr мелкодисперсными сорбентами в статических условиях // Радиохимия. – 2008. Т. 50 № 4. – С. 345-350.
16. Куликова С.А., Белова К.Ю., Жилкина А.В. и др. Влияние цеолита на свойства магний-калий-фосфатного компаунда // ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 4-6 декабря, 2018. Сборник тезисов докладов. – М.: ИФХЭ РАН, 2018. – С. 215-217.
17. ФР.128.2009.05738. МВИ-18-02. Методика выполнения измерений. Цементные компаунды на основе РАО. Определение предела прочности на разрывной машине ИР-5047-50С, Свидетельство аттестации №305 от декабря 2008 г. / Аналитическая лаборатория ГУП Мос НПО «Радон», разработ. Горбунова О.А., Федорова О.В., инв. № 542. ГУП МосНПО «Радон», 2002.
18. ГОСТ 10180–2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. – Введ. 01.07.2013 г.

УДК 621.039.73

Антипова И.И., Фролова А.В., Данилов С.С., Тюпина Е.А.

СТРУКТУРА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ ЖЕЛЕЗОФОСФАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ СИНТЕЗА

Антипова Ирина Игоревна – студентка 4-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; ira_igorevna@mail.ru.

Тюпина Екатерина Александровна – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Фролова Анна Владимировна – аспирант 2-го курса, младший научный сотрудник лаборатории радиохимии; Данилов Сергей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимии;

ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия 119991, Москва, ул. Косыгина, д.19.

*Синтезированы образцы стеклокерамики из железофосфатного стекла при 450, 550, 650 и 750 °С. Изучен фазовый состав полученных образцов методом рентгеновской дифракции. Определена гидролитическая устойчивость в соответствии с международным стандартом РСТ при 90 °С.**Ключевые слова: стеклокерамика, иммобилизация ВАО, фазовый состав, гидролитическая устойчивость, структура, размеры.*

STRUCTURE OF MEDIUM-TEMPERATURE PHOSPHATE GLASS CERAMICS PRODUCED AT DIFFERENT SYNTHESIS TEMPERATURES

Antipova I.I., Frolova A.V., Danilov S.S., Tyupina E.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russia

*Samples of glass ceramics were synthesized from iron phosphate glass at 450, 550, 650 and 750 °C. The phase composition of the obtained samples was studied by X-ray diffraction. Hydrolytic stability has been established in accordance with the international standard PCT at 90 °C.**Key words: glass ceramics, immobilization, phase composition, hydrolytic stability, structure, dimensions.***Введение**

Одним из основных способов иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) является включение их в стекольные или стеклокерамические матрицы. У остекловывания есть существенный недостаток: отходы добавляются на первой стадии изготовления стекломатрицы, вследствие чего из-за высокой температуры синтеза [1], некоторые летучие элементы могут не войти в состав матрицы и требуют специального очистного оборудования при промышленном синтезе. Например, Тс начинает проявлять летучие свойства уже при 950 °С, что не позволяет полностью включать его в стекло [2]. Для решения этой проблемы необходимы новые среднетемпературные матрицы, в числе которых можно рассмотреть керамику, которая синтезируется двухстадийно, что должно позволить иммобилизовать РАО на втором этапе изготовления, при намного более низкой температуре (450-750 °С). Цель данной работы – определить возможность синтеза железофосфатной стеклокерамической матрицы для иммобилизации компонентов ВАО, содержащих летучие компоненты, такие как Cs, Тс, хлоридные и сульфатные отходы.

Экспериментальная часть

В процессе работы были синтезированы 4 типа образцов стеклокерамики. Для синтеза стекла в

кварцевых тиглях нагревали шихту до 1100 °С, полученную массу выдерживали в течение 2 часа, расплав выливали на лист из нержавеющей стали для быстрого охлаждения при комнатной температуре. Состав шихты приведен в таблице 1.

Таблица 1. Состав FP стекол

Реагент	Мол%	Масс%
P ₂ O ₅	60	57,1
Fe ₂ O ₃	40	42,9

Полученное стекло измельчали до фракции меньше 0,071 мм, полученный порошок прессовали в таблетки с использованием прессы Lab Tools при 30-40 атм., после чего спекали при четырех различных температурах – 450, 550, 650 и 750 °С в течение 6 часов. Размер таблеток до и после спекания измеряли штангенциркулем. Фазовый состав образцов полученной стеклокерамики определяли методом рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku, Япония). Расшифровывали дифрактограммы с помощью программного пакета SmartLab Studio II с подключенной порошковой базой данных PDF-2.

Гидролитическую устойчивость образцов определяли методом РСТ [3]. Образцы массой 1,0 г

помещали в пластиковые контейнеры, заливали бидистиллированной водой объемом 10 мл, ставили в термостатируемый шкаф на 7 суток при температуре 90 °С. Количество выщелоченных за 7 суток компонентов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) на плазменном спектрометре ThermoScientific iCAP-6500 Duo.

Скорость выщелачивания элементов рассчитывали по формуле:

$$LR_i = \frac{m_i}{M_{0,i} \cdot S},$$

где m_i – масса элемента, выщелоченная за 7 сут, г;

$M_{0,i}$ – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г;

Образец	d/h	Исходные данные, см	450°С, см	550°С, см	650°С, см	750°С, см
FP	d	1,00	1,00	0,945	9,375	9,2
	h	0,36	0,365	0,35	0,345	0,34

Дифрактограммы образцов приведены на рисунках 1-4. Образец FP, спеченный при 450°С аморфный, в нем отсутствует кристаллическая фаза, которая может усложнять включение отходов. Однако включенные на второй стадии отходы могут образовать собственную фазу, что будет говорить о неполном включении их в данную матрицу. Все остальные образцы имеют кристаллические включения. В образце FP, спеченном при 550°С, обнаруживается только кристаллическая фаза фосфата железа $FePO_4$; при 650°С оксид железа Fe_2O_3 с примесью оксида кремния SiO_2 , вошедшего в состав при синтезе стекла в кварцевых тиглях; при 750°С выделяются более сложные фазы пиррофосфата железа $Fe_4(P_2O_7)_3$ и дифосфата железа $Fe_3(P_2O_7)_2$.

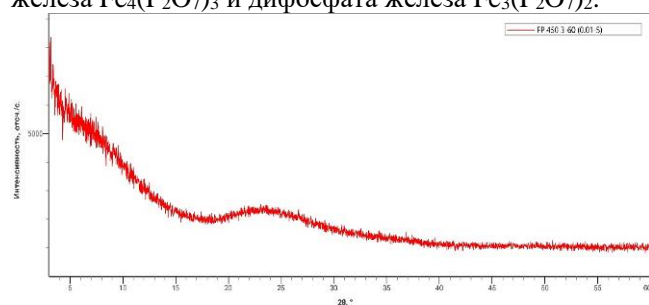


Рис.1. Дифрактограмма образца FP, полученного при 450°С

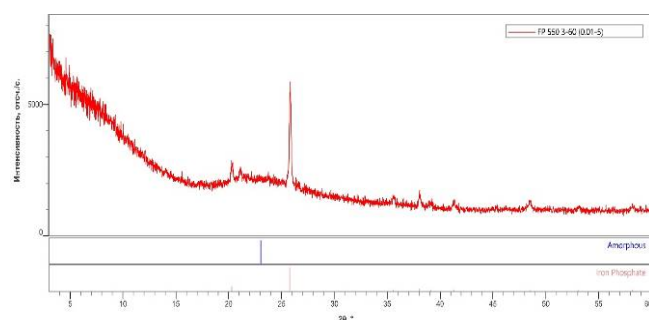


Рис.2. Дифрактограмма образца FP, полученного при 550°С

S – площадь открытой геометрической поверхности образца, контактирующая с водой, cm^2 .

Результаты и обсуждения

Для сокращения количества радиоактивных отходов и увеличения плотности получаемой стеклокерамики необходимо, чтобы таблетка в процессе спекания уменьшалась. Образцы железосодержащей (FP) стеклокерамики при 550,650 750 °С уменьшились, это говорит о том, что этот вид матрицы подходит для иммобилизации ВАО с точки зрения размеров. Геометрические параметры образцов до и после прокаливании приведены в таблице 2.

Таблица 2. Геометрические параметры образцов

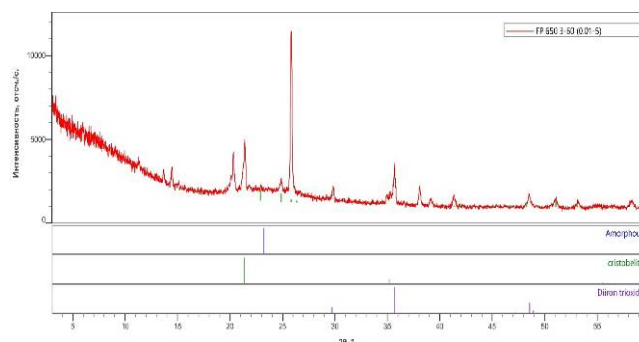


Рис.3. Дифрактограмма образца FP, полученного при 650°С

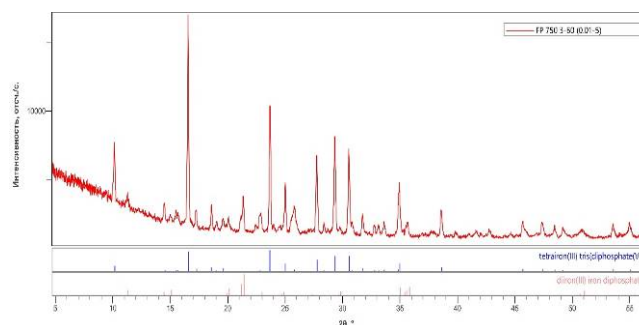


Рис.4. Дифрактограмма образца FP, полученного при 750°С

Результаты выщелачивания образцов по методу РСТ представлены в табл.3. Наименьшая скорость выщелачивания, порядка 10^{-7} г/($cm^2 \cdot сут$), по фосфору и $6 \cdot 10^{-9}$ г/($cm^2 \cdot сут$) по Fe наблюдается у образца FP, спеченного при 750 °С. При этом в работах с фосфатной стеклокерамикой похожего состава, но отличающейся способом синтеза, наблюдаются схожие и большие порядки скоростей выщелачивания, например, скорость выщелачивания фосфора составляет порядка 10^{-4} - 10^{-5} г/($cm^2 \cdot сут$) [4].

Таблица 3. Скорость выщелачивания, 10^{-5} г/(см²·сут)

Образец	t, °C	Fe	P
FP	450	0,01	0,09
FP	550	0,01	0,06
FP	650	0,005	0,05
FP	750	0,0006	0,04

В ходе работы было установлено, что железофосфатная стеклокерамика перспективна для иммобилизации ВАО. Наиболее перспективными представляются образцы, синтезированные при 650 и 750 °C. Требуется дальнейшие исследования, для изучения возможности включения компонентов РАО в стеклокерамику, синтезированную данным способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-29-01523 от 16.12.2021 «Новый подход к иммобилизации радиоактивных отходов, содержащих летучие компоненты, при средних температурах»).

Список литературы

1. С. А. Куликова, С. С. Данилов, Е. А. Тюпина и др. Разработка натрий-алюмо-железофосфатных стекломатериалов для иммобилизации высокоактивных отходов. – Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXIX, № 6 (165). – М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – С. 7-9.
2. Soderquist Ch.Z., Schweiger M.J., Kim D.S. et al. Redox-dependent solubility of technetium in low activity waste glass // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 449. N 1-3. – P. 173-180
3. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). ASTM Standard C 1285-94, ASTM, Philadelphia, 1994.
4. Stefanovsky S. V., Stefanovsky O.I., Kadyko M.I., Nikonov B.S. Sodium aluminum-iron phosphate glass-ceramics for immobilization of lanthanide oxide wastes from pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – T. 500. – P. 153-165.

УДК 621.039.7

Лукашина Е.О., Покальчук В.С., Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Магомедбеков Э.П.

СВЯЗЬ КОНСТАНТ ГЕНРИ С ПАРАМЕТРАМИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Лукашина Екатерина Олеговна – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: wrinaw12@gmail.com;

Покальчук Вероника Сергеевна – аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polalchuk.v.s@muctr.ru ;

Меркушкин Алексей Олегович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polaz@mail.ru;

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: alexobruch@mail.ru;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: magomedbekov.e.p@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

В работе исследована адсорбция инертных газов на активированных углях марок АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40. Рассчитаны константы Генри аргона, криптона и ксенона в статических условиях. Определены параметры пористой структуры исследуемых адсорбентов. На основании этих данных были получены линейные зависимости коэффициентов корреляции между константами Генри и такими параметрами пористой структуры как ширина пор и характеристическая энергия адсорбции, рассчитанными по уравнениям теории объёмного заполнения микропор Дубинина. Выявленные эмпирические закономерности позволяют прогнозировать значения констант Генри для других марок активированного угля на основании известных данных об их пористой структуре.

Ключевые слова: адсорбция газов, константа Генри, теория объёмного заполнения микропор; радиоактивные инертные газы; система спецгазоочистки.

THE RELATIONSHIP OF HENRY'S CONSTANTS WITH THE PARAMETERS OF THE POROUS STRUCTURE OF VARIOUS BRANDS OF ACTIVATED CHARCOAL

Lukashina E.O., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Merkushkin A.O., Magomedbekov.E.P.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, the adsorption of inert gases on activated carbons of grades AG-3, VSK-5, SKT-3, NWC 12x40 was studied. Henry constants of argon, krypton and xenon are calculated under static conditions. The parameters of the porous structure of the studied adsorbents are determined. Based on these data, linear dependences of the correlation coefficients between the Henry constants and such parameters of the porous structure as the pore width and characteristic adsorption energy, calculated using the Dubinin's Theory for the Volume Filling of Micropores (TVFM) equations, were obtained. The revealed empirical regularities make it possible to predict the values of Henry's constants for other grades of activated carbon based on the known data on their porous structure.

Keywords: adsorption of gases, Henry constant, the Dubinin's Theory for the Volume Filling of Micropores; radioactive inert gases; gas delay system.

Введение

Получение электроэнергии путём работы атомных электрических станций (АЭС) – великое достижение человечества. Но при эксплуатации АЭС образуются радиоактивные отходы, в том числе газообразные, которые необходимо утилизировать. Нельзя допустить выбросы радиоактивных газов в атмосферу, т.к. концентрации радионуклидов в них существенно выше допустимых. Количество и состав газоаэрозольных выбросов строго регламентируется нормативными документами, поэтому выброс газов, паров и аэрозолей происходит только после тщательной очистки от радиоактивных примесей. Это необходимо соблюдать для предотвращения радиационной катастрофы, которая нанесет существенный вред природе и населению [1, 2]. Основной вклад в суммарную активность выбросов АЭС вносят инертные радиоактивные газы (ИРГ). Снижение их активности происходит путем

адсорбции на активированном угле [3, 4]. В действующих АЭС адсорбция протекает на угле марки СКТ-3, но производство угля данной марки прекращено.

Поэтому целью данного исследования является выявление корреляции констант Генри с параметрами пористой структуры различных активированных углей для подбора оптимальной марки сорбента для системы спецгазоочистки АЭС.

Методика работы

Константы Генри находили по начальным участкам изотерм адсорбции аргона, криптона и ксенона на исследуемых марках угля (АГ-3, ВСК-5, СКТ-3, NWC 12x40) с применением уравнения Ленгмюра. Изотермы адсорбции снимали на приборе Quadrasorb Kt/SI. Методика проведения эксперимента в статических условиях описана в работе [5]. Для расчёта параметров пористой структуры проводилась низкотемпературная адсорбция азота при температуре

жидкого азота $T=77.35\text{K}$. Перед проведением адсорбции была измерена кажущаяся плотность частиц исследуемых адсорбентов методом гидростатического взвешивания гранул угля в этаноле, предварительно пропитанных расплавленным парафином для приведения удельных величин (объема пор и поверхности) к объему твердой фазы [5].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Расчетные значения констант Генри представлены в табл. 1. При определении взаимосвязи констант Генри с параметрами пористой структуры использовали значения удельных величин, пересчитанные на объем твердой фазы.

Таблица 1. Константы Генри ($\text{см}^3/\text{см}^3$) аргона, криптона и ксенона при 40°C

	АГ-3	СКТ-3	NWC 12x40	ВСК-5 (п2)	ВСК-5 (п3)
Ar	2.9	5.3	6.6	7.8	8.1
Kr	15	27	40	36	40
Xe	205	383	600	518	602

Для обработки экспериментальных данных по пористости структуры использовали теорию объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Для расчета

параметров пористой структуры брали диапазон относительных давлений, соответствующих линейному участку графиков, построенных в координатах уравнения Дубинина-Радушкевича.

Для определения связи между константами Генри и параметрами пористой структуры были рассчитаны коэффициенты линейной корреляции между этими величинами для каждого из адсорбтивов. Полученные данные подтвердили отмеченное другими исследователями [6, 7] отсутствие корреляции между константой Генри и такими параметрами пористой структуры как удельная поверхность и объем микропор (рис. 1).

Зависимость констант Генри от ширины пор и характеристической энергией адсорбции имеет практически линейный характер (рис.3). Характеристическая энергия адсорбции связана с шириной пор через уравнение Дубинина-Стёкла и, соответственно, тоже должна коррелировать с константой Генри. Проведённые расчёты подтвердили это предположение.

$$d_p = \frac{10,8}{\frac{E_{\text{адс}}}{E_{\text{адс}}} - 11,4} \quad (1)$$

где d_p – средняя ширина щелевой микропоры, нм; коэффициент 10,8 выражен в кДж·нм/моль; коэффициент 11,4 выражен в кДж/моль.

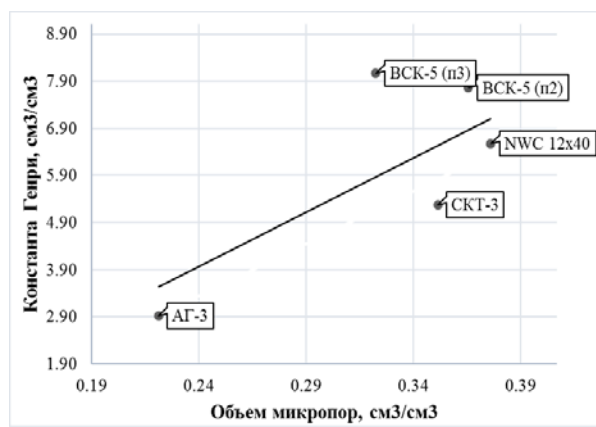
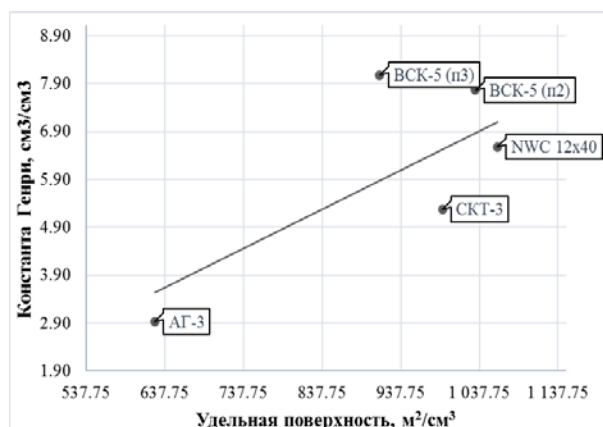


Рис. 1. Связь между константой Генри и параметрами пористости структуры (а-удельной поверхностью, б – объемом микропор)

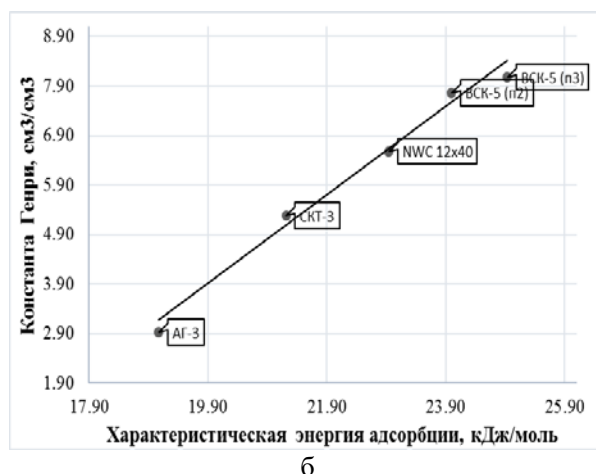
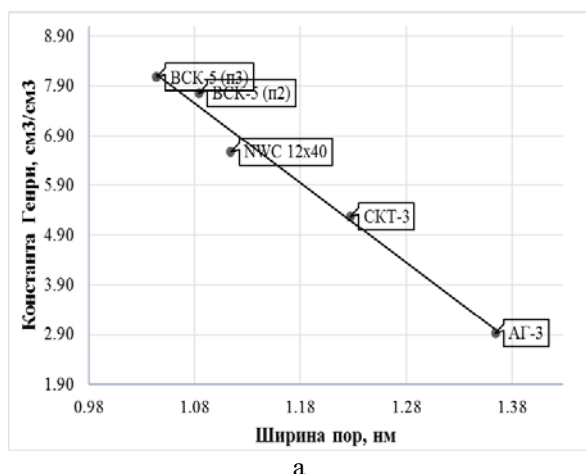


Рис. 2. Связь между константой Генри и параметрами пористости структуры (а-ширина пор, б – характеристическая энергия адсорбции)

При этом коэффициенты корреляции констант Генри с характеристической энергией адсорбции (табл. 2) ниже по сравнению с коэффициентами корреляции ширины пор с константами Генри. Увеличение констант Генри прямо пропорционально росту характеристической энергии адсорбции.

Таблица 2. Коэффициенты линейной корреляции между константами Генри и параметрами пористой структуры

Параметр	Ar	Kr	Xe
Удельная поверхность, м ² /см ³	0.723	0.826	0.784
Ширина пор, нм	-0.992	-0.952	-0.958
Объём микропор, см ³ /см ³	0.723	0.825	0.783
Характеристическая энергия адсорбции, кДж/моль	0.991	0.914	0.922

Заключение

На основании изотерм адсорбции были рассчитаны константы Генри аргона, криптона и ксенона в статических условиях. С использованием теории объемного заполнения микропор были рассчитаны параметры пористой структуры активированных углей. Рассчитаны коэффициенты корреляции между константами Генри и параметрами пористой структуры. Выявленная эмпирическая линейная корреляция между константами Генри и шириной микропор или характеристической энергией адсорбции позволяют прогнозировать значения коэффициентов адсорбции для других марок активированного угля на основании известных данных об их пористой структуре.

Список литературы

1. Пышкина М.Д. Определение основных дозообразующих нуклидов в выбросах АЭС PWR И ВВЭР // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии, Т. 18, № 2, 2017. С. 98-107.
2. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие / А.В. Обручиков, Е.А. Тюпина – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 188 с.
3. Плачкова С.Г. Книга 5. Электроэнергетика и охрана окружающей среды. Функционирование энергетики в современном мире. // Энергетика – история, настоящее и будущее. URL: <http://energetika.in.ua/ru/books/book-5/part-3/section-3/3-3/3-3-3> (дата обращения: 14.Сентябрь.2020).
4. Пыркова А.А., Екидин А.А., Антонов К.Л. Поступление инертных радиоактивных газов в атмосферу при нормальной эксплуатации АЭС // Физика. Технологии. Инновации. Сборник материалов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института УрФУ. 2019. С. 279-287
5. Magomedbekov, E.P., Merkushev, A.O., Obruchikov, A.V. et al. Comparison of the Sorption Capacity of Different Brands of Activated Carbon Relative to Argon, Krypton, and Xenon with the Natural Isotopic Composition under Static Conditions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. No 55. P. 1152-1168.
6. Нахутин И.Е., Очкин Д.В., Третьяк С.А., Декалова А.Н. Исследование адсорбции криптона и ксенона при малых парциальных давлениях на промышленных образцах активного угля // Атомная энергия, Т. 40, № 3, 1976. С. 295-298.
7. Qingbo Wang, Jingyuan Qu, Wenkai Zhu, Baichang Zhou, Jinxing Cheng. An Experimental Study on Radon Adsorption // Nuclear Science and Engineering, No. 168, May 2017. pp. 287-292.

УДК 621.039.7

Неберекутина С.Д., Покальчук В.С., Обручиков А.В., Меркушкин А.О.

КОЭФФИЦИЕНТЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПРИ АДсорбЦИИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ ИЗ ВОЗДУШНЫХ ПОТОКОВ НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ ВСК-5

Неберекутина Софья Дмитриевна – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: 170994@muctr.ru;

Покальчук Вероника Сергеевна – аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polalchuk.v.s@muctr.ru ;

Меркушкин Алексей Олегович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: polaz@mail.ru;

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: alexobruch@mail.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследована адсорбция инертных газов на активированном угле марки ВСК-5. Рассчитаны константы Генри и коэффициенты селективности в температурном интервале 20-60°C. Проведено сравнение полученных результатов по проявительным выходным кривым в динамических условиях с результатами измерений в статических (равновесных) условиях при адсорбции чистого адсорбтива на активированном угле ВСК-5. Установлено, что различия в значениях констант Генри могут достигать заметных величин (до 23%). Показано, что снижение температуры приводит, как правило, к увеличению этих различий. Это необходимо учитывать при проектировании схем выделения ИРГ из воздушных потоков. Ключевые слова: адсорбция газов; проявительная хроматография; радиоактивные инертные газы; криптон; система спецгазоочистки.

SELECTIVITY COEFFICIENTS FOR ADSORPTION OF INERT GASES FROM AIR FLOWS ON VSK-5 CHARCOAL

Neberecutina S.D., Pokalchuk V.S., Obruchikov A.V., Merkusshkin A.O.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article studies adsorption of inert gases on VSK-5 charcoal. Henry's constants and selectivity coefficients in the temperature range of 20-60°C are calculated. The results of the developing output curve in dynamic conditions are compared with the results of measurements in the static (equilibrium) range. Conditions for adsorption of pure adsorbent on activated VSK-5 carbon. Differences in Henry constant values were found to be as high as visible values (up to 23%). Lower temperatures have been shown to increase these differences. This needs to be taken into account when designing IWG extraction systems from the air stream.

Keywords: adsorption of gases; developing chromatography; radioactive inert gases; krypton; gas removal and purification system.

Введение

Инертные радиоактивные газы (ИРГ) формируют от 55% до 90% суммарной активности выбросов АЭС [1]. Большая их часть имеет период полураспада менее нескольких суток, что позволяет значительно снизить активность газообразных выбросов, производя задержку газов перед выбросом. Исключение составляет Kr-85 с периодом полураспада 10,77 лет, способный накапливаться в атмосфере [2-4]. При работе реакторов типов ГПР, ВВЭР, РБМК инертные радиоактивные газы вносят наибольший вклад в формирование эффективной дозы критической группы населения [1].

Очевидно, что контроль выбросов ИРГ является важной радиоэкологической задачей на атомных станциях. Одними из наиболее эффективных для удаления ИРГ из воздуха являются адсорбционные процессы. В настоящее время для максимального снижения их концентрации перед выбросом в атмосферу используют активированные угли различных марок [5, 6]. Ключевой характеристикой, определяющей способность активированного угля

удерживать адсорбат, является константа Генри (или коэффициент адсорбции). Именно от неё зависит скорость движения по радиохроматографической колонне фронта адсорбированного ИРГ.

Таким образом, задачами настоящей работы являются: получение выходных данных по адсорбции инертных газов на активированном угле ВСК-5 в статических и динамических условиях и сравнение коэффициентов адсорбции инертных газов в статических и динамических условиях.

Методика работы

Изотермы адсорбции инертных газов снимали на приборе Quadrasorb Kr/SI (Quantachrome Instruments). Методика проведения эксперимента в статических условиях описана в работе [7]. Константы Генри находили по начальным участкам изотерм адсорбции инертных газов с применением уравнения Ленгмюра.

Для исследования адсорбции благородных газов на активированном угле в динамических условиях была создана установка (рис. 1), позволяющая получать выходные кривые в проявительном режиме. В качестве объекта исследования был

выбран активированный уголь на основе скорлупы кокосового ореха ВСК-5 производства АО «ЭНПО «Неорганика».

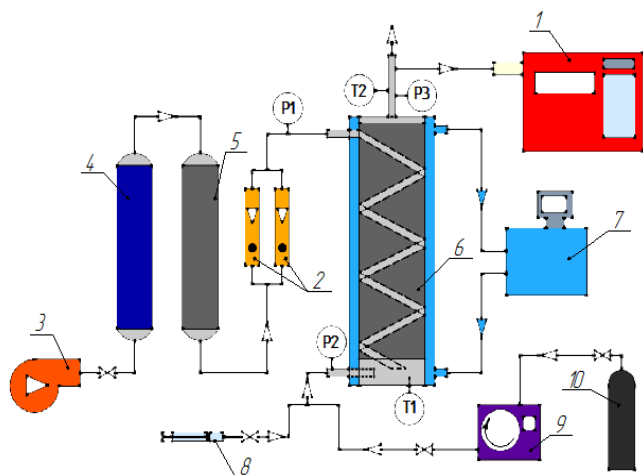


Рис. 1. Схема экспериментального стенда. 1 – газоанализатор; 2 – ротаметры; 3 – компрессор; 4 – колонка с силикагелем; 5 – колонка с активированным углем; 6 – адсорбционная колонна; 7 – жидкостной термостат; 8 – шприц; 9 – перистальтический насос; 10 – баллон.

Количественный анализ выходящего газового потока осуществлялся в реальном времени при помощи масс-спектрометрического газоанализатора (1) OmniStar (Pfeiffer Vacuum), подключённого к персональному компьютеру (программное обеспечение Quadera v.4.40, Pfeiffer Vacuum). Перистальтический насос (9) служил для непрерывной подачи адсорбтива с заданным объёмным расходом в смесительную камеру колонны. В экспериментах с проявительным режимом адсорбции анализируемая газовая смесь вводилась в смесительную камеру коротким импульсом при помощи шприца (8).

При проведении эксперимента в проявительном режиме смесь инертных газов объёмом 20 мл при помощи медицинского шприца коротким импульсом (1-2 секунды) вводили в нижний слой угля (над смесительной камерой). Для введения поправки на время прохождения газом-носителем свободного объёма колонки (мёртвое время) в смесь трёх инертных газов добавляли реперный агент – гелий, избыточную адсорбцию которого на активированном угле в условиях эксперимента полагали пренебрежимо малой. Общий вид нормированной выходной кривой, получаемой в экспериментах, представлен на рис. 2.

Константу Генри (K_H) рассчитывали в

соответствии с уравнением [5]:

$$K_H = \frac{t'_R \cdot 1000 \cdot v_c \cdot k \cdot \rho_s}{m} \quad (1)$$

где t'_R – исправленное время удерживания, мин; v_c – объёмная скорость газа-носителя (воздуха), л/мин; k – коэффициент расширения/сжатия потока в колонне; m – масса адсорбента, г; ρ_s – кажущаяся плотность гранул сорбента, г/см³.

Константа Генри в уравнении (1) является безразмерной константой избыточной адсорбции и относится к объёму твёрдой фазы.

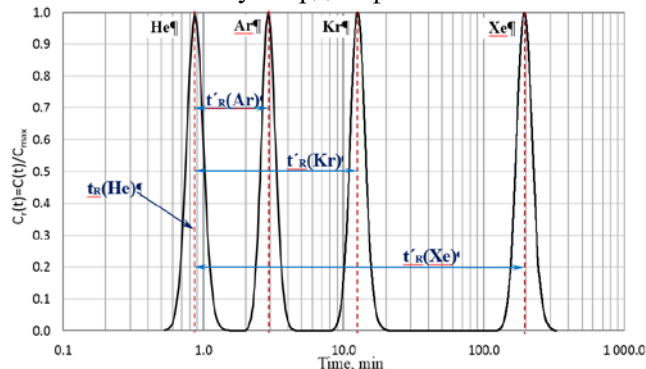


Рис. 2. Нормализованные выходные кривые гелия, аргона, криптона и ксенона в проявительном режиме динамической адсорбции

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Расчетные значения адсорбционных констант представлены в табл. 1. Константы Генри, рассчитанные для динамических условий при адсорбции из воздуха, заметно отличаются от результатов измерений в статических (равновесных) условиях. В среднем, различия составляют 10-15%, но могут достигать и 23% (адсорбция Kr на ВСК-5 при 20°C). Также можно отметить, что снижение температуры, как правило, приводит к увеличению отклонения результатов динамического и статического эксперимента. Это объясняется, судя по всему, увеличением адсорбции кислорода, азота и углекислого газа воздуха с понижением температуры, и ростом, вследствие этого, конкуренции с молекулами инертных газов за адсорбционные центры на поверхности адсорбентов.

Различие значений констант Генри говорит о разной степени сорбции на активированном угле, то есть о возможности разделения газовых компонентов. Количественной характеристикой для этого служит коэффициент селективности – отношение констант Генри двух веществ, значения которых представлены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты расчета констант Генри при различных температурах

t, °C	Статические условия			Динамические условия		
	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
20	9.0	60.2	980.0	7.4	47.6	881.6
30	7.5	46.7	682.8	6.3	35.9	578.8
40	6.3	36.4	495.6	5.8	30.6	442.4
50	5.4	-	-	4.6	22.9	303.8
60	4.7	22.8	252.4	4.0	19.0	215.8

Таблица 2. Коэффициенты селективности инертных газов при адсорбции на ВСК-5

t, °C	Статические условия			Динамические условия		
	Xe/Ar	Xe/Kr	Kr/Ar	Xe/Ar	Xe/Kr	Kr/Ar
20	108.9	16.3	6.7	119.1	18.5	6.4
30	91.0	14.6	6.2	91.9	16.1	5.7
40	78.7	13.6	5.8	76.3	14.5	5.3
50	-	-	-	66.0	13.3	5.0
60	53.7	11.1	4.9	54.0	11.4	4.8

Можно ожидать, что при дальнейшем понижении температуры в отрицательную область по шкале Цельсия, различия станут ещё более существенными, что необходимо учитывать при проектировании адсорбционных колонн в системе спецгазоочистки АЭС, а также разработке схем выделения и разделения ИРГ из воздушных потоков адсорбционным методом.

Заключение

По итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы: рассчитаны адсорбционные константы Генри по проявительным выходным кривым в динамических условиях и в статических (равновесных) условиях при адсорбции чистого адсорбтива на активированном угле ВСК-5. Установлено, что различия в значениях констант Генри могут достигать заметных величин (до 23%). При этом снижение температуры приводит, как правило, к увеличению этих различий. Полученные данные позволят в дальнейшем разработать подход к выделению целевых компонентов из технологических потоков АЭС.

Список литературы

1. Пышкина М.Д. Определение основных дозообразующих нуклидов в выбросах АЭС PWR И ВВЭР // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии, Т. 18, № 2, 2017. С. 98-107.
2. Плачкова С.Г. Книга 5. Электроэнергетика и охрана окружающей среды. Функционирование энергетики в современном мире. // Энергетика – история, настоящее и будущее. URL:

<http://energetika.in.ua/ru/books/book-5/part-3/section-3/3-3/3-3-3> (дата обращения: 14.Сентябрь.2020).

3. Пыркова А.А., Екидин А.А., Антонов К.Л. Поступление инертных радиоактивных газов в атмосферу при нормальной эксплуатации АЭС // Физика. Технологии. Инновации. Сборник материалов VI Международной молодежной научной конференции, посвященной 70-летию основания Физико-технологического института УрФУ. 2019. С. 279-287

4. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие / А.В. Обручиков, Е.А. Тюпина – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 188 с.

5. Magomedbekov, E.P., Merkushev, A.O., Obruchikov, A.V. et al. Comparison of the Sorption Capacity of Different Brands of Activated Carbon Relative to Argon, Krypton, and Xenon with the Natural Isotopic Composition under Static Conditions // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. No 55. P. 1152-1168.

6. Magomedbekov, E.P., Merkushev, A.O., Obruchikov, A.V. et al. Argon, krypton and xenon adsorption coefficients on various activated carbons under dynamic conditions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2022. No 331. P. 1091-1100.

7. Матюхина Д.М., Меркушкин А.О., Обручиков А.В.. Исследование адсорбции криптона на активированном угле марки ВСК-5 в статических условиях при различных температурах // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 9(244). С. 91-93.

УДК 629.039.58

Сорокопуд М.О., Хорошилова К.Д., Богородская М.А.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЛЕТУЧЕСТИ ОСНОВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЙОДА ПРИ ЗАДАННЫХ pH И ТЕМПЕРАТУРАХ

Сорокопуд Маргарита Олеговна – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиозологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева¹; ysorokopud@mail.ru.Хорошилова Кристина Дмитриевна – младший научный сотрудник ЛАКИП ОРБ ВВЭР ККАЭ, НИЦ «Курчатовский институт»².

Богородская Марина Анатольевна - доцент кафедры химии высоких энергий и радиозологии.

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, пл. Академика Курчатова, дом 1.

В статье представлены экспериментальные данные по определению относительной летучести основных химических форм йода при заданных pH и температурах водных растворов йода и борной кислоты. В рамках данной работы была проведена серия экспериментов по определению летучести йода в формах I₂, I и общего йода при заданных pH и температурах путем квазиравновесной перегонки. Проведенный эксперимент показал, что в щелочном и нейтральном растворах фактически единственной летучей формой йода является HOI, причем ее летучесть сравнима с летучестью молекулярного йода. Содержание борной кислоты в растворе оказывает большое влияние на летучесть HOI: с увеличением концентрации H₃BO₃ в растворе летучесть HOI уменьшается.

Ключевые слова: АЭС, ВВЭР, защитная оболочка, прямик, йод, химические формы йода, относительная летучесть.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE RELATIVE VOLATILITY OF THE BASIC CHEMICAL FORMS OF IODINE AT PRESENT pH AND TEMPERATURESSorokopud M.O.¹, Horoshilova K.D.², Bogorodskaya M. A.¹¹D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Miusskaya sq., 9, Moscow, Russia.²National Research Center “Kurchatov Institute”, 123182, Akademika Kurchatova sq., 1, Moscow, Russia.

The article presents experimental data on determining relative volatility of the main chemical forms of iodine at given pH and temperatures of aqueous solutions of iodine and boric acid. Within the framework of this study, a series of experiments were carried out to determine volatility of iodine in forms of I₂ and I as well as of total iodine at given pH and temperatures. Quasi-equilibrium distillation method was applied. The experiments showed that in alkaline and neutral solutions, in fact, the only volatile form of iodine is HOI, while its volatility is comparable to that of molecular iodine. The content of boric acid in the solution has a great influence on the volatility of HOI: volatility of HOI decreases with increase of H₃BO₃ concentration in the solution.

Key words: NPP, VVER, containment, sump, iodine, chemical forms of iodine, relative volatility.

Введение

В ходе работы атомной электростанции (АЭС) с водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР) образуются радиоактивные продукты деления, в том числе изотопы йода. При аварии с течью теплоносителя первого контура (LOCA - loss of coolant accidents) радиоактивный йод вместе с другими изотопами попадает в защитную оболочку преимущественно в молекулярной форме (I₂) и в виде аэрозолей (CsI), что приводит к риску попадания летучего йода в окружающую среду [1, 2].

Одним из источников образования летучих форм йода является раствор аварийного приямка. В растворе приямка йод присутствует сразу в нескольких химических формах, летучими из которых являются: молекулярный йод (I₂), йодноватистая кислота (HOI) и органические соединения йода (CH₃I) [3]. На образование летучих форм йода и их переход из жидкой в газовую фазу большое влияние оказывают значения pH раствора приямка и температуры [4]. Для понимания того, какая из образующихся химических форм йода преимущественно будет переходить в воздушное пространство защитной оболочки, необходимо знать относительную летучесть данных форм йода.

Значения pH < 7 являются благоприятными условиями для образования летучих форм йода. Поэтому для подавления их образования необходимо поддерживать оптимальное значение pH раствора приямка в интервале от 8,0 до 9,0 [4, 5]. Изменение температуры раствора приводит к изменению значения pH [6].

В рамках настоящей работы была оптимизирована методика процесса перегонки и подобраны методы количественного анализа общего йода и его различных химических форм. Проведена серия экспериментов с целью определения относительной летучести основных форм йода в зависимости от заданного значения pH, температуры и состава модельного раствора.

Экспериментальное определение относительной летучести основных химических форм йода

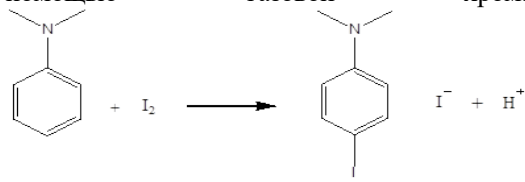
Была проведена серия экспериментов водных растворов йода и борной кислоты с целью определения относительной летучести йода в формах I₂, I и общего йода при заданных pH и температурах методом квазиравновесной перегонки. Концентрация общего йода (I_{общ}), вносимого в исходный раствор в виде смеси веществ KI KIO₃ и I₂: (5,0±0,25)·10⁻⁶ моль/дм³. Мольное соотношение веществ KI : KIO₃ : I₂ = 1 : 1 : 8. Концентрации растворов борной кислоты 8 г/дм³ и 16

г/дм³. Эксперимент проводился в диапазоне pH водных растворов йода от 5 до 9 с шагом 1, а квазиравновесная перегонка в интервале температур от 40 °С до 90 °С с шагом 10 °С. Анализ отогнанных фракций на содержание общего йода проводился методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС) и содержания йода в формах I₂ и I⁻ методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС).

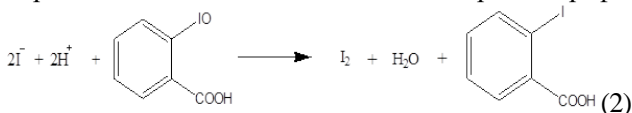
При проведении анализа методом ИСП-АЭС на спектрометре iCAP6300 duo (Thermo Scientific) была принята методика подготовки пробы, основанная на переводе форм йода в нелетучее состояние путем добавления щелочи и небольшого количества пероксида водорода. Данное решение позволяет сохранить в растворе все формы йода, без потери элементарной формы (I₂) во время подготовки проб и распыления при введении в плазму. Для определения абсолютных количеств детектируемого йода использовался внутренний стандарт – селен.

Метод анализа молекулярного йода (I₂) и йодида (I⁻) основан на дериватизации I₂ в присутствии N,N диметиланилина с последующей экстракцией 4 йодо N,N диметиланилина в органическую фазу (циклогексан). Йодид (I⁻) предварительно окисляют 2-йодобензойным реагентом до йода (I₂). Получение производных различных форм йода и, следовательно, их отдельное определение было выполнено с применением предколонной дериватизации следующими способами:

1. Дериватизация йода (I₂) N,N-диметиланилином с образованием 4 йодо-N,N-диметиланилина по реакции (1). Образовавшееся производное экстрагировали в циклогексан и определяли с помощью газовой хроматографии.



2. Дериватизация йодида (I⁻) N,N-диметиланилином в присутствии 2 йодобензойного реагента йодид по реакции (2). Высвобождающийся в реакции ароматического замещения йодид, окисляется до I₂. Любой йодид, уже присутствующий в анализируемом растворе, также подвергается дериватизации N,N-диметиланилином в присутствии 2-йодобензойного реагента. Образовавшееся производное экстрагировали в циклогексан и определяли с помощью газовой хроматографии.



Таким образом, для определения йодида и йода в растворах была применена дериватизация двух отдельных аликвот исследуемого раствора, одна в отсутствие, а другая в присутствии 2-йодобензоата. Содержание йодида находили по разнице содержания йода, определяемого двумя описанными выше способами.

При проведении эксперимента для повышения стабильности и идентичности условий перегонки при заданной температуре применен 5-ти позиционный термостат, оборудованный пятью перегонными системами. Это позволило достичь повторяемости условий процесса перегонки водных растворов, содержащих различные формы йода, со значениями pH 5-9 при фиксированных концентрациях борной кислоты и температуре. Схематическое изображение установки приведено на рисунке 1.

В начале перегонки химические стаканы (1) с опорами для чаш (2) заполняли приготовленными растворами, помещали кварцевые чаши (3). Сверху на стаканах размещали одnogорлые круглодонные колбы (4), последовательно соединенные через насадки (5) и силиконовые шланги (6), по которым циркулировала водопроводная вода, в качестве хладагента. Для герметизации системы в месте соединения круглодонных колб (4) и химических стаканов (1) использовали полимерную пленку. Для поддержания температуры дистилляции последовательно соединенных установок использовали термостат (7), оснащенный принудительной системой перемешивания (магнитная мешалка). Дополнительный контроль стабильности температуры выполняли с использованием электрического контактного термометра (8).

В нагретый до заданной температуры термостат (7), помещали 5 перегонных систем. По окончании процесса отгона, выключали нагрев, убирали охлаждающие колбы (4). Доставали кварцевые чаши (3) с отогнанными фракциями и взвешивали на весах с точностью до 0,01 г. Отогнанные фракции переносили в стеклянные конические колбы с хорошо притертыми пробками.

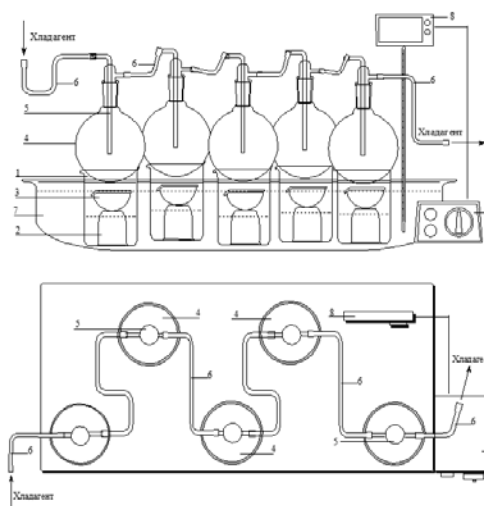


Рис.1 Схема установки для перегонки по типу «Sub-boiling distillation»: 1 — химический стакан; 2 — опоры для чаш; 3 — кварцевые чаши; 4 — одnogорлые круглодонные колбы; 5 — насадки; 6 — силиконовые шланги; 7 — термостат, оснащенный магнитной мешалкой; 8 — электрический контактный термометр

В рамках работы оценивалось влияние времени хранения экспериментальных образцов в запаянных ампулах и стеклянных сосудах с притертой стеклянной пробкой в промежутке времени 1 неделя. Оценивать

больший промежуток времени не являлось целесообразным ввиду того, что время между перегонкой и проведением анализа составляла не более пяти суток. В течение первой недели потери общего йода в экспериментальных образцах составили не более 1 %.

Результаты эксперимента на содержание $I_{\text{общ}}$, I_2 и I^- в дистилляте при pH 5, 7 и 9 с содержанием H_3BO_3 в перегоняемом растворе 8 г/дм^3 (закрашенные обозначения) и 16 г/дм^3 (незакрашенные обозначения) приведены на рисунках 2-4.

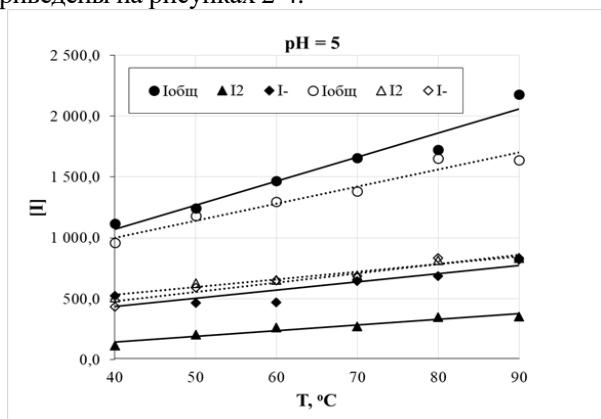


Рис. 2 – Образование $I_{\text{общ}}$, I_2 и I^- в растворе при pH = 5 (закрашенные обозначения – при $CH_3BO_3 = 8 \text{ г/дм}^3$ не закрашенные обозначения – при $CH_3BO_3 = 16 \text{ г/дм}^3$)

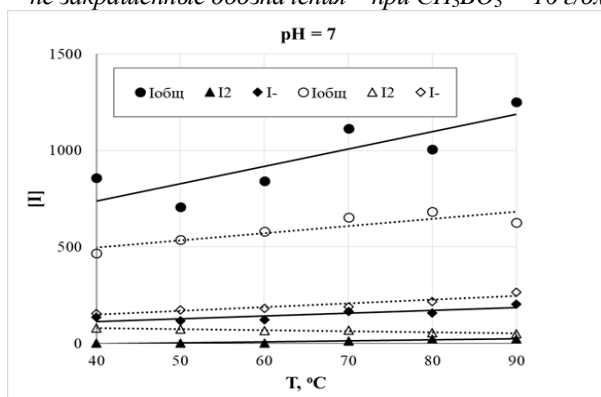


Рис. 3 – Образование $I_{\text{общ}}$, I_2 и I^- в растворе при pH = 7 (закрашенные обозначения – при $CH_3BO_3 = 8 \text{ г/дм}^3$ не закрашенные обозначения – при $CH_3BO_3 = 16 \text{ г/дм}^3$)

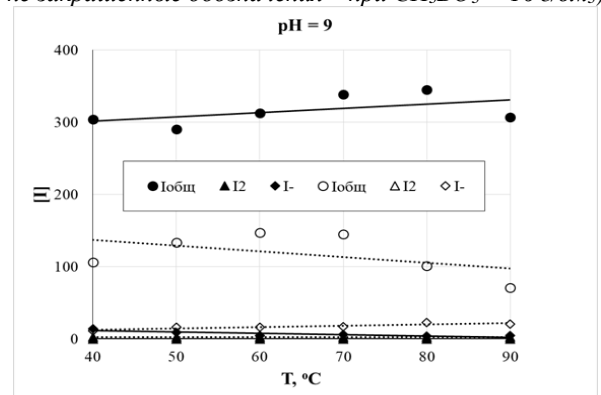


Рис. 4 – Образование $I_{\text{общ}}$, I_2 и I^- в растворе при pH = 9 (закрашенные обозначения – при $CH_3BO_3 = 8 \text{ г/дм}^3$ не закрашенные обозначения – при $CH_3BO_3 = 16 \text{ г/дм}^3$)

Неопределенность результатов анализа валового содержания йода рассчитывалась для доверительной вероятности $p = 0,95$ (составляет 0,054 для всего диапазона концентраций в рабочих пробах), на

основании среднеквадратичного отклонения всех полученных результатов измерений (2σ). Неопределенность результатов анализа содержания форм йода – I^- и I^0 рассчитывалась на основании построения градуировочных зависимостей с доверительной вероятностью $p = 0,95$ (составляет 0,10 в диапазоне концентраций 150-1000 ppb; 0,14 в диапазоне концентраций 50-149 ppb; 0,20 в диапазоне концентраций 1,0-49 ppb), критерий 2σ .

Заключение

По итогам проведенных серий экспериментов и анализов отогнанных фракций, можно выделить следующие особенности, касающиеся равновесия между различными химическими формами йода в жидкой и газовой фазе:

1. Общее содержание йода в перегонных пробах не является суммой концентраций молекулярного йода и йодид-иона. Таким образом, в пробах содержится, по меньшей мере, еще одна форма йода, не детектируемая описанными методами (ИСП-АЭС и ГХ-МС). Наиболее вероятно, что это НОИ или IO^- -ион, так как содержащийся в пробах йодид-ион является продуктом реакции диспропорционирования молекулярного йода.

2. В щелочных растворах НОИ является фактически единственной летучей формой йода, при этом его летучесть сравнима с летучестью молекулярного йода. Содержание борной кислоты в растворе оказывает большое влияние на летучесть НОИ: чем выше ее концентрация, тем меньше йода при тех же условиях переходит из жидкой фазы в газовую. Объяснением этому может служить образование комплексного иона $B(OH)_3OI^-$, структурного аналога $B(OH)_4^-$, имеющего значительно меньшую летучесть.

3. В кислых растворах основной летучей формой йода является молекулярный йод, большая часть которого диспропорционирует.

Список литературы

- Clément B. et al., State of the Art Report on Iodine Chemistry, Proc. of the CSNI Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety, NEA/CSNI/R (2007)1, 2007. 60 p.
- Routamo T. Effect of Hypoiodous Acid Volatility on the Iodine Source Term in Reactor accidents // Proc. of the Second CSNI Workshop on Iodine Chemistry in Reactor Safety. Switzerland, 1996. №97, p. 635-655.
- Wisbey S. J., Beahm E. C., Shockley W. E. Iodine behavior in containment under LWR accident conditions // American Chemical Society National Meeting. California, USA, 1986. 85 p.
- Лебедев Л.Э. Модель оценки радионуклидов йода в выбросах при тяжелых авариях АЭС с ВВЭР и её реализация в интегральном коде: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук: СПб., 2012. 170 с.
- Метод расчёта водородного показателя раствора в приемке защитной оболочки на АЭС с реактором ВВЭР-1000 / Хорошилова К.Д. [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов. 2022. вып. 1, с. 82—89.
- Herranz L. E., Rodriguez J. J. A simplistic view of the iodine chemistry influence on source term assessment. Spain, 1995. 19 p.

УДК 544.541./546; 66.085.3/5; 66.018.86

Москвитин Л.В., Магомедбеков Э.П., Слесаренко В.С., Рындя С.М., Смолянский А.С.

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОРАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ОБЛУЧЕННОГО УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ КСЕНОНА

Москвитин Лев Владимирович – аспирант 4-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; levmoskvitin@gmail.com.

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии;

Смолянский Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Слесаренко Виталий Сергеевич – генеральный директор ООО «Квант-Р»,

Россия, Москва, 125319, 1-я Аэропортовская ул., д. 6, кв. 180.

Рындя Сергей Михайлович - кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией комплексной технологии полупроводниковых приборов,

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Россия, Москва, 115409, Каширское шоссе, дом 31.

Впервые изучены радиационно-индуцированные изменения в спектрах оптического пропускания образцов терморadiационно-модифицированного политетрафторэтилена в виде плёнок толщиной 20 мкм, подвергнутых воздействию потока ускоренных ионов ксенона с энергией 1,0 МэВ/нуклон в диапазоне флюенсов от 10^8 до 10^{11} см⁻². Природа наблюдаемых радиационных эффектов может быть связана с немонотонным изменением интенсивности полосы с максимумом при 188 нм, а также с появлением новой полосы оптического поглощения 233 нм в области флюенсов $3 \cdot 10^{10}$ – 10^{11} см⁻². При флюенсах менее 10^9 см⁻² в спектральном диапазоне 185 – 300 нм обнаружен эффект просветления полимерных образцов. Увеличение флюенса ионов Xe до 10^{11} см⁻² приводит к росту оптического поглощения, что может быть связано с перекрыванием областей радиационного повреждения диаметром ~577 Å, локализованных вокруг латентных треков.

Ключевые слова: терморadiационно-модифицированный политетрафторэтилен, ионы ксенона, оптика, флюенс, спектр

RADIATION-INDUCED CHANGES IN THE OPTICAL PROPERTIES OF THERMORADIATION-MODIFIED POLYTETRAFLUOROETHYLENE IRRADIATED BY ACCELERATED XENON IONS

Moskvitin L.V.^{1,2}, Magomedbekov E.P.¹, Slesarenko V.S.², Ryndya S.M.³, Smolyanskii A.S.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² LLC "Kvant R", Moscow, Russian Federation

³ National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute)

Radiation-induced changes in the optical transmission spectra of the thermoradiation-modified polytetrafluoroethylene samples having the form of the 20 μm thick films exposed to a stream of accelerated xenon ions which have an energy about 1.0 MeV/nucleon are studied in the range of fluxes from 10^8 to 10^{11} cm⁻² for the first time. The nature of the observed radiation effects can be associated with a non-monotonous change in the intensity of the band with a maximum at 188 nm, as well as with the appearance of a new optical absorption band at 233 nm in the range of fluxes from $3 \cdot 10^{10}$ to 10^{11} cm⁻². An effect of bleaching of the polymer samples was found in the spectral range 185 – 300 nm at fluxes less than 10^9 cm⁻². Increasing of the Xe ion flux up to 10^{11} cm⁻² leading to the growth in optical absorption, which may take place due to overlapping of the radiation damage regions having a diameter of ~577 Å which localized around latent tracks. The optical band gap and the Urbach energy were calculated for the initial and ion-irradiated samples of thermoradiation-modified polytetrafluoroethylene.

Keywords: thermoradiation-modified polytetrafluoroethylene, xenon ions, optics, flux, spectrum

Введение

Фторполимеры обладают комплексом уникальных эксплуатационных характеристик, а именно, - химическая и климатическая стойкость, низкая поверхностная энергия, низкие значения коэффициентов трения и диэлектрической постоянной [1-3]. Происхождение этих свойств обусловлено специфической электронной

структурой атома фтора, стабильностью ковалентной связи C-F и наличием внутри- и межмолекулярных взаимодействий между фторированными сегментами полимерной цепи [4]. Благодаря своим исключительным химическим и физическим свойствам, фторполимеры и фтортеломеры широко применяются в химической промышленности,

электротехнике и микроэлектронике, строительстве и машиностроении.

В то же время ПТФЭ обладает рядом недостатков – хладноломкостью, пористостью и низкой радиационной стойкостью [1]. Перспективным подходом для преодоления указанных недостатков следует считать высокотемпературную радиационную модификацию ПТФЭ в расплаве [2]. Показано [3], что совместное действие ионизирующего излучения (ИИ) и высоких температур способно привести к растворению системы микропор в объёме материала, упорядочить кристаллическую структуру полимера за счёт удаления кристаллов триклинной сингонии [4], а также повысить радиационную стойкость в результате гомогенизации структуры терморadiационно-модифицированного политетрафторэтилена (ТРМ-ПТФЭ).

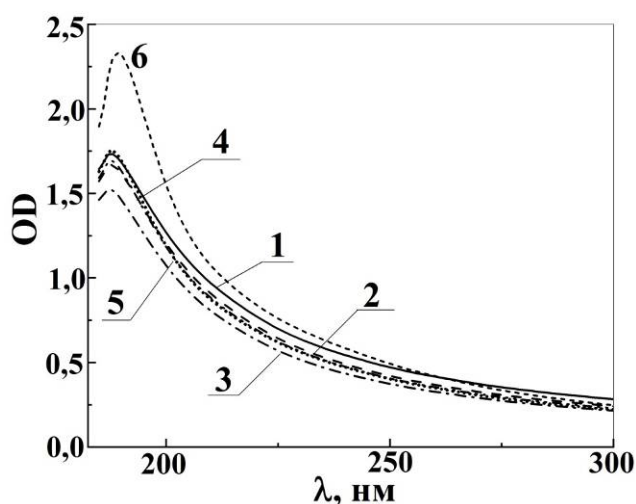


Рис. 1 Спектры оптического поглощения терморadiационно-модифицированного политетрафторэтилена: исходная плёнка (1) и облученные ионами ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон до флюенсов 10^8 (2), 10^9 (3), 10^{10} (4), $3 \cdot 10^{10}$ (5) и 10^{11} см^{-2} (6).

Улучшение эксплуатационных характеристик ТРМ-ПТФЭ открывает возможности применения этого материала в радиотехнических и оптических устройствах, которые могут эксплуатироваться в полях ИИ [1]. Как правило, радиационные испытания полимерных материалов, используемых в атомной технике и в космосе, проводятся с применением редко-ионизирующих излучений, для которых линейная передача энергии (ЛПЭ) составляет $\approx 0,2$ эВ/нм (гамма-излучение, потоки электронов с энергией до 1 МэВ) [1]. В то же время исследования, в которых проведено изучение особенностей взаимодействия высокоэнергетических излучений (ЛПЭ $\approx 2 - 5000$ эВ/нм) с ТРМ-ПТФЭ, до сих пор отсутствуют [2]. В связи с этим актуально проведение изучения закономерностей и механизма радиационно-индуцированных изменений оптических и электрофизических свойств ТРМ-ПТФЭ в условиях воздействия ИИ с высокими значениями ЛПЭ.

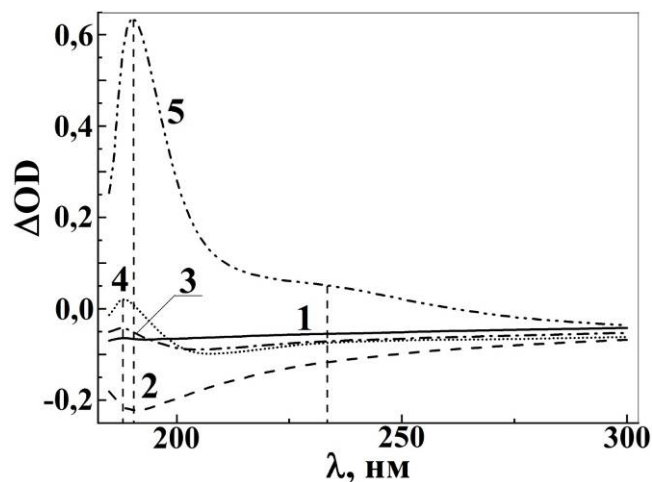


Рис. 2 Разностные спектры оптического поглощения, полученные вычитанием из спектров облученных ионами ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон полимерных плёнок, приведённых на рис. 1, спектра исходного образца терморadiационно-модифицированного политетрафторэтилена: 1 – флюенс 10^8 см^{-2} ; 2 – 10^9 см^{-2} ; 3 – 10^{10} см^{-2} ; 4 – $3 \cdot 10^{10}$ см^{-2} ; 5 – 10^{11} см^{-2}

В настоящем исследовании впервые изучены радиационно-индуцированные изменения в спектрах оптического пропускания и поглощения ТРМ-ПТФЭ, подвергнутого воздействию потоков ускоренных ионов ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон.

Экспериментальная часть

Технология высокотемпературной радиационной модификации ПТФЭ в виде пластин размерами $10 \times 10 \times 100$ мм описана в [3]. Экспериментальные образцы ТРМ-ПТФЭ в виде плёнок размерами 15×50 мм и толщиной 20 мкм вырезали из пластин методом микрофрезерования. Облучение потоком ускоренных ионов ксенона с энергией 1 МэВ/нуклон в области флюенсов от 10^8 до 10^{11} см^{-2} осуществляли на ускорителе У-300 в Центре прикладной физики Лаборатории ядерных реакций имени Г.Н. Флёрва Объединённого института ядерных исследований (ЛЯР им. Г.Н. Флёрва ОИЯИ). Измерение оптических спектров пропускания в диапазоне длин волн от 185 до 1400 нм проводили с использованием спектрофотометра УФ, видимого и ИК диапазона Shimadzu UV-2600, оборудованного интегрирующей сферой ISR-2600. В качестве эталона использовали пластинку BaSO_4 . Обработку зарегистрированных спектральных данных проводили с использованием программного обеспечения (ПО) Scilab, версия 6.1 (разработчик – ESI Group, Франция), находящегося в открытом доступе в интернет.

Результаты и обсуждение

Как известно [5], в спектре оптического поглощения ПТФЭ доминирует полоса с максимумом при 161 нм ($\approx 7,7$ эВ). В области длин волн менее 160 нм из трёх полос с максимумами при 115, 124 и 133 нм или 10,8, 10,0 и 9,32 эВ, соответственно. Малоинтенсивный длинноволновой

край полосы 161 нм определяет оптическое поглощение ПТФЭ в спектральном диапазоне от 175 до 240 нм. Обнаруженные максимумы оптического поглощения ПТФЭ в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области могут быть рассмотрены как тонкая структура (ТС) ридберговских состояний атома фтора [5]. При этом результаты квантово-химических расчётов показывают, что в спектральном диапазоне 175 - 240 нм должна присутствовать ещё одна компонента ТС [5].

В спектре оптического поглощения необлученной плёнки ТРМ-ПТФЭ нами впервые обнаружена полоса с максимумом при 188 нм (рис. 1, спектр 1). Вероятно, её происхождение может быть связано с ТС ридберговских состояний атомов фтора [5]. Воздействие ускоренных ионов Хе с энергией 1 МэВ/нуклон приводят к изменению спектральной формы полосы с $\lambda_{max} = 188$ нм ($\approx 6,6$ эВ) и незначительному длинноволновому сдвигу максимума до 190,5 нм ($\approx 6,51$ эВ).

Величина радиационного эффекта ярче может быть продемонстрирована путём анализа разностных спектров оптического поглощения, полученных вычитанием спектра необлученного образца ТРМ-ПТФЭ из спектров ионно-облученных полимерных плёнок (рис. 2). Обнаружено, что при флюенсах ионов ксенона от 10^8 до 10^9 см⁻² происходит «просветление» ТРМ-ПТФЭ, что может быть связано с уменьшением интенсивности компоненты ТС при 161 нм. При этом наблюдается коротковолновой сдвиг полосы 188 нм на ~ 1 нм.

Увеличение флюенса ионов ксенона до $10^{10} - 10^{11}$ см⁻² сопровождается возрастанием интенсивности полосы 188 нм, которое становится особенно заметным при флюенсе 10^{11} см⁻², когда происходит перекрывание латентных треков (ЛТ) ионов ксенона. Величина среднеквадратичного расстояния между ЛТ в этом случае достигает ~ 577 Å, что значительно превышает диаметр ЛТ (~ 100 Å [1]). При этом наблюдается сдвиг λ_{max} в «красную» сторону до 190 нм и появление новой полосы поглощения при 233 нм, происхождение которой обусловлено гексатриенами [6].

Настоящее исследование проведено при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ (Государственное задание FSSM-2020-0004), с использованием оборудования Центра коллективного пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников». Авторы благодарят сотрудников Центра прикладной физики ЛЯР им. Г.Н. Флёрова ОИЯИ, - Апеля П.Ю., Нечаева А.Н. и Иванова О.М., - за помощь в организации и проведении облучения образцов плёнок ТРМ-ПТФЭ ускоренными ионами ксенона.

Список литературы

1. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Тупиков В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
2. Khatipov S.A., Serov S.A., Buznik V.M. Radiation modification of polytetrafluoroethylene / in: Opportunities for Fluoropolymer. Synthesis, Characterization, Processing, Simulation and Recycling. Progress in Fluorine Science / ed. by Bruno Ameduri, Sergey Fomin. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2020. pp. 137 – 188.
3. Smolyanskii A.S., Politova E.D., Koshkina O.A., Arsentyev M.A., Kusch P.P., Moskvitin L.V., Slesarenko S.V., Kiryukhin D.P., Trakhtenberg L.I. Structure of Polytetrafluoroethylene Modified by the Combined Action of γ -Radiation and High Temperatures. Polymers. 2021. V. 13. 3679. <https://doi.org/10.3390/polym13213678>
4. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия, 1966. 336 с.
5. Seki K., Tanaka H., Ohta T., Aoki Y., Imamura A., Fujimoto H., Yamamoto H., Inokuchi H. Electronic structure of poly(tetrafluoroethylene) studied by UPS, VUV absorption, and band calculations. Physica Scripta. 1990. V. 41, No. 1. pp. 167–171. doi.org/10.1088/0031-8949/41/1/041
6. Hudson B.S., Kohler B.E., Schulten K. Linear Polyene Electronic Structure and Potential Surfaces. Excited States. 1982. V. 6. pp. 1 – 95

УДК 548.736

Парашутин Е.Д., Трофимова Т.П., Федосеев А.М., Григорьев М.С.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВОГО КОМПЛЕКСА $\text{HL}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ [$\text{L}=\text{N}-(5,6\text{-ДИГИДРО-4Н-1,3-ТИАЗИН-2-ИЛ})\text{БЕНЗАМИД}$]Парашутин Егор Дмитриевич, студент 3-го курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: parashutinegor@gmail.com;

Трофимова Татьяна Петровна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры радиохимии; Федосеев Александр Михайлович, доктор химических наук, заведующий лабораторией химии трансурановых элементов ИФХЭ РАН;

Григорьев Михаил Семёнович, доктор химических наук, заведующий лабораторией анализа радиоактивных материалов ИФХЭ РАН;

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;²ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»;³Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31 корп. 4.*Синтезирован в кристаллическом виде и изучен методом РСА комплекс уранила с N-(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамидом, с использованием автоматического дифрактометра Bruker Kappa Apex II; из растворов в метаноле, этаноле и ацетонитриле кристаллических комплексов с вышеуказанным лигандом и перхлоратом уранила получить не удалось.*

Ключевые слова: радиохимия, тетрачлоруранилат, перхлорат уранила, N-(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамид, рентгеноструктурный анализ.

FORMING AND STRUCTURE OF NEW $(\text{HL})_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ [$\text{L}=\text{N}-(5,6\text{-DIHYDRO-4H-1,3-THIAZIN-2-YL})\text{BENZAMIDE}$] COMPLEXParashutin E.D.¹, Trofimova T.P.², Fedoseev A.M.³, Grigoriev M.S.³.¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation,²Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation,³The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation.*Crystals of uranyl chloride with N-(5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl)benzamide complex were obtained and characterized by X-ray diffraction analysis with a Bruker Kappa Apex II automatic four-circle diffractometer. An attempt was made to separate a similar compound with uranyl perchlorate from methanol, ethanol and acetonitrile solution.*

Keywords: radiochemistry, tetrachloruranyl, uranyl perchlorate, N-(5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl)benzamide, X-ray crystallography.

Введение

В настоящее время получены данные о взаимосвязи между радиопротекторными, ингибирующими NOS и цитотоксическими свойствами ряда производных тиазина.[1] В частности, для N-(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамида была исследована эффекторная активность в отношении различных форм NO-синтазы (NOS) *in vitro* и *ex vivo* в сравнении с их цитотоксическим действием на организм человека, лимфоциты и лейкозные клетки. Выявлено, что это соединение действует только на злокачественные клетки и является ингибитором индуцибельной и нейрональной NOS.[2] Для данного лиганда также были получены и охарактеризованы комплексы с цинком (в том числе $\text{Zn}^{69\text{m}}$) и медью для последующих медицинских исследований. [3-5]

Так как известны лишь вышеупомянутые комплексы с цинком и медью, представляет интерес к возможности получения соединений с другими металлами – в частности, с ураном.

Экспериментальная часть

Навеску $\text{N}-(5,6\text{-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил})\text{бензамида}$ (5 миллиграмм, 0,0229 ммоль) растворяли в ацетонитриле. Эквимольное количество UO_3 (6,5 миллиграмма) растворяли в небольшом избытке хлорной кислоты (10 М) и упаривали до влажных солей в вытяжном шкафу с целью удаления HClO_4 , а оставшееся твёрдое вещество растворяли в ацетонитриле, после чего растворы перхлората уранила и лиганда смешали, смешивание проводили при комнатной температуре. Наблюдалось образование светло-зелёной взвеси, после чего реакционный сосуд выдерживали при температуре +6-8°C. После полного испарения ацетонитрила, были получены мелкодисперсные неокрашенные кристаллы с зелёным налётом.

$[\text{N}-(5,6\text{-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил})\text{бензамид}]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$

Навеску $\text{N}-(5,6\text{-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил})\text{бензамида}$ (5 миллиграмм, 0,0229 ммоль) растворяли в ацетонитриле. Эквимольное количество UO_3 (6,5 миллиграмма) растворили в

избытке HCl, после чего упаривали в токе воздуха при температуре ниже 100°C. После данной операции сухой остаток растворяли в ацетонитриле, и добавляли раствор лиганда при комнатной температуре. Наблюдали образование светло-зелёной взвеси, после чего реакционный сосуд выдерживали при температуре +6-8°C. Через неделю, после испарения ацетонитрила, были получены зеленоватые пластинчатые кристаллы, сросшиеся в друзы. Перекристаллизация полученной массы из ацетонитрила привела к образованию зеленовато-белых полупрозрачных кристаллов, которые были проанализированы методом РСА.

Рентгеноструктурный анализ

Структура и состав полученного соединения определены методом рентгеноструктурного анализа. Исследование проводилось с помощью дифрактометра Bruker Карра Арех II при температуре 100 К (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) по стандартной методике. Параметры элементарной ячейки уточнены по всему массиву данных [6]. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [7]. Структура расшифрована прямым методом (SHELXT [8]), уточнена полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [8]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода групп CH и CH₂ введены в геометрически вычисленных позициях с изотропным температурным фактором $U_H = 1.2U_{экр}(C)$. Атомы H групп NH уточняли изотропно с $U_H = 1.2U_{экр}(N)$. Детали рентгеноструктурного эксперимента приведены в таблице 1.

Структура соединения и вид его пространственной ориентации показаны на рис. 1 и 2 соответственно. Структура соединения состоит из однозарядных органических катионов и двухзарядных centrosymmetric анионов тетрафлоруранилата (Рис. 1).

Атом U занимает частную позицию 2a. Координационное число атома урана равно 6, а координационный полиэдр центрального атома может быть описан как слегка искаженная квадратная бипирамида, основание которой составлено четырьмя атомами хлора, а вершины представлены ильными кислородными атомами.

Межатомные расстояния U-Cl варьируются крайне незначительно и составляют 2.6623(5)Å и 2.6893(5)Å, углы между диагоналями в квадрате составляют 88.7° и 91.3°.

Таблица 1. Кристаллографические параметры [N-(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамид]₂[UO₂Cl₄]

Эмпирическая формула	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₄ N ₄ O ₄ S ₂ U
Молекулярная масса	854.42
Температура/К	100(2)
Кристаллическая система	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	12.5654(4)
$b/\text{Å}$	7.1948(2)
$c/\text{Å}$	15.7009(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	102.996(1)
$\gamma/^\circ$	90
Объём/Å ³	1383.09(7)
Z	2
$\rho_{\text{выч}}/\text{г/см}^3$	2.052
$\mu/\text{мм}^{-1}$	6.443
Размер кристалла/мм ³	0.26 × 0.2 × 0.03
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ интервал сбора данных/°	8.692 - 59.968
Диапазоны индексов	-16 ≤ h ≤ 17, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 22
Отражений зарегистрировано	23434
Независимые отражения	4008 [$R_{int} = 0.0343$, $R_{sigma} = 0.0257$]
Данные/ограничения/параметры	4008/0/179
GOOF	0.974
Конечный R-фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0177$, $wR_2 = 0.0337$
Конечный R-фактор[все данные]	$R_1 = 0.0253$, $wR_2 = 0.0360$
Остаточная электронная плотность (макс./мин.) / e Å ⁻³	0.56/-0.48

В соединении присутствуют водородные связи между атомом Cl2 и атомами водорода, которые принадлежат атомам N1 и N2. Присутствуют также и более слабые Н-связи типа C-N...Cl и C-N...O с атомом кислорода карбоксильной группы лиганда, за счет чего, вероятно, образуются слои в пространственной структуре (рис. 2). Параметры водородных связей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Вероятные водородные связи в соединении [N-(5,6-дигидро-4Н-1,3-тиазин-2-ил)бензамид]₂[UO₂Cl₄]

D-H...A [symm]	d(D-H), E	d(H..A), E	d(D..A), E	<DHA, °
N1-H1A...Cl2	0.79(3)	2.55(3)	3.2962(19)	160(2)
N2-H2A...Cl2	0.84(3)	2.39(3)	3.205(2)	165(2)
C9-H9A...Cl1[-x+3/2,y+1/2,-z+3/2]	0.99	2.97	3.841(2)	148.0
C10-H10A...Cl1[-x+3/2,y-1/2,-z+3/2]	0.99	2.94	3.568(2)	122.5
C11-H11A...Cl1[-x+3/2,y+1/2,-z+3/2]	0.99	2.77	3.709(2)	158.5
C11-H11B...O2[-x+1,-y+1,-z+2]	0.99	2.50	3.158(3)	123.5

Примечательно, что уран в комплексе координирован не 2, а 4 атомами хлора и присутствует в форме $[UO_2Cl_4]^{2+}$, благодаря чему и произошло образование соединения с N-(5,6-дигидро-4H-1,3-тиазин-2-ил)бензамидом – последний, будучи протонированным по азоту, послужил внешнесферным катионом. По-видимому, такой результат обусловлен частичным гидролизом уранила в этих условиях и возникновением свободных хлорид-ионов, которые образуют в органическом растворе анион тетрахлоруранилата, в литературе описано подобный метод получения комплекса тетрахлоруранилата в реакционной смеси при использовании в качестве исходного соединения уранила его хлорида [9].

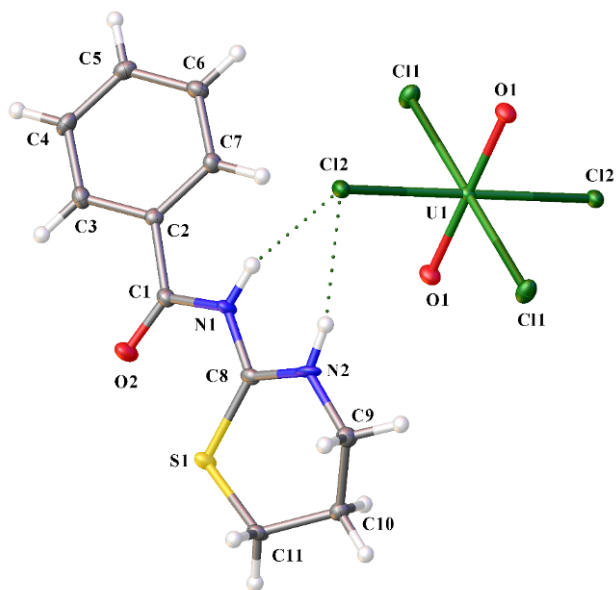


Рис.1 Молекулярная структура $[N-(5,6\text{-дигидро-4H-1,3-тиазин-2-ил)бензамид}]_2[UO_2Cl_4]$

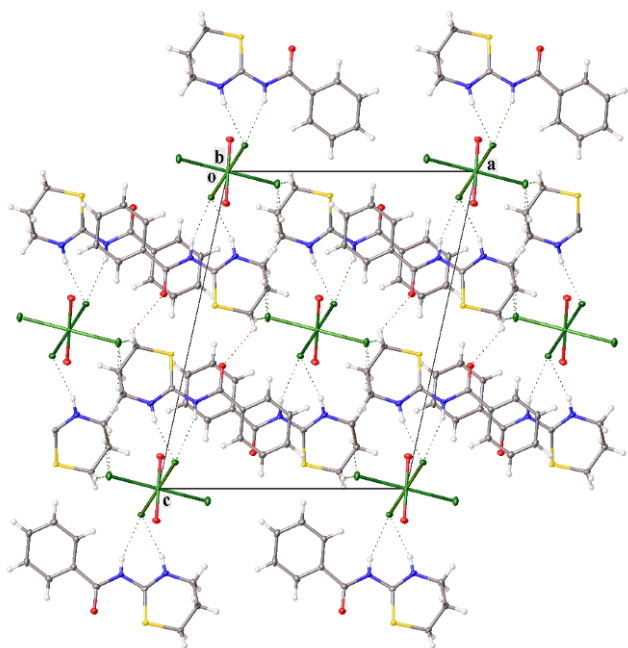


Рис.2 Элементарная ячейка $[N-(5,6\text{-дигидро-4H-1,3-тиазин-2-ил)бензамид}]_2[UO_2Cl_4]$

Заключение

При проведении экспериментов с целью получения новых комплексных соединений N-(5,6-дигидро-4H-1,3-тиазин-2-ил)бензамида используемым методом (смешение эквимольных количеств растворов в ацетонитриле) не удалось получить с ураном комплекс, где уран находился бы в форме перхлората уранила, но удалось получить соединение с тетрахлоруранилатом.

Исходя из результатов, можно предположить, что N-(5,6-дигидро-4H-1,3-тиазин-2-ил)бензамид не будет образовывать комплексные соединения с большинством f-элементов – так как комплексные соединения урана в степени окисления +6 являются одними из самых устойчивых среди валентных форм актинидов.

Список литературы

1. Effect of the thiazine and thiourea derivatives as NO-synthase effectors on the survival of leukemic cells. Orlova M.A., Trofimova T.P., Filimonova M.V., Proshin A.N., Zaitsev D.A. 4, 2018, Russian Chemical Bulletin, Springer Nature (Switzerland), Vol. 62, p. 1111-1114.
2. The relationship between NO-synthase inhibitory activity of N-, S-containing heterocycles and their radioprotective and antileukemic properties. Orlova M.A., Trofomova T.P., Nikulin S.V., Orlov A.P. 4, 2016, Moscow University Chemistry Bulletin, Allerton Press Inc. (United States), Vol. 71, p. 258-262.
3. The complex of zinc with N-(5,6-dihydro-4H-1,3-thiazine-2-yl)benzamide. Trofimova T.P., Orlova M.A., Severin A.V., Shalamova E.S., Proshin A.N., Orlov A.P. Russian Chemical Bulletin, Springer Nature (Switzerland), 4, 2018, Vol. 67, p. 768-773.
4. Complex $69mZnLigCl_2$ (Lig is N-(5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl)benzamide) as a potential radiopharmaceutical. Orlova M.A., Trofimova T.P., Orlov A.P., Ivanov I.A., Severin A.V., Aleshin G.Yu, Belyshev S.S., Vasiliev A.N., Kalmykov S.N. 4 Russian Chemical Bulletin, Springer Nature (Switzerland), 4, 2018, Vol. 67, p. 774-778.
5. New copper complexes with N-(5,6-dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl)benzamide ligand. Trofimova T.P., Tafeenko V.A., Borodkov A.S., Proshin A.N., Orlova M.A. 4, 2021, Mendeleev Communications, Vol. 31, p. 552-554.
6. SAINT-plus (version 7.68). Wisconsin, USA : Bruker AXS, 2007.
7. SADABS 2016/2: Krause, L., Herbst-Irmer, R., Sheldrick G.M. &Stalke D., J. Appl. Cryst. 48, 2015.
8. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. 2015. Vol. C71, N 1. P. 3-8.
9. Crystal Structure and Luminescence Properties of a Supramolecular Compound $[UO_2Cl_4][phenH]_2$ and $[UO_2Cl_4][phenH]_2/PVA$ Film. WANG Juan, LV Xin, HE Fu-Lan, SU Jin-Xiong. Chinese Journal of Applied Chemistry. 2, 2011, Vol. 28.

УДК 548.73

Новиков А.П.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО ГИБРИДНОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИОКСОМОЛИБДАТА УРОТРОПИНИЯ $(C_6H_{13}N_4)_2(H_3O)_4[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$

Новиков Антон Петрович – младший научный сотрудник лаборатории анализа радиоактивных материалов, tony.novickoff@yandex.ru

ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН 119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

В работе синтезирован новый комплекс полиоксомолибдата уротропиния $(C_6H_{13}N_4)_2(H_3O)_4[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$ полученный реакцией молибдата натрия с уротропином в солянокислой среде. Проведен рентгеноструктурный анализ полученного соединения. Кластер полианиона состоит из семи искаженных октаэдров MoO_6 , имеющих общие ребра или вершины. В кристалле компоненты связаны водородными связями $N-H \cdots O$, $O-H \cdots O$, $O-H \cdots N$, образуя трехмерная сеть. Слабые взаимодействия $C-H \cdots O$ дополнительно стабилизируют структуру.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, водородные связи, полиоксомолибдаты, уротропин, кристаллическая структура.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW HYBRID ORGANIC-INORGANIC POLYOXOMOLYBDATE UROTROPINIUM $(C_6H_{13}N_4)_2(H_3O)_4[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$

Novikov A.P.

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (IPCE), RAS, Moscow, Russian Federation

A new complex of urotropinium polyoxomolybdate $(C_6H_{13}N_4)_2(H_3O)_4[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$ obtained by the reaction of sodium molybdate with urotropin in a hydrochloric acid medium was synthesized in this work. X-ray diffraction analysis of the obtained compound was carried out. The polyanion cluster consists of seven distorted MoO_6 octahedra sharing edges or vertices. In the crystal, the components are linked by $N-H \cdots O$, $O-H \cdots O$, $O-H \cdots N$ hydrogen bonds, forming a three-dimensional network. Weak $C-H \cdots O$ interactions additionally stabilize the structure.

Key words: X-ray diffraction analysis, hydrogen bonds, polyoxomolybdates, urotropine, crystal structure.

Введение

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой кластеры переходных металлов ($M = V, Nb, Ta, Mo, W$ и др.) и атомов кислорода со структурным и композиционным разнообразием, что приводит к многочисленным применениям благодаря их электрохимическим, оптическим, каталитическим и фотохромным свойствам, а также их противовирусной и противоопухолевой активности [1]. Гибридные органо-неорганические материалы на основе полиоксомолибдата и аммонийорганических катионов также представляют собой класс потенциально фотохромных материалов. В таких соединениях структурно четко определенные Mo_xO_y п-строительные блоки связаны с органическими фрагментами, а иногда и с молекулами растворителя посредством слабых взаимодействий (например, ван-дер-ваальсовых или водородных связей). Эти соединения имеют высокую степень организации, что позволяет лучше охарактеризовать взаимодействия как между органическими, так и неорганическими компонентами. Топологическое разнообразие как аммонийорганических катионов, так и блоков ПОМ может быть использовано в многочисленных процессах самосборки, которые могут инициировать разработку большого количества оригинальных гибридных каркасов с настраиваемой размерностью [2–4]. Катионы в ПОМ могут действовать не только как компенсатор заряда, но часто направлять полимеризацию неорганического компонента и диктовать топологию конечной супрамолекулярной

сборки. Суть новых гибридных материалов состоит из понимания направляющей роли аммонийорганических катионов на структуру минеральных строительных блоков.

В ранее полученных соединениях ПОМ в выступающие в качестве катиона аммонийорганические соединения имели в основном плоскую геометрию, и было совсем мало работ по анализу влияния геометрии катиона на структуру соединения ПОМ. Наиболее простым для получения считается Мо-ПОМ, что связано со склонностью молибдена к образованию комплексов и поли и гетерополианионов.

В данной работе был проведен синтез нового полиоксометаллата уротропиния из молибдата натрия и уротропина в солянокислой среде, проведен рентгеноструктурный анализ полученных монокристаллов нового соединения и выявлены основные особенности формирования структуры и системы водородных связей.

Экспериментальная часть

Синтез $(C_6H_{13}N_4)_2(H_3O)_4[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$ (I)

К 5 мл водного 1М раствора молибдата натрия было добавлено 5 мл 1М соляной кислоты и внесено 2,2 г уротропина. Раствор нагревали до полного растворения уротропина и перемешивали в течение 1 ч. Затем раствор остужали до комнатной температуры и оставляли на несколько дней в термостатируемом шкафу (22°C) для обеспечения медленного роста кристаллического материала. Через неделю

образовались бесцветные кристаллы, которые промывали диэтиловым эфиром. Несколько хороших кристаллов были отобраны для проведения рентгеноструктурного анализа.

XRD-анализ

Кристаллическую структуру **1** определяли методом рентгеноструктурного анализа на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker KAPPA APEX II с MoK α -излучением при 296 К. Параметры элементарной ячейки уточнялись по всему набору данных с помощью программы SAINT-Plus [5]. Учет поглощения проводили с помощью программы SADABS [6]. Структуры решены с помощью программы SHELXT [7] и уточнены полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении для всех неводородных атомов с помощью SHELXL-2018/3 [8]. Данные уточнения структуры приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнение структуры **1**.

	1
Эмпирическая формула	C ₁₂ H ₄₆ Mo ₇ H ₈ O ₃₃
Молекулярный вес	1502,15
Температура/К	296(2)
Сингония	ромбическая
Пространственная группа	<i>Pnma</i>
a/Å	24,788(2)
b/Å	18,5227(17)
c/Å	8,7413(7)
α /°	90
β /°	90
γ /°	90
Объем/Å ³	4013,5(6)
Z	4
$\rho_{\text{расч}}$ г/см ³	2,486
μ /мм ⁻¹	2,232
$F(000)$	2928,0
Размер кристалла/мм ³	0,5×0,12×0,04
Излучение	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ диапазон для сбора данных/°	от 8,248 до 59,994
Диапазоны индексов	-34 ≤ h ≤ 34, -26 ≤ k ≤ 26, -12 ≤ l ≤ 12
Всего отражений	87053
Независимые отражения	6003 [$R_{\text{int}} = 0.0428$, $R_{\text{sigma}} = 0.0188$]
Отражений/ограничения/параметры	6003/2/327
Качество подгонки на F^2	1,035
Итоговый R фактор [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R1 = 0,0209$, $wR2 = 0,0452$
Окончательные R факторы [все данные]	$R1 = 0,0298$, $wR2 = 0,0489$
Самая большая диф. пик/отверстие / e Å ⁻³	0,65/-0,76

Атомы Н в NH, CH₂ группах и молекулах воды объективно локализованы по разностным картам

Фурье и уточнены с фиксированными параметрами изотропного смещения [$U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5 U_{\text{eq}}(\text{O})$, $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2 U_{\text{eq}}(\text{N}, \text{C})$]. Таблицы и изображения для структур были сгенерированы в Olex2 [9]. Уточнить положение двух протонов по удлинению ковалентных связей и наличию водородных связей невозможно.

Результаты и обсуждение

Соединение кристаллизуется в ромбической пространственной группе *Pnma* с четырьмя формульными единицами в ячейке. Молекула уротропина протонируется только по одному атому азота. Асимметричный фрагмент структуры **1** представлен на рис. 1. Определить положение протонов, которые предположительно образуют гидроксоний катионы из эксперимента, не удается. Но при анализе кембриджского банка структурных данных было обнаружено, что в соединениях с Мо-ПОМ обычно протоны не присоединяются к аниону, а образуют ионы гидроксония, что предположительно произошло в данной структуре. В асимметричном фрагменте присутствует 6 молекул воды, две из которых предположительно являются ионами гидроксония. Стоит отметить, что две молекулы воды находятся в особой позиции на плоскости и атомы водорода имеют занятость 0.5.

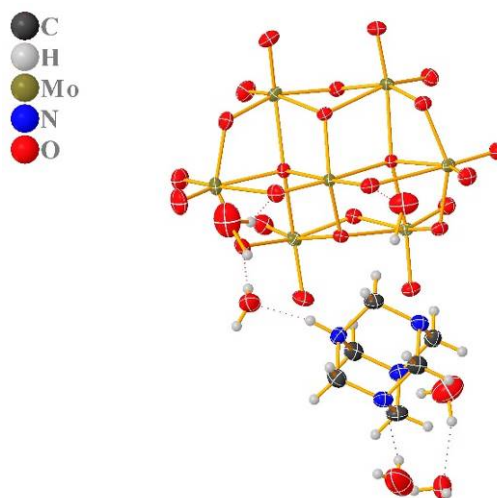


Рис. 1 Асимметричный фрагмент структуры **1**.

Структура **1** содержит хорошо известный кластер [Mo₇O₂₄]⁶⁻ состоящий из семи искаженных октаэдров [MoO₆] с общими ребрами. Внутри полианиона есть четыре категории атомов кислорода: O_t (терминальные атомы кислорода), μ^2 -O (атомы кислорода, соединяющие два атома молибдена), μ^3 -O (атомы кислорода, соединяющие три атома молибдена) и μ^4 -O (атомы кислорода, соединяющие четыре атома молибдена). Все атомы Мо связаны с двумя концевыми атомами кислорода, кроме Mo3, расположенного в "ядре" кластера. Расстояния Mo–O в кластерах изменяется от 1.707 до 1.726 Å для O_t, что согласуется с расстояниями в более ранних работах [1,10]. Для μ^2 -O расстояния Mo–O изменяются в диапазоне от 1.737 до 2.588Å, для μ^3 -O

от 1.892 до 2.247, для μ^4 -O от 2.141 до 2.263 Å. Удлинение может быть связано с участием атома кислорода в водородных связях, при этом все расстояния согласуются с ранними данными. Расстояния C–N и углы в катионах близки.

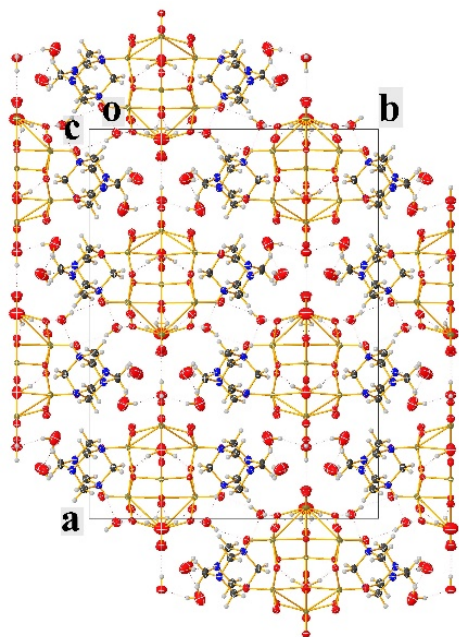


Рис. 2. Кристаллическая упаковка структуры 1, показывающая катионные и анионные слои.

В кристалле образуется сложная система водородных связей (рис. 2). Катионы и анионы связаны между собой невалентными взаимодействиями типа C–H...O. Дополнительно они связаны водородными связями через молекулы воды связями: N–H...O, O–H...O, O–H...N. Кристаллическая упаковка может быть представлена как состоящая из катионных и анионных слоев, пространства между которыми заполнены молекулами воды.

Заключение

В работе получен новый комплекс $(C_6H_{13}N_4)_2(H_3O)_4[Mo_7O_{24}] \cdot 8H_2O$, подробно изучена его кристаллическая структура и проведен анализ системы водородных связей. Геометрия полианиона хотя и близка к полученным в других работах, но длины некоторых связей Mo–O, заметно отличаются из-за введения не плоского, как в более ранних работах, катиона, а уротропина. На основании РСА можно сделать вывод, что хотя, как и в более ранних соединениях, водородные связи являются основным

структурообразующим фактором, замена катиона приводит к значительным изменениям в ней. Полученные результаты могут быть использованы в процессах самосборки и для моделирования свойств новых соединений.

Список литературы

1. Coué V. et al. Synthesis, characterization, and photochromic properties of hybrid organic-inorganic materials based on molybdate, DABCO, and piperazine // *Inorg. Chem. American Chemical Society*, 2007. Vol. 46, № 7. P. 2824–2835.
2. Wutkowski A. et al. Synthesis, Structure, and Photochemistry of an Organic Heptamolybdate-Monomolybdate // *Eur. J. Inorg. Chem. John Wiley & Sons, Ltd*, 2011. Vol. 2011, № 14. P. 2254–2263.
3. Ftini M.M. Characterization of an inorganic-organic hybrid polyoxomolybdate $(C_6H_{18}N_2)_2[H_2Mo_7O_{24}] \cdot 7H_2O$ // *J. Struct. Chem.* 2015 568. Springer, 2016. Vol. 56, № 8. P. 1595–1601.
4. Jassal A.K., Rana L.K., Hundal G. Structure directing role of amines and water molecules in the self-assembly of polyoxomolybdates // *CrystEngComm. The Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 19, № 15. P. 2021–2035.
5. Bruker AXS Inc.: Madison, WI U. SAINT, V8.40B. 2020.
6. Krause L. et al. Comparison of silver and molybdenum microfocus X-ray sources for single-crystal structure determination // *J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 48, № 1. P. 3–10.
7. Sheldrick G.M. SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
8. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. International Union of Crystallography*, 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
9. Dolomanov O. V. et al. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography*, 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
10. Sarr B. et al. Synthesis and crystal structure of a new hybrid organic-inorganic material containing neutral molecules, cations and heptamolybdate anions // *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun. International Union of Crystallography*, 2019. Vol. 75, № 7. P. 1001–1004.

УДК 621.039.73

Бояринцев А.В., Костикова Г.В., Франкив С.О., Степанов С.И.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА УРАНА И ПЛУТОНИЯ В КАРБЭКС ПРОЦЕССЕ

Бояринцев Александр Валентинович – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; aboyarincev@muctr.ru.

Костикова Галина Валерьевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории новых физико-химических проблем;

Франкив Сергей Олегович – аспирант 2 года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Степанов Сергей Илларионович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

² Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Россия, Москва, 119071, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

В работе представлены обобщающие данные по экстракционному разделению U(VI), Pu(IV), Pu(VI), Np(V)/Np(VI), Am(III), Ce(IV), PЗЭ(III), Mo(VI) и Cs из карбонатных растворов с использованием карбоната метилтриоктиламмония. Представлены расчетные значения величин коэффициентов разделения актиноидов, PЗЭ, молибдена и цезия.

Ключевые слова: уран, минорные актиноиды, продукты деления, жидкостная экстракция, карбонат метилтриоктиламмония, карбонатные растворы, КАРБЭКС процесс.

SOLVENT EXTRACTION SEPARATION AND PURIFICATION OF URANIUM AND PLUTONIUM IN THE CARBEX PROCESS.

Boyarintsev A.V.^{1,2}, Kostikova G.V.², Frankiv S.O.¹, Stepanov S.I.^{1,2}

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

The article summarizes data on solvent extraction separation of U(VI), Pu(IV), Pu(VI), Np(V)/Np(VI), Am(III), Ce(IV), REE(III), Mo(VI) and Cs from carbonate media using methyltrioctylammonium carbonate. The calculated values of the separation factors of actinides, REEs, molybdenum and cesium are presented.

Keywords: uranium, minor actinides, fission products, solvent extraction, methyltrioctylammonium carbonate, carbonate solutions, CARBEX process.

Введение

КАРБЭКС процесс относится к альтернативным водно-химическим методам переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В соответствии с концепцией КАРБЭКС процесса [1] все технологические переделы, включая экстракционный аффинаж, осуществляются в карбонатных средах. Достоинством карбонатных систем является высокая селективность по отношению к целевым металлам – урану и плутонию, а также низкая агрессивность по отношению к реагентам и конструкционным материалам технологического оборудования. Стадия выделения и очистки урана и плутония из карбонатных растворов в КАРБЭКС процессе базируется на использовании метода жидкостной экстракции с применением солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), в частности карбонатов метилтриалкиламмония (МТАА) и метилтриоктиламмония (МТОА), обладающих высокой радиационной устойчивостью. Несомненным преимуществом жидкостной экстракции по сравнению с другими методами, является возможность получения ядерночистых материалов – урана и плутония. Полный цикл извлечения и очистки урана и плутония в КАРБЭКС

процессе включает два последовательных противоточных экстракционных каскада. Целью первого каскада является количественное извлечение урана и плутония из карбонатного раствора после стадии окислительного растворения ОЯТ, при этом также происходит первичная очистка целевых металлов от примесей продуктов деления (ПД). Второй экстракционный каскад необходим для проведения финишной очистки (аффинажа) урана и плутония от примесей ПД до уровней, позволяющих их использовать в рефабрикации оксидного уранового и смешанного уран-плутониевого керамического ядерного топлива. Уровень очистки урана от ПД достигаемый на текущем уровне разработки экстракционной схемы в КАРБЭКС процессе, в зависимости от вида примеси, составляет 10^3 - 10^6 [2].

Экстракционное разделение и очистка урана и плутония в КАРБЭКС процессе.

Разделение U(VI), Mo(VI) и Cs из карбонатных растворов карбонатом МТОА.

Одной из задач экстракционной переработки карбонатных растворов после окислительного растворения ОЯТ в КАРБЭКС процессе, является очистка U(VI) от растворимых в карбонатных растворах примесей ПД, таких как молибден и цезий.

В поступающих на экстракцию карбонатных растворах U(VI) находиться в виде карбонатных $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_x]^{2-2x}$ где $x = 2,3$ и/или смешанных пероксо-карбонатных анионных комплексов $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_x(\text{CO}_3)_{3-x}]^{4-}$ где $x = 0, 1, 2$, молибден в виде молибдат-иона MoO_4^{2-} , а цезий в катионной форме Cs^+ . Экстракция цезия из карбонатных растворов солями ЧАО протекает по механизму физического распределения, в то время как анионные формы U(VI), Mo(VI) и других металлов экстрагируются преимущественно по механизму анионного обмена. Величины коэффициентов разделения U(VI) и Cs ($\beta_{\text{U(VI)/Cs}}$) при экстракции карбонатом МТОА или МТАА в толуоле из водных растворов карбоната натрия, достигают от 50 до 490, а величины $\beta_{\text{U(VI)/Mo(VI)}}$ – 20÷30. Увеличению коэффициентов разделения U(VI), Mo(VI), Cs и коэффициентов очистки U(VI) от примесей способствует проведение экстракции в области насыщения органической фазы по U(VI), например, при повышении объемного соотношения органической и водной фаз (О:В) в пользу водной фазы. В таких условиях происходит дополнительная очистка U(VI) от всех примесей. Высокая эффективность разделения U(VI), Mo(VI) и Cs позволила обосновать стадию экстракционной очистки урана от радиогенного цезия и радиогенного молибдена в КАРБЭКС-процессе. Очистка карбонатных рафинатов от радиогенного цезия может быть проведена с помощью экстракции краун-

эфирами или фосфорилированными подандами. Выделение Cs и других ПД, позволяет проводить оборот карбонатных рафинатов, после доукрепления, на стадию окислительного растворения ОЯТ. С целью повышения эффективности очистки U(VI) от Mo(VI) и Cs в КАРБЭКС процессе разработана дополнительная стадия щелочной обработки ОЯТ после волоксидации перед стадией окислительного растворения, на которой происходит удаление основной массы Mo(VI) и Cs при обработке водным раствором гидроксида натрия.

Разделение U(VI), Ce(IV), PЗЭ(III) из карбонатных растворов карбонатом МТОА.

Благодаря образованию растворимых карбонатных анионных комплексов $[\text{PЗЭ}(\text{CO}_3)_x]^{3-2x}$ где $x = 2,3,4,5$, PЗЭ(III) в зависимости от условий проведения процесса окислительного растворения в КАРБЭКС процессе, могут частично или полностью извлекаться из ОЯТ в карбонатный раствор. Кроме того, PЗЭ(III) в присутствии H_2O_2 могут образовывать смешанные пероксо-карбонатные соединения, растворимость которых существенно зависит от природы PЗЭ [3]. Значения $\beta_{\text{U(VI)/PЗЭ(III)}}$ в случае экстракции из 0,25М раствора Na_2CO_3 органическим раствором 0,4М карбоната МТОА в толуоле при О:В = 2:1, представлены в таблице 1. Достижимые значения коэффициентов разделения подтверждают возможность проведения эффективной очистки U(VI) от трехвалентных PЗЭ.

Таблица 1. Величины коэффициентов разделения U(VI), Ce(IV), La(III), Nd(III) и Y(III) при экстракции 0,4М карбонатом МТОА из водных растворов 0,25М карбоната натрия, О:В = 2:1, 20±4°C.

$\beta_{\text{U(VI)/Ce(IV)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/La(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Nd(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Sm(III)}}$	$\beta_{\text{U(VI)/Y(III)}}$
1,3	23,8	8,2	8,3	24,8
$\beta_{\text{Ce(IV)/La(III)}}$	$\beta_{\text{Ce(IV)/Nd(III)}}$	$\beta_{\text{Ce(IV)/Sm(III)}}$	$\beta_{\text{Ce(IV)/Y(III)}}$	
18,3	6,3	6,4	19,1	

Необходимо отметить, что экстракционная способность лантаноидов солями ЧАО понижается с увеличением порядкового элемента [4], поэтому, как правило, лучшая очистка U(VI) достигается от тяжелых PЗЭ и иттрия. В отличие от PЗЭ(III), Ce(IV) лучше экстрагируется из карбонатных сред солями ЧАО, поэтому для эффективного разделения U(VI) и Ce(IV) требуется повышение числа экстракционных ступеней. Различие в экстракционной способности Ce(IV) и PЗЭ(III) в экстракционных системах с солями ЧАО, позволяет достигать высоких показателей разделения, таблица 1.

Экстракция U(VI), Pu(IV) и Pu(VI) из карбонатных растворов карбонатом МТОА.

Разделение урана и плутония в КАРБЭКС процессе базируется на различии экстракционной способности Pu(IV) и Pu(VI), которые в карбонатных растворах образуют устойчивые анионные карбонатные комплексы преимущественно состава: $[\text{Pu}(\text{CO}_3)_3]^{2-}$ и $[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

Карбонатные комплексные анионы U(VI) и Pu(IV) могут быть эффективно разделены экстракцией карбонатом МТОА, в то время как U(VI) и Pu(VI), как

правило, экстрагируются совместно. При этом значительное влияние на экстракцию Pu(IV) оказывает избыточная концентрация карбонат-иона в растворе. Вследствие возрастающего влияния конкурирующей экстракции карбонат-иона, происходит значительное подавление распределения Pu(IV) в органическую фазу, в отличие от U(VI) и Pu(VI), для которых депрессирующее влияние карбонат-ионов выражено менее сильно. Эффективное разделение U(VI) и Pu(IV) протекает в области концентрации карбоната натрия в исходном растворе 0,7-0,9М ($\beta_{\text{U(VI)/Pu(IV)}} = 28,4-80,7$) при экстракции 0,25М карбонатом МТОА в толуоле [5]. Экстракционная способность плутония при экстракции солями ЧАО повышается при переходе от Pu(IV) к Pu(VI). Коэффициенты распределения при этом повышаются в несколько раз, что позволяет проводить совместное извлечение U(VI) и Pu(VI) и их совместную очистку от ПД. Это исключает выделение индивидуальных плутониевых продуктов и удовлетворяет условию нераспространения ядерных материалов.

Разделение U(VI), Np(V)/Np(VI) и Am(III) из карбонатных растворов карбонатом МТОА.

Стадия выделение нептуния и америция рассматривается как одна из дополнительных составляющих экстракционной схемы в КАРБЭКС процессе, позволяющих повысить комплексность переработки ОЯТ.

В карбонатных растворах, нептуний в зависимости от валентного состояния и состава растворов, образует устойчивые анионные карбонатные комплексы, преимущественно состава $[Np^{VI}O_2(CO_3)_2]^{2-}$ и $[Np^{V}O_2(CO_3)_2]^{3-}$. В присутствии пероксида водорода, может протекать образование пероксо-карбонатных комплексов Np(IV) и Np(VI). Химическое поведение америция при экстракции из карбонатных растворов, содержащих H_2O_2 , солями ЧАО определяется состоянием окисления равному трем и образованию анионных карбонатных комплексов состава: $[Am(CO_3)_3]^{3-}$, $[Am(CO_3)_2]^-$. Значения коэффициентов разделения U(VI) и Np(VI)/Np(V), при экстракции толуольными растворами карбоната МТОА составляют 7-10, а максимально достигаемая величина коэффициента разделения U(VI) и Am(III) составляет 58. Снижение $D_{Np(VI)/Np(V)}$ и $D_{Am(III)}$ с ростом концентрации карбонат-иона в растворе, как и в случае Pu(IV) более ярко выражено по сравнению с U(VI).

Разделение и очистка трансурановых элементов в карбонатных средах при экстракции карбонатом МТОА.

Важной задачей в КАРБЭКС процессе является разделение и очистка трансурановых элементов (ТУЭ) и разработка стадии фракционирования карбонатных высокоактивных отходов (ВАО) с выделением ценных для промышленности и науки компонентов ОЯТ.

При изучении разделения ТУЭ друг от друга из многокомпонентных карбонатных растворов карбонатом МТОА, было установлено, что в области концентрации карбоната натрия от 0,2М до 0,8М значение $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$ составляет 22-114. С повышением концентрации карбонат-иона до 1,5М разделение Pu(IV) и Am(III) ухудшается и $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$ составляет ~3-5, при этом максимальная величина $\beta_{Pu(IV)/Am(III)}$ достигается в условиях низких (менее 0,2)

избыточных концентрации карбонат-иона в растворе, поступающем на экстракционное разделение.

В области низких концентрации карбонат-иона (от 0,05М до 0,2М) наблюдается эффективное разделение для пар элементов: Pu(VI)/Np(V/VI), Pu(VI)/Am(III), Pu(IV)/Np(V/VI) и Am(III)/Np(V/VI), значения $\beta_{Pu(VI)/Np(V/VI)}$, $\beta_{Pu(VI)/Am(III)}$, $\beta_{Pu(IV)/Np(V/VI)}$ и $\beta_{Am(III)/Np(V/VI)}$ составляют более 200 при экстракции 0,25М карбонатом МТОА в толуоле. С повышением концентрации экстрагента наблюдается симбатное увеличение $D_{Pu(IV)}$, $D_{Np(V/VI)}$ и $D_{Am(III)}$. Возможность проведения эффективного разделения, позволяет обосновать стадию экстракционного разделения ТУЭ друг от друга из карбонатных сред с использованием в качестве экстрагента органических растворов карбоната МТОА в разбавителе.

Важным аспектом подтверждения эффективности экстракционного аффинажа ТУЭ из карбонатных сред являются высокие показатели разделения и очистки их от примесей Mo(VI), Cs, Ln(III), Ce(IV). На основании полученных экспериментальных результатов экстракционного разделения ТУЭ и некоторых имитаторов ПД, таблица 2, была подтверждена высокая эффективность экстракционной очистки ТУЭ не только друг от друга, но и от PЗЭ(III), Mo(VI) и Cs из карбонатных сред с использованием в качестве экстрагента толуольных растворов карбоната МТОА. Полученные экспериментальные результаты являются важными, т.к. показывают возможность экстракционного разделения ТУЭ, включая Am(III), от Ln(III) в карбонатных средах.

Теоретический расчет многоступенчатого экстракционного разделения урана, плутония и некоторых примесей из карбонатных растворов при использовании карбоната МТОА.

Рассчитанные по экспериментально определенным равновесным данным величины коэффициентов распределения металлов использовали для расчета противоточных многоступенчатых экстракционных каскадов с промывкой. При этом применяли методологию расчета, разработанную Г.В. Корпусовым [6]. Более подробно методология расчетов различных вариантов экстракционных каскадов была описана в монографии Г.М. Вольдмана [7].

Таблица 2. Величины коэффициентов разделения Pu(IV), Pu(VI), Np(VI), Am(III), Ce(IV), PЗЭ(III), Mo(VI) и Cs, полученные при экстракции из 0,25 М раствора Na_2CO_3 , содержащего $2 \cdot 10^{-4}$ М Pu(IV), $5 \cdot 10^{-4}$ М Pu(VI), $1 \cdot 10^{-3}$ М Np(VI), $2 \cdot 10^{-8}$ М Am(III), $1 \cdot 10^{-2}$ М PЗЭ(III), $1 \cdot 10^{-2}$ М Mo(VI), $1 \cdot 10^{-1}$ М Cs. Экстрагент: 0,4 М карбонатом МТОА в толуоле при O:B = 1:1 и $20 \pm 4^\circ C$.

$\beta_{Pu(VI)/La(III)}$	$\beta_{Pu(VI)/Ce(IV)}$	$\beta_{Pu(VI)/Nd(III)}$	$\beta_{Pu(VI)/Sm(III)}$	$\beta_{Pu(VI)/Y(III)}$	$\beta_{Pu(IV)/La(III)}$	$\beta_{Pu(IV)/Ce(IV)}$
>200						
$\beta_{Pu(IV)/Nd(III)}$	$\beta_{Np(VI)/Y(III)}$	$\beta_{Am(III)/La(III)}$	$\beta_{Pu(IV)/Sm(III)}$	$\beta_{Pu(IV)/Y(III)}$	$\beta_{Np(VI)/La(III)}$	$\beta_{Np(VI)/Ce(IV)}$
>200						9,7
$\beta_{Np(VI)/Nd(III)}$	$\beta_{Np(VI)/Sm(III)}$	$\beta_{Am(III)/Ce(IV)}$	$\beta_{Am(III)/Nd(III)}$	$\beta_{Am(III)/Sm(III)}$	$\beta_{Am(III)/Y(III)}$	$\beta_{Pu(VI)/Mo(VI)}$
63,6	117	47,5	>200			78,7
$\beta_{Pu(IV)/Mo(VI)}$	$\beta_{Np(VI)/Mo(VI)}$	$\beta_{Am(III)/Mo(VI)}$	$\beta_{Pu(VI)/Cs}$	$\beta_{Pu(IV)/Cs}$	$\beta_{Np(VI)/Cs}$	$\beta_{Am(III)/Cs}$
101,8	6,4	31,1	123,6	160	10,0	48,9

По предложенному в работах [6,7] алгоритму была разработана оригинальная компьютерная программа ПРОЕКТ1, которую применяли для теоретического расчета количества ступеней экстракции и промывки для разделения различных пар металлов из карбонатных растворов карбонатом МТОА. Расчетное количество ступеней противоточной экстракции для определенных ранее оптимальных условий процесса и достижения 99,9%-й очистки одного металла от другого, составило для пар элементов U(VI)/Ce(IV) – 7, U(VI)/Ln(III) – 3, Ce(IV)/Ln(III) – 5. При этом количество ступеней промывки составляло – 2. В рассмотренных экстракционных системах, U(VI) распределяется в органическую фазу, как правило, в виде карбонатных или смешанных пероксо-карбонатных комплексов, а Ce(IV) и Ln(III) остаются в рафинате. Теоретические расчеты были подтверждены экспериментальными данными, с получением изотерм экстракции всех разделяемых элементов. Для извлечения U(VI) из органической фазы, разработан вариант твердофазной рекстракции с использованием концентрированных растворов карбоната аммония с осаждением кристаллов уранилтрикарбоната аммония – $(\text{NH}_4)_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$.

На основании проведенных исследований, которые выполнены в лабораторном масштабе, и обобщения полученных результатов по экстракции U(VI), Pu(IV), Np(IV/V), Am(III), Ce(IV), Ln(III), Y(III), Mo(VI) и Cs из карбонатных растворов карбонатом МТОА и МТАА, была разработана схема экстракционной переработки карбонатных растворов окислительного растворения ОЯТ в КАРБЭКС процессе, которая включает последовательное разделение актиноидов, лантаноидов и других ПД, и последующее разделение актиноидов друг от друга. В таком варианте на первом этапе проводят совместное извлечение U(VI), Pu(IV)/Pu(VI), Np(IV/V) в органическую фазу, и их очистку от всех РЗЭ(III), Am(III), Mo(VI), Cs и др. ПД которые остаются в водной фазе (рафинате). На втором этапе проводят разделение U(VI), Pu(IV)/Pu(VI) и Np(IV/V). На данном этапе уран и плутоний в экстракционном переделе могут быть выделены как совместно, так и отдельно с дальнейшим использованием в производстве оксидного уранового или смешанного оксидного МОКС топлива.

В настоящее время проводится оптимизация условий и режимов экстракционных переделов для повышения эффективности очистки урана и плутония в экстракционной схеме КАРБЭКС процесса и повышения уровней очистки урана и плутония от ПД, до уровней, которые достигаются ПУРЕКС процессе.

Дополнительной возможностью проведения фракционирования карбонатных высокоактивных отходов (ВАО) является экстракция с использованием функционализированных каликсаренов с разделением

на фракции при рекстракции; выделением ценных компонентов ВАО; разделением америция и кюрия [8-10]. Фракционирование карбонатных ВАО, позволяет расширить возможности КАРБЭКС процесса и соответствовать мировому уровню современных ядерно-химических технологии, сократить объемы ВАО и выделять ценные для промышленности и науки компоненты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-782. Авторы выражают благодарность Первалову Сергею Анатольевичу за помощь в проведении исследований по экстракции нептуния из карбонатных растворов.

Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады академии наук. 2008. Т. 423. № 1. С. 69-71.
2. Frankiv S.O., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I. et al. Purification of uranium(VI) from impurities of fission product surrogates by solvent extraction in the CARBEX process // RAD Conference Proceedings. 2021. V. 5. P. 57-61.
3. de Vasconcellos M.E., da Rocha S.M.R., Pedreira W.R., da S. Queiroz C.A., A. Abrãoa. Solubility behavior of rare earths with ammonium carbonate and ammonium carbonate plus ammonium hydroxide: Precipitation of their peroxycarbonates // J. Alloys Compd. 2008. V. 451. Iss. 1-2. P. 426-428.
4. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.
5. Поляков С.А., Абашев Л.М., Костикова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Экстракционное разделение U(VI), Pu(IV) и Am(III) из карбонатных растворов карбонатом МТОА // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 10. 70-72.
6. Корпусов Г.В., Ескевич И.В., Жиров Е.П. Сб.: "Экстракция". М., Атомиздат, 1962, стр. 125-160.
7. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия. 1968. 375 с.
8. Smirnov I.V., Karavan M.D., Logunov M.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. Extraction of radionuclides from alkaline and carbonate media // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 5. P. 470-487.
9. Kuzovkina E.V., Lavrinovich E.A., Novikov A.P. et al. Extraction of uranium and transuranium elements with tert-butylthiacalix[4]arene from carbonate-alkaline solutions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. V. 315. № 3. P. 639-642.
10. Smirnov I.V., Stepanova E.S., Ivenskaya N.M. et al. Cesium and americium extraction from carbonate-alkaline media with O-substituted p-alkylcalix[8]arenes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2017. V. 314. № 2. P. 1257-1265.

УДК 542.61

Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Нгуен Тхи Иен Хоа, Бояринцев А.В., Степанов С.И.

РАЗДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ЛИНИИ Gd/Tb ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН-АММОНИЙНАЯ СОЛЬ Д2ЭГФК

Королева Елена Олеговна – ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; lena-koshka@list.ru.

Бояринцева Екатерина Валерьевна – заведующий лабораторией, ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Нгуен Тхи Иен Хоа – аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцев Александр Валентинович – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Степанов Сергей Илларионович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлены предварительные результаты исследования разделения редкоземельных элементов среднетяжелой группы на среднюю и тяжелую из нитратных растворов смесями экстрагентов ТОМАН-аммонийная соль Д2ЭГФК. Показана возможность эффективного разделения РЗЭ по линии Gd/Tb за счёт проявления синергетного эффекта.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, ТОМАН, аммонийная соль Д2ЭГФК, гадолиний, тербий, синергетный эффект.

SEPARATION OF REE ALONG THE Gd/Tb LINE FROM NITRATE SOLUTION WITH MIXTURE OF TOMAN AND D2EHFA AMMONIUM SALT

Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Nguen Thi Yen Hoa, Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article presents preliminary results of a study of the separation of rare earth elements of the medium-heavy group into medium and heavy from nitrate solutions by mixtures of extractants TOMAN-ammonium salt D2EHFA. The possibility of effective separation of REE along the Gd/Tb line due to the manifestation of a synergistic effect is shown.

Key words: liquid-liquid extraction, TOMAN, ammonium salt D2EHFA, gadolinium, terbium, synergistic effect.

Введение

Современные технологии невозможно представить без редкоземельных элементов (РЗЭ). К РЗЭ относят иттрий, лантан и 13 лантаноидов. Эти элементы используются в производстве электродвигателей, мобильных телефонов, авиастроении, атомной промышленности и многих других отраслях современной жизни [1]. РЗЭ принято разделять на три группы: легкую (La, Ce, Pr, Nd), среднюю (Sm, Eu, Gd) и тяжелую (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Традиционно на первом этапе переработки проводят отделение лёгкой группы от среднетяжелой, а затем разделение на среднюю и тяжёлую группы. Далее проводят разделение внутри групп с получением промежуточных концентратов, обогащённых по одному элементу. Так, для выделения тербия, необходимо провести разделение по линии Gd/Tb с получением концентрата лёгкой и средней групп, а также тербиевого концентрата. Затем проводится разделение по линии Tb/Dy с получением тербия требуемой чистоты и концентрата тяжёлой группы [2].

В настоящее время основным промышленным методом разделения и очистки РЗЭ является жидкостная экстракция, поскольку применение экстракции позволяет осуществлять непрерывный высокопроизводительный технологический процесс,

легко поддающийся контролю и автоматизации [3]. Для эффективного разделения РЗЭ используют экстракционные системы, в которых коэффициенты разделения ближайших пар элементов должны быть не менее 1,6. Для получения редкоземельного элемента чистотой 99% и выше необходимо применение многоступенчатых противоточных экстракционных каскадов [2].

Одним из практически важных направлений исследований, связанных с разделением РЗЭ, является разработка синергетной экстракции, в том числе на основе смесей солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и фосфорорганических кислот (ФОК) различного состава и/или их солей. На кафедре ТРЭН РХТУ им. Д.И. Менделеева проводятся систематические исследования синергетной экстракции РЗЭ с использованием в качестве одного из компонентов смесей нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) – экстрагента класса солей ЧАО. В настоящее время значительный интерес для разделения РЗЭ тяжелой группы представляют синергетные смеси ТОМАН с ФОК, в том числе с ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Предварительные исследования показали, что лучшие экстракционные свойства проявляют смеси ТОМАН с аммониевой солью Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК), проявляющие высокие коэффициенты распределения

РЗЭ из нитратных растворов с низкой кислотностью, не превышающей 0,2 М HNO_3 . В то же время, данные по экстракционному разделению РЗЭ тяжелой группы смесями ТОМАН – АС-Д2ЭГФК практически отсутствуют в научной литературе.

Целью настоящей работы явилась разработка экстракционного разделения среднетяжелой группы РЗЭ на среднюю и тяжелую группы по линии Gd/Tb из низкокислотных нитратных растворов смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония и аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты.

Методическая часть

В работе использовали оксиды РЗЭ Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 и Dy_2O_3 квалификации «ч». Для приготовления смешанных модельных растворов РЗЭ среднетяжелой группы проводили расчет содержания каждого элемента в соответствии с усредненными данными по содержанию оксидов РЗЭ в монацитовых концентратах. Массовые доли оксидов составляют (%): Sm_2O_3 – 1,7-2,1; Gd_2O_3 – 0,15-1,4; Tb_4O_7 – 0,05-0,65; Dy_2O_3 – 0,05-0,32.

В качестве экстрагентов использовали индивидуальные соединения – ТОМАН общей формулы: $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_2\text{NNO}_3$ чистотой ~ 98 % в пересчете на сухой продукт, синтезированный на кафедре ТРЭН в РХТУ им. Д.И. Менделеева, Д2ЭГФК – $(i\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ техническую, предварительно очищенную от моно-2-этилгексилфосфорной кислоты (М2ЭГФК). Аммониевую соль Д2ЭГФК (АС-Д2ЭГФК) готовили из очищенной Д2ЭГФК. Для этого очищенную Д2ЭГФК разбавляли толуолом при объемном соотношении 1:1. Полученный раствор обрабатывали 10%-ным раствором аммиака (NH_4OH), содержащим 20 г/л нитрата аммония (NH_4NO_3) при соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:1, времени контакта 30 минут. Введение нитрата аммония предотвращает образование стойкой эмульсии и улучшает расслаивание фаз. Полученную органическую соль промывали водным раствором нитрата аммония (20 г/л) до нейтральных вод. Конечное разделение фаз проводили центрифугированием на центрифуге LU-418 при 3000 об/мин.

Индивидуальные растворы экстрагентов готовили разбавлением их концентрированных растворов в толуоле. Рассчитанную аликвоту 333 М раствора ТОМАН или 444 раствора АС-Д2ЭГФК в толуоле количественно переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили толуолом до метки. Для приготовления смесей экстрагентов рассчитанные аликвоты ТОМАН и АС-Д2ЭГФК переносили в мерную колбу на 25 мл и, доводили до метки толуолом. Для проведения исследований методом изомолярных серий использовали 1,0 М изомолярные смеси ТОМАН-АС-Д2ЭГФК с интервалом концентраций в смесях 0,05М.

Экстракцию РЗЭ проводили из раствора, содержащего 0,056 М $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, 0,024 М $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, 0,013 М $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, 0,007 М $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 . Суммарная концентрация РЗЭ средней и тяжелой

групп в исходном растворе составляла 0,1 М. Экстракцию проводили при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и О:В=1:1. Концентрацию экстрагентов ТОМАН и АС-Д2ЭГФК в толуоле варьировали от 0,05 моль/л до 1 моль/л. Время контакта фаз составляло 15 минут. Время расслаивания фаз – 20 минут. В качестве разбавителя использовали толуол.

Концентрацию РЗЭ в водных растворах определяли при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Определение суммы РЗЭ в растворах проводили методом комплексонометрического титрования с использованием 0,05М раствора Трилон Б [4].

Экспериментальная часть

Для изучения процесса экстракции на первом этапе работы была изучена экстракция РЗЭ из смешанного водного нитратного раствора растворами индивидуальных экстрагентов в толуоле.

При экстракции смеси РЗЭ растворами ТОМАН зависимости D_{Ln} от концентрации ТОМАН носят возрастающий характер с перегибом в области 0,5-0,6 М ТОМАН (рис. 1 А).

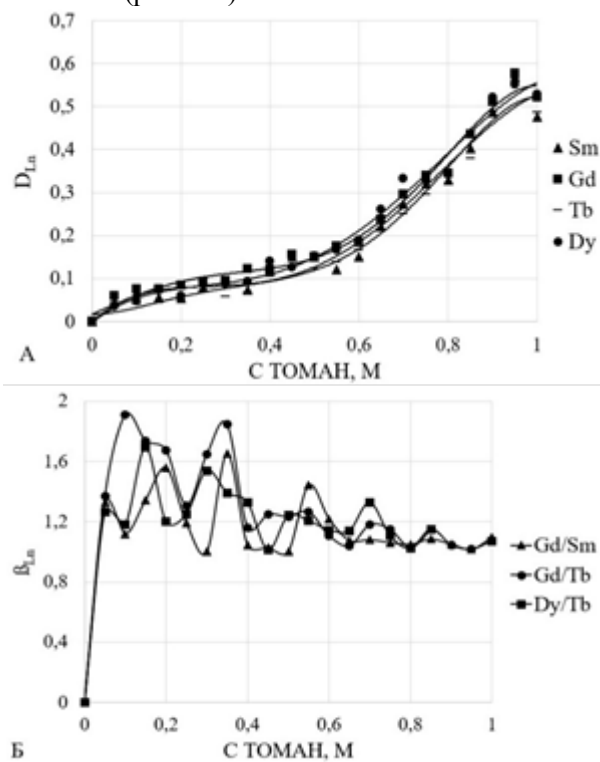


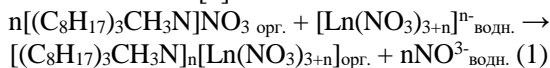
Рис. 1 Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} (А) и $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Gd/Tb}$, $\beta_{Dy/Tb}$ (Б) от концентрации ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(\text{NO}_3)_3$ и 0,05 М HNO_3

Величины D_{Ln} возрастают в следующем порядке: $D_{Gd} > D_{Dy} > D_{Tb} > D_{Sm}$ в области от 0 до 0,6 М ТОМАН, и $D_{Dy} \geq D_{Gd} > D_{Sm} \geq D_{Tb}$ в области 0,6 – 1,0 М ТОМАН. Подобный ход зависимостей приводит к изменению величин коэффициентов разделения ближайших РЗЭ ($\beta_{ln1/ln2}$) от концентрации ТОМАН в толуоле (рис. 1 Б). Зависимости коэффициентов разделения ближайших пар РЗЭ носят экстремальный характер с несколькими максимумами при различных

концентрациях ТОМАН. Наличие этих максимумов обусловлено различием в составе экстрагируемых комплексов каждого из элементов смеси, что в свою очередь является результатом различных мольных отношений Ln:ТОМАН.

На кривой $\beta_{Gd/Tb} = f(C \text{ ТОМАН})$ наблюдаются 4 максимума с $\beta_{Gd/Tb} = 1,91$ (0,1 М ТОМАН), 1,84 (0,35 М ТОМАН), 1,27 (0,55 М ТОМАН) и 1,18 (0,7 М ТОМАН). На кривой $\beta_{Dy/Tb} = f(C \text{ ТОМАН})$ наблюдаются 3 максимума с $\beta_{Dy/Tb} = 1,69$ (0,15 М ТОМАН), 1,54 (0,3 М ТОМАН) и 1,33 (0,7 М ТОМАН). На кривой $\beta_{Gd/Sm} = f(C \text{ ТОМАН})$ наблюдаются также 3 максимума с $\beta_{Gd/Sm} = 1,56$ (0,2 М ТОМАН), 1,65 (0,35 М ТОМАН) и 1,44 (0,55 М ТОМАН). В области 0–0,4 М ТОМАН $\beta_{Gd/Tb}$ превышают величины коэффициентов разделения Dy/Tb и Gd/Sm . При более высоких концентрациях ТОМАН $\beta_{Gd/Sm}$ и $\beta_{Dy/Tb}$ превышают величины $\beta_{Gd/Tb}$. Наиболее высокие коэффициенты разделения 1,91 и 1,84 наблюдаются для разделения по линии Gd/Tb, причем тербий распределяется в органическую фазу, а гадолиний остается в водной фазе.

Основными экстрагируемыми в данных условиях соединениями являются однозарядные, двухзарядные и трехзарядные анионные нитратные комплексы с нитратом четвертичного аммония: $R_4N[Ln(NO_3)_4]$, $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5]$, $(R_4N)_3[Ln(NO_3)_6]$, где R_4N – катион метилтри-н-октиламмония. Предложено следующее уравнение экстракции (1) РЗЭ по механизму анионного обмена ТОМАН с учетом образования в растворе нитратных комплексов состава $[Ln(NO_3)_{3+n}]^{n-}$, где $n=1-3$ согласно [5].



Экстракция РЗЭ АС-ДЭГФК в толуоле сопровождается образованием устойчивого геля при концентрациях АС-ДЭГФК выше 0,25 М, что приводит к повышению D_{Ln} на 2-3 порядка, по сравнению с областью до образования геля. Во всей области изменения концентрации АС-ДЭГФК зависимость D_{Ln} от ее концентрации носит возрастающий (в области образования геля – экспоненциально возрастающий) характер (Рис 2 А и Б). При равной концентрации АС-ДЭГФК величины D_{Ln} располагаются в следующем порядке: $D_{Dy} > D_{Tb} > D_{Gd}$, D_{Sm} во всей области изменения концентрации АС-ДЭГФК. Элементы тяжелой группы (Tb, Dy) лучше экстрагируются в органическую фазу, чем элементы средней группы (Sm, Gd), которые в большей степени остаются в водной фазе.

При экстракции РЗЭ раствором АС-ДЭГФК по сравнению с ТОМАН наблюдается увеличение значений коэффициентов распределения в 10-1000 раз, что связано с повышением электронодонорной способности фосфорильной группы и образованием прочного хелатного комплекса, имеющего циклическую структуру.

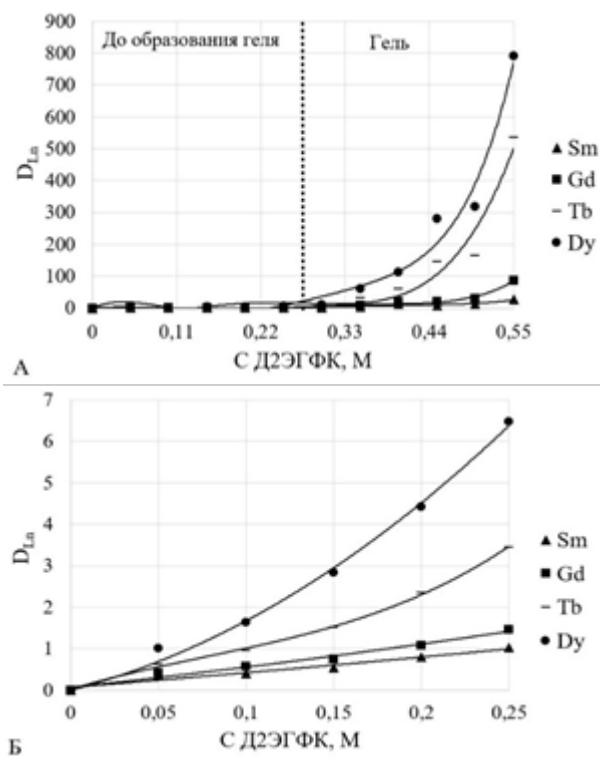
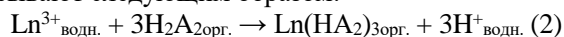


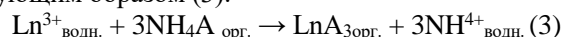
Рис 2. Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} от концентрации АС-ДЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций (А) и в области до образования геля (Б)

В углеводородных разбавителях фосфорорганические кислоты, как правило, димеризованы. Традиционно уравнение реакции (2) записывают следующим образом:



Где: НА – ДЭГФК, А – остаток ДЭГФК ($i-C_8H_{17}O_2P(O)O^-$). Однако, при насыщении экстрагента металлом наблюдается образование основной соли состава LnA_3 , что свидетельствует о разрушении комплексов.

В аналогичном случае реакции образования соединений РЗЭ с АС-ДЭГФК можно представить следующим образом (3):



При экстракции РЗЭ раствором АС-ДЭГФК наблюдается значительное образование гелеобразного осадка. Гелеобразование наблюдается уже при концентрации АС-ДЭГФК = 0,3 М, а количество геля увеличивается с ростом концентрации экстрагента. Образование данной структуры обусловлено повышением экстракционной способности АС-ДЭГФК с ростом ее концентрации в толуоле, более высоким насыщением органической фазы металлом и низкой растворимостью образующихся трехмерных структур комплексов РЗЭ с остатком ДЭГФК в неполярном углеводородном растворителе.

На рис. 3 А представлены зависимости $\beta_{Ln1/Ln2}$ от концентрации АС-ДЭГФК в толуоле во всей области ее изменения, а на рис. 3 Б – только в области до образования геля.

Как видно из рис. 3 А и Б эти зависимости носят монотонный возрастающий характер, что обусловлено, прежде всего, монотонным ростом D_{Ln} с

ростом концентрации АС-Д2ЭГФК. Наибольшие значения коэффициентов разделения наблюдаются для пары Tb/Gd, для которой максимальный $\beta_{Tb/Gd}$ равен 2,37 для 0,25 М АС-Д2ЭГФК в области без гелеобразования. Максимальные значения $\beta_{Gd/Sm}$, и $\beta_{Dy/Tb}$ составили 1,43 и 1,88 при тех же условиях. Для области с образованием геля наблюдается формальный рост коэффициентов разделения этих пар элементов, однако, образование одной фазы геля не позволяет проводить какое-либо разделение соэкстрагируемых элементов.

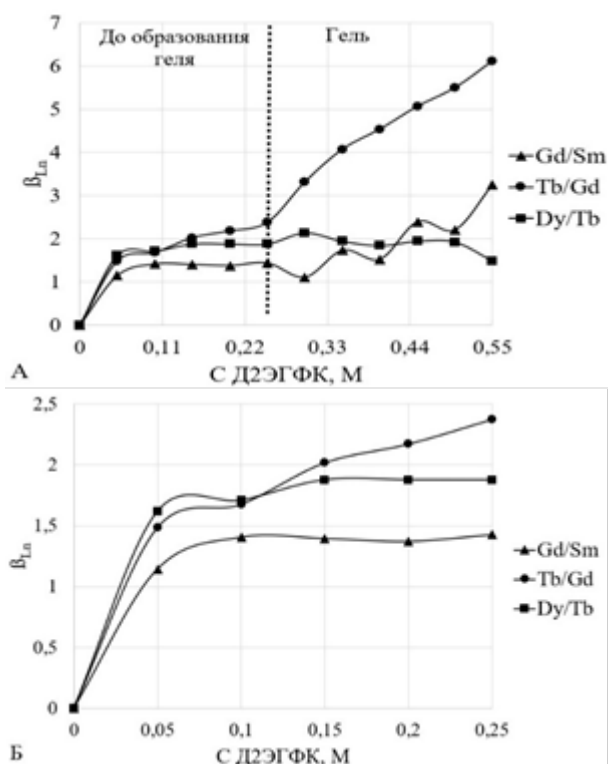


Рис. 3 Зависимость $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Tb/Gd}$, $\beta_{Dy/Tb}$ от концентрации АС-Д2ЭГФК при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций (А) и в области до образования геля (Б)

1,0 М изомолярные смеси АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле проявляют синергетные свойства при экстракции индивидуальных Tb и Gd. При экстракции из низкокислотных нитратных водных растворов, содержащих 0,1 М $Gd(NO_3)_3$ или $Tb(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 не наблюдали образования гелей во всей области изменения концентраций экстрагентов. В то же время для смесей состава 0,7 М АС-Д2ЭГФК – 0,3 М ТОМАН величина синергетного эффекта для Gd составила $S_{Gd}=52,3$, а для тербия – $S_{Tb}=46,5$. При этом теоретически возможный коэффициент разделения $\beta_{Tb/Gd}$, мог бы составить более 10.

На рис. 4 представлены экспериментальные данные по экстракции РЗЭ из смешанного раствора, содержащего нитраты Sm, Gd, Tb и Dy на фоне 0,05 М HNO_3 , 1,0 М изомолярными растворами АС-Д2ЭГФК-ТОМАН в толуоле.

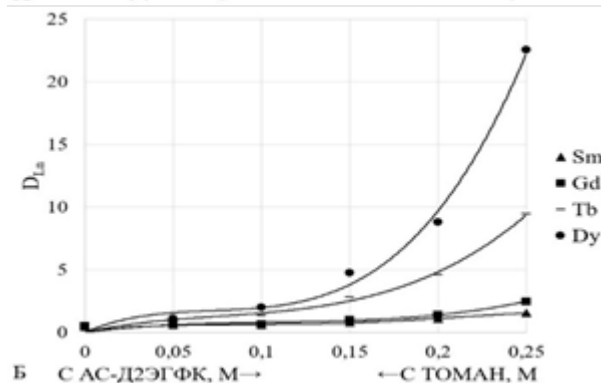
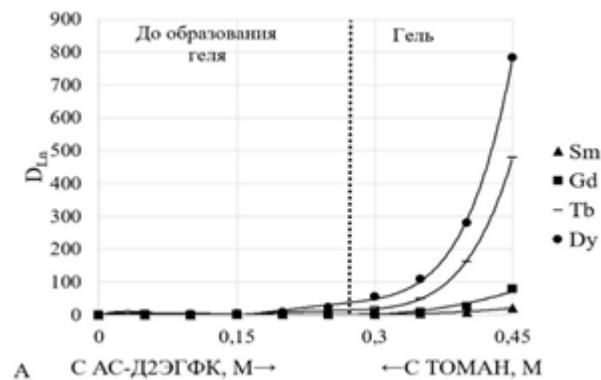


Рис. 4 Зависимость D_{Sm} , D_{Gd} , D_{Tb} , D_{Dy} от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций (А) и в области до образования геля (Б)

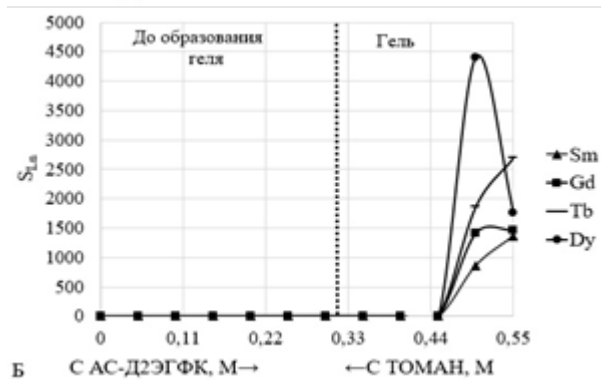
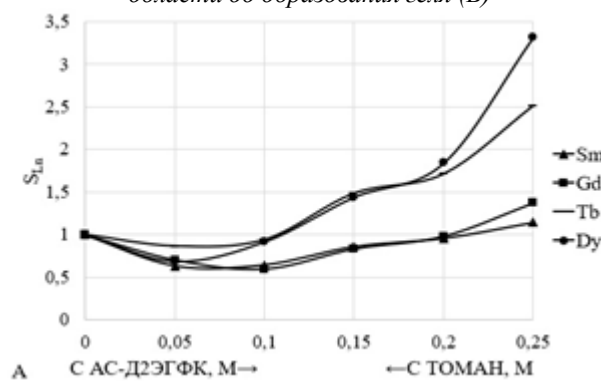


Рис. 5 Зависимость S_{Sm} , S_{Gd} , S_{Tb} , S_{Dy} от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций (Б) и в области до образования геля (А)

Экстракция $Ln(NO_3)_3$ из смешанного нитратного раствора сопровождается образованием геля при концентрациях АС-Д2ЭГФК более 0,3 М, как и в случае с растворами АС-Д2ЭГФК, рис. 2.

Зависимости D_{Ln} от состава смесей носят возрастающий характер с ростом содержания АС-Д2ЭГФК в смеси, однако, значения D_{Ln} для смесей в 3,5 раза выше, чем при экстракции растворами с той же концентрацией АС-Д2ЭГФК, что и в смеси и в 40 раз выше, чем при экстракции растворами ТОМАН.

Синергетный эффект для области без образования геля составляет от 1,15 для Sm до 3,3 для Dy для состава 0,25 М АС-Д2ЭГФК – 0,75 М ТОМАН (рис. 5 А) и возрастает для Dy до 4500 и Gd до 1400 для состава 0,5 М АС-Д2ЭГФК – 0,5 М ТОМАН, а для Tb и Sm до 2700 и 1450, соответственно, для состава 0,55 М АС-Д2ЭГФК – 0,45 М ТОМАН в области образования геля (рис. 5 Б).

Необходимо отметить, что значительное повышение синергетного эффекта, практически на 3 порядка, обусловлено образованием для этих составов синергетных комплексов $(R_4N)[Ln(A)_4]$ и $R_4N[LnNO_3(A)_3]$, установленных при изучении экстракции Gd и Tb из индивидуальных растворов в отсутствие образования гелей.

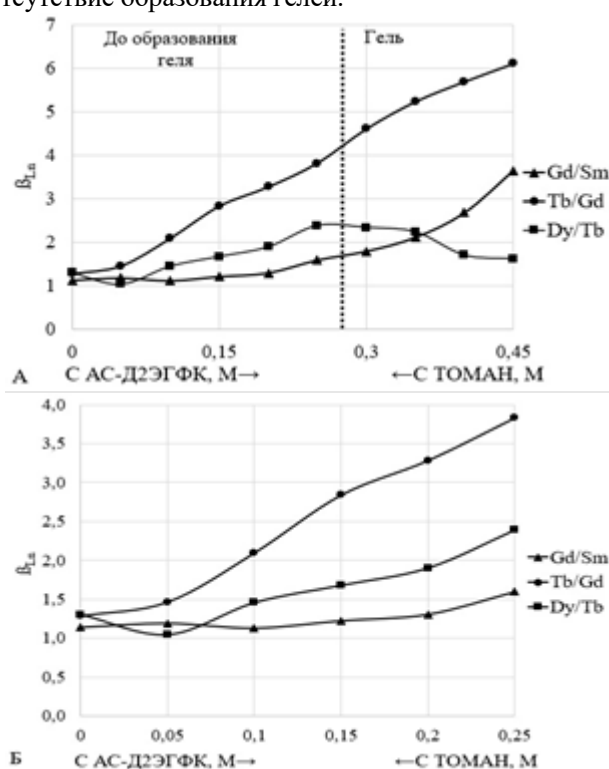


Рис. 6 Зависимость $\beta_{Gd/Sm}$, $\beta_{Tb/Gd}$, $\beta_{Dy/Tb}$ от состава изомолярной смеси АС-Д2ЭГФК-ТОМАН при экстракции из растворов, содержащих 0,1 М $\Sigma Ln(NO_3)_3$ и 0,05 М HNO_3 во всей области концентраций (А) и в области до образования геля (Б)

Проявление синергизма в рассматриваемых экстракционных системах оказывает значительное влияние на коэффициенты разделения. На рис. 6 А и Б представлены зависимости $\beta_{Ln1/Ln2}$ от состава смесей АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле при экстракции из смешанного раствора, содержащего все четыре редкоземельных элемента. Для основной пары разделяемых РЗЭ по линии Gd/Tb $\beta_{Tb/Gd}$ увеличился до 3,83, состав 0,25 М АС-Д2ЭГФК–0,75 М ТОМАН, по сравнению с 1,11 для 0,75 М ТОМАН и 2,37 для 0,25 М АС-Д2ЭГФК, т.е. для состава, далекого от

синергетного состава наиболее эффективно экстрагируемых комплексов.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования экстракционного разделения среднетяжелой группы на среднюю и тяжелую группы методом изомолярных серий из нитратных низкоокислотных растворов, содержащих нитраты самария, гадолиния, тербия и диспрозия, показали высокую эффективность синергетных смесей АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле для группового разделения по линии Tb/Gd. С ростом синергетного эффекта каждого распределяемого элемента наблюдается симбатный рост коэффициентов разделения, как по линии Tb/Gd, так и по линиям Sm/Gd и Dy/Tb. При экстракции синергетными смесями АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в органическую фазу распределяются тяжелые РЗЭ, Tb и Dy, а в водной фазе остаются элементы средней группы Sm и Gd.

Из полученных экспериментальных данных видно, что, как и в случае экстракции индивидуальной АС-Д2ЭГФК растворы экстрактов в толуоле не устойчивы (выделяется вторая органическая фаза) при повышении концентрации АС-Д2ЭГФК выше 0,3 М, что обусловлено низкой растворимостью образующихся комплексов РЗЭ с экстрагентами в толуоле. Однако и в области устойчивости растворов смесей АС-Д2ЭГФК – ТОМАН в толуоле наблюдаются высокие коэффициенты разделения по линии Gd/Tb. Область коэффициентов разделения по линии Gd/Tb, превышающих 2,0 простирается от состава 0,1 М АС-Д2ЭГФК – 0,9 М ТОМАН до состава 0,45 М АС-Д2ЭГФК – 0,55 М ТОМАН. В этой области составов $\beta_{Tb/Gd}$ возрастает с ростом концентрации АС-Д2ЭГФК в смеси. Дальнейшее повышение концентрации АС-Д2ЭГФК приводит к расслаиванию органической фазы на две, с выделением экстракта из раствора в толуоле в самостоятельную фазу.

Авторы данной работы выражают благодарность Иванову Павлу Игоревичу, сотруднику Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева за помощь в проведение необходимых инструментальных анализов.

Список литературы

1. Металлургия редкоземельных металлов / Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. М.: Metallurgizdat, 2018. 732 с.
2. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов. Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. 136 с.
3. Синегрибова О.А. Экстракция в технологии редких металлов: Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 112 с.
4. Руководство по аналитической химии редких элементов / Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М.
5. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований / Степанов С.И., Чекмарев А.М. М.: ИзДАТ, 2004. 347 с.

УДК 544.421.032.76: 542.943-92

Червяков Н.М., Бояринцев А.В., Теплов И.А., Степанов С.И.

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ ГИДРОКСИД НАТРИЯ – ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Червяков Никита Михайлович – аспирант 3 года кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»; e-mail: hixita@yandex.ru.

Бояринцев Александр Валентинович – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»;

Теплов Иван Андреевич – студент 6 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»;

Степанов Сергей Илларионович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»;

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

² Озерский технологический институт – филиал ФГАОУ ВО НИЯУ МИФИ, Россия, Озерск, 456783, проспект Победы, дом 48.

В статье представлены результаты по изучению кинетики окислительного растворения образцов порошков октаоксида триурана, полученных в области температур 480-1200°C, в водных растворах гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода. Для всех изученных систем представлены количественные данные по величинам константы скорости процесса. Определены кинетические закономерности окислительного растворения октаоксида триурана в гидроксидно-пероксидных системах.

Ключевые слова: октаоксид триурана, окислительное растворение, гидроксид натрия, пероксид водорода.

FEATURES OF THE DISSOLUTION OF TRIURANIUM OCTAOXIDE IN SODIUM HYDROXIDE – HYDROGEN PEROXIDE AQUEOUS SYSTEMS

Chervyakov N.M.^{1,2}, Boyarintsev A.V.^{1,2}, Teplov I.A.^{1,2}, Stepanov S.I.^{1,2}

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Ozersk Technological Institute, Ozersk, Russian Federation

The article presents the results of kinetic study of oxidative dissolution of triuranium octaoxide powder samples, obtained at temperatures 480-1200°C, in aqueous solutions of sodium hydroxide in the presence of hydrogen peroxide. Quantitative data on the values of rate constant reaction are presented for all the studied systems. The peculiar of kinetic curves of triuranium octaoxide oxidative dissolution in hydroxide-peroxide systems have been determined.

Keywords: triuranium octaoxide, oxidative dissolution, sodium hydroxide, hydrogen peroxide.

Введение

КАРБЭКС-процесс (КАРБонатная ЭКСтракция) был предложен в качестве альтернативного ПУРЕКС процессу [1-4] варианта переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В КАРБЭКС процессе для выделения и очистки делящихся материалов применяется метод жидкостной экстракции с использованием солей четвертичных аммониевых оснований. Экстракционный афинаж в КАРБЭКС процессе включает два последовательных цикла экстракции U(VI) и Pu(VI) из карбонатных растворов. Первый цикл – исчерпывающая экстракция, второй цикл – афинажная экстракция. Одним из вариантов замены исчерпывающей экстракции U(VI) и Pu(VI) из карбонатных растворов в экстракционном переделе КАРБЭКС процесса может служить осаждение гидролизированных продуктов или гидролитических полимеров U(VI) и Pu(VI) при изменении pH карбонатного раствора. Выделение делящихся материалов в виде первичного карбонатного концентрата, очищенного от основной массы высокоактивных и тепловыделяющих продуктов деления (ПД), позволяет существенно упростить схему экстракционной переработки высокорadioактивных растворов и повысить

технологическую безопасность процессов переработки ОЯТ. Этот вариант КАРБЭКС процесса получил название ОСКАР (ОСажение КАРБонатов) процесса. В настоящее время карбонатные процессы переработки ОЯТ находятся в стадии разработки. Для успешной практической реализации карбонатных подходов требуется подробное изучение химического поведения карбонатных, смешанных пероксо-карбонатных и пероксо-гидроксидных соединений U(VI) в карбонатных и щелочных средах в условиях окислительного растворения оксидного уранового ОЯТ.

Изучение кинетических закономерностей процессов окислительного растворения порошков оксидов урана (UO₂ и U₃O₈) в растворах NaOH в присутствии H₂O₂ при различных условиях также является важной и актуальной задачей для разработки эффективных систем растворения оксидного уранового ОЯТ в новых альтернативных подходах. Также важно понимание механизмов и химии процессов, протекающих в щелочных средах в окислительных условиях.

В настоящее время исследовано окислительное растворение оксидов урана в карбонатных и карбонатно-бикарбонатных растворах, не

содержащих гидроксид-ионов. В присутствии пероксида водорода в карбонатных растворах происходит окисление U(IV) до U(VI) и образование высоко растворимых смешанных пероксо-карбонатных анионных комплексов. В щелочных растворах в отсутствие пероксида водорода, диоксид урана и октаоксид триурана не растворимы [5,6]. В тоже время имеются данные об образовании растворимых смешанных пероксо-гидроксидных анионных комплексов U(VI) [7]. Однако в научной литературе отсутствуют данные по растворению UO_2 и U_3O_8 в щелочных растворах в присутствии пероксида водорода.

Целью работы явилось изучение кинетики окислительного растворения U_3O_8 в щелочных средах в присутствии пероксида водорода.

Методическая часть

В качестве исходного соединения урана использовали порошок оксида урана(IV), который представлял собой, согласно данным РФА (JCPDS–PDF2 № 20–1344), монофазный продукт состава $UO_{2,25}$. Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) рассчитанная с использованием метода БЭТ образца порошка $UO_{2,25}$ составляла $3,3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для приготовления водных щелочных растворов навеску NaOH, квалификации «чда», взятую с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$ растворяли в дистиллированной воде. В качестве окислителя использовали 35% водный раствор H_2O_2 , квалификации «хч», расчетное количество которого через определенные интервалы времени добавляли в щелочной раствор для поддержания постоянной концентрации. Изучение

кинетики растворения оксидов урана проводили в стеклянном реакторе емкостью 100 мл с водяной рубашкой, подключенной к ванне термостата. Температуру процесса поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Перемешивание осуществляли на магнитной мешалке. Концентрацию U(VI) в водных растворах определяли окислительно-восстановительным титрованием ванадатом аммония в присутствии дифениламин-4-сульфоната натрия или фотометрическим методом с Арсеназо-3.

Образцы октаоксида триурана получали при термической обработке исходного порошка $UO_{2,25}$ в атмосфере воздуха в течение 120 мин. Во всех случаях конечный продукт представлял собой монофазный продукт состава U_3O_8 (JCPDS–PDF2 № 76–1850). В табл. 1 представлены величины $S_{уд}$ образцов порошков U_3O_8 полученных при различных температурах. Как видно, с ростом температуры обработки, снижается $S_{уд}$ образцов U_3O_8 , что обусловлено увеличением среднего размера частиц и повышением доли кристаллической фазы.

Таблица 1. Величины $S_{уд}$ образцов U_3O_8 полученных при различной температуре обработки $UO_{2,25}$ в атмосфере воздуха в течение 120 мин.

$t, ^\circ\text{C}$	480	600	800	1000	1200
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	3,8	3,7	1,8	0,8	0,1

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов порошков $UO_{2,25}$ и U_3O_8 .

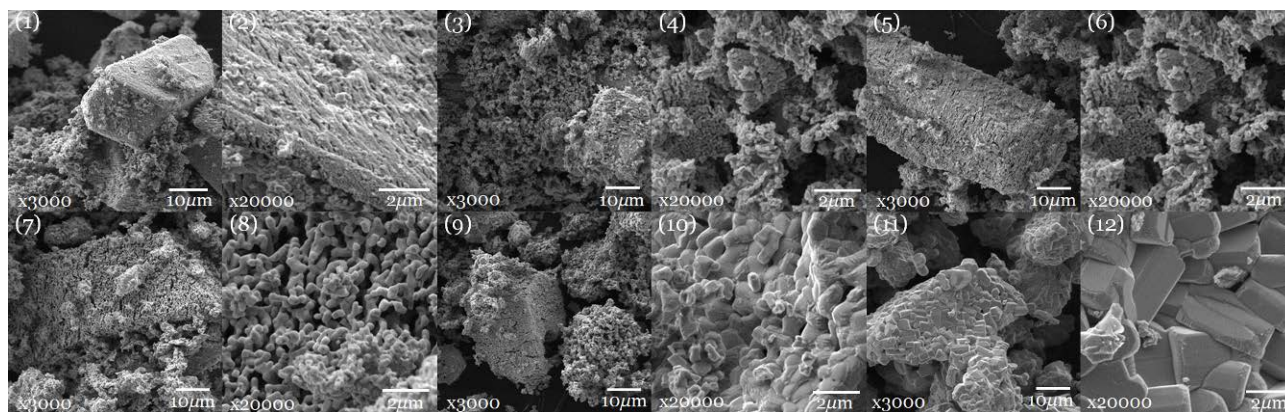


Рис. 1. Микрофотографии исходного образца порошка $UO_{2,25}$ (1,2) образцов порошков U_3O_8 полученных при 480°C (3,4), 600°C (5,6), 800°C (7,8), 1000°C (9,10) и 1200°C (11,12)

Экспериментальная часть

При изучении кинетики окислительного растворения порошков U_3O_8 полученных при различной температуре (480°C , 600°C , 800°C , 1000°C и 1200°C) в водных растворах NaOH в присутствии H_2O_2 в области температур $25\text{--}75^\circ\text{C}$ была достигнута полнота растворения только для образцов порошков U_3O_8 (480°C) в системах $1,0\text{M NaOH} - 0,1\text{M H}_2\text{O}_2$ при 75°C (рис. 2) и дробной подачей H_2O_2 (каждые 10 минут в щелочной раствор добавляли аликвоту 35% H_2O_2). Дробная подача H_2O_2 в щелочной раствор необходима для эффективного окисления U(IV). Было установлено, что в случае разовой добавки

стехиометрического количества H_2O_2 , не достигается полноты окисления U(IV) до U(VI) и соответственно полноты растворения образца оксида. Это связано с быстрым разложением и снижением концентрации окислителя в щелочном растворе, скорость которого повышается с увеличением температуры. Поддержание требуемой концентрации пероксида водорода в щелочном растворе при окислительном растворении оксидов урана является ключевым условием достижения высокой скорости процесса, полноты растворения оксида и стабилизации урана в щелочном растворе.

В случае растворения образца U_3O_8 полученного при $1200^\circ C$, доля растворенного вещества составила 75%, а в случае растворения образцов порошков $U_3O_8(800^\circ C)$ и $U_3O_8(1000^\circ C)$ около 85%. Для образцов U_3O_8 полученных при температурах $480^\circ C$ и $600^\circ C$ выход на равновесие на кинетических кривых наблюдали уже за 20-45 мин перемешивания (рис. 2). В тоже время, для образцов U_3O_8 полученных при температурах выше $800^\circ C$, максимально достигаемое, в условиях проводимых экспериментов, растворение достигали на 60 минуте перемешивания (рис. 2), когда была добавлена в щелочной раствор последняя порция 35% H_2O_2 . Для образца, полученного при $600^\circ C$, максимальная доля вещества, перешедшего в раствор при $75^\circ C$

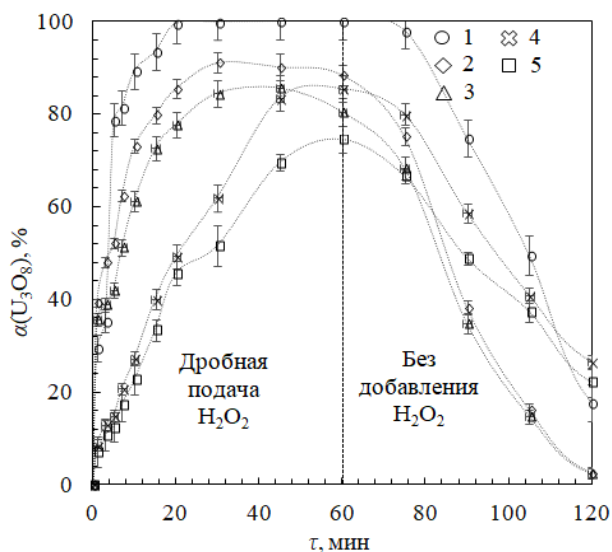


Рис. 2. Кинетические кривые окислительного растворения образцов порошков U_3O_8 в $1,0M NaOH-0,1M H_2O_2$ (дробная подача H_2O_2) при $75^\circ C$ и $T:Ж=1:50$, где 1 – $U_3O_8(480^\circ C)$; 2 – $U_3O_8(600^\circ C)$; 3 – $U_3O_8(800^\circ C)$; 4 – $U_3O_8(1000^\circ C)$; 5 – $U_3O_8(1200^\circ C)$.

После прекращения подачи H_2O_2 в щелочной раствор, происходит существенное снижение концентрации $U(VI)$, связанное с разрушением образующихся в процессе растворения смешанных пероксо-гидроксидных соединений $[UO_2(OH)(O_2)]^-$ и $[(UO_2)_2(OH)(O_2)_2]^-$ [7]. Эти комплексы устойчивы в щелочном растворе только в присутствии избытка H_2O_2 . При прекращении подачи H_2O_2 в щелочной $U(VI)$ -содержащий раствор, свободный H_2O_2 быстро разлагается в результате щелочного и температурного воздействия. Это приводит к смещению химического равновесия в щелочной системе и разрушению смешанных пероксо-гидроксидных соединений $U(VI)$ с образованием малорастворимых форм осаждающихся в виде вторичных осадков преимущественно полиуратов различного состава. Скорость образования вторичных осадков увеличивается с повышением температуры среды. Это объясняет наличие правой (нисходящей) ветви кинетической кривой (рис. 2 и 3). Продуктом разрушения пероксо-карбонатных

составила 97% (рис. 3). На основании полученных результатов установлено, что температура среды и условия температурной обработки U_3O_8 перед растворением в растворах $NaOH - H_2O_2$ являются важными факторами, влияющими на скорость процесса растворения. Повышение температуры среды с $25^\circ C$ до $50^\circ C$ приводит к повышению скорости растворения U_3O_8 в растворе $1,0M NaOH-0,1M H_2O_2$. Дальнейшее повышение температуры практически не оказывает влияние на скорость растворения U_3O_8 в изученной системе. Также очевидно, что скорость растворения U_3O_8 в щелочной системе снижается с понижением удельной поверхности порошка.

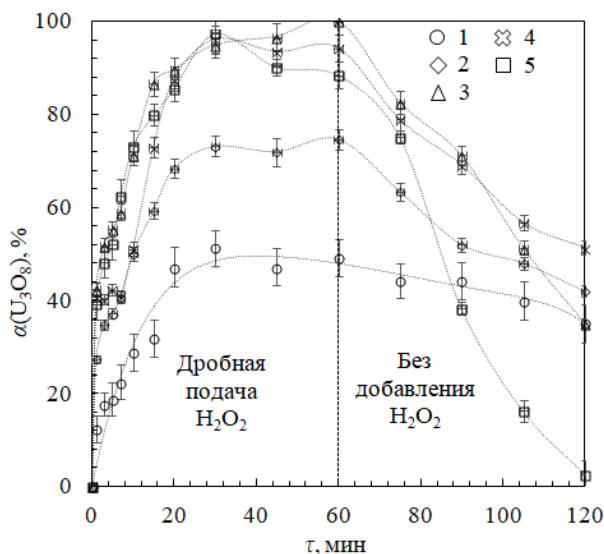


Рис. 3. Кинетика окислительного растворения образца порошка $U_3O_8(600^\circ C)$ в $1,0M NaOH-0,1M H_2O_2$ (дробная подача H_2O_2) при различных температурах. 1 – $25^\circ C$; 2 – $40^\circ C$; 3 – $50^\circ C$; 4 – $60^\circ C$; 5 – $75^\circ C$.

комплексов $U(VI)$ в щелочных средах согласно литературным может быть полиурат сложного состава – кларкеит $Na_2U_2O_7(OH)_{14-2x}(H_2O)_q$ [8].

Щелочные $U(VI)$ -содержащие растворы в процессе окислительного растворения U_3O_8 в системе $1,0M NaOH - 0,1M H_2O_2$ были окрашены в оранжевый цвет. Спектры поглощения таких растворов характеризуются сплошной областью поглощения в области длин волн от $300-450$ нм. Это подтверждает образование смешанных пероксо-гидроксидных соединений $U(VI)$, как и в случае смешанных пероксо-карбонатных анионных комплексов $U(VI)$ для систем $U(VI)-Na_2CO_3-H_2O_2-H_2O$, изученных ранее [9].

Для определения констант скорости процесса и лимитирующей стадии проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей $\alpha_{U(VI)}$ от времени кинетическими уравнениями, которые широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах твердое – газ. Применимость этих

уравнений к системам твердое – жидкость может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая зависит от степени линеаризации кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения.

Таблица 2. Величины k для окислительного растворения и U_3O_8 в 1,0М NaOH в присутствии H_2O_2 при различных температурах и $T:Ж=1:50$, рассчитанные в координатах уравнения Яндера. R – коэффициент корреляции.

Образец $U_3O_8(600^\circ C)$					
$t, ^\circ C$	25	40	50	60	75
$k_t, \text{мин}^{-1}$	0,0015	0,0044	0,0136	0,0123	0,0141
R	0,9305	0,9796	0,9792	0,886	0,9393
Температура среды – $75^\circ C$					
Образец U_3O_8	480	600	800	1000	1200
$k_t, \text{мин}^{-1}$	0,0283	0,0107	0,0074	0,0036	0,0029
R	0,9625	0,9888	0,9883	0,9118	0,9438

Проведенные расчеты показали, что уравнение Яндера $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = kt$, удовлетворительно описывает экспериментальные кинетические кривые и может быть использовано для расчета констант скорости окислительного растворения U_3O_8 в растворах NaOH - H_2O_2 при различных условиях. Расчетные величины констант скоростей (k) определенные по величинам тангенсов угла наклона на анаморфозах построенных в координатах уравнения Яндера для начальных участков кинетических кривых представлены в табл. 2.

Заключение

Полученные в работе результаты могут быть использованы для обоснования нового подхода к процессам селективного выщелачивания урана из отработавшего ядерного топлива и гидролитического безреагентного выделения урана из щелочных растворов. В соответствии с таким подходом, растворение отработавшего ядерного топлива осуществляется не в водном растворе карбоната натрия, как это предложено в КАРБЭКС процессе, а в водном растворе гидроксида натрия в присутствии пероксида водорода. После выщелачивания урана из ОЯТ, щелочной раствор отделяют от нерастворимого остатка продуктов деления и далее проводят гидролитическое осаждение урана, которое заключается в прекращении подачи пероксида водорода в щелочной раствор, при этом происходит

разложение растворимых пероксо-гидроксидных комплексов урана с образованием полиураната натрия. Такой подход может обеспечить получение первичного очищенного от основной массы высокорadioактивных и тепловыделяющих продуктов деления концентрат урана, который пригоден для дальнейшей более безопасной переработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-63-46006.

Список литературы

1. Asanuma N., Asano Yu., Tomiyasu H. Concept of a new nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions / RECOD 98. 5 International conference on recycling, conditioning and disposal. Paris (France), SFEN 1998. P. 709-716.
2. Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., et al. Development of a Novel Alkaline Based Process for Spent Nuclear Fuel Recycling / Los Alamos National Lab. AIChE Annual Meeting, 2007, 11-07-07.
3. Kim K.W., Chung D.Y., Yang H.B., et al. A conceptual process study for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel by using high alkaline carbonate media // Nucl. Technol. 2009. V. 166. № 2. P. 170-179.
4. Stepanov S.I., Chekmarev A.M. Concept of spent nuclear fuel reprocessing // Doklady Chemistry. 2008. Vol. 423. № 1. P. 276-278.
5. Dong D., Vandegrift G.F. Alkalineperoxide processing of low-enriched uranium targets for 99-Mo production-decomposition of hydrogen peroxide // Nuclear Science and Engineering. 1997. № 126. P. 213-223.
6. Diego F., Grenthe J., Francesco S. Dioxouranium(VI) carbonate complex in neutral and alkaline solutions // Acta Chemica Scandinavica. 1981. A35. №3. P. 165-168.
7. Zanonato P.L., Bernardo P.D., Grenthe I. Chemical equilibria in the binary and ternary uranyl(vi)-hydroxide-peroxide systems // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 3380-3386.
8. Kim K.W., Kim Y.H., Lee S.Y. et al. Precipitation characteristics of uranyl ions at different pHs depending on the presence of carbonate ions and hydrogen peroxide // Env. Sci. Technol. 2009. V. 43. Iss. 7. P. 2355–2361.
9. Червяков Н.М., Андреев А.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Кинетика окислительного растворения диоксида урана и октаоксида триурана в водных растворах карбоната натрия // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 9(232). С. 34-36.

УДК 544.421.032.76: 542.943-92

Червяков Н.М., Бояринцев А.В., Плотников А.Е., Степанов С.И.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ ВЫСОКОПРОКАЛЕННОГО ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Червяков Никита Михайлович – аспирант 3 года кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»; e-mail: hixita@yandex.ru.

Бояринцев Александр Валентинович – к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»;

Плотников Артем Евгеньевич – студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ), ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»;

Степанов Сергей Илларионович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева».

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

² Озерский технологический институт – филиал ФГАОУ ВО НИЯУ МИФИ, Россия, Озерск, 456783, проспект Победы, дом 48.

В статье представлены результаты по изучению кинетики окислительного растворения порошков прокаленного при 800°C и 1200°C октаоксида триурана в карбонатных средах в присутствии 8-оксихинолин и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б). Приведены количественные данные кинетических параметров процесса, и проведено сравнение величины константы скорости процесса окислительного растворения порошков октаоксида триурана с/без органического комплексобразователя.

Ключевые слова: октаоксид триурана, окислительное растворение, карбонат натрия, пероксид водорода, Трилон Б, 8 – оксихинолин.

INTENSIFICATION OF OXIDATIVE DISSOLUTION OF HIGH-CALCINED TRIURANIUM OCTOXIDE IN CARBONATE SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF ORGANIC COMPLEXING REAGENTS

Chervyakov N.M.^{1,2}, Boyarintsev A.V.^{1,2}, Teplov I.A.^{1,2}, Plotnikov A.E.¹, Stepanov S.I.^{1,2}

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Ozersk Technological Institute, Ozersk, Russian Federation

The article presents the results of kinetic study of oxidative dissolution of calcined at 800°C and 1200°C triuranium octoxide (U_3O_8) powders in carbonate media in the presence of 8-hydroxyquinoline and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (Trilon B). Quantitative data of the kinetic parameters of the process are presented, and the values of the rate constants of the U_3O_8 oxidative dissolution process with/without an organic complexing agent are compared.

Keywords: triuranium octoxide, oxidative dissolution, sodium carbonate, hydrogen peroxide, Trilon B, 8 - oxyquinoline.

Введение

В качестве альтернативного варианта переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) предложен новый подход, основанный на применении карбонатных сред для растворения топливной композиции – КАРБЭКС процесс. Разработка данного метода как альтернативы применяемой в промышленном масштабе технологии ПУРЕКС [1-4] обусловлена, в первую очередь, требованиями повышения безопасности экстракционного передела, снижения коррозионной активности перерабатываемых сред, снижения потерь минорных актиноидов и вовлечением их в переработку, снижения объема высокорадиоактивных отходов и повышения экономических показателей процесса.

Одной из ключевых стадии КАРБЭКС процесса является окислительное растворение волоксидированного ОЯТ в водных растворах карбоната натрия в присутствии пероксида водорода. Для оптимизации стадии окислительного растворения уранового оксидного ОЯТ в КАРБЭКС процессе, необходимо систематическое изучение кинетики

растворения оксидов урана в водных растворах карбоната натрия, а также поиск методов интенсификации для повышения скорости растворения порошков продуктов волоксидации ОЯТ, т.е. октаоксида триурана. В зависимости от поставленных задач, волоксидация ОЯТ проводится в области температур от 480°C до 1200°C. Если образцы октаоксида триурана полученные в области температур 480-600°C быстро и количественно растворяются в условиях окислительного растворения в растворах карбоната натрия, то скорость растворения образцов U_3O_8 полученных при температурах выше 800°C значительно снижается, в результате чего не достигается полноты их растворения даже за длительные интервалы времени.

Для окисления U(IV) до U(VI) в карбонатных средах могут быть использованы различные окислители – кислород, озон, пероксид водорода, персульфаты щелочных металлов или аммония, гипохлорит натрия и др., а также процессы анодного окисления. Среди предложенных в литературе химических окислителей, наиболее

предпочтительным для использования в процессах окислительного растворения ОЯТ в карбонатных средах является пероксид водорода, который не только эффективно окисляет U(IV), но и участвует в реакциях образования смешанных пероксо-карбонатных комплексов U(VI) преимущественно состава $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_x(\text{CO}_3)_y]^{(2-2x-2y)}$ (где $x = 1-3$, $y = 3-x$). Растворимость пероксо-карбонатных комплексов в карбонатных растворах более чем в 4 раза выше, по сравнению с трикарбонатуранилатным анионом $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$. Значительным преимуществом пероксида водорода является, то, что его добавка не приводит к усложнению химического состава карбонатных растворов, а также к накоплению в них солей т.к. продуктами его разложения являются газообразный кислород и вода. Кроме того, пероксид водорода образуется в результате радиолиза воды при воздействии α - и γ -излучения в процессах переработки высокоактивных растворов и при сонолизе воды в условиях ультразвуковой интенсификации процесса окислительного растворения оксидов урана.

Для интенсификации процесса окислительного растворения UO_2 и U_3O_8 предложены органические соединения, которые образуют прочные комплексы с уранилом. В качестве таких реагентов могут выступать динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) и 8-

осихинолин (8-Ох). Трилон Б является общедоступным, широко используемым сильным комплексообразователем, образующим прочные комплексы со многими металлами, в том числе и с U(VI), кроме того он хорошо растворяется в водных растворах Na_2CO_3 . 8-осихинолин также является одним из известных органических реагентов который образует комплексные соединения со многими элементами. Несмотря на имеющиеся в литературе [5-7] данные по окислительному растворению UO_2 и U_3O_8 в водных растворах карбонатов натрия, калия и аммония, в настоящее время нет информации о химическом поведении оксидов урана в карбонатных средах в присутствии органических комплексообразователей.

Целью работы явилось изучение кинетики окислительного растворения порошков диоксида урана и октаоксида триурана в растворах Na_2CO_3 - H_2O_2 в присутствии Трилон Б и 8-осихинолина.

Методическая часть

Порошок оксида урана(IV), состав которого по данным РФА (JCPDS-PDF2 № 20-1344) соответствовал $\text{UO}_{2,25}$, использовали в качестве исходного соединения урана. Величина удельной поверхности ($S_{уд}$) рассчитанная с использованием метода БЭТ образца порошка $\text{UO}_{2,25}$ составляла $3,3 \text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 1 представлены микрофотографии образца $\text{UO}_{2,25}$.

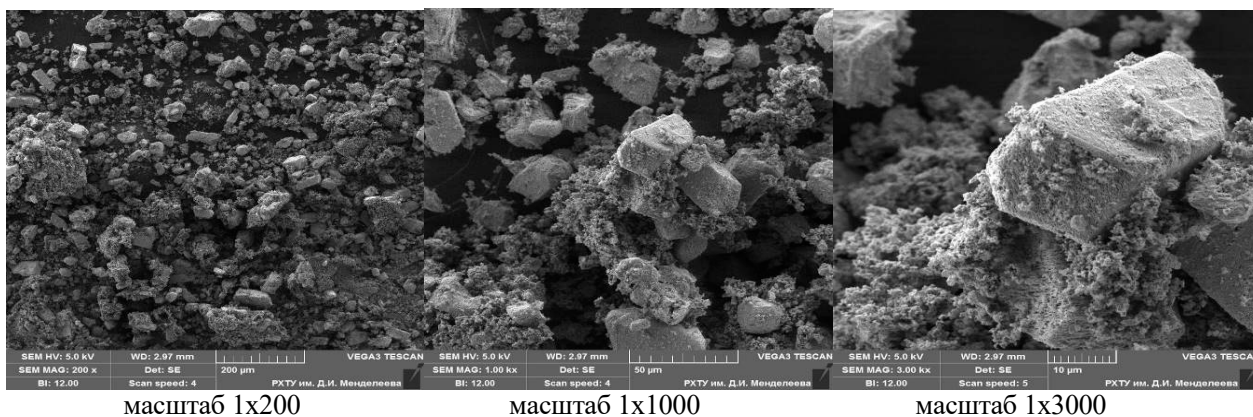
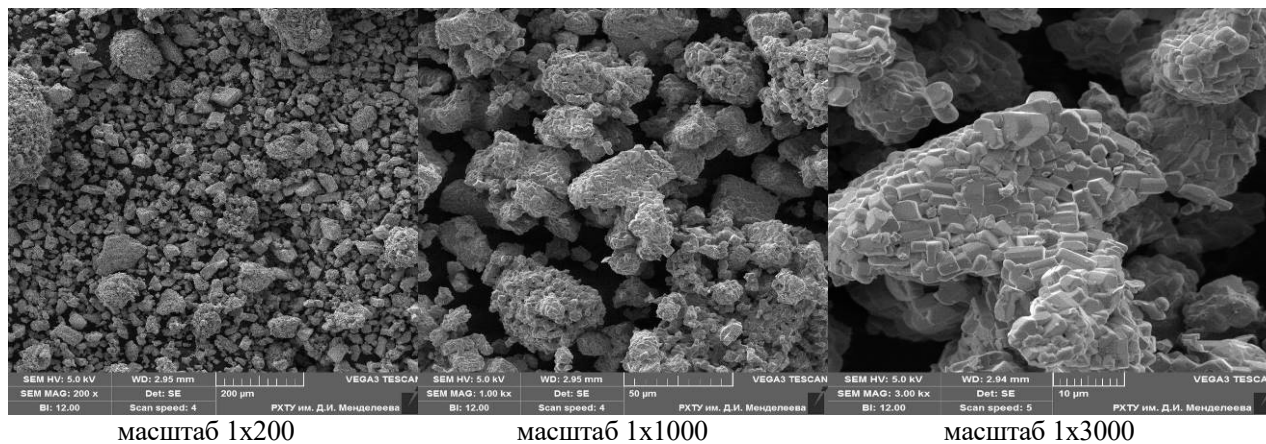


Рис. 1. Микрофотографии порошка $\text{UO}_{2,25}$ используемого в работе.

Для приготовления водных карбонатных растворов, навеску кристаллического Na_2CO_3 , квалификации «хч», взятую с точностью $\pm 0,0001 \text{ г}$ растворяли в дистиллированной воде. В качестве окислителя использовали 35% водный раствор H_2O_2 , квалификации «хч», расчетное количество которого добавляли либо в начале процесса растворения, либо через определенные интервалы времени для поддержания постоянной концентрации. Изучение кинетики растворения оксидов урана проводили в стеклянном реакторе емкостью 100 мл с водяной рубашкой, подключенной к термостату. Температуру процесса поддерживали с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Перемешивание осуществляли на магнитной мешалке. Для увеличения скорости растворения осуществляли однократные добавки комплексообразователей (Трилон Б (чда), 8-

осихинолин (ч)) с таким расчетом, чтобы их концентрации в растворе составляли $0,1 \text{ М}$. Через определенные интервалы времени проводили отбор проб объемом $0,2-0,5 \text{ мл}$, которые перед анализом центрифугировали в течение 5 мин при 4500 об/мин для отделения остатков твердой фазы. Концентрацию U(VI) в водных растворах определяли окислительно-восстановительным титрованием ванадатом аммония в присутствии дифениламин-4-сульфоната натрия или фотометрическим методом с Арсенazo-3.

Образцы U_3O_8 получали при термической обработке исходного порошка $\text{UO}_{2,25}$ в атмосфере воздуха в течение 120 мин. Продукт термообработки являлся монофазным порошком состава U_3O_8 (JCPDS-PDF2 № 76-1850). Удельная поверхность порошка U_3O_8 , полученного при 1200°C составляла $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$.



масштаб 1x200 масштаб 1x1000 масштаб 1x3000
 Рис. 2. Микрофотографии порошка U_3O_8 , прокалённого при $1200^\circ C$

Экспериментальная часть

При изучении кинетики окислительного растворения U_3O_8 установлено, что в присутствии $0,1M$ 8-Ох и $0,1M$ Трилон Б, происходит повышение скорости растворения высокопрокаленного образца U_3O_8 , полученного при $1200^\circ C$, в системе $1,0M$ $Na_2CO_3 - 0,1M$ H_2O_2 , рис. 3. Установлено, что за 210-240 мин при $75^\circ C$ (рис. 3 Б) и $T:Ж=1:50$, растворяется более 99% порошка $U_3O_8(1200^\circ C)$ в присутствии $0,1M$ Трилон Б и около 90% в присутствии $0,1M$ 8-Ох по сравнению с 35-40%, когда растворение проводили в отсутствие органических комплексообразователей при прочих равных условиях. При температуре $50^\circ C$ максимальная доля растворенного образца

$U_3O_8(1200^\circ C)$ в присутствии Трилон Б составила 95%, в присутствии 8-Ох – 56% (рис. 3 А). Повышение температуры с $50^\circ C$ до $75^\circ C$ в окислительных карбонатных системах в присутствии органических комплексообразователей оказывает наибольшее влияние в случае 8-Ох, в то время как в случае Трилон Б влияние температуры на скорость процесса окислительного растворения $U_3O_8(1200^\circ C)$ менее выражено. Таким образом, использование Трилон Б в качестве комплексообразователя является более предпочтительным благодаря его большей эффективности в условиях окислительного растворения $U_3O_8(1200^\circ C)$ в растворах Na_2CO_3 .

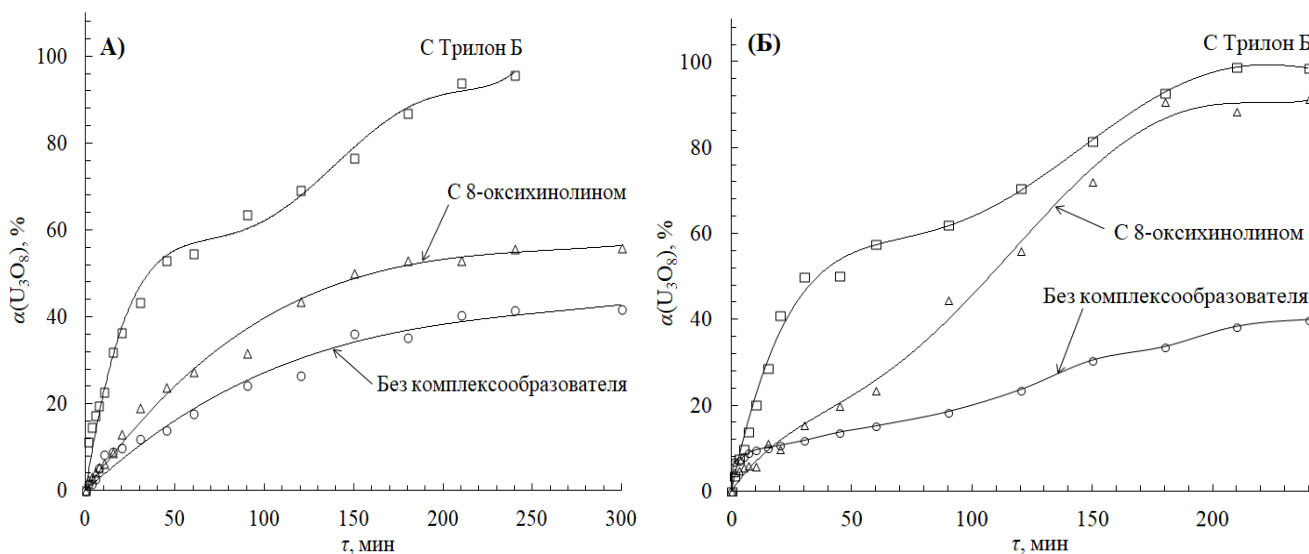


Рис. 3. Кинетические кривые окислительного растворения образца порошка $U_3O_8(1200^\circ C)$ в $1,0M$ $Na_2CO_3-0,1M$ H_2O_2 в присутствии $0,1M$ 8-Ох и $0,1M$ Трилон Б при $50^\circ C$ (А), $75^\circ C$ (Б) и $T:Ж=1:50$

Аналогичные исследования были проведены для образца порошка U_3O_8 , полученного при $800^\circ C$. Равновесие в окислительной карбонатной системе при растворении данного образца при $75^\circ C$, в отсутствие комплексообразователя достигалось через 60 минут после начала перемешивания. При этом доля перешедшего в карбонатный раствор $U_3O_8(800^\circ C)$ составляла 89%. Добавка $0,1M$ 8-Ох позволила повысить полноту растворения $U_3O_8(800^\circ C)$ до 99% за тоже время перемешивания. Необходимо отметить,

что, положительное влияние добавок комплексообразователя на скорость окислительного растворения более ярко выражено для образцов U_3O_8 , полученных при повышенных температурах.

Для определения констант скорости и лимитирующей стадии процесса окислительного растворения образцов порошков U_3O_8 проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей $\alpha U(VI)$ от времени с применением кинетических уравнений, которые

широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах твердое – газ. Применимость этих уравнений к системам твердое – жидкость может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая зависит от степени линеаризации кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения.

Результаты математической обработки полученных экспериментальных данных, показали, что уравнение Яндера $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = kt$,

удовлетворительно описывает все кинетические кривые, и может быть использовано для расчета величин констант скорости окислительного растворения U_3O_8 в растворах $Na_2CO_3-H_2O_2$ в присутствии органических комплексообразователей. Расчетные величины констант скоростей (k) определенные по величинам тангенсов угла наклона на анаморфозах построенных в координатах уравнения Яндера для начальных участков кинетических кривых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Величины k для окислительного растворения U_3O_8 в 1,0М $Na_2CO_3-H_2O_2$ в присутствии 0,1М 8-Ох и 0,1М Трилон Б при различных температурах и $T:Ж=1:50$, рассчитанные в координатах уравнения Яндера. R – коэффициент корреляции.

$t, ^\circ C$	Образцы $U_3O_8(1200^\circ C)$						Образцы $U_3O_8(800^\circ C)$	
	50	50	50	75	75	75	75	75
Комплексон	-	8-Ох	Трилон Б	-	8-Ох	Трилон Б	-	8-Ох
$k, \text{мин}^{-1}$	<0,0001	0,000246	0,00149	<0,0001	0,00117	0,00235	0,004	0,0045
R	0,9771	0,9667	0,9604	0,9599	0,9096	0,8644	0,9794	0,8984

На основании расчетных значений величины k процесса окислительного растворения порошков $U_3O_8(800^\circ C)$ и $U_3O_8(1200^\circ C)$ в водных растворах 1,0М $Na_2CO_3-0,1М H_2O_2$ в присутствии и в отсутствии Трилон Б и 8-Ох, было установлено, что величина k изменяется незначительно с ростом температуры среды в системах без комплексообразователя. В тоже время величина k при добавлении в систему 0,1М 8-Ох повышается 2,5 раза при $50^\circ C$ и в 10 раз при $75^\circ C$, табл. 1. При добавлении в систему 0,1М Трилон Б, значение k повышается в 15 раз при $50^\circ C$ и в 24 раза при $75^\circ C$, табл. 1.

Заключение

Полученные результаты являются важными для разработки вариантов окислительного растворения полученных при высокой температуре кристаллических образцов оксидов урана, а также оксидного уранового отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах в КАРБЭКС процессе. Для более подробного изучения влияния добавок органических комплексообразователей на скорость растворения оксидов урана в карбонатных средах, требуется проведение дополнительных исследований. В первую очередь необходимо определить оптимальную концентрацию комплексонов, при которой достигается полнота растворения высокопрокаленных образцов U_3O_8 за минимальное количество времени. Кроме того, в дальнейшей работе планируется расширить спектр комплексообразующих реагентов и проведение систематических исследований по влиянию их добавок на скорость окислительного растворения оксидов актиноидов. Решение сложной принципиальной задачи полного растворения оксидов плутония, америция, нептуния, тория в карбонатных системах, позволит в значительной степени расширить возможности КАРБЭКС процесса в

технологии переработки ОЯТ и РАО, а также обосновать варианты растворения оксидов актиноидов в карбонатных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-63-46006.

Список литературы

- Asanuma N., Asano Yu., Tomiyasu H. Concept of a new nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions / RECOD 98. 5 International conference on recycling, conditioning and disposal. Paris (France), SFEN 1998. P. 709-716.
- Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R. et al. Development of a novel alkaline based process for spent nuclear fuel recycling / Los Alamos National Lab. AIChE Annual Meeting, 2007, 11-07-07.
- Kim K.W., Chung D.Y., Yang H.B. et al. A conceptual process study for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel by using high alkaline carbonate media // Nucl. Technol. 2009. V. 166. № 2. P. 170–179.
- Stepanov S.I., Chekmarev A.M. Concept of spent nuclear fuel reprocessing // Doklady Chemistry. 2008. V. 423. № 1. P. 276–278.
- Peper S.M., Brodnax L.F., Field S.E., et al. Kinetic study of the oxidative dissolution of UO_2 in aqueous carbonate media // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 8188-8193.
- Kim K.W., Chung D.Y., Yang H.B. et al. An oxidative leaching of uranium in a $H_2O_2-CO_3^{2-}$ system for a recovery of U alone from spent fuel without TRU / GLOBAL 2009. Annual Meeting. Paper 9429.
- Червяков Н.М., Андреев А.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И. Кинетика окислительного растворения диоксида урана и октаоксида триурана в водных растворах карбоната натрия // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 9(232). С. 34-36.

УДК 546.881

Ягудин Л.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

Ягудин Леонид Дмитриевич – студент 6-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; yagudinLD@icloud.com

Жуков Александр Васильевич – кандидат химических наук, доцент кафедры редких элементов и наноматериалов на их основе;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Чижевская Светлана Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры редких элементов и наноматериалов на их основе;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Изучено влияние механоактивации в планетарной мельнице Pulverisette 7 (Frisch) смеси NH_4VO_3 , NaF, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в органической среде, в присутствии ПАВ на твердофазный синтез $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Подобраны условия, обеспечивающие получение слабоагрегированных наноструктурированных порошков, пригодных в качестве основы катодного материала натрий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, катод, механоактивация, твердофазный синтез, фторофосфат натрия ванадия (III)

INFLUENCE OF MECHANOACTION ON THE SOLID-STATE SYNTHESIS OF $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ Yagudin L.D.¹, Zhukov A.V.¹, Chizhevskaya S.V.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The influence of mixture of NH_4VO_3 , NaF, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mechanical activation in the Pulverisette 7 (Frisch) planetary ball mill in the surfactant-assistance organic medium on the solid-state synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ has been studied. The conditions of mechanical treatment that ensure the synthesis soft-aggregated nanostructured powders as the cathode material for sodium-ion batteries have been established.

Keywords: sodium-ion battery, cathode, mechanical activation, solid-state synthesis, sodium vanadium fluorophosphate

Введение

В связи с ограниченностью сырьевых ресурсов лития значительный интерес исследователей вызывают натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Среди многообразия возможных катодных материалов для НИА одним из наиболее перспективных считается $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF). Хотя NVPF обладает хорошей ионной проводимостью, высокими значениями теоретической емкости (128 мА·ч/г) и рабочего потенциала (3,9 В) по сравнению с другими материалами, пригодными для использования в натрий-ионных аккумуляторах, его применение ограничивает низкая электронная проводимость [1]. Одним из приемов, позволяющих решить проблему и улучшить разрядные характеристики катодного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ является введение электропроводящих добавок. Ключевыми параметрами, влияющими на производительность катодного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, являются размер и форма частиц наноструктурированного порошка, а также площадь его удельной поверхности [2].

Наиболее простым методом синтеза NVPF является твердофазное взаимодействие компонентов (NH_4VO_3 , NaF и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) в присутствии источника углерода (как правило, в виде органического соединения), сопровождающееся восстановлением ванадия (V) до ванадия (III) [3]. Несмотря на

кажущуюся простоту метода, получить монофазный продукт в процессе термообработки сложно. Одним из эффективных методов улучшения ключевых параметров, влияющих на производительность катодного материала, и одновременно на интенсификацию твердофазного синтеза, является механическая обработка (механоактивация) смеси реагентов [4]. Изменение условий проведения механообработки позволяет управлять пористостью и морфологией получаемого NVPF [5,6].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий механообработки смеси реагентов для получения порошков со свойствами, обеспечивающими высокий выход $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при твердофазном синтезе наноструктурированного графитизированного материала, пригодного в качестве основы катодного материала НИА.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов для синтеза NVPF использовали NaF, NH_4VO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ классификации «чда», которые предварительно сушили в вакуумном шкафу при 85 °С, а $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, кроме того, подвергали механообработке в дисковой вибрационной мельнице Pulverisette 9 (Frisch) и просеивали через сито 60 мкм (Frisch).

Реагенты смешивали в мольном соотношении $\text{NaF} : \text{NH}_4\text{VO}_3 : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 3 : 2 : 2$ и подвергали механообработке (550–850 об/мин) в планетарной

мельнице Pulverisette 7 (Frisch) в течение 10–60 мин в среде гексана с добавкой 2 мас.% парафина и SPAN-80 в качестве ПАВ (шары диаметром 5 мм и футеровка из WC). Степень заполнения барабана 0.6, соотношение массы шаров к массе смеси 1:10. Полученную массу сушили в течение 60 мин при 60°C. Органическую составляющую удаляли нагреванием в токе аргона при 300°C ($\tau_{\text{ив}} = 1$ ч, 25°C/мин), после чего проводили термообработку (575°C, 25°C/мин, $\tau_{\text{ив}} = 4$ ч) в токе сухого аргона. Оптимальный состав среды при проведении механообработки и условия термообработки подобраны в ходе предварительных экспериментов.

Фазовый состав образцов устанавливали с использованием рентгеновского дифрактометра D-2 Phaser (Bruker). Обработку дифрактограмм проводили с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA и Profex. Морфологию образцов изучали с использованием электронного микроскопа Vega 3 (Tescan).

Проведенные эксперименты показали, что механообработка смеси компонентов в выбранных условиях сопровождается сильной агрегацией материала, причем образующиеся агрегаты отличались необычайной прочностью (были подобны керамике). По данным РФА в процессе механоактивации протекали механохимические реакции с образованием смеси фосфатов и ванадатов натрия-аммония сложного состава и происходило частичное восстановление ванадия (V) до V(IV) и V(III), о чем свидетельствовало изменение цвета механоактивированной массы (с белого на светло-зеленый).

Снизить процесс агрегирования частиц позволило введение добавки 5 об.%. SPAN-80. С учетом того, что с повышением скорости вращения планетарного диска (n), а, следовательно, центробежного ускорения шаров, агрегирование увеличивалось, необходимо было подобрать оптимальное время механоактивации ($\tau_{\text{МА}}$), при котором агрегирование будет минимальным во всем выбранном интервале значений скоростей вращения планетарного диска. По результатам экспериментов оптимальное время механоактивации составило 10 мин.

В составе материала, синтезированного из механоактивированных ($\tau_{\text{МА}} = 10$ мин, $n = 550\text{--}850$ об/мин) порошков находился хорошо кристаллизованный NVPF, содержание которого не превышало 89% (рис. 1).

Основные примесные фазы в синтезированном материале – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (~6%) и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (~2%), содержание которых с увеличением n с 550 до 850 об/мин уменьшалось более чем в 2 раза: с ~21% до ~8%. Снизить их содержание в материале, синтезированном из порошков ($n = 550$ об/мин) до значений в материале, синтезированном из порошков ($n = 850$ об/мин), можно увеличив $\tau_{\text{МА}}$ до 60 мин.

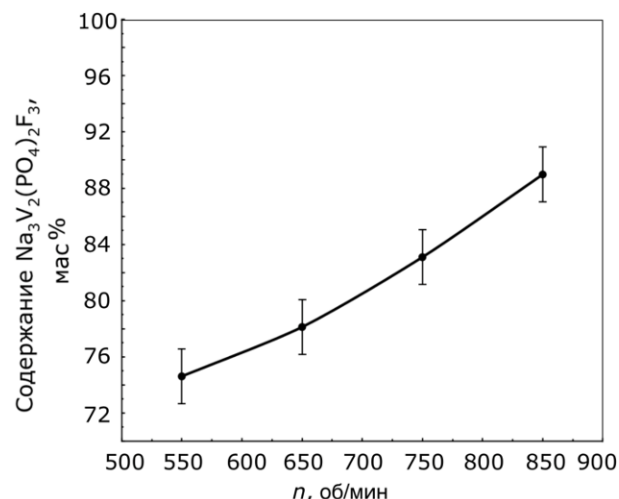


Рис. 1 Влияние скорости вращения планетарного диска на содержания фазы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в материале, синтезированном из механоактивированных ($\tau_{\text{МА}} = 10$ мин) порошков

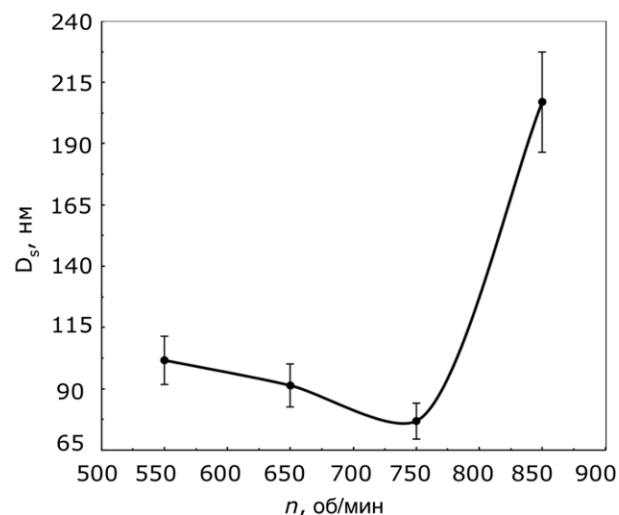


Рис. 2 Влияние скорости вращения планетарного диска на размер кристаллитов целевой фазы в синтезированном материале ($\tau_{\text{МА}} = 10$ мин)

Зависимость среднего размера кристаллитов от скорости вращения планетарного диска носит сложный характер: с увеличением n с 550 до 750 об/мин средний размер кристаллитов снижается с ~100 нм до ~75 нм (рис. 2), однако резко (до ~200 нм) возрастает при увеличении n до 850 об/мин.

Необходимо отметить, что увеличение $\tau_{\text{МА}}$ (550 об/мин) хотя и способствует образованию целевой фазы, однако приводит к получению крупнокристаллического продукта: размер кристаллитов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в материале, синтезированном из порошков, механоактивированных в течение 60 мин, составлял ~230 нм.

Синтезированные образцы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ представляли собой высокопористые композитные наноструктуры углеродной матрицы и NVPF (рис. 3), чему способствовала добавка SPAN-80.

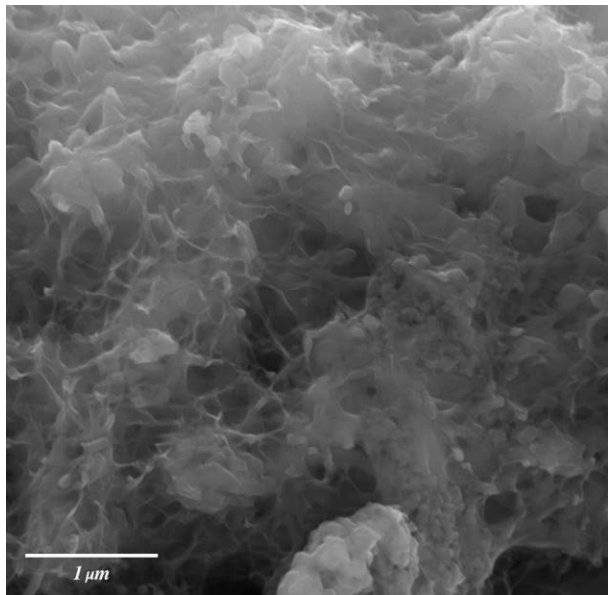


Рис. 3 Микрофотография синтезированного катодного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

В тоже время полученная наноструктура существенно отличается от полученных в близких условиях [5]: вместо наноплейков образуются недифференцированные агломераты из длиннопризматических частиц. Это явление, по нашему мнению, обусловлено различиями как в условиях механообработки порошков, так и в режимах их термообработки: 500 °С, 2 °С/мин против 300 °С, 25 °С/мин на стадии отжига органической составляющей механоактивированной смеси, в процессе которого формируется углеродная матрица, и 2 °С/мин; 6 ч против 25 °С/мин; 4 ч на стадии синтеза продукта.

Заключение

Изучено влияние условий механообработки смеси исходных NaF , NH_4VO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в планетарной мельнице Pulverisette 7 (Frisch) в среде гексана с добавками 2 мас.% парафина и 5 об.% SPAN-80 на состав и свойства синтезированного твердофазным методом $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Показано, что механоактивация сопровождается механохимическими реакциями и сильным агрегированием прекурсора. Подобраны условия (10 мин; 750 об/мин), позволяющие получить неагрегированный порошок прекурсора, при термообработке которого образуется высокопористый наноструктурированный (средний размер кристаллитов ~75 нм) графитизированный материал с содержанием целевой фазы ~83%, который может быть пригоден для использования в качестве основы для катодного материала натрий-ионного аккумулятора.

Список литературы

1. Chen L., Fiore M., Wang J. E., Ruffo R., Kim D. K., Longoni G. Readiness level of sodium ion battery technology: a materials review // *Adv. Sustainable Syst.* 2018. Vol. 2(3). 1700153. P. 1-37 DOI: 10.1002/adsu.201700153
2. Wong L. L., Chen H., Adams S. Design of fast ion conducting cathode materials for grid-scale sodium-ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 7506-7523. DOI: 10.1039/C7CP00037E
3. Li L., Xu Y., Sun X., Chang R., Zhang Y., Zhang X., Li J. Fluorophosphates from Solid-State Synthesis and Electrochemical Ion Exchange: NaVPO_4F or $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$? // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8. 1801064. P. 1-9. DOI: 10.1002/aenm.201801064
4. Патент РФ № 2 747 565, 07.05.2021
5. Li Y., Liang X., Chen G., Zhong W., Deng Q., Zheng F., Yang C., Liu M., Hu J. In-situ constructing $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{carbon}$ nanocubes for fast ion diffusion with 74 high-performance Na^+ -storage // *Chemical Engineering Journal.* 2020. Vol. 387. P. 1-11. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123952
6. Semykina D.O., Kirsanova M.A., Volkovich Y.M., Sosonkin V.E., Kosova N.V. Porosity, microstructure and electrochemistry of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ prepared by mechanical activation // *Journal of Solid State Chemistry.* 2021. Vol 297. 122041. P. 1-9. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122041

УДК [771.523.4+661.883.1]54.057+ 544.478

Вергун В.В., Исаева В.И., Чижевская С.В.

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ UiO-66(Zr) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТАРТРАЗИНА

Вергун Вадим Вячеславович – студент 5-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; polubrat@mail.ru

Исаева Вера Ильинична – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник; ФГБОУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук» Россия, Москва, 119334, Ленинский проспект, 47.

Чижевская Светлана Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Показана возможность химической переработки вторичного полиэтилентерефталата в процессе синтеза металл-органической каркасной структуры UiO-66. Наибольший выход продукта получен при использовании метода микроволновой обработки реакционной массы, содержащей оксихлорид циркония в качестве источника Zr^{4+} и триэтиленгликоль в качестве растворителя. Синтезированный материал демонстрирует большую эффективность в фотокаталитическом разложении тартразина по сравнению с UiO-66, синтезированным классическим сольвотермальным методом.

Ключевые слова: металл-органические каркасы (МОК), UiO-66, полиэтилентерефталат (ПЭТ), тартразин, фотокатализ.

SYNTHESIS OF A UiO-66(Zr) METAL-ORGANIC FRAMEWORK USING POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOR THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF TARTRAZINE

Vergun V.V.^{1,2}, Isaeva V.I.², Chizhevskaya S.V.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The possibility of chemical processing of recycled polyethylene terephthalate during the synthesis of the UiO-66 metal-organic framework has been shown. The highest yield of the product was obtained using the method of microwave treatment of the reaction mass containing zirconium oxychloride as a source of Zr^{4+} and triethylene glycol as a solvent. The synthesized material demonstrates greater efficiency in the photocatalytic decomposition of tartrazine compared to UiO-66 synthesized by the classical solvothermal method.

Key words: metal-organic frameworks (MOF), UiO-66, polyethylene terephthalate (PET), tartrazine, photocatalysis.

Введение

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – термопластичный полимер, состоящий из звеньев этиленгликоля и 1,4-бензолдикарбоновой (терефталевой) кислоты. Мировое потребление изделий из ПЭТ, таких как упаковка, емкости, волокна в 2020 превысило 260 миллионов тонн. В странах Западной Европы только 18% от указанного количества ПЭТ производится из вторичного сырья. Более 80% ПЭТ в настоящее время не перерабатывается вовсе, либо сжигается [1].

Попадая в водоемы, ПЭТ образует частицы микропластика, которые обнаруживаются в организмах морских животных. Малый размер частиц ПЭТ позволяет им проникать в органы и ткани человеческого организма при употреблении в пищу содержащие их морепродукты. Длительное нахождение ПЭТ в организме человека, кроме механического повреждения клеточных мембран, а также образования тромбов, приводит к высвобождению присутствующих в нем катализаторов синтеза, в качестве которых обычно используются соединения сурьмы, что создает риск хронического отравления [2]. В этой связи поиск

эффективных методов переработки ПЭТ, несомненно, является актуальным.

Наиболее распространенным методом переработки полиэтилентерефталата является механический (сортировка, измельчение, экструзия). Однако изделия, содержащие красители или наполнители, ПЭТ-волокно, а также отходы производства не поддаются такой переработке и подлежат утилизации сжиганием.

Перспективным универсальным методом является химическая переработка путем разрушения полимера под действием различных реагентов, в частности, метанола (метанолиз), этиленгликоля (гликолиз), аммиака (аминолиз), но высокая стоимость и низкий спрос на получаемые продукты затрудняет их внедрение.

Вариантом решения проблем переработки ПЭТ является использование входящего в его состав терефталата для синтеза продуктов с высокой добавленной стоимостью, например, металл-органических каркасов (МОК) – относительно нового класса координационных полимеров, состоящих из ионов металлов или их кластеров, соединенных органическими соединениями

(линкерами) [4]. Среди МОК, содержащих терефталат, наибольший интерес представляет UiO-66, который обладает сравнительно высокой удельной поверхностью ($1200 \text{ м}^2/\text{г}$), термостабильностью (до 500°C) и устойчивостью в растворах с $\text{pH} = 2-11$ [5]. Еще одним свойством UiO-66, которое может быть определяющим для промышленного внедрения материалов на его основе, является фотокаталитическая активность под действием видимого света и УФ [6].

В работах [7,8] обсуждается получение из ПЭТ терефталевой кислоты с последующим применением ее для синтеза UiO-66. Наиболее перспективны одностадийные методы синтеза UiO-66 без выделения промежуточных продуктов, однако использование агрессивных кислот (азотная, соляная кислоты), высокая длительность процесса и крайне малая его производительность нивелируют их достоинства [9]. В [10] нами показано, что СВЧ-активация реакционной массы в синтезе UiO-66 позволяет существенно его интенсифицировать. Специфическое взаимодействие микроволнового излучения с раствором, а также образование областей локального перегрева позволило значительно повысить производительность процесса.

Настоящая работа посвящена разработке метода синтеза UiO-66 с использованием ПЭТ и «зеленого» растворителя в одностадийном процессе, при этом фотокаталитические свойства материала не должны уступать свойствам материала, синтезированного классическим сольвотермальным методом.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерчески доступные реактивы: бензол-1,4-дикарбоновая кислота (98%, Acros Organics), оксихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) «хч», N,N-диметилформамид (ДМФА) «хч», тартразин «хч», гидрофосфат натрия «чда», дигидрофосфат натрия «чда» без дополнительной очистки. В качестве источника ПЭТ использовали фрагменты нарезанной прозрачной пластиковой бутылки размером $2 \times 2 \text{ мм}$. Образец *UiO-66(a)* синтезировали классическим сольвотермальным методом (ZrCl_4 , ДМФА, 130°C , 24 ч) [5] с выходом $\sim 57.4 \%$, образцы *UiO-66(b-e)* – в одностадийном процессе с использованием ПЭТ в качестве источника терефталата: эквимольные количества $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($C_{\text{Zr}} = 0,125 \text{ моль/л}$) и ПЭТ смешивали с растворителем (триэтиленгликоль или ДМФА) и помещали в микроволновую печь или автоклав. Условия синтеза и выход продукта представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза и выход UiO-66

	<i>UiO-66(b)</i>	<i>UiO-66(c)</i>	<i>UiO-66(d)</i>	<i>UiO-66(e)</i>
Растворитель	Триэтиленгликоль	Триэтиленгликоль	ДМФА	ДМФА
Метод синтеза	Микроволновой	Сольвотермальный	Микроволновой	Сольвотермальный
Время, температура	1 ч, 260°C	24 ч, 150°C	1 ч, 154°C	24 ч, 150°C
Выход (%)	83.1	57.4	15.4	67.4

Фотокаталитический процесс проводили в стакане с погружной ртутной люминесцентной лампой UV-A (380-470 нм, $\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ нм}$) электрической мощностью 5 Вт, имитирующей ближнюю УФ-часть спектра солнечного света, при 25°C и перемешивании. Начальная концентрация тартразина 10 мг/л , $\text{pH} = 6.9$, ионная сила раствора 0.5 моль/л . Через заданные промежутки отбирали пробы и после разделения фаз центрифугированием в растворе спектрофотометрическим методом определяли содержание тартразина. Для снижения влияния пробоотбора на процесс после анализа раствор и осадок возвращали в систему. Степень обесцвечивания раствора рассчитывали как отношение разницы начальной и текущей концентрации тартразина в растворе к начальной концентрации [11].

Результаты и их обсуждение

Как и следовало ожидать, выход UiO-66 сильно зависел от условий синтеза: наиболее высокий выход продукта наблюдался в СВЧ-синтезе (триэтиленгликоль в качестве растворителя). Изучение синтезированных материалов методом РФА (рис. 1) показало, что наиболее высокой кристаллическостью обладает UiO-66(a), синтезированный классическим сольвотермальным

методом. Значительное снижение интенсивности и уширение рефлексов на дифрактограммах образцов (b-e) обусловлено малым размером частиц и дефектностью кристаллической решетки синтезированных соединений. Поднятие фона в области малых углов может быть связано с присутствием аморфной фазы и (или) наличием у образцов (b-e) мезопор.

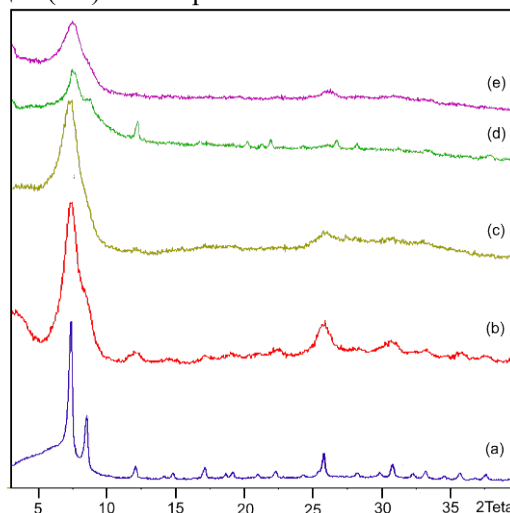


Рис. 1 Дифрактограммы синтезированных образцов UiO-66

При облучении в UiO-66 происходит возбуждение связи Zr–O, снятие которого возможно через взаимодействие с молекулой адсорбированной воды. Образующийся гидроксильный радикал атакует диазогруппу тартразина с образованием неокрашенных продуктов [6]. Изучение фотокаталитической активности образцов проводили с UiO-66(b), обладавшим наибольшей кристалличностью среди образцов (b-e) и синтезированным с наибольшим выходом, и UiO-66(a), синтезированным классическим сольвотермальным методом. На рис. 2 представлены кинетические кривые обесцвечивания растворов тартразина в фотокаталитическом процессе с использованием этих образцов.

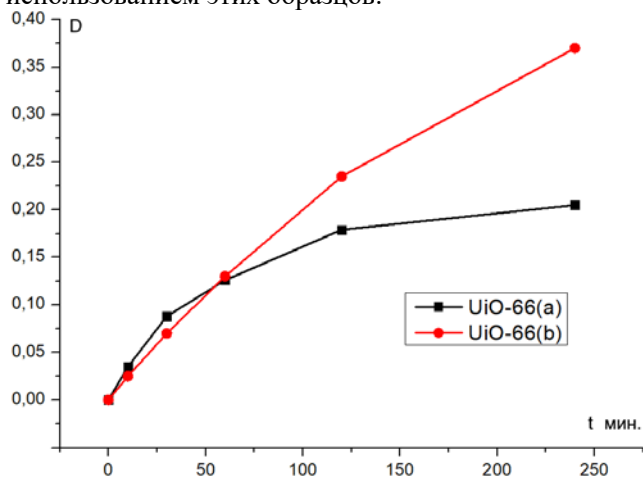


Рис. 2 Зависимость степени обесцвечивания тартразина от времени

На начальном участке кинетической кривой скорости процесса обесцвечивания тартразина в присутствии образцов (a) и (b) близки, однако уже через час показатель скорости в системе с образцом (b), синтезированного с использованием ПЭТ, значительно превышает таковой для системы с образцом (a). Кажущаяся константа скорости фотокаталитического процесса, определенная в рамках модели Ленгмюра-Хиншельвуда псевдопервого порядка, в системе с UiO-66(b) почти в два раза выше значения для системы с UiO-66(a) ($1.93 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ против $0.989 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$). На хорошее соответствие кинетических кривых указанной модели указывают величины R^2 : 0.926 (для системы с UiO-66(a)) и 0.993 (для системы с UiO-66(b)). Можно предположить, что ограничение на скорость процесса для высококристаллического UiO-66(a) накладывает интенсивность диффузии внутри частиц последнего, тогда как дефекты структуры внутри низкокристаллического UiO-66(b) выступают в качестве транспортных пор, облегчая диффузию субстрата в микропоры.

Заключение

Разработан одностадийный процесс синтеза UiO-66 в условиях СВЧ-активации реакционной массы из

оксихлорида циркония и «зеленого» растворителя триэтиленгликоля с участием ПЭТ в качестве источника линкера. Использование высококипящего растворителя позволило достичь высоких температур и, как следствие, высокого выхода продукта (83.1%) за относительно короткое время – 1 ч. Синтезированный материал по своим фотокаталитическим свойствам превосходит UiO-66, синтезированный традиционным сольвотермальным методом. Высказаны предположения о причинах увеличения кажущейся константы фотокаталитического процесса при переходе от высококристаллического UiO-66 к низкокристаллическому.

Список литературы

1. Barrett A. PET market in Europe: 2022 production, collection and recycling // *Eunomia*. 2022.1. P. 1-46.
2. Dhaka V., Singh S., Anil G. Occurrence, toxicity and remediation of polyethylene terephthalate plastics. A review // *Env. Chem. Letters*. 2022. 20. P. 1777-1800.
3. Archana V., Moses S., Sagar V. A Review on Processing of Waste PET (Polyethylene Terephthalate) Plastics // *IJPSE*. 2015. 1(2). P. 1-13.
4. Long J., Yaghi O. The pervasive chemistry of MOF // *Chem. Soc. Rev*. 2009. 38. P. 1213-1214.
5. Cavka S., Jakobsen U., Olsbye N. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability // *JASC Com*. 2008. 130. P. 13850-13851.
6. Haryanto A., Mukaromah L., Permana Y. Photocatalytic activity of cubdc and uio-66 MOFs for methyl orange degradation // *J. of Chem. Tec. and Metallurgy*. 2021. 56. P. 791-795.
7. Dyosiba X., Ren J., Musyoka N. Feasibility of varied polyethylene terephthalate (PET) wastes as linker source in MOF UiO-66 (Zr) synthesis // *Industr. Eng. Chem. R*. 2019. 58(36). P. 17010-17018.
8. Zhou L., Wang S., Chena Y. Direct synthesis of robust hcp UiO-66(Zr) MOF using poly(ethyleneterephthalate) waste as ligand source // *Micropor and Mesoporous Mat*. 2019. 190. P. 109674-109679.
9. Ribadeneyra M., King J., Titirici M. A facile and sustainable one-pot approach to the aqueous and low-temperature PET-to-UiO-66(Zr) upcycling // *Chem. Commun.*, 2022. 58. P. 1330-1333.
10. Вергун В.В., Исаева В.И., Чижевская С.В. Оптимизация методики синтеза металл-органической каркасной структуры на базе циркония UiO-66 // *Сб. статей ХХТ-2022*. Т. 2. Томск. 2022. С. 361.
11. Vaiano V., Iervolino G., Sannino D. Photocatalytic Removal of Tartrazine Dye from Aqueous Samples on LaFeO₃/ZnO Photocatalysts // *Chem. Eng. Transactions*. 2016. 52. P. 847-852.

УДК 661.834:661.882.27

Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Чижевская С.В.

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Йе Ко Ко Хтун, аспирант кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Жуков Александр Васильевич, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: a.zhukov@muctr.ru

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

Обсуждается влияние фазового состава порошков пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом, на удельную ёмкость анодного материала литий-ионного аккумулятора. Показано, что наиболее высокими характеристиками обладает материал, полученный с использованием монофазного порошка пентатитаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Примеси рутила или Li_2TiO_3 отрицательно влияют на удельную ёмкость материала. Синтезированный материал может быть использован в качестве анодного материала литий-ионного аккумулятора для низкотокковых применений.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, удельная ёмкость, пентатитанат лития, монолитанат лития, рутил, глицин-нитратный метод

INFLUENCE OF THE PHASE COMPOSITION OF LITHIUM PENTATITANATE POWDERS ON THE ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE ANODE MATERIAL OF LITHIUM-ION BATTERIES

Ye Ko Ko Htun, Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of the phase composition of lithium pentatitanate powders synthesized by the modified glycine-nitrate method on the specific capacity of the anode material of a lithium-ion battery is discussed. It is shown that the material obtained using a single-phase lithium pentatitanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ has the highest characteristics. Impurities of rutile or Li_2TiO_3 negatively affect the specific capacity of the material. The synthesized material can be used as the anode material of a lithium-ion battery for low-current applications.

Key words: lithium-ion battery, specific capacity, lithium pentatitanate, lithium monotitanate, rutile, glycine-nitrate method

Введение

Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время широко используются в портативных электронных устройствах (мобильные телефоны, планшеты, ноутбуки, плееры), а также в электромобилях. В качестве анодного материала литий-ионных батарей портативной электроники применяется углерод (графит). Однако такие аноды неприменимы для батарей электромобилей, поскольку не отвечают требованиям безопасности и производительности. Альтернативным углероду материалом является пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ПТЛ), обладающий высокой термической стабильностью и практически нулевой деформацией при циклических нагрузках [1].

В последнее десятилетие опубликовано большое количество работ, посвященных улучшению характеристик материала из ПТЛ, в частности, повышению электронной проводимости, скорости диффузии лития, удельной емкости и циклической стабильности [2]. Проведенные исследования можно сгруппировать по следующим направлениям: синтез наноструктурированных порошков с контролируемой морфологией, модификация

поверхности, допирование, создание покрытий и композитов.

Порошки пентатитаната лития обычно синтезируют твердофазным, золь-гель, гидротермальным/сольтотермическим, микро-эмульсионным методами, а также сжиганием растворов прекурсоров. Одним из относительно простых и экспрессных методов, позволяющих снизить температуру синтеза пентатитаната лития по сравнению с твердофазным методом, является глицин-нитратный метод, относящийся к группе сжигания растворов прекурсоров [3]. Синтезированные этим методом порошки являются наноструктурированными, а полученный из них материал имеет высокую электронную проводимость.

В ряде работ, в частности [4], указывается, что для достижения высоких значений разрядной емкости, образцы должны быть немнонофазными, в частности, в их составе наряду с $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ может присутствовать до 5% монолитаната лития Li_2TiO_3 [5], что достигается введением избытка прекурсора лития на стадии смешения компонентов или на стадии приготовления исходного раствора. По

мнению авторов других статей (например, [6]), напротив, утверждается, что наилучшими характеристиками обладает только монофазный материал ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), либо с небольшим содержанием примеси фазы рутила [7].

Цель настоящей работы – синтез порошков пентатитаната лития модифицированным глицин-нитратным методом разного фазового состава и изучение его влияния на электрохимические характеристики полученного из них анодного материала.

Экспериментальная часть

В синтезе порошков пентатитаната лития в качестве исходных веществ использовали тетрабутоксититан (тетрабутилат титана) $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ «тех» (ТУ 6-09-2738-75) и Li_2CO_3 «хч», в качестве органических реагентов – глицин (Gly) «ч» (ГОСТ 5860-75) и лимонную кислоту (CitH_3) «имп» (CAS 77-92-9).

Необходимое количество $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ подвергали гидролизу, полученный продукт промывали дистиллированной водой и этанолом, после чего растворяли в концентрированной азотной кислоте «осч» и к полученному раствору добавляли карбонат лития, лимонную кислоту ($\text{CitH}_3/\text{Ti} = 1$) и глицин ($\text{Gly}/\text{NO}_3 = 0.6$). Раствор упаривали при 80°C до гелеобразного состояния и подвергали термообработке сначала при 500°C , а после завершения реакции – при 700°C (длительность изотермической выдержки, $t_{\text{ив}} = 2$ ч). Подобным образом были синтезированы три порошка пентатитаната лития: монофазный (1), с содержанием 2% TiO_2 (2) и с содержанием 2% Li_2TiO_3 (3), фазовый состав которых был установлен с использованием дифрактометра D2 PHASER (Bruker). Синтезированные порошки использовали для изготовления электрохимических ячеек: к смеси ПТЛ (80%), поливинилденфторида $(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n$ (10%) и ацетиленовой сажи (10%) добавляли *n*-метил-2-пирролидон, полученную суспензию наносили равномерным слоем толщиной 125 нм на алюминиевую фольгу с углеродным покрытием и сушили при 70°C в течение 1 ч. Из высушенных анодных полос вырезали электроды диаметром 16 мм, которые сушили под вакуумом при 110°C в течение 12 ч. Сборку электрохимических ячеек осуществляли в аргоновом боксе, в качестве электролита использовали LiPF_6 , в качестве катода – металлический литий. Измерение электрохимических характеристик ячеек проводили на потенциостате-гальваностате CT-4008-5V10mA-164 Lab Equipment Battery Cell Tester For Coin Cell.

Образец, приготовленный с использованием монофазного ПТЛ (рис. 1), имел начальную удельную ёмкость в 2 раза больше теоретической ($360 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), которая при токовой нагрузке 0,2C снизилась до $210 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ на втором цикле и при 0,5C – до $190 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ на 7 цикле.

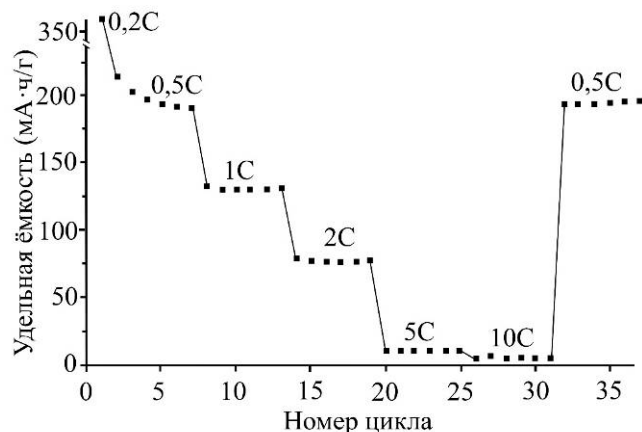


Рис. 1. Изменение удельной ёмкости образца, приготовленного из монофазного ПТЛ, от номера цикла при разных токовых нагрузках

Последующее увеличение токовой нагрузки снижает удельную ёмкость материала и при высоких значениях (5C и 10C) она близка к нулю. Необходимо отметить, что после 40 циклов при 0,5C удельная ёмкость хотя и ниже, чем начальная, но продолжает оставаться выше теоретической ($190 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$), вероятно, из-за наличия микропримесей.

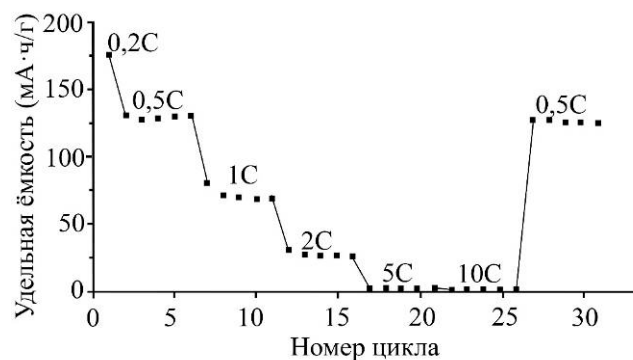
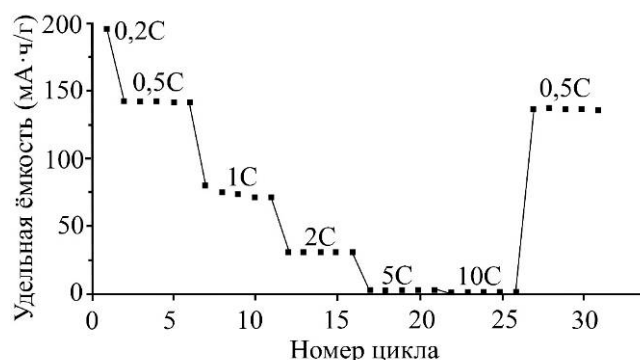


Рисунок 1 – Изменение удельной ёмкости образца (2), приготовленного из ПТЛ, содержащего ~2% фазы рутила, от номера цикла при разных токовых нагрузках

Анализ зависимости удельной ёмкости образца, приготовленного с использованием порошка ПТЛ, содержащего ~2% фазы рутила, от скорости циклирования (рис. 2) свидетельствует о том, что достаточно высокая начальная удельная ёмкость – $174 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$ после второго цикла (0,2C) снижается до $129 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Увеличение токовой нагрузки приводит к снижению удельной ёмкости вплоть до нуля при 5C–10C. Последующее уменьшение нагрузки до 0,5C приводит к увеличению удельной ёмкости образца до $124 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$. Очевидно, наличие фазы рутила оказывает неблагоприятное воздействие на удельную ёмкость образца, а снижение удельной ёмкости при высокой токовой нагрузке вызвано не количеством циклов, а силой тока, подаваемой на образцы. В литературе описаны композитные материалы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-TiO}_2$ [8], однако они используются как одноразовые батареи, а не перезаряжаемые аккумуляторы, ввиду большой потери ёмкости после первого цикла.

Образец (3), приготовленный с использованием порошка ПТЛ, содержащего ~2% фазы Li_2TiO_3 (рис. 3), так же, как и два другие, обладал высокой начальной удельной ёмкостью – 195 мА·ч/г, которая уже на втором цикле (0,2С) уменьшилась до 140 мА·ч/г.



УДК 669.843

Бардыш А.В., Трошкина И.Д.

АДСОРБЦИЯ РЕНИЯ УГЛЕРОДНЫМ КОМПОЗИТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФТОРПОЛИМЕР

Бардыш Алиса Валерьевна – студент 3-го курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; Bardysh0101@mail.ru.

Трошкина Ирина Дмитриевна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье показана возможность адсорбции рения из сернокислых растворов (рН 2) углеродным композитом, содержащим фторполимер. Методами электронной микроскопии и адсорбции азота изучены его физико-химические характеристики. Методом переменных объемов получена изотерма сорбции рения (рН 2), имеющая линейный вид. Изотерма обработана по уравнению Генри, получена константа Генри, равная 2210±50 мл/г.

Ключевые слова: адсорбция, рений, углеродный композит, фторполимер, серная кислота, изотерма, коэффициент распределения

ADSORPTION OF RHENIUM BY A CARBON COMPOSITE CONTAINING A FLUOROPOLYMER

Bardysh A.V., Troshkina I.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article demonstrated the possibility of adsorption of rhenium from sulfuric acid solutions (pH 2) to carbon composites containing fluoropolymer. Its physicochemical characteristics have been studied by electron microscopy and nitrogen adsorption. The rhenium sorption isotherm (pH 2), which has a linear form, was obtained by the method of variable volumes. The isotherm is processed according to the Henry equation, the Henry constant equal to 2211±50 ml/g is obtained.

Key words: adsorption, rhenium, carbon composite, fluoropolymer, sulfuric acid, isotherm, isotherm, distribution coefficient

Введение

На территории России имеются сырьевые источники рения, которые значительно уступают традиционным перерабатываемым медным и молибденовым рудам по его содержанию [1]. При извлечении из них рения образуются разбавленные растворы, из которых рений либо осаждают, либо сорбируют на различных материалах [2].

В качестве сорбентов используют: сильноосновные и слабоосновные аниониты, комплексообразующие твэкссы и импрегнаты, активированные угли на природной и синтетической основе [3], неорганические сорбенты, углеродные наноматериалы. Синтез смол – дорогостоящий процесс, что приводит к необходимости поиска более дешевых сорбентов, отвечающих требованиям хорошей емкости, высокой скорости, механической прочности и устойчивости по характеристикам в течение длительного времени.

В последние годы разрабатываются углеродные материалы, включающие, например, углеродные нанотрубки, которые влияют на характеристики процесса сорбции [4].

Ранее была изучена сорбция рения углеродным композитным материалом, содержащим фторполимер, из концентрированных сернокислых растворов [2, 5]. Установлено, что с увеличением кислотности раствора коэффициент распределения рения падает, хотя и незначительно. Изучение элюирования рения показало, что используемые щелочные реагенты (растворы аммиака различной

концентрации и смеси аммиака, карбоната и бикарбоната натрия) являются эффективными элюентами. Устойчивость углеродного сорбента определена в циклах. Показано, что удельный объем микро- и мезопор исходного адсорбента и прошедшего 10 циклов сорбции-десорбции практически одинаков. Потери емкости сорбента за 10 циклов составили 10,8 %.

В работе рассмотрена возможность извлечения рения углеродным композитным материалом, содержащим фторполимер, из слабокислых растворов.

Экспериментальная часть

Предварительно методами электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа BS 301 и адсорбции азота с применением анализатора ASAP 2000 (в области относительных давлений 0,0586–0,9953) изучены физико-химические характеристики композитного материала, содержащего фторполимер (Таблица 1): удельная поверхность (по БЭТ), в том числе микропор (по Ленгмюру, Хелси, Гаркинсу-Юру), кумулятивный объем пор, объем микропор (по Хелси и Гаркинсу-Юра), средний диаметр пор, установленный одноточечным методом.

Композитный материал имеет развитую систему пор и высокое значение удельной поверхности микропор (1269 м²/г по Ленгмюру), что свидетельствует о его большом потенциале как адсорбенте.

Таблица 1. Характеристики композитного материала, содержащего фторполимер

Характеристика	Значение	Примечание
Удельная поверхность, м ² /г	945±21	По БЭТ
Удельная поверхность микропор, м ² /г	1269±13 713±15 435±10	По Ленгмюру По Хелси По Гаркинсу-Юру
Кумулятивный объем пор (диаметр от 17 до 3000 Å) Объем микропор, см ³ /г	0,29±0,06 0,140±0,003 0,221±0,005	По Хелси По Гаркинсу-Юру
Средний диаметр пор, Å	24,2±0,5	Установлено одноточечным методом

Внешний вид композитного материала, содержащего фторполимер, представлен на рис. 1.

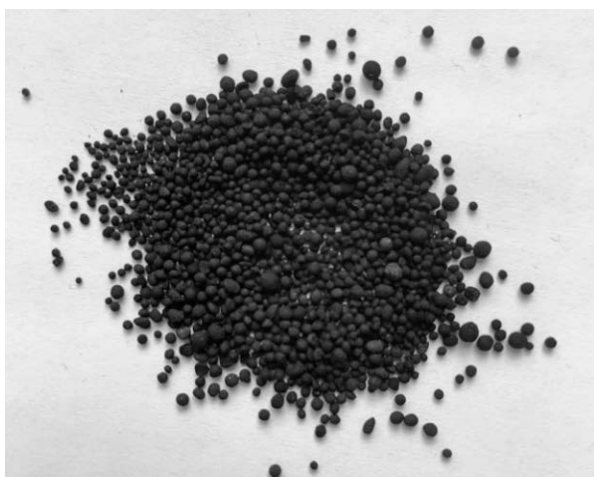


Рис.1 Внешний вид углеродного композита, содержащего фторполимер

Как видно из рис. 1, композит состоит из гранул черного цвета неправильной формы.

Установлено, что он имеет микро-, мезопористую структуру и обладает развитой поверхностью.

Модифицирующий полимер закрепляется на поверхности сорбента в виде глобул и в виде пленки (рис. 2).

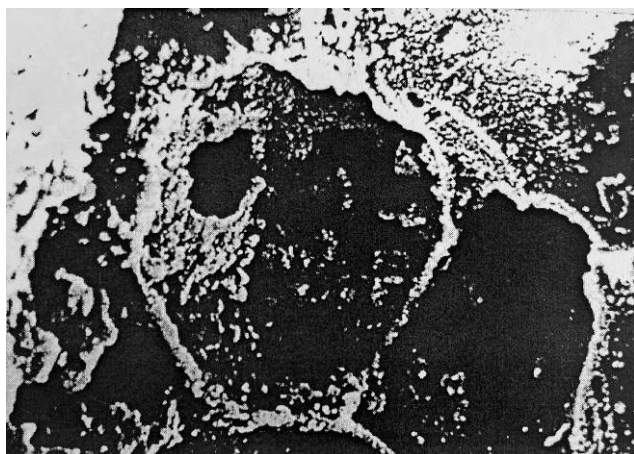


Рис.2 Микрофотография поверхности углеродного композита, содержащего фторполимер

Сорбцию рения из сернокислых растворов изучали в статических условиях при комнатной температуре при соотношении фаз сорбент : раствор, равном 1:500 (0,1 г : 50 мл). Значение pH раствора серной кислоты составляло 2. Предварительно адсорбент контактировали в течение 30 мин. с раствором, имеющим такое же значение pH, как у исходного раствора на сорбцию. Исходный сорбент контактировали с раствором, содержащим 21,4 мг/л рения, на аппарате для встряхивания (марки ЛАБ-ПУ-01) до состояния равновесия. После разделения фаз и фильтрации жидкой фазы через фильтр «белая лента» анализировали раствор на рений. Содержание рения в растворах с низкой его концентрацией определяли фотометрическим методом анализа, используя в качестве восстановителя раствор хлорида олова (II) [7].

Содержание элемента в сорбенте (емкость) CE , мг/г рассчитывали по формуле:

$$CE = (C_{исх} - C_t) \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где CE – емкость сорбента, мг/г; $C_{исх}$ – исходная концентрация элемента в растворе, мг/л; C_t – концентрация элемента в текущий момент времени t ; V – объем раствора, мл; m – масса навески сорбента, мг.

Коэффициент распределения элемента в ионите K_d (мл/г) определяли через отношение равновесной сорбционной емкости ионита к равновесной концентрации его в растворе:

$$K_d = \left(\frac{CE_{равн}}{C_{равн}} \right) \cdot 1000, \quad (2)$$

где $CE_{равн}$ – равновесная емкость сорбента, мг/г; $C_{равн}$ – равновесная концентрация элемента.

Емкость адсорбента по рению составила 8,74 мг/г, рассчитанный K_d – 2210 мл/г.

Методом переменных объемов получена изотерма сорбции рения из сернокислого раствора (pH 2). В области низких концентраций рения она имеет линейный вид (рис. 3) и описывается по уравнению Генри:

$$CE = K \cdot C, \quad (3)$$

где K – константа Генри, мл/г.

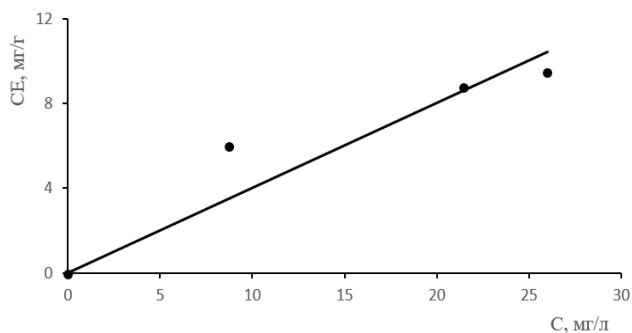


Рис. 3 Изотерма адсорбции рения углеродным композитом, содержащим фторполимер

Константа Генри, рассчитанная по уравнению (3), составила 2210 ± 50 мл/г.

За три контакта десорбции рения с насыщенного рением композита ($CE = 8,74$ мг/г) раствором аммиака (8 %) в раствор переходит 91,2% рения.

Заключение

В работе показано, что коэффициент распределения рения при сорбции из растворов серной кислоты с концентрацией, соответствующей значению pH 2, составляет 2210 мл/г. Степень извлечения рения при проведении сорбции в статических условиях при соотношении фаз 1:500 (г:мл) достигает 81,6 %.

В изученном интервале концентраций изотерма сорбции рения имеет линейный характер. Она описывается изотермой Генри с константой 2210 ± 50 мл/г. Степень десорбции рения аммиачным раствором достигла 91,2 % за 3 контакта.

Благодарности

Авторы благодарят аспирантов кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе Гакиева А.Л., Тарганова И.Е. и Вацуру Ф.Я. за консультации и помощь в проведении работы.

Список литературы

1. Левченко Е.Н., Ключарев Д.С. Оценка минерально-сырьевого потенциала металлов высоких технологий и уровень изученности (категорийности) // Труды Второй научно-практической конференции «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование». М.: ФГБУ «ВИМС», 2021. С. 190–200.
2. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. Москва: ООО «Галлея-Принт, 2015. 329 с.
3. Мухин В.М., Зубова И.Д., Гурьянов В.В., Курилкин А.А., Гостев В.С. Новые технологии получения активных углей из реактопластов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Вып.2. С. 191-195.
4. Burakova I.V., Burakov A.E., Tkachev A.G., Troshkina I.D., Veselova O.A., Babkin A.V., **Wei Moe Aung**, Imran Ali. Kinetics of the Adsorption of Scandium and Cerium Ions from Sulfuric Acid Solutions on a Nanomodified Activated Carbon // J. of Molecular Liquids. 2018. V. 253. P. 277–283.
5. Вей Мое Аунг. Сорбция рения и скандия из серноокислых растворов активированными углями и углеродными нанокompозитами. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2020.
6. Трошкина И.Д., Хасанова Г.А., Чекмарев А.М., Мальхин В.Ф. Сорбционное извлечение микроколичеств рения из промывной серной кислоты // Цв. Металлы. 2000. № 9. С. 134–139.
7. Петухов О.Ф., Санакулов К., Курбанов М.А., Шарафутдинов У.З. Рений. Навои: типография НГМК, 2020. 397 с.

УДК 669.843

Тарганов И.Е., Гакиев А.Л., Солодовников М.А., Трошкина И.Д.

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ ШЛИФОТХОДОВ

Тарганов Игорь Евгеньевич – аспирант 2-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Гакиев Адам Лечиевич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Солодовников Максим Александрович – студент 5-го курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Трошкина Ирина Дмитриевна – доктор технических наук, профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, tid@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрена возможность сорбционного извлечения никеля из растворов сернокислотного выщелачивания ренийсодержащих шлифотходов синтетическим сорбентом, импрегнированным хелатными группами биспиколиламина. Определена зависимость коэффициентов распределения от pH в диапазоне 1,0–2,0. Наивысшее значение коэффициента распределения наблюдается при извлечении никеля из раствора с кислотностью, соответствующей pH 2,0.

Ключевые слова: никель, сорбция, хелатный ионит, жаропрочные сплавы, вторичное сырье.

SORPTION OF NICKEL FROM LEACHING SOLUTIONS OF RHENIUM-CONTAINING GRINDING WASTE OF A NICKEL-BASED SUPERALLOY

Targanov I.E., Gakiev A.L., Solodovnikov M.A., Troshkina I.D.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers the possibility of sorption extraction of nickel from solutions of sulfuric acid leaching of rhenium-containing grinding waste with a synthetic sorbent impregnated with bispicolylamine chelate groups. The dependence of distribution coefficients on pH was determined in the range 1,0 – 2,0. The highest value of the distribution coefficient is observed when nickel is extracted from a solution with an acidity corresponding to pH 2.0. The highest value of the distribution coefficient corresponds to a solution of pH 2,0.

Key words: nickel, sorption, chelate ion exchanger, heat-resistant alloys, secondary raw materials.

Введение

Исключительность использования такого рассеянного элемента, как рений, при изготовлении сплавов для авиационной и космической промышленности, где он находит до 80 % общемирового применения [1]. Переход к более конкурентоспособной и устойчивой экономике требует доступа к этому металлу в адекватных количествах и по конкурентоспособным ценам. Однако рений в источниках сырья обычно находится в очень небольших количествах. Таким образом, способ и пути извлечения первичного рения зависят от наличия других металлов (меди, молибдена и урана), для которых рений является побочным продуктом. Отсутствие активных запасов рения в Российской Федерации обуславливает необходимость наиболее полного возвращения рения в цепочку использования путем переработки вторичного ренийсодержащего сырья в виде отходов лома сплавов и катализаторов.

Одним из видов такого сырья являются кусковые детали и отходы их механической обработки, так называемые шлифотходы, жаропрочных сплавов на основе никеля, содержание рения в которых может достигать 9 масс. % [2]. В отличие от кусковых деталей, переработка которых часто осуществляется электрохимическим методом, шлифотходы, содержащие частицы малого размера, а, следовательно,

высокой удельной поверхности, принято перерабатывать гидрохимическими методами.

В работе были использованы шлифотходы жаропрочного сплава на основе никеля второго поколения. Содержание рения в нем составляет 4 масс. %, наибольшую долю в состав сплава вносит никель, его содержание не менее 60 масс. %. Высокие цены на никель и большое его содержание определяет целесообразность выделения никеля в виде товарного продукта из получаемых, при реагентном растворении, растворах. Вторым, по массовой доле, элементом, составляющим сплав, является кобальт, его содержание в сплаве составляет 8 масс. %. Жесткие требования к содержанию кобальта в никелевой продукции и наоборот, вместе с близостью химических свойств этих элементов затрудняют получение товарных продуктов высокого качества путем прямого осаждения гидроксидов этих металлов. Загрязнение продуктов органическими примесями и повышенные требования пожаробезопасности к экстракционным производствам повышают привлекательность ионообменных процессов.

Экспериментальная часть

По литературным данным селективное извлечение никеля из сложных по технологических растворах возможно при использовании сорбента,

импрегнированного хелатными группами биспиколиламина.

Одним из таких материалов является продукт компании Lewatit, импрегнат марки TP 220, который был использован в этой работе, внешний вид импрегната представлен на рис. 1. Характеристики этого сорбента представлены в таблице 1.



Рис. 1 Внешний вид сорбента Lewatit TP 220

Таблица 1. Характеристики сорбента Lewatit TP 220

Функциональная группа	Биспиколиламин
Плотность	1,13 г/мл
Рабочий диапазон pH	1-14
Рабочий диапазон температуры	1-70 °С
Удержание воды (мас.%)	48-58

Сорбцию изучали в статических условиях. Соотношение фаз на стадии сорбции никеля составляло 1:10 (1 г сорбента : 10 мл раствора). Температура проведения процесса – комнатная, время контакта составляло 6 ч. Процесс проводили на аппарате для встряхивания с подогревом марки LOIP LS-110 (200 качаний в 1 мин.). После контакта осуществляли разделение фаз и фильтрацию раствора через фильтр «белая лента», затем насыщенный сорбент и раствор анализировали. Сорбент был подвержен предварительному контакту с растворами соответствующих pH по серной кислоте в течение 30 минут при соотношении фаз Т:Ж = 1:40.

Значение pH исходного раствора составляло 1,14. Корректировку показателя кислотности осуществляли путем добавления растворов карбоната натрия и серной кислоты.

Влияние pH раствора на показатели сорбции никеля отражает Таблица 2. Зависимость коэффициентов распределения никеля от pH приведена на рис. 2.

Таблица 2. Влияние pH раствора на показатели сорбции никеля из технологических сред

pH	C(Ni _{нач}), г/л	C(Ni _{равн}), г/л	СЕ, мг/г	Степень извлечения, %	K _d , мл/г
1,0	87,2	62,3	250	28,6	4,01
1,1	76,7	66,4	103	13,4	1,54
1,2	71,9	58,0	139	19,3	2,39
1,3	63,7	38,9	248	39,0	6,38
1,4	58,6	39,9	187	31,9	4,68
1,5	60,1	40,5	196	32,6	4,84
1,6	47,4	29,9	175	36,9	5,84
1,7	50,7	22,4	283	55,8	12,6
1,8	44,8	23,2	217	48,3	9,35
1,9	44,8	15,8	291	64,8	18,4
2,0	43,9	13,4	302	68,9	22,1

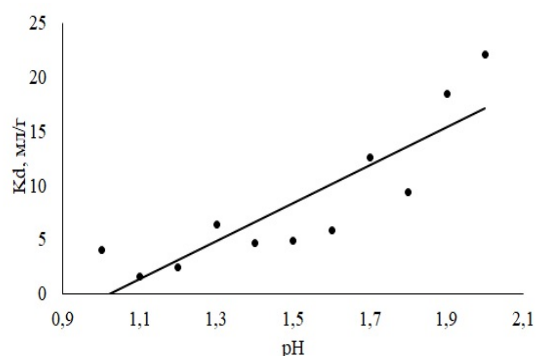


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения никеля от pH раствора

для доизвлечения никеля из раствора до ПДК можно использовать материалы, модифицированные углеродными нанотрубками.

Выводы

Применение ионита Lewatit TP 220 для сорбции никеля из технологических растворов выщелачивания

ренийсодержащих шлифотходов суперсплавов обеспечивает высокие показатели сорбции при кислотности раствора, соответствующей pH 2,0.

Однако высокие значения концентрации никеля в растворе обуславливают выбор малых значений соотношения фаз для сорбции, что связано с применением больших объёмов сорбента Lewatit TP 220.

Список литературы

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М. : ООО «Галлеа-принт», 2015. 329 с.
2. Каблов Е.Н., Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы, легированные рутением // Авиационные материалы и технологии. 2004. № 1. С. 80–90.
3. Тарганов И.Е., Трошкина И.Д. Кинетика серно-кислотного выщелачивания никеля из шлифотходов ренийсодержащих суперсплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2021. № 4. С. 24–31. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-4-24-31>.

УДК 544.021 + 548.75

Фролова С.И., Борисов М.Д., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

ИЗОТОПНЫЙ АНАЛИЗ БОРА В ФОРМЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИЗОТОПА БОР-10

Фролова София Игоревна – студентка 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Борисов Максим Дмитриевич – студент 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 freman.doc@mail.ru;

Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП и. Д.И. Менделеева;
 avkhor@inbox.ru.

В статье рассмотрены результаты ИК-спектроскопии борной кислоты с различными концентрациями изотопа бор-10. По зависимости отношения величин оптической плотности полос (640 ± 10) см⁻¹ и (670 ± 10) см⁻¹ от концентрации изотопа бор-10 определена концентрация изотопа бор-10 в контрольном образце борной кислоты.

Ключевые слова: аналитическая химия, борная кислота, изотопы бора, изотопный анализ, ИК-спектроскопия

ISOTOPE ANALYSIS OF BORON IN THE FORM OF BORIC ACID BY FTIR SPECTROSCOPY IN A WIDE RANGE OF BORON-10 ISOTOPE CONCENTRATION

Frolova S.I., Borisov M.D., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the result of IR spectroscopy of boric acid with different concentrations of the boron-10 isotope. The concentration of the boron-10 isotope in the control sample of boric acid was determined from the dependence of the ratio of the absorption values of the (640 ± 10) cm⁻¹ and (670 ± 10) cm⁻¹ bands on the concentration of boron-10 isotope.

Key words: analytical chemistry, boric acid, boron isotopes, isotope analysis, IR spectroscopy

Введение

Инфракрасная спектроскопия нашла широкое применение в качестве метода изотопного анализа, например, для определения концентрации дейтерия [1 – 3] и определения изотопного состава углерода [4]. В рамках изучения кристаллических неорганических боратов в работе [5] авторами отмечается наличие характерных полос поглощения в ИК-диапазоне для соединений бора с различным содержанием изотопов ¹⁰B и ¹¹B. Данная работа посвящена изучению возможности применения ИК-спектроскопии для определения концентрации изотопа ¹⁰B в борной кислоте в широком диапазоне концентрации последнего.

Экспериментальная часть

Подготовка образцов включала в себя перекристаллизационную очистку, представляющую собой растворение образцов борной кислоты в деионизированной воде (18,2 МОм·см), фильтрацию через шприцевой фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, сушку в течение 8 часов при температуре 70 °С и выдержку в эксикаторе с силикагелем в течение 12 часов. Подготовленные таким образом образцы измельчались в агатовой ступке и смешивались с измельченным бромидом калия в массовом соотношении KBr/H₃BO₃ = 10/1. Из полученных смесей готовились таблетки, которые далее анализировались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific, США) в диапазоне волновых чисел (4000-400) см⁻¹. Съём ИК-спектров производился с параметрами, указанными в таблице

1. После стадии фильтрации растворов борной кислоты отбирались пробы на изотопный анализ методом ИСП-МС по методике, использованной в работах [6 – 8], с целью установления истинного значения концентрации изотопа ¹⁰B.

Таблица 1. Параметры настройки ИК-спектрометра

Параметр	Значение
Количество сканов	32
Разрешение	4
Выборка	1,929 см ⁻¹
Время накопления	39 с
Детектор	DTGS KBr
Светоделитель	KBr
Усиление	Автоматическое
Скорость	0,6329
Диафрагма	100

С учетом данных работы [5] на полученных ИК-спектрах был выявлен диапазон характеристических полос, отношение которых изменяется с изменением концентрации изотопа ¹⁰B, на рис. 1 показан данный диапазон волновых чисел на примере ИК-спектра борной кислоты с природным изотопным составом бора. По аналогии с данными работы [5] было выявлено, что с увеличением в анализируемой пробе содержания изотопа ¹⁰B происходит увеличение величины оптической плотности полосы, соответствующей волновому числу в диапазоне (670 ± 10) см⁻¹ и снижение в диапазоне (640 ± 10) см⁻¹.

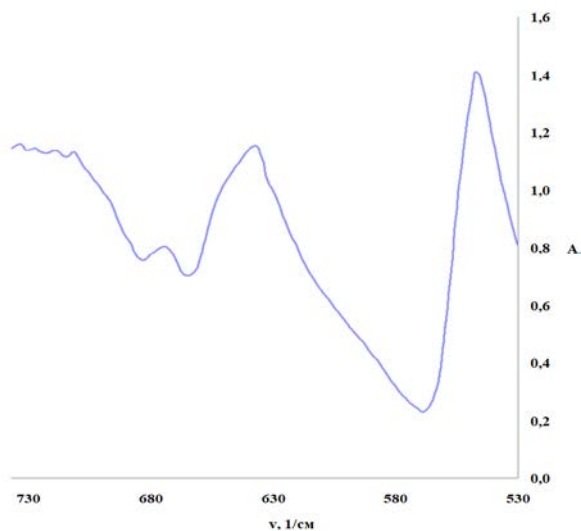


Рис. 1. ИК-спектр борной кислоты природного изотопного состава в диапазоне волновых чисел, чувствительных к изменению содержания изотопа ^{10}B .

Для построения градуировочной зависимости с использованием метода наименьших квадратов производился десятикратный съем ИК-спектров каждой пробы, в качестве аналитического сигнала использовалась величина отношения R максимумов оптической плотности, что позволяет избежать внесения поправок на отношение масс KBg и H_3BO_3 в каждой таблетке образца и толщину приготовленных таблеток

$$R = \frac{A_{11}}{A_{10}} \quad (1)$$

где, A_{11} и A_{10} – значения максимумов оптической плотности для диапазонов волновых чисел $(640 \pm 10) \text{ см}^{-1}$ и $(670 \pm 10) \text{ см}^{-1}$, соответственно.

В результате описанного выше была получена градуировочная зависимость (рис. 2) вида

$$R = (-0,0063_1 \pm 0,0005_4) \cdot [^{10}\text{B}] + (1,45_4 \pm 0,02_9) \quad (2)$$

где, $[^{10}\text{B}]$ – концентрация изотопа ^{10}B в % ат., коэффициент корреляции $r = 0,9509$.

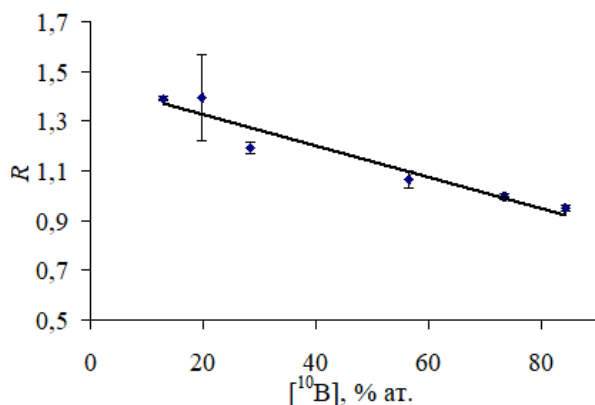


Рис. 2. Зависимость значения отношения оптических плотностей R от концентрации изотопа ^{10}B в широком диапазоне концентрации.

По результатам анализа контрольной пробы было получено значение концентрации изотопа ^{10}B , указанное в таблице 2.

Таблица 2. Результаты анализа контрольной пробы

Метод анализа	ИСП-МС (истинное значение)	ИК-Фурье
$[^{10}\text{B}]$, % ат.	$41,32_8 \pm 0,07_1$	$45,5 \pm 6,1$

Заключение

В качестве заключения следует отметить, что несмотря на ошибку (~ 13 % отн.) определения концентрации изотопа ^{10}B в борной кислоте методом ИК-спектроскопии в контрольной пробе, полученное данным методом значение весьма близко к истинному значению, установленному методом ИСП-МС.

Для повышения точности рассмотренного метода анализа следует увеличить количество градуировочных точек и рассмотреть возможную динамику изменения чувствительности метода, связанную, например, с внешними условиями снятия спектров, такими как влажность, что, с учетом гигроскопичности матрицы таблеток (KBg), может привести к колебаниям значений коэффициентов a и b градуировочной зависимости (уравнение 2).

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ N 13.ЦКП.21.0009

Список литературы

- Глазунова В.С., Мосеев П.С., Чеботов А.Ю., Розенкевич М.Б. Определение содержания дейтерия в воде методом инфракрасной спектроскопии в широком диапазоне концентраций // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 48-49.
- Воронина Т.В., Дрожжин М.Ю. Изотопный анализ тяжелой воды в широком диапазоне концентраций методами инфракрасной спектроскопии // Проблемы и перспективы развития химического и радиохимического контроля в атомной энергетике: тезисы докл. Третьего научн. совещ. 2007. С. 23-24.
- Иванов П.И., Хорошилов А.В., Маковеева К.А., Гарипова Л.Х. Определение концентрации дейтерия в хлороформе методом ИК-спектроскопии // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 89-91.
- Tanaka K., Kojima R., Takahashi K., Tonokura K. Continuous measurements of stable carbon isotopes in CO_2 with a near-IR laser absorption spectrometer // Infrared Physics & Technology. 2013. Vol. 60. P. 281-287.
- Weir C.E., Schroeder R.A. Infrared Spectra of the Crystalline Inorganic Borates // Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry. 1964. Vol. 68. No. 5. P. 465-487.
- Хорошилов А.В., Силакова Е.Л., Иванов П.И. Определение изотопного состава бора в борной кислоте методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 6. С. 56-58.
- Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1099. DOI: 10.1088/1742-6596/1099/1/012006.
- Иванов П.И., Хорошилов А.В. Разделение изотопов бора методом химического обмена с использованием борной кислоты // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 2. С. 276-280.

УДК 544.35 + 544-971.2

Борисов М.Д., Фролова С.И., Иванов П.И., Хорошилов А.В.

ОБРАЗОВАНИЕ КАРБАМАТА МОНОЭТАНОЛАМИНА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Борисов Максим Дмитриевич – студент 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Фролова София Игоревна – студентка 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;
 Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru;
 Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП и. Д.И. Менделеева; avkhor@inbox.ru.

В статье приведены экспериментальные результаты насыщения моноэтанолamina диоксидом углерода в диапазоне температур (20 – 50) °С при атмосферном давлении. Показано, что значение мольного отношения с понижением температуры имеет слабую тенденцию к росту и при 20 °С составляет $r = (0,45 \pm 0,02)$ моль/моль. Методом ИК-спектроскопии установлено образование карбамата моноэтанолamina при насыщении последнего диоксидом углерода.

Ключевые слова: диоксид углерода, моноэтанолamin, карбамат, мольное отношение, ИК-спектроскопия

THE FORMATION OF MONOETHANOLAMINE CARBOMATE UPON ITS ABSORPTION OF CARBON DIOXIDE

Borisov M.D., Frolova S.I., Ivanov P.I., Khoroshilov A.V.

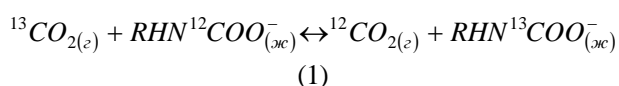
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the experimental results of the absorption of carbon dioxide by monoethanolamine in the temperature range (20 – 50) °C at atmospheric pressure. It is shown that the value of the molar ratio with decreasing temperature has a slight tendency to increase and at 20 °C is $r = (0,45 \pm 0,02)$ mol/mol. IR spectroscopy revealed the formation of monoethanolamine carbamate when it was absorbed by carbon dioxide.

Key words: carbon dioxide, monoethanolamine, carbamate, mole ratio, IR spectroscopy

Введение

Одним из способов разделения изотопов углерода является карбаматный процесс [1-4]. В основе данного метода лежит образование карбамата амина при взаимодействии первичного или вторичного амина с CO_2 с промежуточным образованием карбаминовой кислоты. При этом химический изотопный обмен протекает с концентрированием изотопа ^{13}C в фазе карбамата, например:



Преимущество данного метода разделения изотопов углерода, например, над низкотемпературной ректификацией CO , заключается в возможности проведения процесса при значениях температуры близких к комнатной и атмосферном давлении. При этом, в качестве прекурсора для образования карбамата в процессах химического изотопного обмена ранее не рассматривались производные аминов. Данная работа посвящена определению зависимости мольного отношения r от температуры при использовании моноэтанолamina (МЭА).

Экспериментальная часть

Экспериментальное определение зависимости мольного отношения от температуры проводилось с использованием термостатируемой ячейки, которая показана на рис. 1, согласно методике [5].

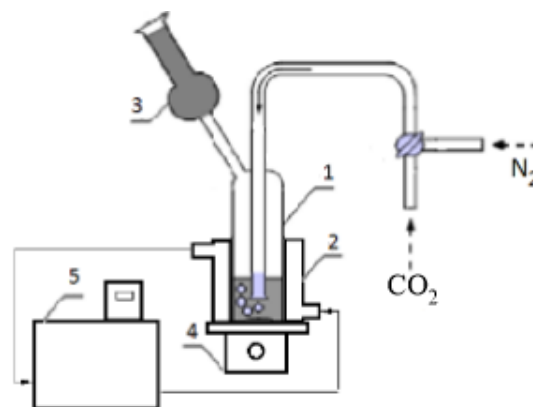


Рис. 1. Схема установки для уравнивания жидкости и газа: 1 – ячейка; 2 – термостатируемый стакан; 3 – ловушка с силикагелем; 4 – магнитная мешалка; 5 – термостат.

Значение мольного отношения определялось по измеренным значениям массы исходного МЭА и массы поглощенного жидкостью диоксида углерода

$$r = \left(\frac{m_2}{M_2} \right) \cdot \left(\frac{m_1}{M_1} \right)^{-1} \quad (2)$$

где, m_1 и m_2 – масса МЭА и масса поглощенного CO_2 , соответственно; M_1 и M_2 – молярная масса МЭА и молярная масса CO_2 , соответственно.

Перед началом проведения эксперимента по насыщению установка в течение 30 минут продувалась сухим газообразным азотом для устранения влаги воздуха. Массы МЭА и поглощенного им диоксида углерода определялись с точностью до $1 \cdot 10^{-3}$ г, масса

поглощенного CO_2 определялась с учетом поправки на массу CO_2 в объеме над жидкостью в ячейке, точность поддержания температуры в ячейке составляла $\pm 0,1$ °С. Температура в термостатируемом стакане изменялась от 50 °С до 20 °С с шагом 5 °С. По окончании эксперимента отбиралась проба жидкости, которая далее анализировалась методом ИК-Фурье спектроскопии с использованием спектрометра Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения Specac (Silver Gate Evolution, США) с кристаллом ZnSe. Полученная зависимость $r = f(T)$ представлена на рис. 2 и описывается эмпирическим уравнением (3). ИК-спектр МЭА после насыщения диоксидом углерода представлен на рис. 3.

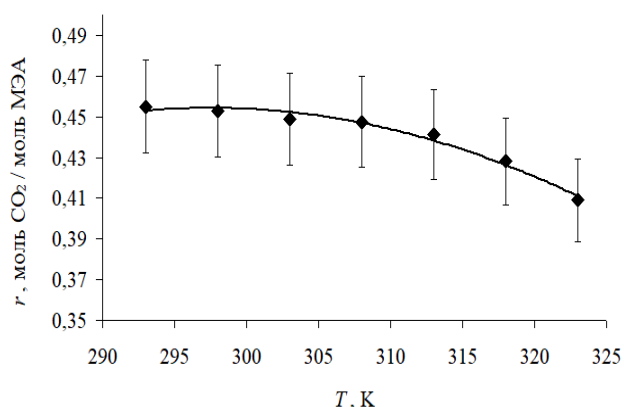


Рис. 2. Зависимость мольного отношения r от температуры при поглощении CO_2 моноэтаноламином.

$$r = -7 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,0394 \cdot T - 5,4054 \quad (3)$$

где, r – мольное отношение, моль CO_2 / моль МЭА; T – температура, К; коэффициент корреляции $r = 0,9894$.

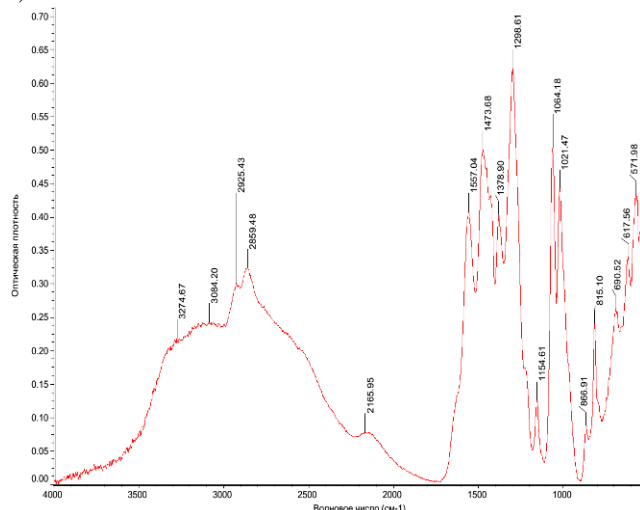


Рис. 3. ИК-спектр МЭА, насыщенного диоксидом углерода.

Заключение

Полученный ИК-спектр (рис. 3) подтверждает образование карбамата при поглощении МЭА диоксида углерода, на что указывают характерные для карбаматов полосы поглощения в ИК диапазоне [6-8].

Вместе с этим, полученные численные значения мольного отношения также свидетельствуют об образовании карбамата: экспериментальное значение при 20 °С соответствует $r = (0,455 \pm 0,023)$ моль CO_2 / моль МЭА, что довольно близко к теоретическому значению $r = 0,5$ моль/моль. Стоит отметить, что с увеличением температуры до 50 °С мольное отношение снижается до $r = (0,409 \pm 0,020)$ моль CO_2 / моль МЭА. Данная особенность указывает на относительно большую термическую устойчивость по сравнению, например, с данными работы [4], в которой использовался *n*-дибутиламин, а значение r в аналогичном температурном диапазоне менялось практически на порядок.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева по гранту Минобрнауки РФ N 13.ЦКП.21.0009

Список литературы

1. Agraval J.P. Fractionation of oxygen-18 and carbon-13 isotopes by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbamates // Separation Science and Technol. 1971. Vol. 6. No. 6. P. 819-829.
2. Agraval J.P. Enrichment of carbon-13 by chemical exchange of carbon dioxide with amine carbamates in nonaqueous solvents // Separation Science and Technol. 1971. Vol. 6. No. 6. P. 831-839.
3. Тун Ко У, Зо Е Наинг, Вей Ян У, Чердниченко С.А., Хорошилов А.В. Комплексообразующая способность раствора амина в системах «газообразный CO_2 – жидкий аминокомплекс с диоксидом углерода» // Успехи в химии и химической технологии. 2008. Т. 22. № 8. С. 75-79.
4. Тун Ко У, Любельская И.Е., Чердниченко С.А., Хорошилов А.В. Исследование сорбционной емкости по CO_2 растворов *n*-дибутиламина в ацетонитриле для карбаматного способа разделения изотопов углерода // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23. № 9. С. 21-24.
5. Хорошилов А.В., Иванов П.И., Решетова О.В., Смольникова К.И. Особенности исследований образования молекулярных комплексов галогенидов бора // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 9. С. 137-139.
6. Sun C., Dutta P.K. Infrared spectroscopic study of reaction of carbon dioxide with aqueous monoethanolamine solutions // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2016. Vol. 55. P. 6276-6283. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00017
7. Said R.B., Kolle J.M., Essalah K., Tangour B., Sayari A. A unified approach to CO_2 -amine reaction mechanism // ACS Omega. 2020. Vol. 5. P 26125-26133. DOI: 10.1021/acsomega.0c03727
8. McCann N., Phan D., Wang X., Conway W., Burns R., Attalla M., Puxty G., Maeder M. Kinetics and mechanism of carbamate formation from $\text{CO}_2(\text{aq})$, carbonate species, and monoethanolamine in aqueous solution // J. Phys. Chem. A. 2009. Vol. 113. No. 17. P. 5022-5029. DOI: 10.1021/jp810564z

УДК 006.91:544.3.032.73

Алимова Т.Е., Прокунин С.В., Овчинников Ю.А., Хорошилов А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЕЙТЕРИЯ В ВОДЕ НА ЕЁ УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

Алимова Татьяна Егоровна – специалист 5-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, РХТУ им. Д.И. Менделеева; техник 4-го разряда лаборатории 630, НИО-6, ФГУП «ВНИИФТРИ»; alimovatatyana7@gmail.com.

Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д. И. Менделеева; khoroshilov.a.v@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Прокунин Сергей Викторович – кандидат технических наук, заместитель начальника НИО-6 по научной работе – ученый – хранитель государственного первичного эталона; prokunin@vniiftri.ru.

Овчинников Юрий Алексеевич - старший научный сотрудник - ученый-хранитель государственного первичного эталона; jao@vniiftri.ru.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений», Россия, Московская область, г. Солнечногорск, п. Менделеево, ФГУП «ВНИИФТРИ»

В статье рассмотрены результаты исследований влияния концентрации дейтерия в воде на величину удельной электрической проводимости, измеренной на Государственном первичном эталоне единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018. Установлена зависимость между разницей удельной электрической проводимости в природной воде и воде, с измененным изотопным составом по дейтерию.

Ключевые слова: стабильные изотопы, дейтерий, УЭП, эталон, метрология

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE DEUTERIUM CONCENTRATION IN WATER ON ITS SPECIFIC ELECTRIC CONDUCTIVITY

Alimova T.E.¹, Prokunin S.V.¹, Ovchinnikov Y.A.¹, Khoroshilov A.V.²

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

¹ Russian metrological institute of technical physics and radio engineering, Moscow region, Solnechnogorsky district, Mendeleevo.

The article discusses the results of studies of the influence of the concentration of deuterium in water on the value of electrical conductivity measured on the State primary standard of the unit of electrical conductivity of liquids GET 132-2018. A relationship has been established between the difference in specific electrical conductivity in natural water and water with a changed deuterium isotope composition.

Keywords: stable isotopes, deuterium, UEP, standard, metrology.

Введение

В настоящее время тяжелая вода с измененным изотопным составом по дейтерию, привлекает всё большее внимание для ученых и исследователей в различных областях науки и техники. Например, её используют в тяжеловодных реакторах, как замедлитель нейтронов, в силу своих уникальных свойств в отличие от природной воды [1, 2]. Так же необходимо отметить её важное применение в медицинских и биологических исследованиях, где она используется в качестве индикатора в методе изотопных меток.

Из-за различия в физико-химических свойствах обычной и тяжелой воды возникает интерес в исследовании зависимости основных показателей, нормируемых в документах, регламентирующих качество и безопасность жизнедеятельности человека [3]. Обратной стороной исследований является изучение возможности создания

стандартных образцов тяжелой воды, которые, на данный момент, в России отсутствуют.

В данной работе в качестве исследуемой физико-химической величины была выбрана удельная электрическая проводимость (УЭП), как наиболее распространенная характеристика водных растворов.

Экспериментальная часть

Перед измерением анализируемых проб природной и тяжелой воды проводили их очистку на установке, представленной на рис. 1.

Установка состоит из плоскодонной колбы (1), в которую наливают перегоняемую жидкость и ставят на электрическую плитку (2). С помощью насадки Кляйзена (3) термометр (4) и холодильник Либиха (5) соединяют с колбой (1). Жидкость из холодильника через алонж (6) попадает в приемник (7). Холодильник (5) и приёмник (7) закрепляют с помощью штативов (8) и (9), соответственно.



Рис. 1 Установка для проведения простой перегонки:
1 – колба; 2 – электрическая плита; 3 – насадка Кляйзена; 4 – термометр; 5 – холодильник Либиха; 6 – алонж; 7 – приёмник; 8,9 – штатив

Перед началом проведения перегонки проверяли целостность всех элементов установки. Удостоверившись в целостности установки, подавали охлаждающую воду в холодильник снизу вверх, чтобы заполнение рубашки холодильника было полным. Снимали термометр и с помощью воронки заливали перегоняемую воду в колбу. Затем возвращали термометр на место и включали нагрев.

После включения нагрева ожидаем, когда жидкость начнет закипать. Исходная жидкость начала закипать при 87 °С, затем температура поднялась до 92 °С и эта температура сохранялась на протяжении всего процесса. В ходе работы обязательно проверяли наличие охлаждающей воды в холодильнике. Перегонку проводили до тех пор, пока в колбе с перегоняемой водой не осталось несколько сантиметров жидкости.

После окончания процесса выключали нагрев и ждали охлаждения всех элементов установки. После полного охлаждения выключали подачу охлаждающей воды в холодильник и разбирали установку.

Для изучения влияния концентрации дейтерия в воде на УЭП эксперименты проводили на эталонной установке входящую в состав государственного первичного эталона УЭП ГЭТ 132-2018 [4]. Эталон был создан в 90-х годах на базе ведущего метрологического института ФГУП «ВНИИФТРИ». Структурная схема установки представлена на рис. 2.



Рис. 2 Структурная схема эталона: КЯ – кондуктометрическая ячейка, ПТС – платиновый термометр сопротивления, КПТ – рабочая камера прецизионного термостата

Воспроизведение единицы осуществляется измерением УЭП раствора, с помощью контактной двухэлектродной кондуктометрической ячейки методом замещения на переменном токе. При воспроизведении единицы, (поверки или калибровки жидкости по УЭП) рабочая камера термостата заполняется теплоносителем (дистиллированной водой), в ней размещается кондуктометрическая ячейка, заполненная исследуемым образцом жидкости. Термостат обеспечивает поддержание заданной температуры. Производят измерения УЭП жидкости и измерения температуры. Полученные значения заносятся в протокол измерений УЭП жидкости. Для диапазона УЭП от 0,0001 до 0,1 См/м применяется двухэлектродная контактная кондуктометрическая ячейка, постоянная которой определяется измерениями при заполнении её жидкостью, УЭП которой была предварительно измерена с помощью ячейки с кварцевым цилиндром для значений от 0,1 до 10 См/м. Подбирая оптимальные параметры напряжения подаваемого на кондуктометрическую ячейку, погрешность поправки на реактивную составляющую импеданса, можно сделать малой.

При $R_1 < R_x < R_2$; где: R_x – сопротивление кондуктометрической ячейки, R_1 и R_2 – сопротивление используемых для сравнения резисторов, ввиду их малой реактивности считается чисто активным.

По формуле:

$$R_{ж} = \frac{U_2 - U_{я}}{U_2 - U_1} R_1 + \frac{U_{я} - U_1}{U_2 - U_1} R_2 - \sum_{j=1}^n \Delta R_j \quad (1)$$

рассчитывается сопротивление жидкости. Первые два слагаемых это формула линейной интерполяции

с помощью, которой рассчитывается электрическое сопротивление ячейки. Здесь $U_{я}$, U_1 и U_2 , представляют собой измеренные напряжения на ячейке и резисторах сравнения. Третье слагаемое сумма всех поправок, учитывающая реактивные составляющие полного сопротивления ячейки, сопротивление подводящих проводов, изменения объема проводника в зависимости от температуры. Составляющие этой суммы определяются предварительным анализом с учетом специфики используемой жидкости и конструктивных особенностей установки.

Окончательно значение УЭП раствора электролита, залитого в ячейку, получают по формуле:

$$\alpha = \frac{A}{R_{жс}} \quad (2)$$

В начале основного эксперимента была проведена апробация термостата. Экспериментальные данные представлены на рис. 3.

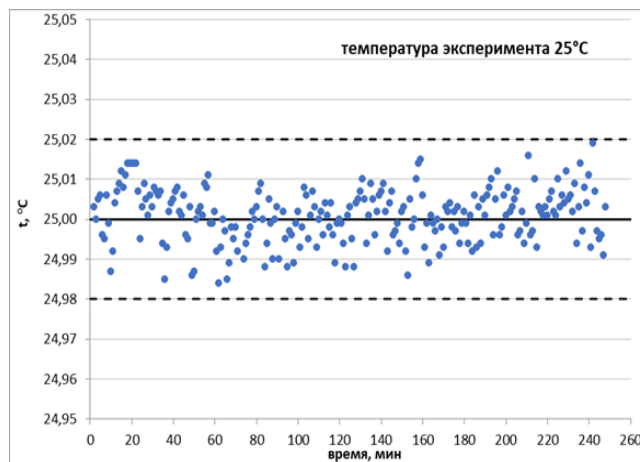


Рис.3 Изменение температуры в ходе эксперимента

Как видно из представленных данных, отклонение температуры от заданной не превышало 0,02 °С.

Были проведены эксперименты для различной концентрации тяжелой воды (C_{D2O} =6,09 %; 12,11 %; 24,03 %), а так же природной воды. Результаты эксперимента представлены на рис. 4 и в табл. 1 и 2.

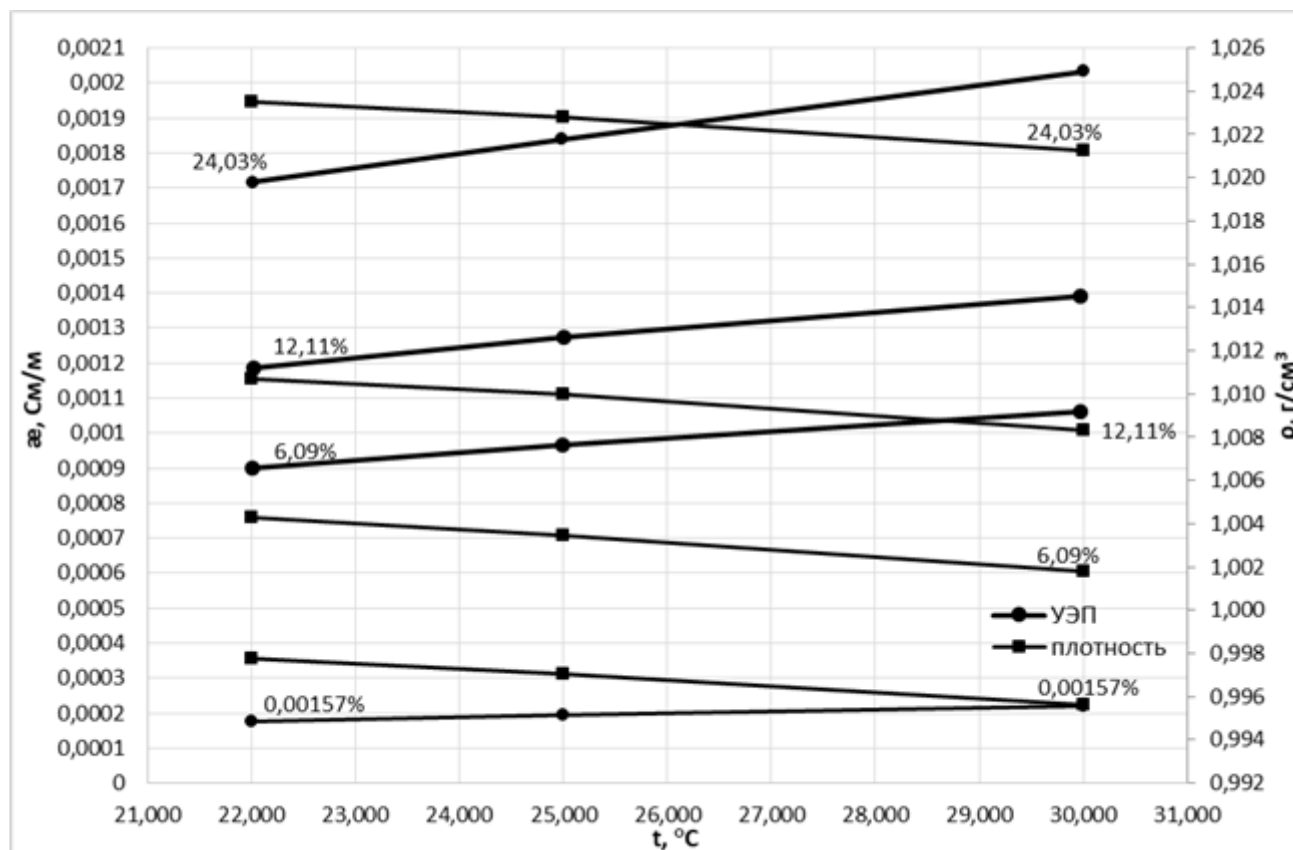


Рис. 4 Зависимость УЭП и плотности от концентрации дейтерия и температуры

Таблица 1. Зависимость УЭП от концентрации дейтерия и температуры

Концентрация дейтерия в воде	α^* , См/м		
	22 °С	25 °С	30 °С
0,00157 %	$1,76751 \cdot 10^{-4} \pm 0,0002$	$1,95881 \cdot 10^{-4} \pm 0,0002$	$2,18826 \cdot 10^{-4} \pm 0,0002$
6,09 %	$9,00577 \cdot 10^{-4} \pm 0,0002$	$9,65706 \cdot 10^{-4} \pm 0,0002$	$1,06151 \cdot 10^{-3} \pm 0,0002$
12,11 %	$1,18596 \cdot 10^{-3} \pm 0,0002$	$1,27313 \cdot 10^{-3} \pm 0,0002$	$1,38995 \cdot 10^{-3} \pm 0,0002$
24,03 %	$1,17720 \cdot 10^{-3} \pm 0,0002$	$1,83973 \cdot 10^{-3} \pm 0,0002$	$2,03419 \cdot 10^{-3} \pm 0,0002$

*- измерения проводились во ФГУП «ВНИИФТРИ»

Таблица 2. Зависимость плотности от концентрации дейтерия и температуры

Концентрация дейтерия в воде	ρ^{**} , г/см ³		
	22 °С	25 °С	30 °С
0,00157 %	$0,99777 \pm 0,0043$ [5]	$0,99705 \pm 0,0043$ [5]	$0,99565 \pm 0,0043$ [5]
6,09 %	$1,00429 \pm 0,00002$	$1,00343 \pm 0,00007$	$1,00177 \pm 0,00004$
12,11 %	$1,01071 \pm 0,00001$	$1,00999 \pm 0,00005$	$1,00833 \pm 0,00006$
24,03 %	$1,02349 \pm 0,00001$	$1,02278 \pm 0,00004$	$1,02128 \pm 0,00006$

** - измерения выполнены на оборудовании ЦКП им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева) в рамках гранта Минобрнауки РФ № 13.ЦКП.21.0009

Как видно из полученных данных различия УЭП между тяжелой водой и природной значительное. Определение данного отклонения позволит оценить реальное значение УЭП тяжелой воды при проведении поверки рабочих средств измерений УЭП, что позволит снизить риск ошибочных измерений.

Далее представляется интерес сравнить разницу изменения УЭП с изменением плотности тех же проб. Данные по определению плотности в тяжелой воде представлены в табл.2.

Заключение

Исходя из представленных данных, можно увидеть, что изменение УЭП и плотности носит одинаковый характер, что подтверждает правильность полученных значений. В результате проделанной работы, удалось получить зависимость удельной электрической проводимости воды с измененным изотопным составом по дейтерию, в диапазоне концентраций от 6,09 до 24,03 %, что позволит использовать эти результаты при проведении работ по созданию мер передачи УЭП и проведению работ по совершенствованию Государственного первичного эталона единицы удельной электрической проводимости жидкостей ГЭТ 132-2018, в части расширения диапазона значений до $1 \cdot 10^{-4}$ См/м.

Авторы выражают благодарность заведующей кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики РХТУ им. Д.И. Менделеева Растуновой И.Л. за проведение анализа концентрации дейтерия в воде и коллективу ЦКП им. Д.И. Менделеева за предоставление оборудования для измерения плотности.

Список литературы:

1. Андреев Б.М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелый изотопы водорода в ядерной технике: Учебное пособие для вузов / – М.: ИздАТ, 2000. – 344 с.
2. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б., Субботин М.Л. Концепция топливного цикла токамакаигнитор // ВАНТ Сер. Термоядерный синтез, т. 41, вып. 1, 2018. С. 83-89.
3. Пучкова, Е. В. Ядерная химия. Избранные главы : учебник для вузов / – 2-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. – 192 с.
4. Овчинников Ю.А. Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в части диапазона от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10 См/м ГЭТ 132-99 // Российская метрологическая энциклопедия, 2015. С. 404-405.
5. ГСССД 2-77 Вода. Плотность при атмосферном давлении и температурах от 0 до 100°С. М.: Издательство стандартов, 1978 — 6 с.

УДК 621.039.322

Вораксо И.А., Гладихина М.М., Марьянн Д.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

ГИДРОФОБНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ПАРАМИ ВОДЫ

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 2 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: vorakso.i.a@muctr.ru;

Гладихина Маргарита Михайловна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Марьянн Диана Араиковна, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц., профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлены экспериментального определения активности оксида алюминия в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды. Также представлена отработка методики гидрофобизации оксида алюминия гидрофобизирующей пропиткой на основе полиалкилсилоксановой эмульсии. Экспериментально определено каталитическая активность гидрофобизированного оксида алюминия в реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой.

Ключевые слова: химический изотопный обмен (ХИО), гетерогенный катализатор, каталитическая активность, система вода-углекислый газ, гидрофобизация.

HYDROPHOBIC CATALYST OF CHEMICAL ISOTOPE EXCHANGE BETWEEN CARBON DIOXIDE AND WATER VAPOR

Vorakso I.A., Gladikhina M.M., Maryanyan D.A., Chebotov A.Yu., Rastunova I.L.

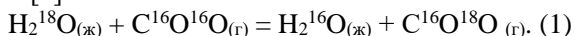
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article presents an experimental determination of the activity of aluminum oxide in the reaction of isotopic exchange between carbon dioxide and water vapor. The article also presents the development of a technique for hydrophobization of aluminum oxide by hydrophobizing impregnation based on a polyalkylsiloxane emulsion. The catalytic activity of hydrophobized aluminum oxide in the isotope exchange reaction between carbon dioxide and water has been experimentally determined.

Keywords: chemical isotope exchange (ChIE), heterogeneous catalyst, catalytic activity, water-carbon dioxide system, hydrophobization.

Введение

Основным промышленным методом разделения изотопов кислорода является ректификация воды под вакуумом ($\alpha = 1,0063$ при $T = 343\text{K}$ и $P = 31\text{ кПа}$). С точки зрения термодинамики, а также безопасности рабочих веществ наиболее перспективной альтернативой ректификации воды под вакуумом представляется химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и водой ($\alpha = 1,042$ при $T = 298\text{ K}$) [1]. При изотопном обмене между углекислым газом и водой наблюдается аномальный изотопный эффект, т.е. более тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе [2]:



Однако реакция (1) обладает плохой кинетикой ввиду недостаточной растворимости и низкой скорости гидратации углекислого газа в воде. Для ускорения реакции было предложено использовать гомогенные добавки, улучшающие растворимость углекислого газа в воде, или активирующие процесс гидратации молекул углекислого газа водой. При такой организации процесс необходим рецикл активирующих добавок (см. рис. 1 а), что является нетехнологичным. Поэтому процесс разделения изотопов кислорода при химическом изотопном

обмене между углекислым газом и жидкой водой не нашёл промышленного применения.

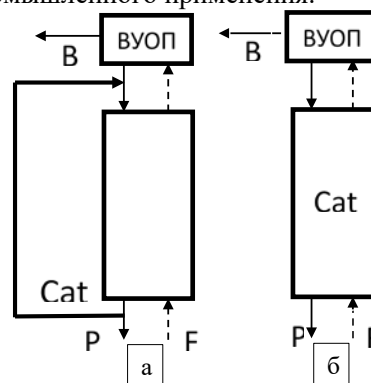
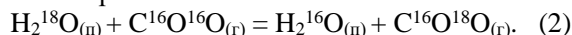


Рис 1. Принципиальные схемы организации процесса разделения изотопов кислорода в системе вода-углекислый газ: а – реакция в жидкой фазе; б – реакция в парогазовой фазе

Существует и иной подход к проведению изотопного обмена между углекислым газом и водой (см. рис. 1 б). Он предполагает проведение реакции в парогазовой фазе с использованием гетерогенного катализатора:



Для того, чтобы реакция (2) прошла, необходимо изолировать активные центры катализатора от

жидкой воды, следовательно, он должен либо обладать гидрофобной поверхностью, либо быть пространственно отделён от жидкой воды. На данный момент в литературе нет данных о существовании гидрофобного катализатора для активации процесса изотопного обмена между углекислым газом и парами воды. Соответственно, отсутствует возможность проводить процесс в классических вертикальных химобменных колоннах с послойной или смешанной загрузкой (см. рис. 2 а и б) гидрофильной насадки и гидрофобного катализатора (аналогично системе вода-водород).

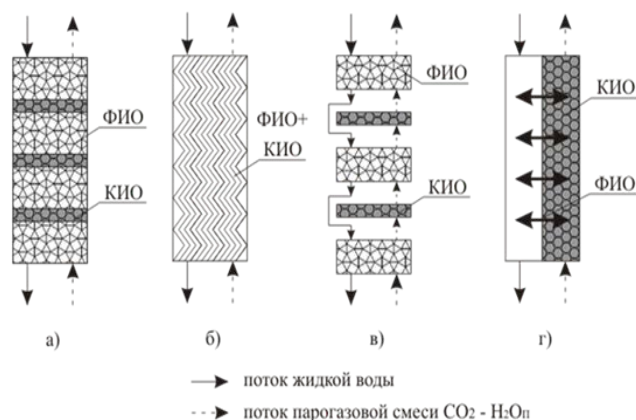


Рис. 2. Принципиальные схемы контактных устройств различного типа: а) контактное устройство с нерегулярной насадкой; б) контактное устройство с регулярной насадкой; в) контактное устройство, с разделенными узлами ФИО и КИО; г) контактное устройство мембранного типа

Пространственно отделить катализатор от жидкой воды можно с помощью двухкамерных тарельчатых контактных устройств (см. рис. 2 в), однако такие аппараты представляются громоздкими, нетехнологичными и нетехнологичными. Ещё одним вариантом изоляции катализатора от потока жидкой воды является проведение процесса в контактном устройстве мембранного типа (см. рис. 2 г), разработанного ранее в РХТУ для проведения процесса изотопного обмена между водой и водородом [3].

Ранее работе [4] для стадии каталитического изотопного обмена был подобран катализатор НТК-10-2ФМ (CuO 48,8%, ZnO 22,9%, Al₂O₃ 0,7%, CaO 6,3%; активная поверхность – 60 м²/г), применяемый для проведения низкотемпературной реакции гомомолекулярного изотопного обмена CO. В работе [5] была определена активность данного

катализатора в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды.

Гидрофобизация оксида алюминия

Для гидрофобизации был выбран оксид алюминия производства Hong Kong Chemical Corporation, который ранее показал активность в реакции изотопного обмена углекислого газа с парами воды. Кроме того, пористый оксид алюминия является широкоприменяемым носителем для различных катализаторов. Характеристики γ -Al₂O₃ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики γ -Al₂O₃

Характеристика	Значение
Диаметр гранул, мм	3,0-5,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,70
Удельная поверхность, м ² /г	360
Общий объём пор, см ³ /г	0,38

Гидрофобизацию проводили по методике, описанной в [6]. В качестве гидрофобизатора был выбран гидрофобизирующий состав ISOMAT PS-20. Пропитку производили в течение 24 часов при следующем соотношении объёмов компонентов: 1 гидрофобизатор : 4 растворитель (ацетон) : 5 носитель. После пропитки образец помещался в сушильный шкаф при температуре 175°C на 3 часа.

Для отработки методики варьировали некоторые её параметры: 1) половина образцов носителя подверглась предварительной прокалке при 350 °C в сушильном шкафу (такие образцы получили обозначение -Н-); 2) варьировали время предварительной пропитки ацетоном перед нанесением гидрофобизирующей пропитки от 0 до 48 часов (индексы -0Ac- – -48Ac-).

После нанесения покрытия провели оценку гидрофобности поверхности, определив угол смачивания. Также для определения стойкости покрытия поместили образцы в воду при комнатной температуре на 42 дня. Результаты определения угла смачивания для свежеприготовленных образцов и выдержанных 42 дня в воде представлены в таблице 2

Как видно из данных таблицы, предварительная прокалка оксида алюминия и н пропитка ацетоном не оказывает существенное влияния на итоговый результат – все образцы обладают гидрофобными свойствами. Стоит также отметить тот факт, что после 42 двух дней в воде на большинство образцов не получилось «посадить» каплю, что свидетельствует о супергидрофобности поверхности.

Таблица 2. Результаты определения угла смачивания образцов гидрофобизированного оксида алюминия

Образец	Краевой угол	
	Сразу после приготовления	После 42 дней в воде
НКСС-УН-0Ac-15Is-24	130°	Капля скатывается
НКСС-УН-24Ac-15Is-24	145°	Капля скатывается
НКСС-УН-48Ac-15Is-24	140°	Капля скатывается
НКСС-Н-24Ac-15Is-24	150°	Капля скатывается
НКСС-Н-48Ac-15Is-24	120°	Капля скатывается
НКСС-Н-0Ac-15Is-24	140°	Капля скатывается

Экспериментальная часть

Эксперименты по определению активности образцов катализаторов проводили на установке и по методике, описанной в [5]. Эксперименты проводились при едином режиме насыщения (60 °С) для создания эквимольной реакционной смеси во всех экспериментах, потоке углекислого газа 26,6 нл/ч и температуре в каталитическом реакторе 65, 75 и 85 °С. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

По тангенсу угла наклона температурной зависимости наблюдаемой константы скорости в аррениусовских координатах была определена

наблюдаемая энергия активации реакции каталитического изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды на гранулированном оксиде алюминия $E_{\text{акт}}=79\pm 12$ кДж/моль.

Далее определили активность образца гидрофобизированного оксида алюминия (НКСС-Н-24Ас-15Is-24). Эксперимент провели при потоке углекислого газа 26,6 нл/ч, температуре насыщения 60 °С и температуре реакции 75 °С. Результаты эксперимента представлены в таблице 4.

Таблица 3. Результаты серии экспериментов по определению активности оксида алюминия

Температура реакции, °С	Температура насыщения, °С	Поток углекислого газа, нл/ч	F	k, с ⁻¹	R _{но} , моль/(м ³ ·с)
65	60	26,6	0,180±0,018	0,560±0,053	3,56±0,35
75			0,450±0,043	1,77±0,17	10,9±1,1
85			0,470±0,045	2,69±0,26	16,0±1,6

Таблица 4. Результаты определения активности гидрофобизированного оксида алюминия

Температура реакции, °С	Температура насыщения, °С	Поток углекислого газа, нл/ч	F	k, с ⁻¹	R _{но} , моль/(м ³ ·с)
75	60	26,6	0,137±0,020	0,58±0,10	3,53±0,51

Значение наблюдаемой константы скорости для гидрофобизированного оксида алюминия примерно в 3 раза ниже при тех же условиях чем для гидрофильного оксида алюминия. Однако, факт проявления каталитической активности у гидрофобного оксида алюминия позволяет считать принципиально возможным реализацию схемы разделения изотопов кислорода в системе вода-углекислый газ в классических химобменных колоннах с послойной или смешанной загрузкой гидрофильной насадки и гидрофобного катализатора (см. рис. 2 а и б).

Также для образцов оксида алюминия и гидрофобизированного оксида алюминия были проведены исследования методами СЭМ и РФА в ЦКП им. Д.И. Менделеева в рамках гранта Минобрнауки РФ №13.ЦКП.21.0009.

Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. - М.:ИздАТ, 2003.- 376с.

2. Андреев Б.М., Гуменюк Т.Д., Зельвенский Я.Д., Мерещкий А.М. Изучение кинетики изотопного обмена кислорода между водой и углекислым газом в присутствии растворимых добавок // *Isotopenpraxis* – 1971.- v. 7. - № 5.- Р. 180-184.

3. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. / Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.

4. Третьякова С.Г. Разделение изотопов кислорода методом каталитического изотопного обмена в системе вода – углекислый газ: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2012. 131 с.

5. Курчева Т.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Изотопный обмен кислорода между углекислым газом и водой на гетерогенном катализаторе // *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. Т. XXXV. №9 (244). С.121-123.

6. Иванова Н.А. Низкотемпературный каталитический конвертор водорода на основе гидрофобных катализаторов: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2020. 168 с.

УДК 621.039.322

Мельникова А.В., Орехов А.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ МЕМБРАНЫ НА МАССООБМЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНТАКТНЫХ УСТРОЙСТВ МЕМБРАННОГО ТИПА

Мельникова Арина Васильевна, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Орехов Андрей Владимирович, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

Вораксо Иван Андреевич, аспирант 2 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: vorakso.i.a@muctr.ru;

Чеботов Александр Юрьевич, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Растунова Ирина Леонидовна, д.т.н., доц., профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлены результаты экспериментального определения массообменных характеристик процесса изотопного обмена между водородом и водой в контактном устройстве мембранного типа с плоской мембраной. Рассмотрены две мембраны типа Nafion: МФ-4СК (толщиной 230 мкм, ОАО «Пластполимер», Россия) и Nafion 212 (50,8 мкм, DuPont, США). Показано улучшение массообменных характеристик мембранного контактного устройства при использовании более тонкой мембраны.

Ключевые слова: химический изотопный обмен (ХИО), мембрана Nafion, контактное устройство мембранного типа, система вода-водород.

STUDY OF THE EFFECT OF MEMBRANE THICKNESS ON MASS TRANSFER CHARACTERISTICS OF MEMBRANE TYPE CONTACT DEVICES

Melnikova A.V., Orekhov A.V., Vorakso I.A., Chebotov A.Yu., Rastunova I.L.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The article presents the results of an experimental determination of the mass-transfer characteristics of the isotope exchange process between hydrogen and water in a membrane-type contact device with a flat membrane. Two membranes of the Nafion type were considered: MF-4SK (thickness 230 μm, OJSC Plastpolimer, Russia) and Nafion 212 (50.8 μm, DuPont, USA). An improvement in the mass transfer characteristics of the membrane contact device was shown when using a thinner membrane.

Keywords: chemical isotope exchange (ChIE), Nafion membrane, membrane-type contact device, water-hydrogen system.

Введение

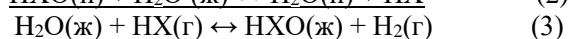
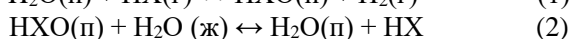
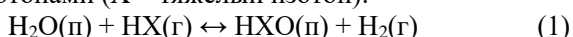
Разделение изотопов водорода – одна из важнейших задач развития ядерной энергетики. Дейтерий и тритий (тяжёлые изотопы водорода) – одни из главных материалов ядерной техники [1]. Основными задачами в области разделения изотопов водорода являются:

1. Очистка от трития жидкостных и газовых выбросов с целью сокращения количества подлежащих захоронению отходов.

2. Производство тяжёлой воды D₂O из природного сырья.

3. Обеспечение поддержания необходимой концентрации дейтерия в реакторной воде для её эффективного функционирования в качестве замедлителя нейтронов.

Решением обозначенных задач может способствовать химический изотопный обмен (ХИО) между водой и молекулярным водородом (см. ур. 1) [2]. В системе вода-водород на гетерогенном катализаторе ХИО протекает в две стадии, сочетающие каталитический и фазовый обмен изотопами (X – тяжёлый изотоп):



Каталитической является реакция (1), где пары воды обмениваются с водородом, а реакция (2) представляет фазовый обмен, где происходит обмен между жидкой водой и парами воды. Реакция (2) не нуждается в катализаторе.

Классический способ осуществления этого процесса предполагает использование вертикальных разделительных колонн с послойной или смешанной загрузкой гидрофильной насадки и гидрофобного катализатора. Альтернативным вариантом проведения процесса является использование контактных устройств, в которых катализатор пространственно отделён от потока жидкой воды. В РХТУ им. Д.И. Менделеева для осуществления данного процесса было разработано контактное устройство мембранного типа (КУМТ) [3].

КУМТ представляет из себя ячейку, в которой поток жидкой воды отделен от газового потока мембраной, проницаемой только для водяных паров. Каталитический изотопный обмен (КИО) в КУМТ происходит в парогазовом пространстве по реакции (1), а фазовый изотопный обмен (ФИО) – на поверхности мембраны по реакции (2), причем ФИО и КИО происходят одновременно, что недостижимо в других контактных устройствах, а катализатор не имеет прямого контакта с жидкой водой, ввиду чего

снимается ограничение на применение гидрофобных катализаторов. Принципиальная схема контактного устройства мембранного типа представлена на рисунке 1.

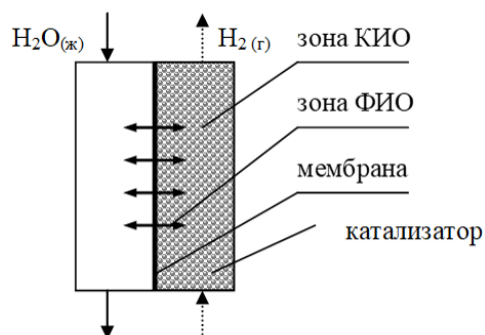


Рис. 1. Принципиальная схема контактного устройства мембранного типа

Поскольку в КУМТ именно через мембрану осуществляется транспорт воды из одного пространства в другое, то проницаемость по воде является ее наиболее важной характеристикой помимо высокой радиационной стойкости и механической прочности. Мембрана также должна оставаться непроницаемой для водорода и предотвращать попадание капель влаги на катализатор [4].

Экспериментальная часть

Эксперименты по определению массообменных характеристик КУМТ проводились на установке с независимыми потоками, схема которой изображена на рисунке 2.

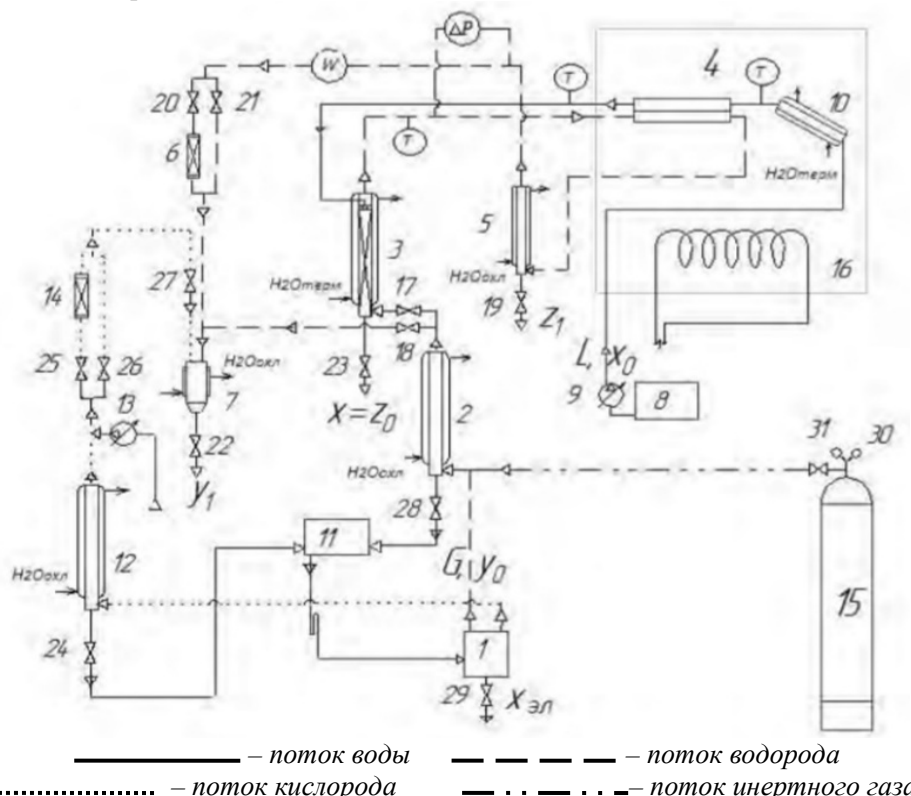


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для определения массообменных характеристик КУМТ: 1 – электролизный блок; 2, 5, 12 – холодильник-сепаратор; 3 – насытительная колонна; 4 – контактное устройство мембранного типа; 6, 14 – ловушки с силикагелем; 7 – пламенная горелка; 8, 11 – емкости; 9 – мембранный насос; 10 – теплообменник; 13 – воздушный насос; 15 – баллон с азотом; 16 – воздушный термостат; 17-29 – краны; 30 – редуктор; 31 – вентиль; w – гигрометр; ΔP – дифференциальный манометр; T – термомпара

Эксперименты проводились с контактным устройством с плоской мембраной. Геометрическая площадь одной мембраны $44,5 \text{ см}^2$, объем рабочих камер КУМТ $9,2 \text{ см}^3$. Было проведено 2 серии экспериментов с различными мембранами, установленными в контактное устройство. В первой серии использовалась мембрана отечественная МФ-4СК (толщиной 230 мкм), произведенная ОАО «Пластполимер», во второй серии использовали мембрану Nafion 212 (толщиной $50,8 \text{ мкм}$), произведенную фирмой DuPont, США. Методика проведения экспериментов, а также расчётные формулы приведены в [5].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Для КУМТ рассчитывали следующие массообменные характеристики: число единиц переноса (ЧЕП), число теоретических ступеней разделения (ЧТСР) и коэффициент массопередачи.

Результаты сравнения величин числа единиц переноса для КУМТ с мембраной МФ-4СК и Nafion 212 представлены на рисунке 3 слева, числа теоретических ступеней разделения – на рисунке 3 справа и коэффициента массопередачи – на рисунке 4.

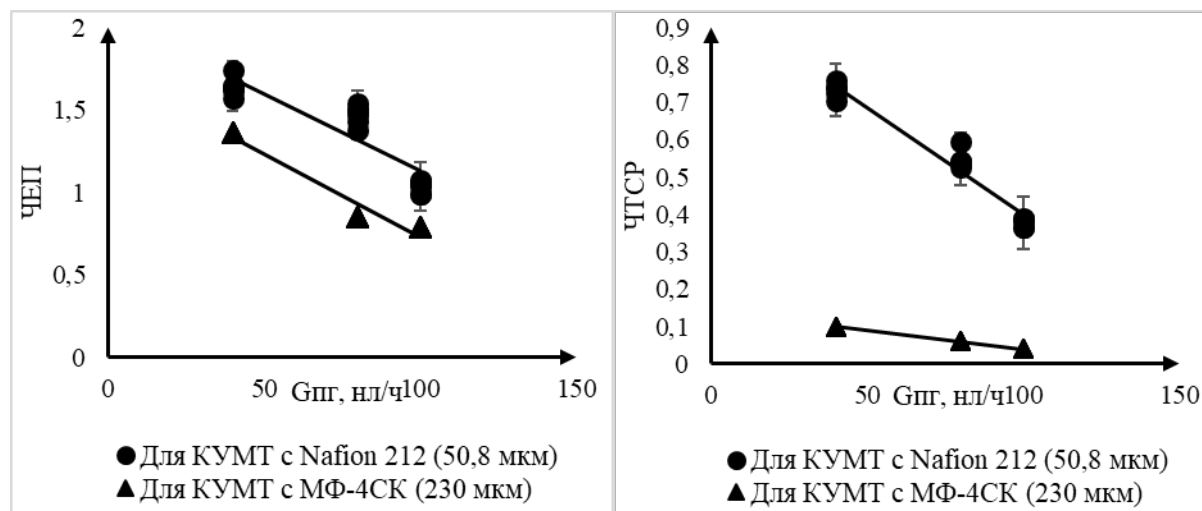


Рис. 3. Слева - влияние толщины мембраны на величину ЧЕП; справа - влияние толщины мембраны на величину ЧТСР

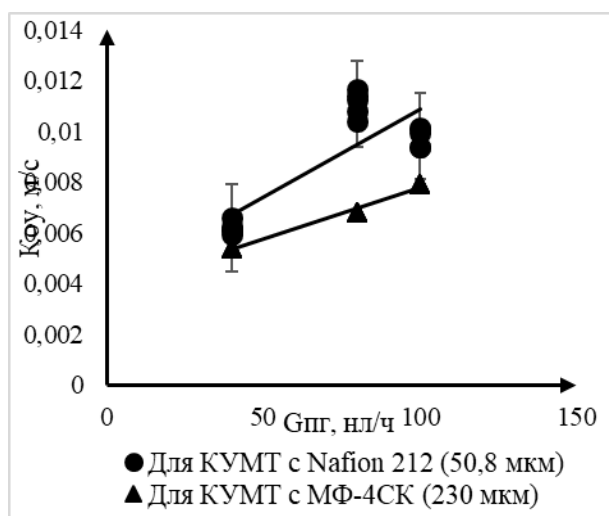


Рис. 4. Влияние толщины мембраны на величину коэффициента массопередачи

Из представленных данных видно, что толщина мембраны оказывает влияние на эффективность массообмена в КУМТ. При этом применение мембраны с толщиной в 4,5 раза меньше и проницаемостью в 2,4 раза больше [6] приводит к увеличению коэффициента массопередачи на 15 %.

Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные

реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 208 с.

2. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.

3. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107 Рос. Федерации. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.

4. Прокунин С.В. Детритизация воды методом химического изотопного обмена водорода с водой в контактных устройствах мембранного типа: дис. ... канд. техн. наук. М., 2010. 125 с.

5. Шикин А.В., Новрузова Д.Д., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Рагунова И.Л. Исследование влияния потока воды на массообменные характеристики контактного устройства мембранного типа при изотопном обмене между водородом и водой // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. №9 (219). С.72-74.

6. Новрузова Д.Д., Мельникова А.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Рагунова И.Л. Исследование проницаемости мембран типа «Nafion» в зависимости от толщины и состояния // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV. №9 (244). С.124-126.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Пшеницын М.Б., Боева О.А.

ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Пшеницын Михаил Борисович - аспирант 1-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Боева Ольга Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; olga_boeva@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.*Исследованы каталитические свойства наночастиц меди, полученных из различных прекурсоров, в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена. Установлено, что состав прекурсора оказывает влияние на каталитическую активность наночастиц в реакции дейтеро-водородного обмена, в то же время не оказывая влияние на протекание орто-пара конверсии протия. Наночастицы меди не обладают стабильностью, со временем их активная поверхность деградирует. Данное явление возможно предотвратить добавлением легирующего металла.**Ключевые слова: наночастицы, медь, гомомолекулярный изотопный обмен водорода, орто-пара конверсия протия, адсорбция водорода, катализ.*

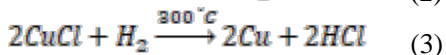
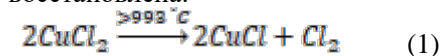
EFFECT OF A PRECURSOR ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF COPPER NANOPARTICLES

Pshenitsyn M.B., Bueva O.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

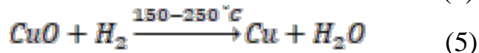
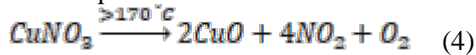
*The catalytic properties of copper nanoparticles obtained from various precursors in the reactions of ortho-para conversion of protium and deuterium-hydrogen exchange have been studied. It was found that the composition of the precursor affects the catalytic activity of nanoparticles in the deuterium-hydrogen exchange reaction, while at the same time not affecting the ortho-para conversion of protium. Copper nanoparticles are not stable; over time, their active surface degrades. This phenomenon can be prevented by adding an alloying metal.**Keywords: nanoparticles, copper, homomolecular hydrogen isotope exchange, ortho-para conversion of protium, hydrogen adsorption, catalysis.***Методика синтеза**В качестве прекурсоров для синтеза наночастиц (НЧ) меди использованы кристаллогидрат хлорида меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (образец № 1) и кристаллогидрат нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (образец № 2). Концентрация растворов солей меди подобрана таким образом, чтобы отношение массы нанесённых наночастиц меди к массе носителя составляло 1%.

Синтез осуществлялся методом пропитки носителя приготовленными растворами в течение суток, затем образцы сушились в атмосфере воздуха. Далее соль металла разлагали с восстановлением в течение 2 часов в токе водорода при нагревании, после чего помещали в реактор установки для проведения экспериментов. При проведении реакции разложения хлорида меди, которая протекает при 930 °С, необходимой температуры в установке достичь не удалось, поэтому разложение соли проводилось в токе водорода при 380-400 °С. Однако, как показал рентгенофлуоресцентный анализ, большая часть хлорида не была восстановлена.



Образец № 2 после сушки помещался в реактор установки, где “in situ” проводились разложение в вакууме и восстановление в водороде в течение 2

часов при 300 °С.

В качестве носителя взят $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки «Трилистник», выпускаемый Редкинским катализаторным заводом. Удельная поверхность составляет 220 м²/г с преобладанием пор размером 8-10 нм.**Определение размеров наночастиц**

Размеры и форма наночастиц определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Оценка размеров исследуемых НЧ проводилась до и после экспериментов, когда катализатор был выгружен из реактора. Обработка изображений, полученных методом ПЭМ, осуществлялась с помощью программы Nano Measurer 1.2.5. На ПЭМ-фотографии вручную выделялось некоторое количество частиц (в среднем, 300), фиксировался их характерный размер. Далее программа производила статистическую обработку числа частиц и их размеров. В отчет программы по всей выборке входят размер основных фракций и доля каждой фракции от общего количества частиц. Построено распределение частиц по размерам, которое представлено на рис. 1 и 2.

Образец № 1 (рис. 1) после окончания экспериментов содержит 51% частиц с диаметром

5,3-9,9 нм. НЧ находятся на поверхности носителя в виде как отдельных сферических частиц, так и в виде вытянутых стержней, состоящих из плотного ряда частиц.

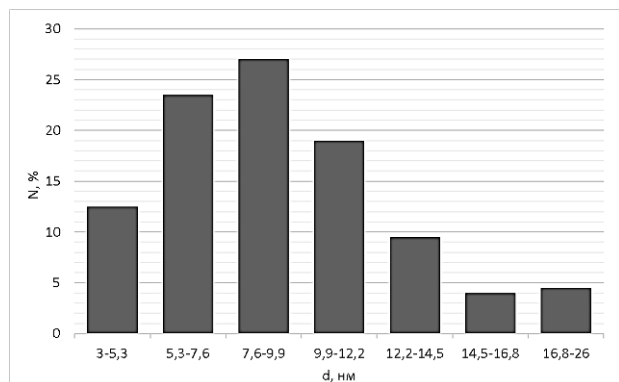


Рис.1. Распределение наночастиц по размерам в образце №1 после экспериментов

Образец № 2 (рис.2) после завершения исследования реакций содержит 76 % частиц размером от 5,2 до 8,8 нм. Сравнивая рисунки 1 и 2, видно, что при использовании в качестве прекурсора нитрат меди распределение частиц по размерам стало более узкое, кроме того, большинство наночастиц имеет меньший диаметр.

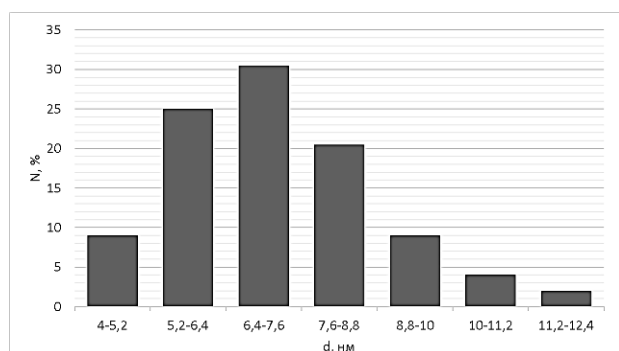


Рис.2. Распределение наночастиц по размерам в образце №2 после экспериментов

Экспериментальная часть

Исследования проведены в стеклянной высоковакуумной установке, состоящей из четырех основных частей: системы откачки, реакционного объема, системы измерения давления и системы очистки газов (H₂, D₂). Реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода и орто-пара конверсия протия исследованы в широком интервале температур от 77 К до 500 К при давлении реакционной среды 0,5 торр. Для каждой температуры, при которой проводился эксперимент, определено количество хемосорбированного водорода при соответствующей температуре. Данное значение использовано при расчёте активной поверхности образца (6) и расчёте удельной каталитической активности (7).

$$S_H = 2 \cdot n_{mH_2} \cdot N_A \cdot \sigma_{Me}, \quad (6)$$

где n_{mH_2} - количество хемосорбированного водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции, N_A - число Авогадро, σ_{Me} - средняя

площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла, на котором адсорбируется один атом водорода.

$$K_{гг} = \frac{k_D \cdot N_T}{S_H}, \quad (7)$$

где N_T - число молекул водорода в реакционном объеме при температуре протекания реакции, S_H - активная поверхность металла, которая рассчитывается из результатов адсорбции водорода, см².

Результаты и их обсуждение

На образцах № 1 и №2 исследована адсорбция водорода в широком интервале температур в области низких давлений от 10-2 до 10-1 торр. Наибольшее количество адсорбированного водорода наблюдалось при 77 К, однако количество хемосорбированного водорода в монослое в зависимости от прекурсора резко отличается, более чем в 4 раза. Стабильностью поверхности наночастицы меди не обладали, что приводило к уменьшению активной поверхности с течением времени. С течением времени поверхность образцов деградирует, более того, у образца № 2 это происходит быстрее (на 18-й день образец из нитрата потерял около 50 % поверхности, а из хлорида - 20 %). Предположительно, данный процесс объясняется агрегацией слабозакрепленных на поверхности оксида алюминия частичек меди, поскольку попытка восстановления в среде водорода при нагревании не привела к увеличению количества адсорбированного водорода. Из данного исследования следует вывод о необходимости поиска компонента, стабилизирующего поверхность медных наночастиц.

Помимо адсорбционных свойств образцов исследованы каталитические. За ходом реакции следили непрерывно методом теплопроводности.

На рисунках 4 и 5 представлены результаты исследований образцов № 1 и № 2 в реакциях орто-пара, пара-орто конверсии и дейтеро-водородного обмена в координатах уравнения Аррениуса.

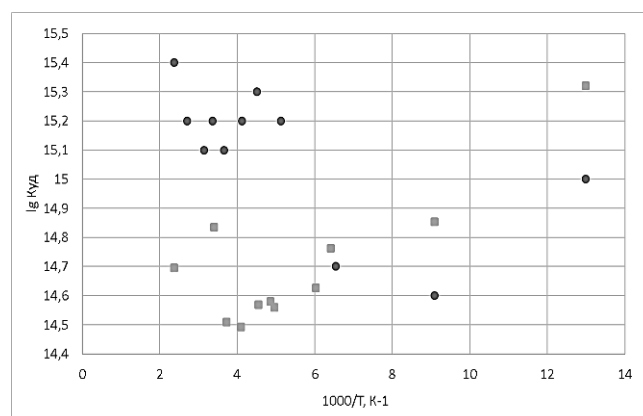


Рис. 3. Зависимость логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры (серые квадраты – образец №1, черные точки – образец №2) в реакции орто-пара и пара-орто конверсии протия

Видно, что в области низких температур реакция орто-пара конверсии на обоих образцах протекает со

схожей скоростью, однако при высоких температурах реакция пара-орто конверсии протекает быстрее на образце № 2. Это свидетельствует о более выраженных магнитных свойствах чистой меди по сравнению с её хлоридом.

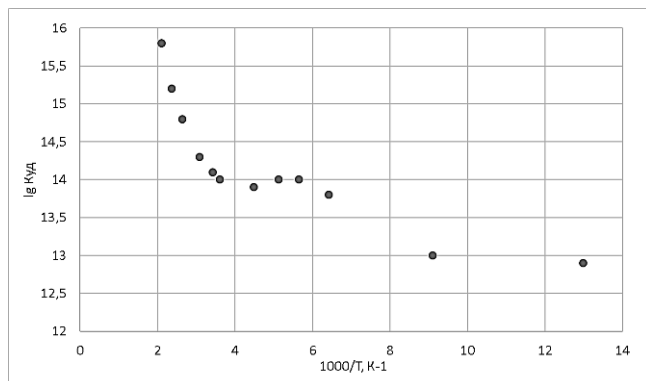


Рис. 4. Зависимость логарифма удельной каталитической активности образца № 2 в реакции дейтеро-водородного обмена от обратной температуры

В реакции дейтеро-водородного обмена образец № 1 не проявил каталитическую активность, в то время как каталитическая активность образца № 2 находится на высоком уровне. На образце № 1 не происходит диссоциативная хемосорбции водорода, а, следовательно, не может протекать химический дейтеро-водородный обмен. Образец № 2 имеет атомарную форму водорода на поверхности наночастиц меди, что обуславливает протекание каталитической реакции в широком интервале

температур.

Выводы

1. Синтез наночастиц из хлорида меди не приводит к полному восстановлению меди, что сказывается на свойствах частиц.

2. При использовании в качестве прекурсора нитрата меди полученные наночастицы обладают достаточно высокой каталитической активностью как в реакции дейтеро-водородного обмена, так и орто-пара конверсии, что объясняется появлением на поверхности диссоциативно хемосорбированного водорода

Список литературы

1. Abkhalimov E.V., Boeva O.A., Odintzov A.A., Solovov R.D., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. The H₂-D₂ exchange reaction catalyzed by gold nanoparticles supported on gamma-Al₂O₃: Effect of particle size on the reaction rate // Catalysis Communications. — 2020. — Vol. 133. — P. 105840.
2. Boeva O.A., Kudinova E.S., Panyukova N.S., Nesterova N.I., Zhavoronkova K.N. Low-Temperature Conversion of Hydrogen Modifications on Nanoparticles of 1b-Group Metals // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1696. — № 012015.
3. Boeva O.A., Antonov A.Y., Zhavoronkova K.N. Influence of the nature of IB group metals on catalytic activity in reactions of homomolecular hydrogen exchange on Cu, Ag, Au nanoparticles // Catalysis Communications. — 2021. — Vol. 148. — P. 1061732020.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Пшеницын М.Б., Ланин Л.О., Боева О.А.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Пшеницын Михаил Борисович - аспирант 1-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Ланин Леонид Олегович – студент 4-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Боева Ольга Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; olga_boeva@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.

Исследованы адсорбционные свойства наночастиц меди без добавок и с добавлением золота и серебра. Установлено, что легирующий металл оказывает положительное влияние на сохранение адсорбционных свойств катализатора во время его эксплуатации. Поверхность наночастиц меди постепенно деградирует, при добавлении серебра или золота площадь активной поверхности остаётся неизменной в течение длительного периода времени.

Ключевые слова: наночастицы, медь, серебро, золото, адсорбция водорода.

EFFECT OF ALLOYING ADDITIVES ON THE STABILITY OF THE SURFACE OF COPPER NANOPARTICLES

Pshenitsyn M.B., Lanin L.O., Boeva O.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The adsorption properties of copper nanoparticles without additives and with the addition of gold and silver have been studied. It has been established that the alloying metal has a positive effect on the preservation of the adsorption properties of the catalyst during its operation. The surface of copper nanoparticles gradually degrades; when silver or gold is added, the active surface area remains unchanged for a long period of time.

Key words: nanoparticles, copper, silver, gold, hydrogen adsorption.

Методика синтеза

Синтез наночастиц (НЧ) осуществлялся методом пропитки носителя приготовленными растворами солей в течение суток. Концентрация растворов солей меди подобрана таким образом, чтобы отношение массы меди к массе носителя составляло 1%. В синтезе биметаллических наночастицах соотношение металлов меди к серебру или золоту составляет 50% на 50%. После пропитки солями носителя образцы сушились в атмосфере воздуха, после чего их либо разлагали с восстановлением в течение 2 часов в токе водорода при нагревании, далее помещали в реактор установки для проведения экспериментов, либо оба процесса проводились сразу в реакторе установки, «in situ».

В качестве носителя использован γ - Al_2O_3 марки «Трилистник», выпускаемый Редкинским катализаторным заводом. Удельная поверхность составляет 220 м²/г с преобладанием пор размером 8-10 нм.

Получены 4 образца чистых металлов меди, серебра и золота и 2 смешанных образца с биметаллическими частицами: образец № 1 содержит нанесённые на носитель наночастицы Cu, полученные из хлорида, образец № 2 – НЧ Cu из нитрата, образец № 3 – НЧ Ag, образец № 4 – НЧ Au, образец № 5 – НЧ Cu-Au, образец № 6 – НЧ Cu-Ag.

Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Оценка размеров исследуемых НЧ проводилась до и после

экспериментов, когда катализатор был выгружен из реактора. Обработка изображений, полученных методом ПЭМ, осуществлялась с помощью программы Nano Measurer 1.2.5. На ПЭМ-фотографии вручную выделялось некоторое количество частиц (в среднем, 300), фиксировался их характерный размер. Далее программа производила статистическую обработку числа частиц и их размеров. В отчет программы по всей выборке входят размер основных фракций и доля каждой фракции от общего количества частиц.

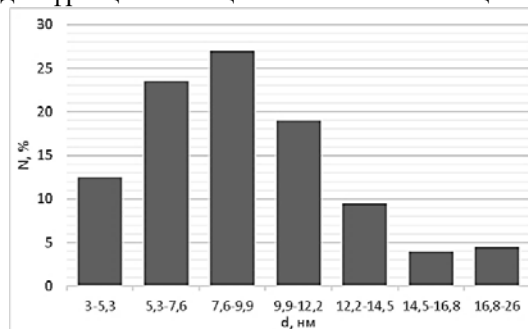


Рис.1. Распределение наночастиц Cu (из хлорида) по размерам в образце № 1 после экспериментов

Образец № 1 (рис. 1) после окончания экспериментов содержит 51% частиц с диаметром 5,3-9,9 нм. НЧ находятся на поверхности носителя в виде как отдельных сферических частиц, так и в виде вытянутых стержней, состоящих из плотного ряда частиц, что характерно для всех изученных образцов. Образец № 2 (рис.2) после завершения исследования реакций содержит 77 % частиц размером от 5,2 до 6,8

нм. Образец № 3 (рис.3) после завершения исследования реакций содержит 89 % частиц размером от 3,3 до 7,2 нм. Образец № 4 (рис.4) после завершения исследования реакций содержит широкое распределение частиц по размерам, преобладающая фракция отсутствует. Образец № 5 (рис.5) после завершения исследования реакций содержит 58 % частиц размером от 4,4 до 9,2 нм. Образец № 6 (рис.6) после завершения исследования реакций содержит 79 % частиц размером от 3,0 до 9,3 нм.

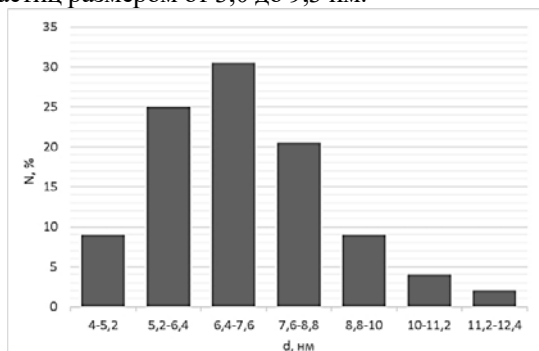


Рис.2. Распределение наночастиц Si (из нитрата) по размерам в образце № 2 после экспериментов

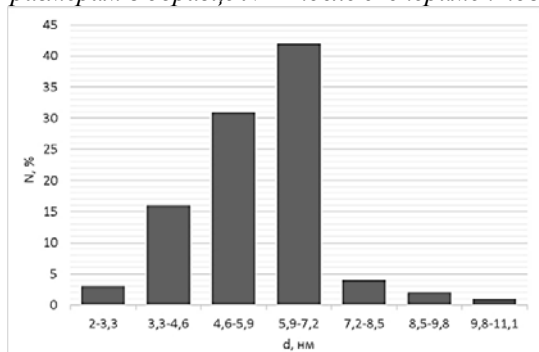


Рис.3. Распределение наночастиц Ag по размерам в образце № 3 после экспериментов

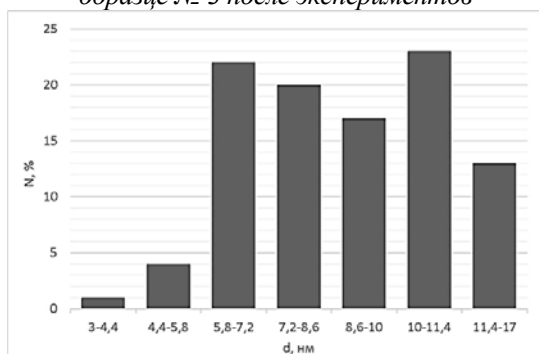


Рис.4. Распределение наночастиц Au по размерам в образце № 4 после экспериментов

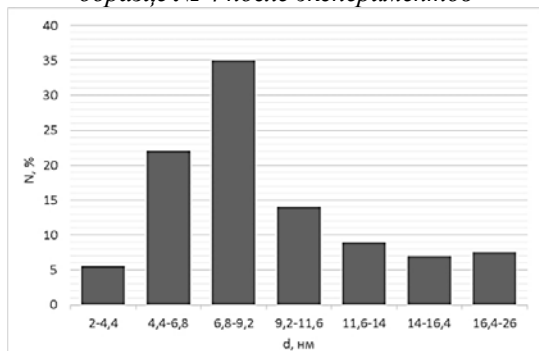


Рис.5. Распределение наночастиц Si-Au по размерам в образце № 5 после экспериментов

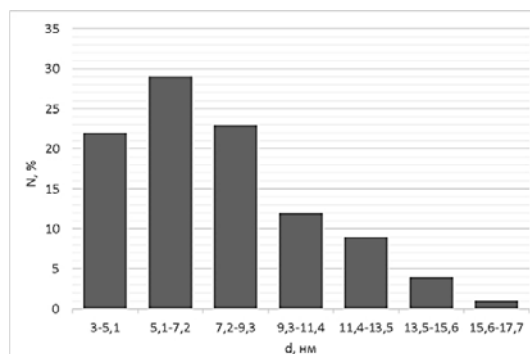


Рис.6. Распределение наночастиц Si-Ag по размерам в образце № 6 после экспериментов

Экспериментальная часть

Исследования проведены в стеклянной высоковакуумной установке, состоящей из четырёх основных частей: системы откачки, реакционного объёма, системы измерения давления и системы очистки газов (H₂, D₂). Адсорбционные исследования проводятся следующим образом: газ (водород) набирается до определённого давления в объём 1, ограниченный краном и затвором, а затем перепускается в реакционный объём 2, где газ контактирует с исследуемым образцом катализатора, все объёмы предварительно откалиброваны. Количество адсорбированного газа определяется по разности между его исходным количеством и тем количеством, которое остается в калиброванных объёмах 1 и 2 после уравнивания с поверхностью катализатора:

$$n_{H_2} = \frac{V_1 \cdot P_1 - (V_1 + V_2) \cdot P_2}{RT} \quad (1)$$

где P₁ и P₂ – давление газа до адсорбции и равновесное давление, соответственно.

Расчёт величины площади активной поверхности (см²) проводился по адсорбции водорода по формуле:

$$S_{Me} = a \cdot n_{m_{H_2}} \cdot N_A \cdot \sigma_{Me} \quad (2)$$

где n_{m_{H₂}} – количество хемосорбированного водорода, соответствующее плато на изотерме адсорбции, N_A – число Авогадро, σ_{Me} – средняя площадь, занимаемая одним поверхностным атомом металла, на котором адсорбируется один атом водорода. Значение σ_{Me} вычислено исходя из радиусов атомов серебра и меди.

Типичный вид изотермы адсорбции водорода представлен на рисунке 7.

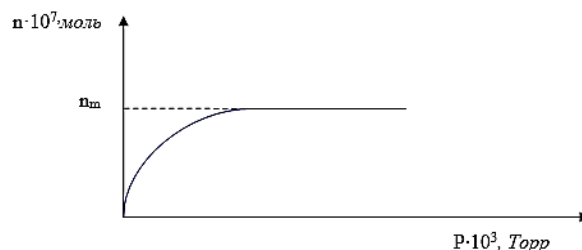


Рисунок 7 – Типичная изотерма адсорбции водорода на металлах

Результаты и их обсуждение

На образцах № 1-6 исследована адсорбция водорода при 77 К в области низких давлений от 10⁻² до 10⁻¹ торр. Выбор данной температуры обусловлен

наибольшим количеством адсорбированного водорода, чем при прочих. На рис. 8 представлена зависимость активной поверхности каталитической системы от времени исследований, для удобства результаты продублированы в таблице 1. Видно, что с течением времени поверхность образцов № 1, 2 и 3, содержащих монометаллические частицы, деградирует, предположительно, данный процесс объясняется агрегацией слабозакреплённых на поверхности оксида алюминия частичек меди, поскольку попытка восстановления в среде водорода при нагревании не привела к увеличению количества адсорбированного водорода. Стоит отметить, что в определённый момент поверхность серебра стала стабильной, а наночастицы золота сохраняли стабильность на протяжении всего периода исследований. В то же время адсорбционные свойства образцов, содержащих биметаллические наночастицы, с течением времени не изменялись на протяжении всего периода исследований. Данное обстоятельство у образца золото-медь можно объяснить комбинации свойств металлов, находящихся в частице, однако сочетание меди и серебра в частицах привело к проявлению синергизма. В данном случае это позволяет получить уникальную систему, сочетающую в себе как высокий показатель площади активной поверхности, характерной для серебра, так и высокий уровень стабильности, позволяющий сохранять адсорбционные свойства на высоком уровне

в течение длительного времени. Из этого можно сделать вывод о стабилизирующем эффекте добавок металлов в наночастицах, проистекающем как от смешивания свойств металлов, так и синергетного эффекта.

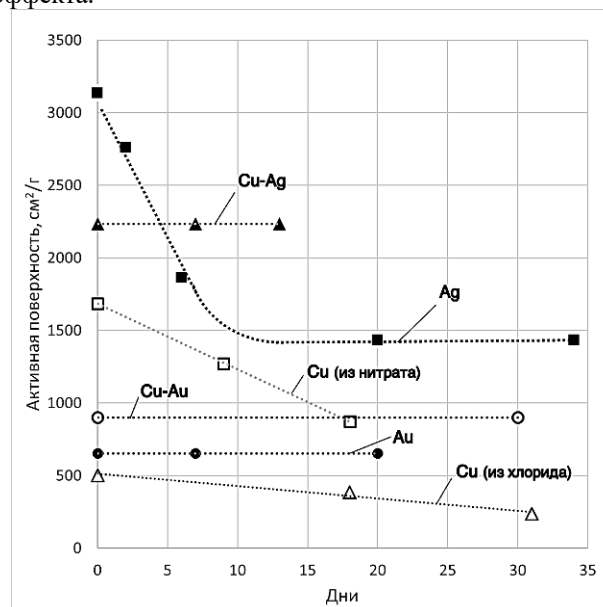


Рис. 8. Зависимость удельной площади активной поверхности образцов НЧ металлов от времени исследований

Таблица 1. Сводные результаты адсорбционных исследований

№ образца	НЧ Ме	Преобладающий размер НЧ, нм	Суд (начальная), см²/г	Суд (конечная/стабильная), см²/г	Деградация активной поверхности, %
1	Cu (из хлорида)	5-10	500	250	50
2	Cu (из нитрата)	5-7	1700	900	47
3	Ag	3-7	3150	1450	54
4	Au	6-17	900	900	0
5	Cu-Au	4-9	650	650	0
6	Cu-Ag	3-9	2250	2250	0

Помимо стабилизирующего эффекта легирующих добавок стоит отметить их влияние на площадь активной поверхности. Система золото-медь получена из хлоридов меди и золота, как видно из рис. 8, монометаллические системы Cu и Au обладают меньшей поверхностью, чем биметаллические наночастицы, содержащие как медь, так и золото. Данный факт позволяет говорить о наличии синергетного эффекта при взаимодействии данных металлов, проявляющийся в увеличении площади активной поверхности системы.

Выводы

1. Добавление легирующих металлов в наночастицы позволяет повысить стабильность системы.

2. Сочетание меди и серебра в наночастице создаёт синергетный эффект, проявляющийся в появлении высокого уровня стабильности, не характерного для монометаллических частиц.

3. Сочетание золота и меди в наночастице создаёт синергетный эффект, проявляющийся в увеличенной

площади активной поверхности по сравнению с монометаллическими частицами, состоящих из этих металлов.

Список литературы

1. Abkhalimov E.V., Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. The H₂-D₂ exchange reaction catalyzed by gold nanoparticles supported on gamma-Al₂O₃: Effect of particle size on the reaction rate // Catalysis Communications. — 2020. — Vol. 133. — P. 105840.
2. Boeva O.A., Kudinova E.S., Panyukova N.S., Nesterova N.I., Zhavoronkova K.N. Low-Temperature Conversion of Hydrogen Modifications on Nanoparticles of 1b-Group Metals // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1696. — № 012015.
3. Boeva O.A., Antonov A.Y., Zhavoronkova K.N. Influence of the nature of IB group metals on catalytic activity in reactions of homomolecular hydrogen exchange on Cu, Ag, Au nanoparticles // Catalysis Communications. — 2021. — Vol. 148. — P. 1061732020.

УДК 544.478.01

Курбаков А.И., Антонов А.Ю., Боева О.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ЧАСТИЦ Cu-Ag МЕТОДАМИ ТЕРМОПРОГРАММИРУЕМОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Курбаков Александр Игоревич – обучающийся кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; kurbakov1997@mail.ru.

Антонов Алексей Юрьевич – кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; alex.yu.antonov@gmail.com.

Боева Ольга Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; olga_boeva@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

С использованием термопрограммируемых процессов (разложение прекурсора в вакууме, восстановление и окисление) изучены стадии синтеза и устойчивость к окислению катализаторов на основе моно- и биметаллических частиц меди и серебра. Получены профили восстановления, характерные для моно- и биметаллических частиц меди и серебра. Сделаны выводы об оптимальных условиях синтеза катализаторов. Показано проявление синергизма в свойствах, указывающее на образования биметаллических частиц Cu-Ag. Ключевые слова: гетерогенный катализ, синтез катализаторов, биметаллические наночастицы, гомообмен водорода

STUDY OF THE STRUCTURE OF HYDROGEN ISOTOPE EXCHANGE CATALYSTS BASED ON Cu-Ag PARTICLES BY TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION METHODS

Kurbakov A.I., Antonov A.Yu., Boeva O.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Using temperature-programmed processes (precursor decomposition in vacuum, reduction and oxidation), the stages of synthesis and oxidation resistance of catalysts based on mono- and bimetallic particles of copper and silver were studied. Reduction profiles characteristic of mono- and bimetallic particles of copper and silver are obtained. Conclusions are drawn about the optimal conditions for the synthesis of catalysts. The manifestation of synergism in properties is shown, indicating the formation of bimetallic Cu-Ag particles.

Key words: heterogeneous catalysis, catalyst synthesis, bimetallic nanoparticles, hydrogen homoexchange

Введение

Известно [1], что при образовании биметаллических наночастиц металлов возникают синергетные эффекты, выраженные в неаддитивности свойств образовавшихся частиц по сравнению со свойствами соответствующих монометаллических частиц. Это явление наиболее ярко проявляется в каталитических процессах. Ранее [2] нами показано, что для биметаллических наночастиц Cu-Au существует экстремальная зависимость удельной каталитической активности от соотношения количеств металлов, образующих биметаллическую частицу. Так в реакции H_2/D_2 – обмена в молекулярном водороде максимальную активность проявляют образцы на основе биметаллических частиц с соотношением количеств Cu: Au = 50:50. Образцы на основе монометаллических частиц золота в тех же условиях имеют активность более чем на порядок меньшую, а образцы на основе монометаллических частиц меди активностью не обладают. В данной работе рассматриваются свойства биметаллических частиц на основе пары металлов Cu-Ag. Исследования направлены на изучение закономерностей образования моно- и биметаллических наночастиц.

Изучено их поведению в условиях циклических процессов восстановления/окисления.

Экспериментальная часть

Прекурсоры металлов (медь азотнокислая 3-водная $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (ЧДА) ТУ-2622-003-62931140-2015 и серебро азотнокислое $AgNO_3$ (ХЧ) ГОСТ 1277-75 с концентрацией 1 % масс.) наносились на носитель (РК-062, Редкинский катализаторный завод) методом пропитки, после сушки (2 часа при 60 °С) образцы измельчались и помещались в стеклянную высоковакуумную установку (рис. 1), где подвергались нагреву до температуры 420 °С при скорости нагрева 10 °С/мин. Нагрев проводился либо в вакууме, либо в атмосфере водорода или кислорода при начальном давлении 1 Торр. Перечень и состав исследованных образцов представлены в таблице 1.

При прогреве в вакууме процесс разложения прекурсора фиксировался по ухудшению динамического вакуума, величина которого пропорциональна скорости разложения прекурсора.

При прогреве в атмосфере водорода или кислорода поглощение газа, сопровождающее

окислительно-восстановительные процессы, фиксировалось по снижению давления, которое фиксировалось при помощи датчиков давления CCR 364 (Pfeiffer Vacuum) и 925 Micro Pirani (MKS Instruments). Единственным газообразным

продуктом окислительно-восстановительных реакций в условиях эксперимента являлась вода, которая полностью задерживалась в охлаждаемой жидким азотом ловушке, отделяющей датчики давления от реакционного объема.

Таблица 1. Перечень исследованных образцов

Наименования	Содержание меди, масс. %	Содержание серебра, масс. %	Мольное отношение активных компонентов (Cu:Ag)
100% Cu	1	-	-
100% Cu	0,25	-	-
100% Ag	-	1,7	-
50:50 Cu-Ag	0,5	0,85	50:50
25:75 Cu-Ag	0,25	1,275	25:75

В результате снимали зависимости давления от температуры, а после дифференцирования температурной зависимости скорости восстановления/окисления получали профили термопрограммируемого восстановления (ТПВ) и термопрограммируемого окисления (ТПО), соответственно.

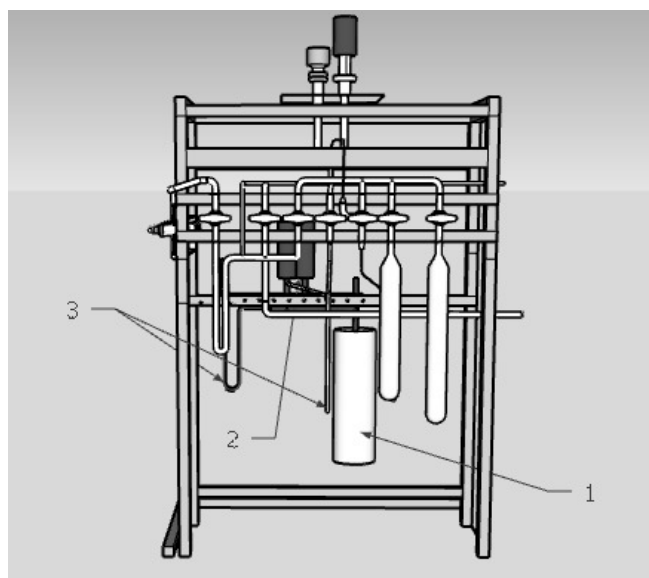


Рис. 1. Часть установки для процессов ТПО/ТПВ:

1 — ампула с образцом катализатора; 2 — вакуумные лампы ПМТ-2; 3 — U-образные ловушки, во время эксперимента помещаемые в жидкий азот

Результаты и обсуждение

Известно [3], что положение максимума пика на кривых ТПО и ТПВ определяется энергией активации процесса, которым обусловлено поглощение газа. Соответственно форма ТПО или ТПВ кривой указывает на наличие этих процессов и их градицию по величинам энергии активации.

Для образцов монометаллических медных катализаторов с содержанием меди 1 масс. % обнаружены различия в свойствах в зависимости от условий разложения прекурсора. Температурная зависимость скорости поглощения водорода (ТПВ), полученная сразу после разложения прекурсора в вакууме, имеет пик при температуре 315 °С (линия 1,

рис.2). В дальнейшем образец подвергался прогреву в кислороде и затем вновь прогревался в водороде. В результате максимальная скорость восстановления достигалась при температуре 247 °С (линия 2, рис.2). При дальнейших циклических испытаниях положение максимума на кривых поглощения не менялось, что говорит о достижении равновесия в условиях эксперимента. В то же время для случая, когда разложение прекурсора происходит в атмосфере водорода, равновесие достигается уже в первой итерации (линия 3, рис. 2).

Сопоставление линий ТПВ (рис. 3), полученных для образцов на основе монометаллических частиц, с линиями, полученными для образцов на основе биметаллических частиц, показывает, что линии восстановления не являются наложением соответствующих линий для монометаллических частиц, что является проявлением синергетного эффекта.

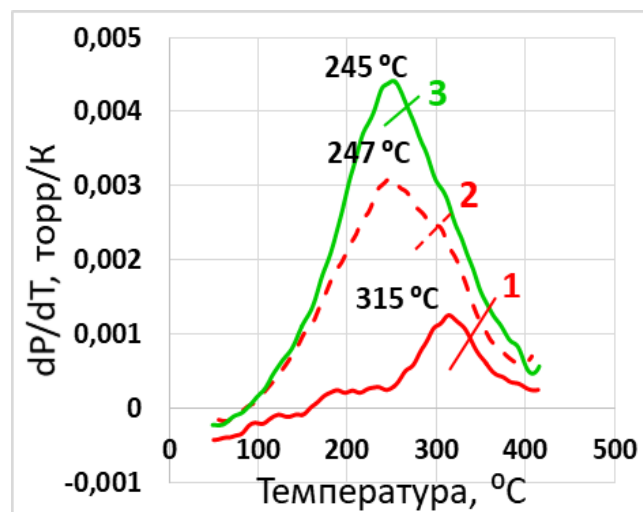


Рис.2 Сравнение профилей ТПВ образцов Cu/Al₂O₃ (Cu - 1% масс.), разложенных в вакууме и водороде: 1 — линия ТПВ-1 (прекурсор разлагался в вакууме); 2 — линия ТПВ-2 (пояснения в тексте); 3 — линия ТПВ-1 (прекурсор разлагался в водороде)

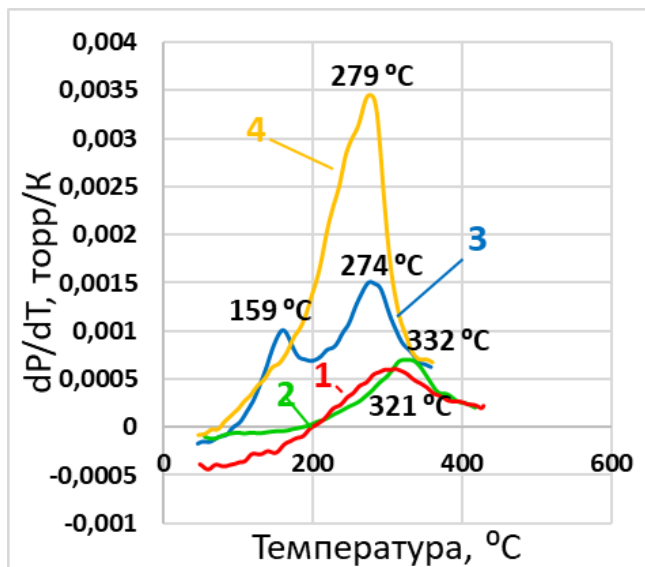


Рис. 3 Сравнение профилей ТПВ моно- и биметаллических катализаторов:

- 1 — ТПВ образца $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu – 0,25 масс.%); 2 — ТПВ образца $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ag – 1,7 масс.%); 3 — ТПВ образца $\text{Cu-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu – 0,25 масс.%, Ag – 1,275 масс.%); 4 — ТПВ образца $\text{Cu-Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cu – 0,5% масс., Ag – 0,85% масс.)

При сопоставлении свойств биметаллических образцов с различным соотношением $\text{Cu}:\text{Ag}$ (линии 3 и 4, рис.3) в процессе восстановления наблюдается увеличение относительной интенсивности низкотемпературного пика при увеличении содержания серебра.

Заключение

В результате проведенных исследований показано, что наиболее рациональным является методика синтеза, при которой происходит совмещение стадий разложения прекурсора и последующего восстановления. Это позволяет быстрее добиться равновесной в условиях процесса поверхности и видимо большей дисперсности активных компонентов.

Биметаллические частицы обладают неадитивностью свойств по сравнению с монометаллическими частицами.

Список литературы

1. Boeva O.A., Antonov A.Yu., Zhavoronkova K.N. Influence of the nature of IB group metals on catalytic activity in reactions of homomolecular hydrogen exchange on Cu, Ag, Au nanoparticles. // *Catal. Commun.* 2021. Vol. 148. 106173.
2. Olga Boeva, Ekaterina Kudinova, Ivan Vorakso, Ksenia Zhavoronkova, Alexey Antonov. Bimetallic gold-copper nanoparticles in the catalytic reaction of deuterium-hydrogen exchange: A synergistic effect. // *International Journal of Hydrogen Energy.* 2022. Vol. 47. P. 4759-4765.
3. J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen. Temperature programmed reduction and sulphiding. // *Studies in Surface Science and Catalysis.* Elsevier 79. 1993. P. 401-417.

УДК 621.039

Анфимова Т. А., Розенкевич М. Б., Бобырь Н. П., Дугин Д. С., Козлов Д. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА В БРОНЗЕ CuCrZr С ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ

Анфимова Татьяна Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; anfimova_t_a@mail.ru.

Розенкевич Михаил Борисович – доктор химических наук, профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики,

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Бобырь Николай Павлович – научный сотрудник; НИЦ «Курчатовский институт»,

Дугин Дмитрий Сергеевич – лаборант-исследователь; НИЦ «Курчатовский институт»,

Козлов Дмитрий Алексеевич – младший научный сотрудник; НИЦ «Курчатовский институт», Россия, Москва, 12309, пл. Академика Курчатова, дом 1.

В рамках данной работы проведено исследование изотопного обмена водорода в бронзе CuCrZr с газовой фазой. Для исследования использовались образцы бронзы, насыщенные дейтерием при температуре 400 °С и давлении 0,1 МПа. Часть образцов предварительно облучалась ионами Fe²⁺ для наработки дефектов в структуре образцов. В работе представлены результаты серии экспериментов, целью которых было оценить влияние температуры на эффективность изотопного обмена газообразного протия с дейтерием в необлученных образцах бронзы и образцах, подвергнутых предварительному ионному облучению.

Ключевые слова: изотопы водорода, материалы термоядерных реакторов, изотопный обмен

STUDY OF HYDROGEN ISOTOPE EXCHANGE IN BRONZE CuCrZr WITH GAS PHASE

Anfimova T.A.^{1,2}, Rozenkevich M.B.¹, Bobyr N.P.^{2,3}, Dugin D.S.², Kozlov D.A.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russian Federation

³ Stock Company «A.A. Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials», Moscow, Russian Federation

In the framework of this work, we studied the hydrogen isotope exchange in bronze CuCrZr with the gas phase. Bronze specimens saturated with deuterium at a temperature of 400 °C and a pressure of 0.1 MPa were used for the study. Some of the samples were preliminarily irradiated with Fe²⁺ ions to develop defects in the structure of the samples. The paper presents the results of a series of experiments aimed at evaluating the effect of temperature on the efficiency of the isotopic exchange of gaseous protium with deuterium in non-irradiated bronze samples and samples subjected to preliminary ion irradiation.

Key words: hydrogen isotopes, fusion reactor materials, isotope exchange

Введение

Применение трития в качестве одного из компонентов топлива в термоядерном синтезе привлекает особое внимание к безопасности эксплуатации реактора, так как тритий наряду с продуктами нейтронной активации представляет радиологическую угрозу [1]. Суммарные запасы трития на площадке термоядерного реактора ИТЭР составят 3-4 кг, аналогичный уровень запасов трития ожидается на установке DEMO [2]. Поскольку радиоактивный тритий может представлять опасность для здоровья человека (в первую очередь в виде тритированной воды), необходимо снизить вероятность возможных утечек на площадке термоядерного комплекса и за его пределы. Существующая необходимость в контроле трития обуславливает необходимость его извлечения из материалов термоядерного реактора, поскольку способность изотопов водорода проникать через твердые материалы, особенно при ожидаемых в процессе работы реактора температурах, приводит к накоплению в них большого количества трития. В случае эксплуатации термоядерного реактора

накопление трития до значения, соответствующего поверхностной концентрации $\sim 10^{22}$ ат./м², близко к предельному допустимому безопасному значению 700 г во всей вакуумной камере ИТЭР [3]. Помимо вопросов безопасности и экологии извлечение трития из материалов актуально также и с точки зрения экономики – высокая стоимость и ограниченность ресурсов трития приводит к необходимости снижения его безвозвратных потерь и повторного использования. Таким образом, в рамках обеспечения безопасности населения, экологии и снижения экономических потерь необходим поиск эффективных методов извлечения трития из реакторных элементов при технологических остановах его эксплуатации.

В настоящее время в реакторе ИТЭР в качестве основного метода детритизации рассматривается вакуумный отжиг, который, как показали эксперименты в ходе компании JET ITER-Like Wall, является недостаточно эффективным при выбранных температурах для полного извлечения трития [4]. Метод изотопного обмена, позволяющий заменить тяжелые изотопы в материале легкими изотопами

водорода, может стать перспективной альтернативой вакуумному отжигу или использоваться в качестве метода доочистки элементов вакуумной камеры. По сравнению с другими методами детритизации (термодесорбция, плавление, отжиг) метод изотопного обмена для эффективного удаления трития требует нагрева компонентов вакуумной камеры до меньших температур. Это делает данный метод привлекательным для применения в токамаках, где трудно осуществить нагрев большого объема материалов до высокой температуры.

Одним из кандидатных конструкционных материалов для термоядерного реактора являются медные сплавы, поскольку они характеризуются высокой теплопроводностью, хорошей пластичностью и хорошей стойкостью к облучению [5]. В данном исследовании использовались насыщенные дейтерием образцы бронзы CuCrZr. Часть образцов предварительно облучалась ионами Fe^{2+} для наработки дефектов в структуре образцов. Цель данной работы заключалась в изучении эффективности изотопного обмена газообразного протия с дейтерием, содержащимся в бронзе.

Экспериментальная часть

Для исследования в данной работе использовались 2 образца бронзы ($10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$) со следующим массовым содержанием элементов: 98,9% Cu, 1% Cr, 0,1% Zr. Один из исследуемых образцов был предварительно облучен ионами Fe^{2+} до интегральной дозы $1,2 \cdot 10^{15}$ частиц/см². Далее оба образца насыщались дейтерием в вакуумной установке путем выдержки в газе (99,9% D₂) при температуре 673 К и давлении 0,1 МПа в течение 25 часов.

Эксперимент по изучению изотопного обмена состоял из нескольких этапов. Каждый исследуемый образец поочередно помещался в реакционную камеру, откачиваемую с помощью турбомолекулярного насоса до давления 10^{-5} Па. Принципиальная схема установки представлена на рисунке 1.

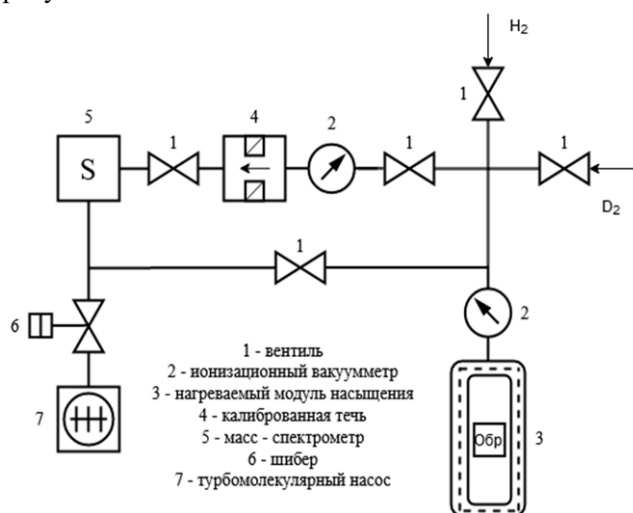


Рис. 1. Принципиальная схема установки для эксперимента с отбором пробы газовой смеси.

Далее осуществлялся напуск водорода (99,9% H₂) из баллона в реакционную камеру до давления 100 мбар. Затем исследуемый образец нагревался до 573 К. По достижении заданной температуры из реакционной камеры с образцом осуществлялся отбор газовой пробы через фиксируемые промежутки времени. Состав газовой пробы определялся с помощью квадрупольного масс-спектрометра.

В рамках задачи определения влияния температуры на эффективность изотопного обмена температуру образца повышали до 673 К и затем до 773 К. В течение выдержки образца в атмосфере водорода при каждой температуре через равные промежутки времени производился постоянный отбор проб для определения состава газа. По итогам эксперимента при каждой температуре суммарное снижение давления в реакционной камере за счет отбора проб составляло не более 10%.

Представленная последовательность эксперимента использовалась как для предварительно облученного, так и необлученного образца.

На основании результатов масс-спектрометрического анализа газовых проб были получены зависимости отношения ионных токов с массовыми числами 3 и 2, соответствующих молекулам HD и H₂ в газовой фазе, от времени. Данные зависимости для необлученного и облученного образца представлены на рисунке 2.

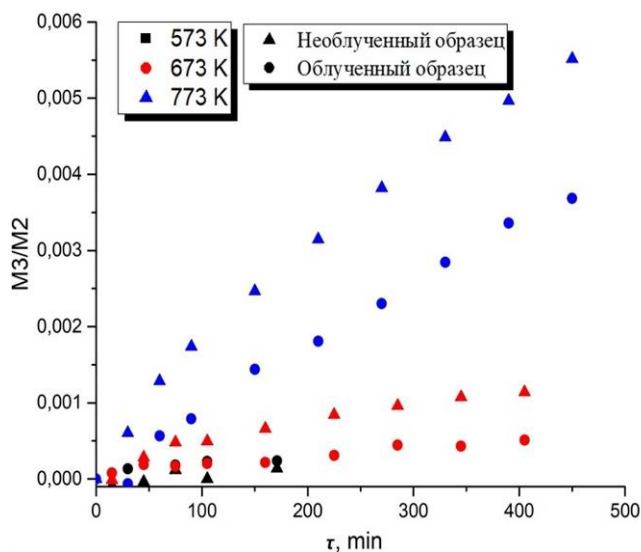


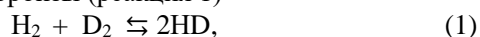
Рис. 2. Зависимость относительного содержания молекул HD в газовой фазе над образцом от времени

Из результатов масс-спектрометрического анализа газовой пробы, представленных в таблице 1, следует, что значение ионного тока с массовым числом 3 значительно превышает величину ионного тока с массовым числом 2.

Таблица 1. Результаты масс-спектрометрического анализа газа при температуре 773 К для необлученного образца

Время изотопного обмена, мин	Ионные токи					
	Mass 2	Mass 3	Mass 4	Mass 18	Mass 20	Mass 32
30	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$6,27 \cdot 10^{-10}$	$7,71 \cdot 10^{-11}$	$2,41 \cdot 10^{-9}$	$2,86 \cdot 10^{-11}$	$2,73 \cdot 10^{-11}$
210	$2,71 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$1,17 \cdot 10^{-11}$	$2,32 \cdot 10^{-9}$	$1,15 \cdot 10^{-11}$	$1,62 \cdot 10^{-11}$
450	$2,75 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-9}$	$2,19 \cdot 10^{-11}$	$2,19 \cdot 10^{-9}$	$3,57 \cdot 10^{-11}$	$3,44 \cdot 10^{-11}$

Преимущественное появление в газовой фазе молекул HD может быть обусловлено реакцией гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) на поверхности бронзы (реакция 1)



что указывает на химический механизм изотопного обмена.

При этом из результатов, представленных на рисунке 2, видно, что скорость увеличения числа молекул HD в газовой фазе зависит от температуры. Можно отметить, что предварительное облучение не влияет на соотношение концентраций HD и H₂ при температуре 573 К. Наиболее высокая скорость изменения состава газовой фазы наблюдается при температуре 773 К.

Сравнение полученных результатов для двух образцов при температурах 673 К и 773 К демонстрирует более высокую скорость изотопного обмена для необлученного образца. При температуре 773 К через 450 минут значение M3/M2 для необлученного образца превышало эту величину для облученного образца в 1,5 раза. Снижение эффективности изотопного обмена в условиях предварительного ионного облучения может объясняться влиянием ионно-индуцированных дефектов на захват водорода. Для извлечения дейтерия, захваченного в дефектах, требуется более высокая температура.

Заключение

В данной статье представлены результаты исследования изотопного обмена водорода в бронзе с газовой фазой. Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью разработки эффективных методов извлечения трития из материалов термоядерного реактора для обеспечения его безопасной и экономичной работы. Выбор бронзы CuCrZr в качестве материала исследования связан с тем, что данный сплав является одним из кандидатных конструкционных материалов термоядерных реакторов.

Образование молекул HD при выдержке образцов, насыщенных дейтерием, в газовой атмосфере водорода, обусловлено реакцией ГМИО и, следовательно, химическим механизмом изотопного обмена. Результаты данного исследования продемонстрировали благоприятное влияние увеличения температуры на эффективность изотопного обмена, в то время как предварительное ионное облучение оказало обратное влияние. Это указывает на то, что для извлечения тяжелых изотопов водорода из дефектов материала требуется более высокая температура.

Результаты данной работы подтверждают перспективность изотопного обмена как метода извлечения тяжелых изотопов водорода и позволяют рассматривать его в качестве альтернативы вакуумному отжигу или метода доочистки элементов вакуумной камеры.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Rosanvallon S., Elbez-Uzan J., Cortes P. Safety provisions for the ITER facility // Fusion Engineering and Design. 2018. Vol. 136. Part A. P. 540-544.
2. Nie B. et al. Anthropogenic tritium: Inventory, discharge, environmental behavior and health effects // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. Vol. 135. P. 110188.
3. Алимов В.Х., Хрипунов Б.И., Спицын А.В. и др. Влияние гелиевой примеси на обмен изотопов водорода в вольфраме при последовательном облучении дейтериевой и протий-гелиевой плазмой // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2013. Т. 36. Вып.3. С. 61-67
4. Heinola K. et al. Long-term fuel retention and release in JET ITER-Like Wall at ITER-relevant baking temperatures // Nuclear Fusion. 2017. Vol. 57.
5. Tejado E. et al. Evolution of mechanical performance with temperature of W/Cu and W/CuCrZr composites for fusion heat sink applications // Materials Science and Engineering: A. 2018. Vol. 712. P. 738-746

**Всероссийская школа по наноматериалам и
нанотехнологии**

УДК 544.032.53

Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г.

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА Nd-Fe-B НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Алисултанов Марат Эхсанович – магистрант 1-го года обучения, кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: alisultanov.marat@mail.ru.

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Вертаева Дарья Алексеевна – магистрант 1-го года обучения, кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурадова Айтан Галандаровна – к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

ФГБОУ ВО ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлен химический метод синтеза постоянных магнитов Nd-Fe-B с различным стехиометрическим составом. Были получены наноструктурированные порошки со следующим стехиометрическим составом: $Nd_{12}Fe_{84}B_6$, $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ и $Nd_{16}Fe_{72}B_8$. Изучено влияние содержания Nd и B на содержание фазы $Nd_2Fe_{14}B$ и магнитные характеристики.

Ключевые слова: постоянные магниты, Nd-Fe-B, $Nd_2Fe_{14}B$, неодимовые магниты, магнитные наночастицы, наночастицы.

EFFECT OF STOICHIOMETRIC COMPOSITION OF Nd-Fe-B NANOSTRUCTURED ALLOY ON MAGNETIC CHARACTERISTICS

Alisultanov M.E., Abdurakhmonov O.E., Vertaeva D.A., Muradova A.G.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article presents a chemical method for the synthesis of Nd-Fe-B permanent magnets with different stoichiometric composition. Nanostructured powders with the following stoichiometric compositions were obtained: $Nd_{12}Fe_{84}B_6$, $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ and $Nd_{16}Fe_{72}B_8$. The effect of Nd and B content on the $Nd_2Fe_{14}B$ phase content and magnetic characteristics was studied.

Key words: permanent magnets, Nd-Fe-B, $Nd_2Fe_{14}B$, neodymium magnets, magnetic nanoparticles, nanoparticles.

Введение

Постоянные магниты на основе редкоземельных металлов после намагничивания могут создавать большие, постоянные магнитные поля сопоставимые с электромагнитами в связи с чем они нашли широкое применение в статорах и роторах двигателей, генераторах электроэнергии, тормозах, подшипниках и муфтах [1-4].

Редкоземельных магнитные сплавы, а именно самарий-кобальт (Sm-Co) и неодим-железо-бор (Nd-Fe-B), на сегодняшний день имеют наибольшее производство энергии и являются более эффективными, поскольку они позволяют уменьшать размер и вес компонентов благодаря их высоким магнитным характеристикам [5-6]. В частности, магниты на основе сплава Nd-Fe-B благодаря более высоким характеристикам, более дешевому производству и невысокому стоимости сырья, относительно Sm-Co, являются наиболее доступными и широко распространены [7-8].

В данной работе представлен химический синтез магнитотвердого сплава системы Nd-Fe-B. Химический метод позволяет контролировать размер в диапазоне однодоменности для Nd-Fe-B 110-230 нм, благодаря чему можно добиться высоких магнитных характеристик за счет наноструктурирования [9-10].

Экспериментальная часть

В качестве прекурсоров были использованы следующие реагенты: $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%), $NaBH_4$ (99.8%), NH_4OH (24%, 0.91 г/см³), $NaOH$ (99%), CaH_2 (95%), аргон Ar (99.9%).

Магнитные измерения проводили с помощью установки для измерения физических свойств “Quantum Design” Physical Property Measurement System (PPMS), оборудованной вибромагнитометрической вставкой (VSM).

Из раствора солей, методом химического осаждения с последующим прокаливанием были получены наночастицы: Nd_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3BO_6 . Полученные порошки Nd_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3BO_6 смешали в стехиометрическом соотношении: $Nd_{12}Fe_{84}B_6$, $Nd_{14}Fe_{80}B_6$, $Nd_{16}Fe_{76}B_8$ и $Nd_{16}Fe_{72}B_8$, ультразвуковым воздействием во фреоне, для однородного перемешивания. Далее полученную смесь грели до полного испарения фреона.

После проводили двухстадийный восстановительно-диффузионный процесс. На первой стадии восстановление проводили в потоке смеси газов 95%Ar + 5% H_2 при температуре 900 °C в течение 2 ч. На второй стадии для полного восстановления в полученную смесь добавили CaH_2 и тщательно перемешивали. Восстановление проводили в среде Ar при температуре 800 °C в течение 1 ч. Для удаления образовавшегося CaO

проводили промывку раствором NH_4Cl в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Обсуждение результатов

Изучения магнитных характеристик проводили, изменяя начальное стехиометрическое соотношение полученных полупродуктов: Nd_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3BO_6 .

Известно, что коэрцитивная сила зависит от содержания фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, соответственно за счет увеличения содержания данной фазы можно повысить коэрцитивную силу наноструктурированного сплава Nd-Fe-B . Для этого были получены порошки наноструктурированного сплава Nd-Fe-B со следующим стехиометрическим составом: $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$. Петли магнитного гистерезиса для $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$ представлены на рисунке 1 а, б, в, г.

Порошок наноструктурированного сплава Nd-Fe-B со следующим стехиометрическим составом $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ после процесса промывки, по данным РФА, состоит из смеси магнитотвердой фазы 76,1 мас.% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и магнитомягкой фазы 23,9% $\alpha\text{-Fe}$. По данным РФА порошок со стехиометрическим составом $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ состоит из двух фаз с содержанием: 91,1% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и 8,9% $\alpha\text{-Fe}$. В

порошке со стехиометрическим составом $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ по данным РФА не наблюдалось содержания магнитомягкой фазы $\alpha\text{-Fe}$, он состоит из фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. По данным РФА в порошке со стехиометрическим составом $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$, было обнаружено образование двух фаз с содержанием: 90,2% $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и 9,8% NdH_2 .

Установлено, что с увеличением содержания Nd и B в наноструктурированном сплаве со следующими стехиометрическими составами $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ наблюдается увеличение содержания магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Наблюдалось так же увеличение коэрцитивной силы в сплаве стехиометрического состава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, достигая значения $H_c=8439$ Э у $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, компенсируя уменьшение значений удельной намагниченности насыщения до $M_s=109,00$ $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ и остаточной намагниченности $M_r=78,01$ $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ (таблица 1). Уменьшение остаточной намагниченности связано с уменьшением содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$. Поскольку по результатам РФА наноструктурированный сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ состоит в основном из фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и при этом фазы $\alpha\text{-Fe}$ не наблюдалось.

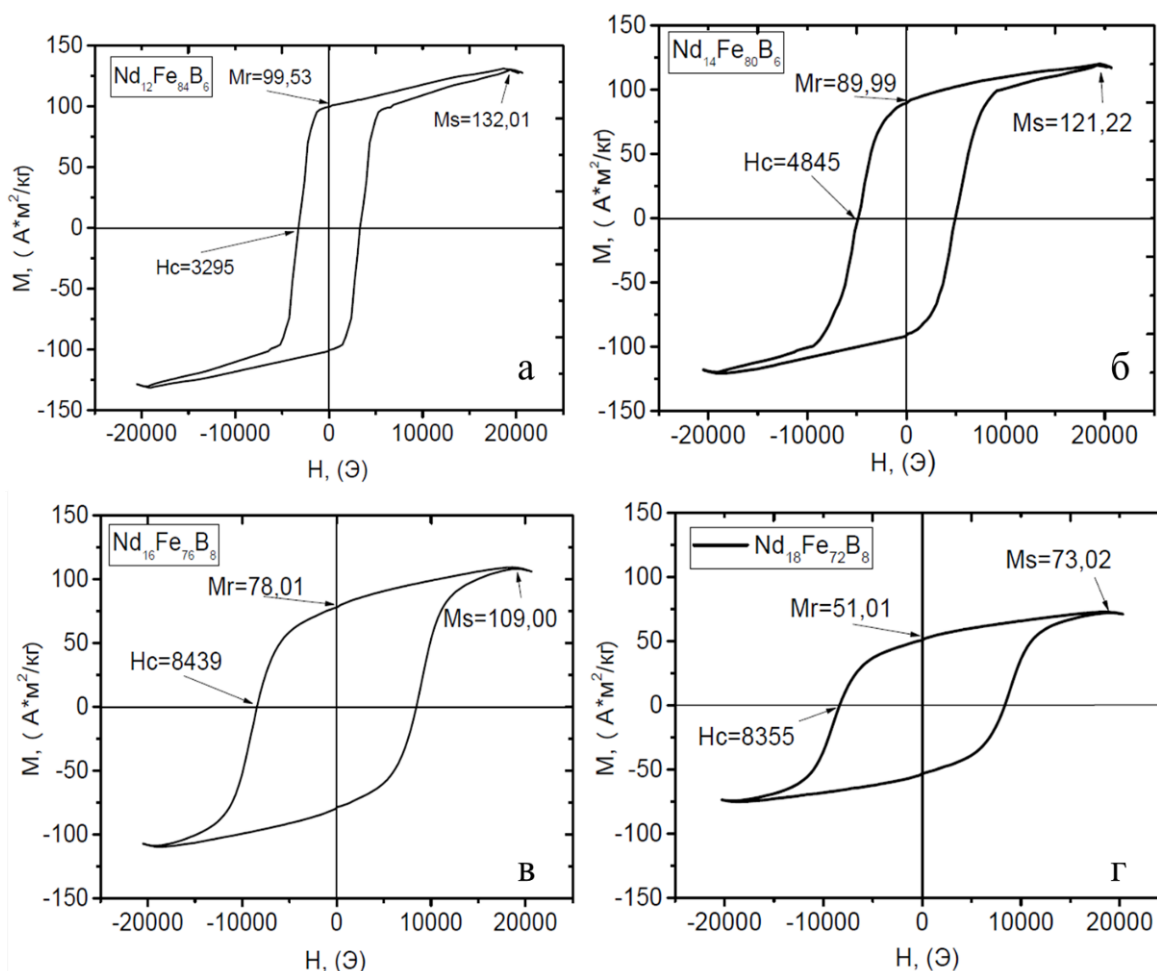


Рисунок 1. Петли магнитного гистерезиса для наноструктурированного сплава Nd-Fe-B со следующими стехиометрическими составами: $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ (а), $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ (б), $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ (в), и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$ (г). H_c – коэрцитивная сила, M_r – удельная остаточная намагниченность, M_s – удельная намагниченность насыщения

Таблица 1 Магнитные характеристики наноструктурированного сплава Nd-Fe-B с различными стехиометрическими составами

Состав	H _c , Э	M _S , А·м ² /кг	M _r , А·м ² /кг
Nd ₁₂ Fe ₈₄ B ₆	3295	132,01	99,53
Nd ₁₄ Fe ₈₀ B ₆	4890	121,22	89,99
Nd ₁₆ Fe ₇₆ B ₈	8439	109,00	78,01
Nd ₁₆ Fe ₇₂ B ₈	8355	73,02	51,01

Как показано в таблице 1, магнитные характеристики значительно зависят от содержания Nd. Коэрцитивная сила наноструктурированного сплава Nd₁₆Fe₇₂B₈ уменьшилась по сравнению с образцом стехиометрического состава Nd₁₆Fe₇₆B₈, что связано с увеличением содержания Nd, так же значительно понижаются значения удельной намагниченности насыщения и удельной остаточной намагниченности.

Ухудшение магнитных характеристик объясняется наличием парамагнитной фазы NdH₂ в наноструктурированном сплаве стехиометрического состава Nd₁₆Fe₇₂B₈.

В наноструктурированных сплавах со стехиометрическим составом Nd₁₂Fe₈₄B₆ и Nd₁₄Fe₈₀B₆ наблюдались низкие значения коэрцитивной силы H_c=3295 Э и H_c=4890 Э и высокие значения удельной остаточной намагниченности M_r=99,53 А·м²/кг и M_r=89,99 А·м²/кг соответственно. Что объясняется высоким содержанием в данных образцах магнитомягкой фазы α-Fe.

Заключение

Было установлено, что контролируя содержание Nd и B, можно получить наноструктурированный сплав Nd-Fe-B с высокими магнитными характеристиками.

Полученный наноструктурированный сплав со стехиометрическим составом Nd₁₆Fe₇₆B₈ обладает оптимальными магнитными характеристиками H_c=8439Э, M_r=78,01А·м²/кг соответственно.

Измерения магнитных характеристик выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта №13.ЦКП.21.0009

Список литературы

1. Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd₁₅Fe₇₈B₇ // Journal of Physics Conference Series. 2020. Т. 1688. № 1. С. 012001-1-012001-6.
2. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2009, P. 633.

3. Skomski, R. Permanent Magnets: History, Current Research, and Outlook // Springer Series in Materials Science, 2016. P. 359–395.
4. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г. Исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц Nd₂O₃, синтезированных методом осаждения // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 7, С. 1032–1038.
5. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Химический метод синтеза нанопорошков Nd₂Fe₁₄B // Химическая промышленность сегодня. 2022. Т. 1. С. 14-25.
6. Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Савченко Е.С. Химический синтез и исследование нанопорошков магнитотвёрдого сплава Nd₁₅Fe₇₈B₇ // Сб. тез. докл. VII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2020» Москва, 2020. С 197-198.
7. Deheri P.K., Swaminathan V., Bhame S. D., Liu Z., Ramanujan R.V. Sol-Gel Based Chemical Synthesis of Nd₂Fe₁₄B Hard Magnetic Nanoparticles // Chem. Mater. 2010. Vol. 22, № 24. P. 6509–6517.
8. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко Е.С., Савченко А.Г. Механохимический синтез и исследование магнитных нанопорошков Nd₂Fe₁₄B // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». ТОМ XXX IV. 2020. № 10. С. 60-63.
9. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Юртов Е.В. Химический синтез наноструктурированного магнитотвёрдого сплава системы Nd-Fe-B // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Труды Кольского Научного центра 2021 №2 (12). С. 11-13.
10. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В. Химический синтез магнитотвёрдых нанопорошков Nd₂Fe₁₄B // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». ТОМ XXX V. 2021. № 9. С. 9-11.

УДК 544.032.53

Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г.

НАНЕСЕНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА НАНОКОМПОЗИТНЫЙ ПОСТОЯННЫЙ МАГНИТ Nd-Fe-B

Алисултанов Марат Эхсанович – магистрант 1-го года обучения, кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: alisultanov.marat@mail.ru.

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Вертаева Дарья Алексеевна – магистрант 1-го года обучения, кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурадова Айтан Галандаровна – к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

ФГБОУ ВО ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9.

В статье представлены способы нанесения защитных покрытий, для повышения коррозионной стойкости ориентированно склеенных постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B. Были нанесены покрытия, Цбхр (цинк 6 мкм-хроматирование), Цб (цинк 6 мкм), Н9М10 (никель 9 мкм - медь 10 мкм), Н9О-Ви6 (99,9%) (никель 9 мкм - олово-висмут 6 мкм), Н9М10Н9 (никель 9 мкм - медь 10 мкм - никель 9 мкм, НПЭС (ненасыщенная полиэфирная смола - полимерное). Испытание на коррозионную стойкость проводили по международному стандарту ISO 9227:2017 в соляном нейтральном тумане.

Ключевые слова: неодимовые магниты, Nd-Fe-B, коррозионностойкое покрытие постоянных магнитов, покрытие Nd₂Fe₁₄B, Nd-Fe-B, композитные, магнитные наночастицы.

DEPOSITION OF A CORROSION-RESISTANT COATING ON A NANOCOMPOSITE Nd-Fe-B PERMANENT MAGNET

Alisultanov M.E., Abdurakhmonov O.E., Vertaeva D.A., Muradova A.G.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article presents methods for applying protective coatings to improve the corrosion resistance of oriented-bonded permanent magnets based on a nanostructured Nd-Fe-B alloy. Coatings were applied, Zn6hr (zinc 6 μm –chromating), Zn 6 (zinc 6 μm), Ni9Cu10 (nickel 9 μm - copper 10 μm), Ni9Sn-Bi6 (99.9%) (nickel 9 μm - tin-bismuth 6 μm), Ni9Cu10Ni9 (nickel 9 μm - copper 10 μm - nickel 9 μm, NPES (unsaturated polyester resin - polymeric). The corrosion resistance test was carried out according to the international standard ISO 9227: 2017 in salt neutral fog.

Keywords: neodymium magnets, Nd-Fe-B, corrosion-resistant coating of permanent magnets, Nd₂Fe₁₄B, Nd-Fe-B coating, composite, magnetic nanoparticles.

Введение

Новая энергетическая тенденция, заключающаяся в большем освоении возобновляемых источников энергии и усилении внимания к энергоэффективности, ускорила исследования в области технологий, связанных с энергетикой [1-3]. Магнитные материалы играют важную роль в повышении эффективности и производительности многих устройств. Увеличение рынка редкоземельных постоянных магнитов, связано с технологиями производства и преобразования энергии [4-7].

Постоянные неодимовые магниты сильно подвержены коррозии, когда магнит подвергается коррозии, он теряет большую часть своей энергии. Для защиты от коррозии используют в основном полимерные и гальванические покрытия [8-9]. Для исследования покрытия проводят испытание в солевом тумане согласно ISO 9227:2017.

Экспериментальная часть

Для получения нанокompозитного постоянного магнита Nd-Fe-B, порошок сплава Nd-Fe-B перемешивали с ненасыщенной полиэфирной смолой (НПЭС) и прессовали в магнитном поле. Далее проводили термическую обработку при 150°C в течение 2 часов для отверждения НПЭС.

Прямое нанесение гальванических покрытий на

нанокompозитные неодимовые магниты осложнено высокой реакционной способностью с растворами электролитов, это связано с содержанием в электролитах кислот и щелочей. И попытки гальванического осаждения металлов сопровождались растворением неодимовых магнитов. Так же содержание, в качестве связующего вещества, диэлектрика (НПЭС) ухудшает проводимость. Для решения данной проблемы использовалось аэрозольное нанесение токопроводящего графитового подслоя толщиной 1-2 мкм, на всю поверхность образца. Графит инертен к кислотам и щелочам, и он так же в свою очередь позволяет создать тонкий сплошной токопроводящий слой, для дальнейшего нанесения гальванических покрытий. К недостаткам графита можно отнести хрупкость и стираемость, что не позволяет использовать его в качестве самостоятельного покрытия.

Для нанесения полимерного покрытия использовалась та же ненасыщенная полиэфирная смола ПН-609-21М (ГОСТ 27952-88), что выступала в качестве связующего вещества композита. Данная смола обладает хорошей адгезией к металлам. Кроме того, обладает стойкостью к механическим нагрузкам и перепадам температур. Покрытие проводилось погружением образца в смолу на подвесе с

последующим термическим отверждением при температуре 150°C в течение 2 ч (графитовый подслон не использовался). Покрытый НПЭС образец представлен на рисунке 1а №6.

Для нанесения гальванических покрытий на нанокompозит использовался графитовый подслон. Образцы были смонтированы на медную подвеску и были осаждены такие покрытия как:

1. Цинк толщиной 6 мкм с последующим хромированием (Цбхр, рисунок 1а №1);
2. Цинк 6 мкм (Ц6, рисунок 1а №2);
3. Никель 9 мкм – Медь 10 мкм (Н9М10, рисунок 1а №3);
4. Никель 9 мкм – Олово-Висмут 6 мкм (99,9%) (Н9О-Ви6 (99,9 1а%), рисунок 1а №4);
5. Никель 9 мкм – Медь 10 мкм – Никель 9 мкм (Н9М10Н9, рисунок 1а №5);

Образец без покрытия представлен на рисунке 1а №7.

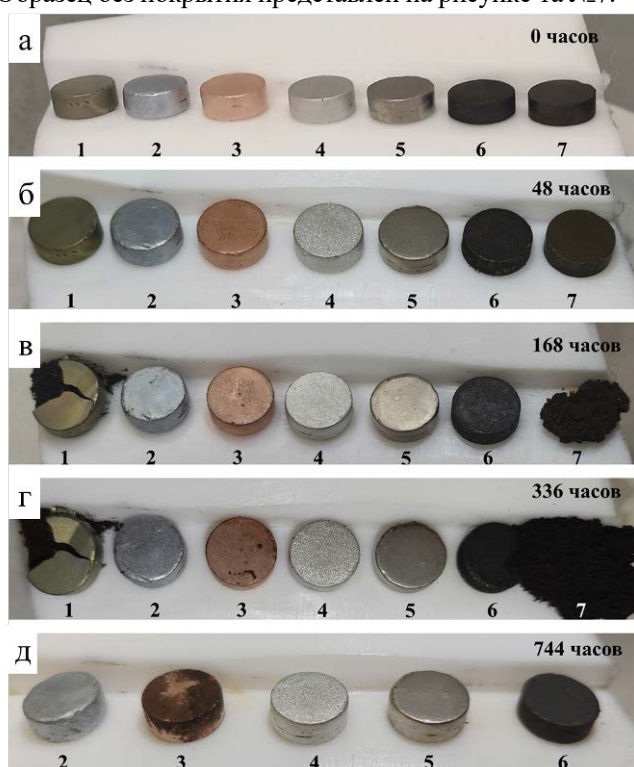


Рисунок 1. Нанокompозитные постоянные магниты Nd-Fe-B с различными покрытиями, а – образцы до испытания на коррозионную стойкость, №1 – Цбхр, №2 – Ц6, №3 – Н9М10, №4 – Н9О-Ви6 (99,9%), №5 – Н9М10Н9, №6 – НПЭС, №7 – нанокompозит Nd-Fe-B без покрытия. Образцы подвергались испытанию на коррозионную стойкость в камере соляного тумана в течение а – 0, б – 48, в – 168, г – 336 и д – 744 часов.

Обсуждение результатов

Все исходные образцы, до испытания в камере соляного тумана, представлены на рисунке 1а. Образцы № 1, № 3 и № 7 после испытания в течение 48 часов – имеют точечных дефекты (рисунок 1б). Их наличие способствует дальнейшему протеканию коррозии и разрушению покрытия и самого композита.

На образцах под №1 и № 7 после испытания в течение 168 часов наблюдалось разрушение покрытия, нанокompозит Nd-Fe-B начал корродировать (разрушение образца № 1 связано с дефектами на

поверхности, после покрытия цинк-хромированием оставались на поверхности не покрытые части). Количество пятен на образце № 3 увеличилось (рисунок 1в).

После испытания в течение 336 часов объем образца № 1 увеличился, это свидетельствует о коррозии самого нанокompозита Nd-Fe-B. Образец № 7 полностью рассыпался с увеличением объема, это связано с окислением сплава Nd-Fe-B кислородом воздуха (рисунок 1г). Также на поверхности образца № 3 увеличилось количество пятен. Образцы № 1 и № 7 удалили при дальнейшем испытании.

После испытания в течение 744 часов образец №3 корродировал по всей поверхности. Образцы № 2, 4, 5 и 6 успешно прошли испытание (рисунок 1д).

Заключение

Разработанный метод покрытия нанокompозитных постоянных магнитов на основе сплава Nd-Fe-B, позволяет наносить различные виды гальванических покрытий что значительно повышает коррозионную стойкость нанокompозита.

Список литературы

1. Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd₁₅Fe₇₈B₇ // Journal of Physics Conference Series. 2020. Т. 1688. № 1. С. 012001-1-012001-6.
2. Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2009, P. 633.
3. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г. Исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц Nd₂O₃, синтезированных методом осаждения // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 7, С. 1032–1038.
4. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Химический метод синтеза нанопорошков Nd₂Fe₁₄B // Химическая промышленность сегодня. 2022. Т. 1. С. 14-25.
5. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э. Метод химического синтеза наноструктурированных постоянных магнитов Nd₂Fe₁₄B // Сборник тезисов XII ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. Москва, 2021. С. 52.
6. Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э. Мурадова А. Г. Разработка химического метода синтеза наноструктурированного сплава Nd₂Fe₁₄B // XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 2022. С. 345-346.
7. Zhang H., Song Y.W., Song Z.L. Electrodeposited nickel/alumina composite coating on NdFeB permanent magnets // Materials and Corrosion. 2008. Vol. 59, № 4. P. 324–328.
8. Cheng C.W., Man H.C., Cheng F.T. Magnetic and corrosion characteristics of Nd-Fe-B magnet with various surface coatings // IEEE Trans. Magn. 1997. Vol. 33, № 5. P. 3910–3912.
9. Pigliaru L. et al. Poly-ether-ether-ketone – Neodymium-iron-boron bonded permanent magnets via fused filament fabrication // Synthetic Metals. 2021. Vol. 279. P. 116857.

УДК 577.32

Белицкая Е.Д., Бордычевская Е.С., Демина П.А., Генералова А.Н., Олейников В.А., Залыгин А.В.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ РИБОФЛАВИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Белицкая Екатерина Дмитриевна – студент 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологий; belitskayakatya@yandex.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Бордычевская Екатерина Сергеевна – студент 4-го года обучения кафедры трансляционной медицины,

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

Россия, Москва, 115409, Каширское шоссе, дом 31.

Демина Полина Андреевна – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории полимеров для биологии.

Генералова Анна Николаевна – доктор химических наук, руководитель лаборатории полимеров для биологии;

Олейников Владимир Александрович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией

молекулярной биофизики;

Залыгин Антон Владленович – кандидат физико-математических наук, младший сотрудник лаборатории

молекулярной биофизики.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт биоорганической химии

им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН»,

Россия, Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая 16/10.

В статье рассмотрены взаимодействия флавинов (рибофлавин, флавиномононуклеотид, люмихром) с нитратом серебра и с наночастицами серебра с образованием нанобиокомплексов. Исследование присоединения ионов серебра и наночастиц серебра и изменения свойств флавинов было проведено методом флуоресцентной микроскопии.

Ключевые слова: флуоресценция; микроскопия; серебряные наночастицы; флавины; рибофлавин.

EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES ON THE FLUORESCENCE INTENSITY OF RIBOFLAVIN AND ITS DERIVATIVESBelitskaya E.D.¹, Bordychevskaya E.S.², Demina P.A.³, Generalova A.N.³, Oleinikov V.A.³, Zalygin A.V.³¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation² National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation³ Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russian Federation

The article discusses the interactions of flavins (riboflavin, flavin mononucleotide, lumichrome) with silver nitrate and with silver nanoparticles with the formation of nanobiocomplexes. The study of the addition of silver ions and silver nanoparticles and changes in the properties of flavins was carried out by fluorescence microscopy.

Key words: fluorescence; microscopy; silver nanoparticles; flavins; riboflavin.

Введение

Рибофлавин (витамин В₂) и его производные незаменимы во многих процессах жизнедеятельности организма в роли коферментов, также флавины являются перспективными веществами для использования в качестве противораковых агентов.

В настоящий момент применение рибофлавина в фотодинамической терапии представляет большой интерес. Он может служить более эффективным продуцентом синглетного кислорода, чем порфирин, который уже широко используется в этих целях. В литературе представлено использование рибофлавина в качестве фотосенсибилизатора для лечения меланомы В16 *in vitro* [1], рака молочной железы *in vivo* [3]. Для активации рибофлавина на глубине биоткани предложено использование наноразмерных апконвертирующих фосфоров, которые могут преобразовать ИК-излучение в излучение синего цвета [2,3].

В природе наиболее важными представителями флавинов являются люмихром (изоалаксазин),

рибофлавин, мононуклеотид флавина (ФМН) и адениндинуклеотид флавина (ФАД), которые представлены на рисунке 1.

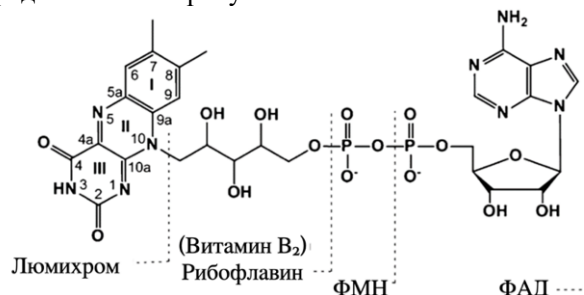


Рис.1 Структура флавинов [4]

Серебряные наночастицы применяются в методе гигантского комбинационного рассеяния как горячие точки при получении спектров [5], с помощью данного метода можно выявить структурные различия флавинов. При этом наночастицы также могут связываться с рибофлавином и его производными, изменяя его физические свойства, что проявляется в

частности, в изменении интенсивности его флуоресценции.

Экспериментальная часть

В данной работе на установке Renishaw inVia Qontor confocal Raman microscope было произведено измерение спектров флуоресценции рибофлавина, флавиномононуклеотида и люмихрома, длина волны возбуждения – 473 нм, интенсивность возбуждающего излучения на образце – 0,32 мВт. Время накопления для каждого образца составило 1

с. Концентрация исходных веществ – $1,76 \cdot 10^{-7}$ моль/мл. Затем было произведено измерение спектров смеси растворов исходных веществ с раствором нитрата серебра AgNO_3 в концентрации $1,76 \cdot 10^{-4}$ моль/мл в соотношении 1 к 1.

На рисунках 2–4 показано, что интенсивность флуоресценции рибофлавина после добавления нитрата серебра снизилась с 5200 до 85 отн. ед.; флавиномононуклеотида – с 5000 до 100 отн. ед.; люмихрома – с 60 до 1,5 отн. ед.

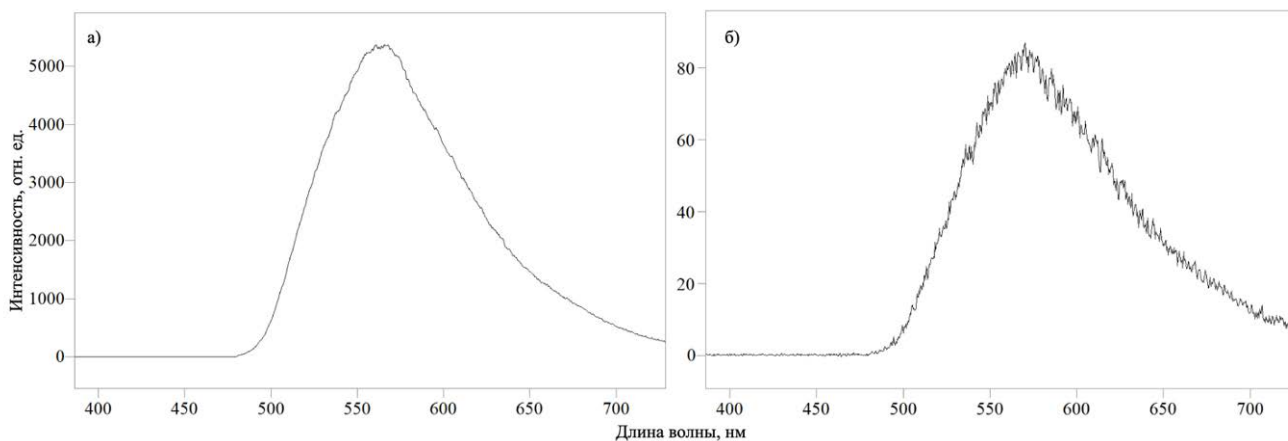


Рис. 2. а) Спектр флуоресценции рибофлавина; б) Спектр флуоресценции рибофлавина после добавления AgNO_3

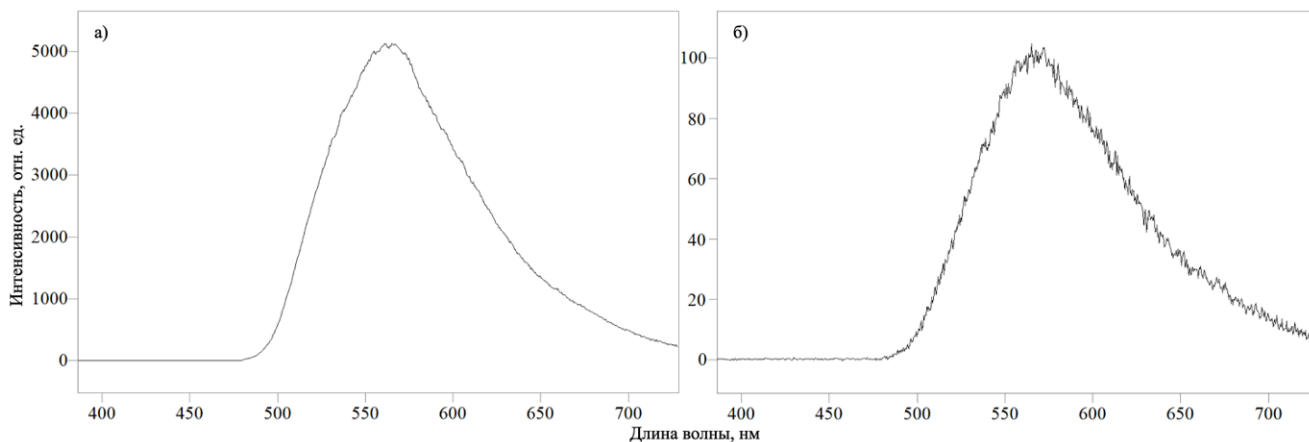


Рис. 3. а) Спектр флуоресценции флавиномононуклеотида; б) Спектр флуоресценции флавиномононуклеотида после добавления AgNO_3

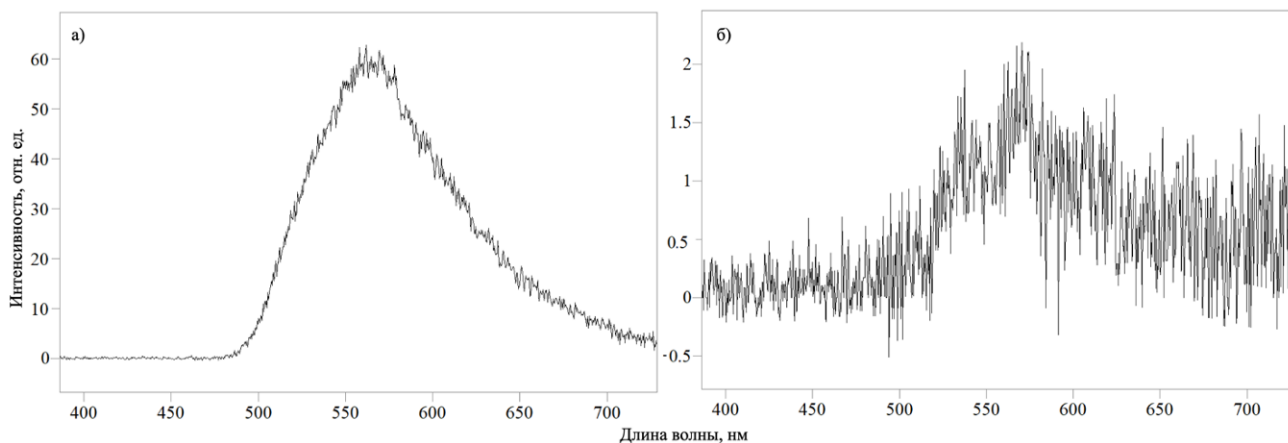


Рис. 4. а) Спектр флуоресценции люмихрома; б) Спектр флуоресценции люмихрома после добавления AgNO_3

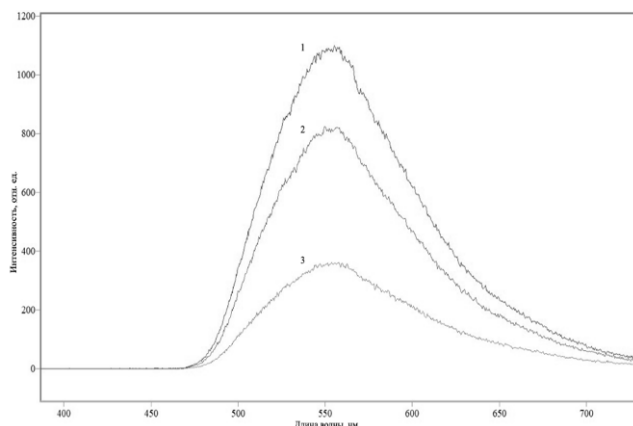


Рис. 5. Спектр флуоресценции рибофлавина с наночастицами серебра:

1–10% РФ + 90% Н₂О; 2–10% РФ + 40% НЧ Ag + 50% Н₂О; 3–10% РФ + 80% НЧ Ag + 10% Н₂О

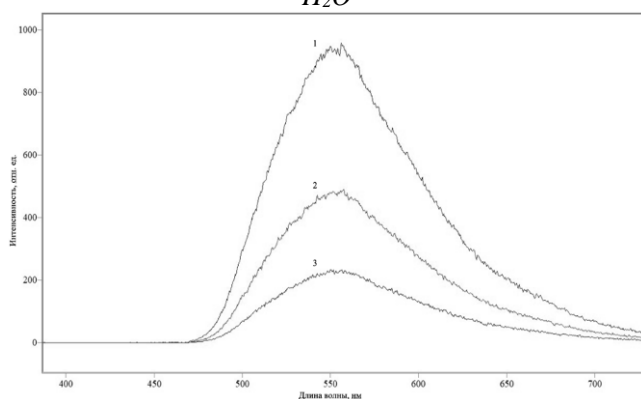


Рис. 6. Спектр флуоресценции

флавинмононуклеотида с наночастицами серебра: 1–10% ФМН + 90% Н₂О; 2–10% ФМН + 40% НЧ Ag + 50% Н₂О; 3–10% ФМН + 80% НЧ Ag + 10% Н₂О

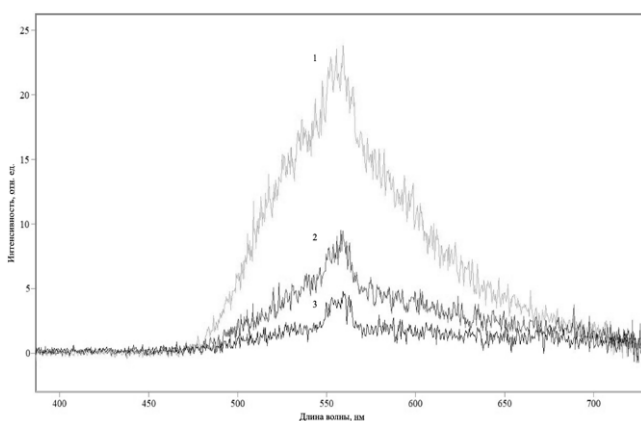


Рис. 7. Спектр флуоресценции люмихрома с наночастицами серебра:

1–10% ЛХ + 90% Н₂О; 2–10% ЛХ + 40% НЧ Ag + 50% Н₂О; 3–10% ЛХ + 80% НЧ Ag + 10% Н₂О

Было произведено измерение спектров комплексов рибофлавина, флавинмононуклеотида и люмихрома с серебряными наночастицами, полученными цитратным методом, длина волны возбуждения 473 нм, интенсивность возбуждающего излучения на образце – 0,32 мВт для измерений комплексов рибофлавина и флавинмононуклеотида,

2,6 мВт для измерения комплексов люмихрома. Время накопления для каждого образца составило 1 с.

Концентрация рибофлавина, флавинмононуклеотида и люмихрома – $1,76 \cdot 10^{-7}$ моль/мл, концентрация наночастиц серебра – 0,26 мг/мл. Было приготовлено по три образца для каждого из исследуемых веществ с добавлением раствора наночастиц серебра в соотношениях: 1) 10% раствора исходного вещества, 90% Н₂О; 2) 10% раствора исходного вещества, 40% раствора наночастиц серебра, 50% Н₂О; 3) 10% исходного вещества, 80% раствора наночастиц серебра, 10% Н₂О.

По полученным данным были построены зависимости интенсивности флуоресценции (пик флуоресценции – 565 нм) в комплексах от концентрации наночастиц серебра (рис. 8). За 100% взяты интенсивности флуоресценции чистых веществ. Показано, что интенсивность флуоресценции рибофлавина падает до 75% от исходной интенсивности при соотношении раствора наночастиц к рибофлавиному 4:1 и до 33% при соотношении раствора наночастиц к рибофлавиному 8:1. Интенсивность флуоресценции флавинмононуклеотида падает до 51% от исходной при соотношении раствора наночастиц к флавинмононуклеотиду 4:1 и до 25% при соотношении раствора наночастиц к флавинмононуклеотиду 8:1. Интенсивность флуоресценции люмихрома падает до 41% от исходной интенсивности при соотношении раствора наночастиц к люмихрому 4:1 и до 19% при соотношении раствора наночастиц к люмихрому 8:1.

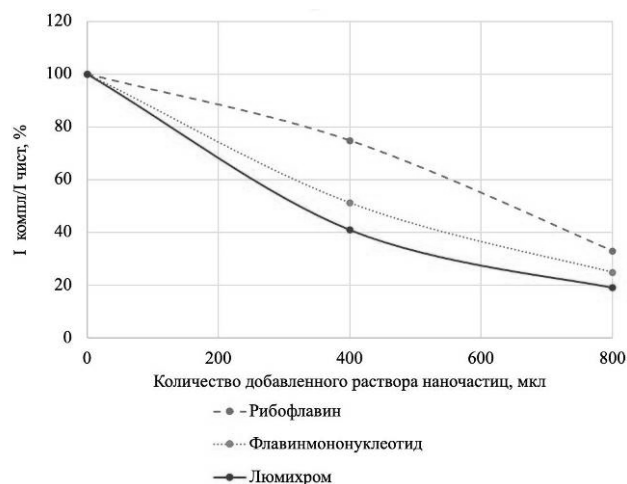


Рис. 8. Зависимость интенсивности флуоресценции в комплексах с наночастицами серебра

Заключение

Были получены спектры флуоресценции при длине волны возбуждения 473 нм рибофлавина, люмихрома и флавинмононуклеотида, показавшие, что в одинаковых условиях рибофлавин демонстрирует наибольшую интенсивность спектра флуоресценции, а люмихром – наименьшую.

Было показано, что ионы серебра существенно снижают интенсивность флуоресценции и связываются с флавинами с высоким сродством.

Выявлена зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации наночастиц серебра в комплексах. Было показано, что в растворах, содержащие флавины в концентрации $1,76 \cdot 10^{-8}$ моль/мл с добавлением наночастиц серебра в концентрации 0,208 мг/мл, интенсивность флуоресценции падала относительно растворов без добавления наночастиц серебра примерно в 3 раза для рибофлавина, в 4 раза для флавиномаонуклотида и более, чем в 5 раз, для люмихрома.

Исследование было поддержано грантом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 22-14-00168).

Список литературы

1. Akasov R. A., Sholina N. V., Khochenkov D. A., Alova A. V., Gorelkin P. V., Erofeev A. S., Generalova A. N., Khaydukov E. V. Photodynamic therapy of melanoma by blue-light photoactivation of

flavin mononucleotide //Scientific reports. – 2019. – Vol. 9. – №.1. – P. 1-11.

2. Шолина Н.В., Акасов Р.А., Хоченков Д.А., Генералова А.Н., Семчишен В.А., Хайдуков Е.В. Фотодинамическая терапия солидных опухолей *in vitro* и *in vivo* с применением комбинации рибофлавина и наноразмерных апконвертирующих фосфоров //Альманах клинической медицины. – 2019. – Т. 47, №.7. – С. 647-653.

3. Khaydukov E. V., Mironova K. E., Semchishen V. A., Generalova A. N., Nechaev A. V., Khochenkov D. A., Panchenko, V. Y. Riboflavin photoactivation by upconversion nanoparticles for cancer treatment //Scientific reports. – 2016. – Vol. 6. – №.1. – P. 1-9.

4. Bajzath C., Ballou D., Bombarda E., Cecchini G., Dumit V. I., Eger B. T., Zhong D. Complex Flavoproteins, Dehydrogenases and Physical Methods. – Walter de Gruyter, 2013.

5. Mochalov K, Solovyeva D, Chistyakov A, Zimka B, Lukashev E, Nabiev I, Oleinikov V, «Raman and SERS Spectroscopy of D96N Mutant Bacteriorhodopsin» // Mater Today, 2015, 3(2):497-501.

УДК 541.182

Бизяева А.А., Степанова У.А., Королева Т.В., Тельминов Е.Н., Мурадова А.Г.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CsPbX₃ (X = Cl, Br, I)

Бизяева Анастасия Андреевна - бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, AnastasyaBizyaeva@gmail.com;

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, uljana_stepanova@mail.ru;

Королева Таисия Викторовна - бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, TasyaKoroleva@gmail.com;

Тельминов Евгений Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и фотоники, telminov@ngs.ru;

Мурадова Айтан Галандар Кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, aytanmuradova@gmail.com.

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 36.*Перовскитные квантовые точки привлекают большой интерес ученых в области оптических и лазерных технологий ввиду их уникальных свойств. В данной работе была получена линейка образцов перовскитных неорганических квантовых точек состава CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) методом горячей инжекции при разных условиях синтеза. Исследовались зависимости структурных и оптических свойств полученных нанокристаллов от температуры и времени синтеза, а также от соотношения стабилизирующих лигандов.**Ключевые слова: перовскит, квантовые точки, галоген, флуоресценция.***EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF PEROVSKITE QUANTUM DOTS CsPbX₃ (X = Cl, Br, I)**Bizyaeva A.A., Koroleva T. V.¹, Stepanova U.A.¹, Telminov E.N.², Muradova A.G.¹¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation² Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation*Perovskite quantum dots attract great interest in the field of optical and laser technologies, due to their unique properties. In this work, a line of perovskite inorganic quantum dots of the CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) composition was obtained by hot injection under different synthesis conditions. The dependences of the structural and optical properties of the obtained nanocrystals on the temperature and time of synthesis, as well as the number of stabilizing ligands, were investigated.**Keywords: perovskite, quantum dots, halogen, fluorescence.***Введение**

Галогенидные (галоидные) перовскиты — это класс полупроводниковых материалов, обладающих уникальными структурными и оптическими свойствами с яркой фотолюминесценцией и высокой восприимчивостью к ультрафиолетовому излучению, что делает их перспективными материалами для применения в оптике, солнечной энергетике и электронике.

Перовскитные квантовые точки (ПКТ) — это неорганические нанокристаллы со структурой перовскита ABX₃, где А и В – одновалентный и двухвалентный катионы соответственно, X – анион, в частности галоген [1]. Их строение и малые размеры обеспечивают уникальные свойства, которые выгодно отличают их от других полупроводниковых частиц. Так, усиленное спонтанное излучение в тонких пленках [2] и яркая флуоресценция позволяет использовать ПКТ при создании новых полупроводниковых материалов и солнечных элементов [3]. Благодаря высокой чувствительности перовскитных нанокристаллов к свету открываются

новые возможности для изготовления эффективных фотодетекторов [4].

Вместе с тем было обнаружено, что и с точки зрения нанофотоники ПКТ представляет немалый интерес, в связи с их высокими значениями показателя преломления, что позволяет локализовать свет и управлять им на наномасштабе [5]. Кроме того, наноструктуры на основе перовскитов характеризуются относительно недорогим производством, этот материал удобно сочетать с другими типами наноструктур для получения новых оптических эффектов. Также привлекает их универсальность в качестве лазерных сред – материалов для усиления лазерного излучения.

Для ПКТ состава CsPbX₃, где X = Cl, Br или I, выбор галогена оказывает существенное влияние на цвет свечения [6], что позволяет получать линейку образцов с фотолюминесценцией во всей видимой области спектра. Следовательно, варьируя состав нанокристаллов можно перестраивать их оптические свойства. Однако, изменение условий синтеза ПКТ может также влиять на свойства получаемых

нанокристаллов. Так размер и дисперсность квантовых точек, а также их флуоресценция будут зависеть от времени и температуры синтеза, а соотношение и количество лигандов (олеиламина и олеиновой кислоты) будут влиять на форму и стабильность кристаллитов [7].

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния различных условий синтеза на структурные и оптические свойства перовскитных квантовых точек состава CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Экспериментальная часть

ПКТ CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) синтезировались методом горячей инъекции. Первоначально готовили прекурсор цезия путем растворения Cs_2CO_3 и олеиновой кислоты в октадецене при 150°C в атмосфере N_2 . На следующем этапе соль PbX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) либо смесь галогенидов свинца помещали в колбу и азотировали для очистки от кислорода воздуха, после чего растворяли в октадецене. Затем последовательно вводили олеиновую кислоту и олеиламин в необходимом соотношении и выдерживали реакционную смесь при 120°C . Далее полученный раствор нагревали до температуры синтеза и вводили прекурсор цезия, затем выдерживали необходимое время и быстро охлаждали на водяной бане до комнатной температуры.

Полученные ПКТ осаждали изопропиловым спиртом при центрифугировании в течение 40 мин при 3500 об/мин и повторно диспергировали в толуоле.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50, спектры фотолуминесценции снимались с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55, ПЭМ-изображения были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F.

Результаты и обсуждение

В работе была получена линейка образцов CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с различным временем и температурой синтеза. Температура изменялась от 150 до 180°C , время варьировалось от 1 до 10 секунд. Для всех образцов были сняты спектры поглощения, а также рассчитана ширина запрещенной зоны методом Тауца.

В качестве эталонного «среднего» образца был выбран CsPbBr_3 полученный при температуре 165°C за 3 секунды, отличающийся высокой монодисперсностью, хорошей стабильностью и средним размером нанокристаллов $7,0 \pm 1,0$ нм. Для данного образца пик фотолуминесценции располагался на длине волны 520 нм.

Для полученных образцов CsPbBr_3 , синтезированных при различных температурах, наблюдалась зависимость спектра поглощения от температуры синтеза. С ростом температуры от 150 до 180°C пик поглощения смещался в более длинноволновую область с 468 нм до 510 нм. При

этом ширина запрещенной зоны практически не изменялась и варьировалась в диапазоне 2,4–2,5 эВ. Подобная зависимость наблюдалась и для ПКТ смешанного состава $\text{CsPbCl}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$ и $\text{CsPbI}_{1,5}\text{Br}_{1,5}$.

Для спектров фотолуминесценции была характерна аналогичная зависимость, при увеличении температуры синтеза, пик сдвигался в более длинноволновую область, но не так значительно. Для образца CsPbBr_3 , полученного при 150°C , максимум в спектре фотолуминесценции составил 515 нм, а для образца CsPbBr_3 , полученного при 180°C , – 522 нм.

Предполагалось, что время синтеза ПКТ будет влиять лишь на размер получаемых нанокристаллов и их разброс по размерам. Однако при увеличении времени синтеза до 10 секунд спектр поглощения сдвигался в более длинноволновую область. Размеры ПКТ CsPbBr_3 для 1 секунды составляли от 5,2 до 10,5 нм, а для 10 секунд – от 7,4 до 18,3 нм. Для всех образцов преобладали структуры кубической формы.

Исследование влияния стабилизирующих лигандов на свойства ПКТ осуществлялось изменением соотношения олеиновой кислоты и олеиламина от 0,1:0,9 мл до 0,9:0,1 мл соответственно. На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения образцов CsPbBr_3 с различным соотношением лигандов. Для образца с соотношением олеиновой кислоты к олеиламину как 0,5:0,5 мл (рис. 1, А) наблюдался наименьший разброс частиц по размеру, для всех нанокристаллов была характерна кубическая форма, средний размер составил $7,0 \pm 1,0$ нм.

Образцы с соотношением лигандов 0,25:0,75 и 0,75:0,25 мл (рис. 1, Б, В), имели схожие размеры ПКТ. Средний размер частиц увеличился по сравнению с образцом, для которого соотношение лигандов было 0,5:0,5 мл, и составил $10,5 \pm 3,0$ нм. В основном преобладала кубическая форма кристаллитов, но для образца с недостатком олеиламина наблюдаются круглые кристаллиты меньшего размера.

Максимальный разброс по размерам и форме наночастиц был характерен для образца с наибольшим недостатком олеиламина (0,9 мл олеиновой кислоты, 0,1 мл олеиламина), средний размер частиц составил $60,0 \pm 20,0$ нм, форма нанокристаллов сильно различалась от длинных стержней до сферических частиц. В случае образца с недостатком олеиновой кислоты (рис. 1, Г) (0,1 мл олеиновой кислоты, 0,9 мл олеиламина) подобного разброса частиц по форме и размерам не наблюдалось, преобладали кристаллы кубической формы и отдельные круглые частицы, средний размер составил $10,5 \pm 3,0$ нм.

Для полученной линейки образцов максимум в спектре поглощения изменялся незначительно в диапазоне от 493 до 505 нм. Однако для нанокристаллов с недостатком олеиламина (0,9:0,1 мл олеиновая кислота:олеиламин соответственно) наблюдалась наименьшая ширина запрещенной зоны 1,5 эВ, визуально данный образец люминесцировал менее ярко по сравнению с остальными.

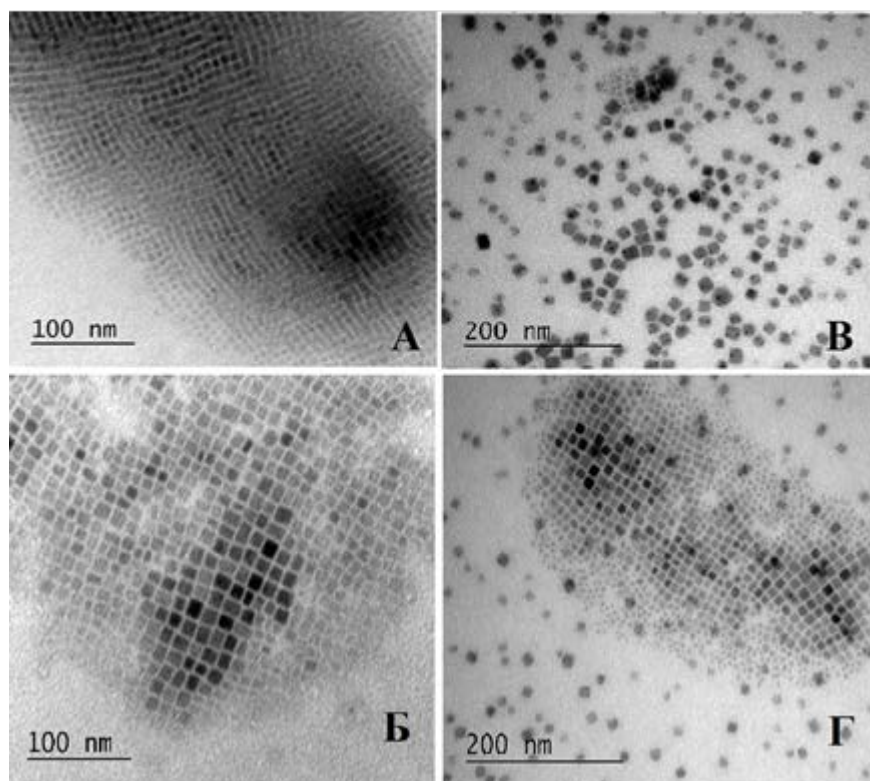


Рис. 1 Образцы CsPbBr_3 с разным соотношением лигандов: А – 0,5:0,5мл олеиновой кислоты:олеиламина. Б – 0,25:0,75мл олеиновой кислоты:олеиламина. В – 0,75:0,25мл олеиновой кислоты:олеиламина. Г – 0,1:0,9 мл олеиновой кислоты:олеиламина.

Заключение

В данной работе были исследовано влияние температуры, времени синтеза и соотношения стабилизирующих лигандов на перовскитные квантовые точки состава CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). С увеличением температуры синтеза спектр поглощения и фотолюминесценции сдвигался в более длинноволновую область с 468 до 510 нм и с 515 нм до 522 нм соответственно. Увеличение времени синтеза приводило к более широкому разбросу частиц по размерам и незначительному сдвигу спектра поглощения в красную область. Наибольшее влияние на форму и размер частиц оказало изменение соотношения лигандов. В случае недостатка олеиламина средний размер нанокристаллов составил $60,0 \pm 20,0$ нм, наблюдались частицы различной формы. Полученные результаты открывают новые возможности для получения перовскитных нанокристаллов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Zhou Y., Wang Y. (editors): Perovskite Quantum Dots Synthesis, Properties and Applications / Y. Zhou, Y. Wang – Springer Nature Singapore Pte Ltd, 2020. – P. 374.

2. Lasing on a transition between quantum-well levels in a quantum dot / Y. V. Vandyshev et al. // JETP Lett. – 1991. – V. 54. – P. 442.

3. Origin of the Substitution Mechanism for the Binding of Organic Ligands on the Surface of CsPbBr_3 Perovskite Nanocubes / V. K. Ravi et al. // J. Phys. Chem. Lett. – 2017. – V. 8. – № 20. – P. 4988 – 4994.

4. Photocatalytic hydrogen generation from hydriodic acid using methylammonium lead iodide in dynamic equilibrium with aqueous solution / S. Park et al. // Nat. Energy. – 2017. – V. 2. – P. 16185.

5. Navarro-Arenas J. et al. Single-exciton amplified spontaneous emission in thin films of CsPbX_3 ($X = \text{Br}, \text{I}$) perovskite nanocrystals // The journal of physical chemistry letters. – 2019. – T. 10. – №. 20. – С. 6389-6398

6. Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX_3 , $X = \text{Cl}, \text{Br}$, and I): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut / L. Protesescu et al. // Nano. Lett. – 2015. – V. 15 (6). – P. 3692 – 3696.

7. Иванчихина А. В. Сравнительный анализ методов синтеза наночастиц перовскитов CsPbBr_3 при комнатной температуре / А. В. Иванчихина, К. С. Пундиков // Химия высоких энергий. – 2020. – Т. 54. – № 5. – С. 361 – 369.

УДК 544.77

Букина А.В., Мурашова Н.М.

ОБРАТНЫЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН - БУТАНОЛ-1 - ГЕПТАН - ВОДА ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Букина Альбина Вячеславовна – студент 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; bkn.alb@yandex.ru.

Мурашова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены микроэмульсии на основе ПАВ природного происхождения лецитина как перспективные наноструктурированные среды для химической технологии. Определены области существования таких микроэмульсий, содержащих и не содержащих экстрагент, предложены составы микроэмульсий для выщелачивания. Изучена возможность проведения процесса микроэмульсионного выщелачивания меди с помощью разработанной микроэмульсии.

Ключевые слова: микроэмульсия, лецитин, наноструктурированные среды, химическая технология

REVERSE MICROEMULSIONS IN THE LECITHIN – BUTANOL – HEPTANE – WATER SYSTEM FOR CHEMICAL TECHNOLOGY

Bukina A.V., Murashova N.M.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

This paper describes microemulsions based on surfactant of natural origin lecithin as a prospective nanostructured media for chemical technology. Regions of the existence of these microemulsions containing and not containing extractant are determined, compositions of microemulsions for leaching are proposed. The possibility to carry out the process of microemulsion leaching of copper using the developed microemulsion is studied.

Key words: microemulsion, lecithin, nanostructured media, chemical technology

Микроэмульсии – это термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Благодаря способности сольбилизовать одновременно водо- и маслорастворимые вещества их используют во многих областях химии и химической технологии – в качестве среды для проведения каталитических реакций, экстракции, синтеза наночастиц, процессов полимеризации и электрохимического осаждения [1]. В таких процессах чаще всего используют микроэмульсии на основе синтетических ПАВ – ионных (таких как Аэрозоль ОТ, цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия), а также неионных (Тритон X 100, ПАВ группы Твин и Спан). Эти поверхностно-активные вещества позволяют получить микроэмульсии, подходящие для решения определённых технологических задач. Однако, их недостатками зачастую являются токсичность используемого ПАВ, его высокая стоимость и сложность утилизации.

Для замены синтетических ПАВ, может быть использован лецитин. Лецитин – это природное поверхностно-активное вещество, которое относится к классу фосфолипидов, преимущественно содержащее фосфатидилхолин. Благодаря своей структуре лецитин способен образовывать различные наноструктуры – жидкие кристаллы, липосомы, органогели. В присутствии соПАВ (алифатических спиртов, карбоновых кислот, аминов) могут быть

получены микроэмульсии лецитина. Благодаря биосовместимости компонентов микроэмульсии лецитина предлагается использовать в медицине в качестве системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ и при создании косметических средств [2]. Микроэмульсии на основе лецитина могут служить в качестве наноструктурированных сред для процессов «зелёной» химии.

Представляет интерес разработка составов микроэмульсий лецитина для выделения и разделения веществ, например, для микроэмульсионного выщелачивания металлов. Микроэмульсионное выщелачивание – это процесс извлечения металлов из частиц твёрдого сырья с помощью микроэмульсии, содержащей экстрагент.

Целью данной работы является определение областей существования микроэмульсий в системе лецитин – бутанол-1 – гептан – вода, содержащих экстрагент – капроновую кислоту, и изучение возможности их применения для выщелачивания цветных металлов на примере меди.

Источником лецитина для получения микроэмульсий был фосфолипидный концентрат «Мослецитин», содержащий 97 % фосфолипидов, в том числе 22 % фосфатидилхолина. Растворителем послужил гептан. В качестве алифатического спирта для получения микроэмульсии выбран бутанол-1.

Для получения микроэмульсии смешивали рассчитанные количества лецитина, бутанола-1 и, при необходимости, экстрагента. Смешивание

компонентов проводились при комнатной температуре до полного растворения лецитина. Затем в образец добавляли воду. Область существования микроэмульсии определяли путем добавления в исходный образец объемом 5 мл порций дистиллированной воды объемом 20 мкл до появления устойчивого помутнения и последующего расслоения микроэмульсии.

Определение температурной устойчивости микроэмульсий проводили в термостате в интервале температур от 20 до 80°C с шагом 5°C, термостатирование проводили в течение 10 минут.

Выщелачивание проводилось в закрытой колбе при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой фазы (мл) 1:50 при температуре 80°C при одновременном ультразвуковом диспергировании с мощностью 26,2 Вт с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ 13-0.1/22. и механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин⁻¹ на магнитной мешалке.

Длительность процесса выщелачивания составила 5 часов. В ходе выщелачивания каждый час отбирались пробы микроэмульсии объемом 2 мл для определения содержания меди. Для удаления взвешенных частиц твердой фазы пробы центрифугировали со скоростью 8000 об·мин⁻¹ в течение 15 минут в центрифуге ОПН-8. Для рекстракции меди пробы микроэмульсии смешивали с водным раствором азотной кислоты с концентрацией 10 мас. %. Соотношение объемов раствора кислоты и микроэмульсии составило 3:1. Для завершения процесса рекстракции образцы выдерживали не менее 24 часов при комнатной температуре. Определение содержания меди в рекстракте проводили фотометрически, по окрашиванию с купризоном.

Солюбилизационную емкость в системах лецитин – бутанол-1 – гептан – вода определяли при разных концентрация смеси ПАВ (лецитин+бутанол) в органической фазе (от 5 до 80 мас. %) при соотношении лецитин:бутанол в смеси ПАВ – 1:1 и 1:2. Полученные результаты приведены на рисунке 1. Наиболее широкой областью существования обладает микроэмульсия в системе лецитин – бутанол – гептан – вода, содержащая 15 и 20 мас. % ПАВ при соотношении лецитин:бутанол = 1:1.

Для сравнения с гептаном в качестве растворителя был выбран толуол. Как видно на рисунке 1 микроэмульсии на основе толуола имеют меньшую солюбилизационную емкость по воде, чем микроэмульсии на основе гептана, при соотношении смеси ПАВ равному 1:1 и 1:2.

Для дальнейшего исследования была выбрана микроэмульсия в системе лецитин – бутанол-1 – гептан – вода, содержащая 15 и 20 мас. % ПАВ при соотношении лецитин:бутанол = 1:1. Часть спирта в этих системах (от 10 до 50 %) от массы спирта заменяли на экстрагент – капроновую кислоту. Экстрагента был выбран, как один из возможных для извлечения цветных металлов микроэмульсиями на

основе додецилсульфата натрия [3]. Результаты по солюбилизации воды представлены на рисунке 2.

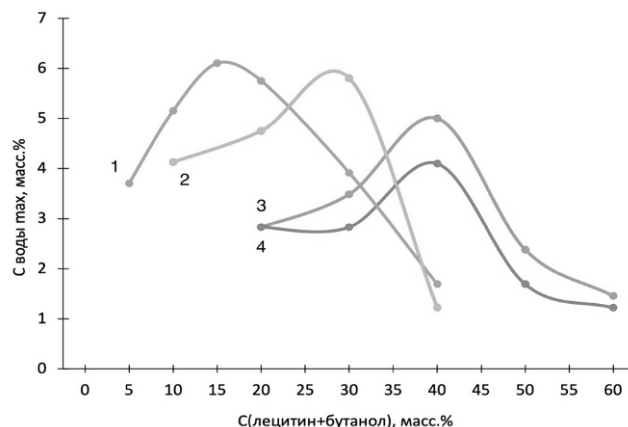


Рис. 1. Зависимость максимального содержания воды в микроэмульсии от концентрации смеси ПАВ(лецитин+спирт) в гептане (1,2) и в толуоле (3,4). Смесь ПАВ: 1,3 - лецитин+бутанол-1 (1:1); 2,4 - лецитин+бутанол-1 (1:2).

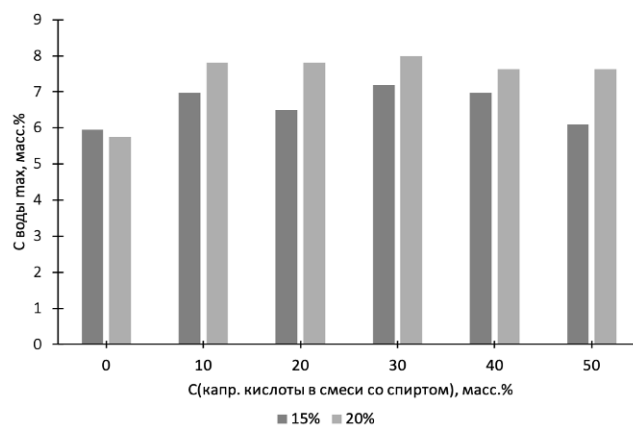


Рис. 2. Зависимость максимального содержания воды от содержания капроновой кислоты в смеси со спиртом при соотношении смеси ПАВ лецитин:бутанол=1:1 и концентрации смеси ПАВ 15 и 20 мас. %.

Наибольшей солюбилизационной емкостью по воде обладает микроэмульсия, содержащая 20 мас. % ПАВ при соотношении лецитин:бутанол=1:1 и 30 мас. % капроновой кислоты от массы спирта. Для использования в процессе микроэмульсионного выщелачивания металлов можно рекомендовать микроэмульсию, содержащую 20 мас.% ПАВ в соотношении лецитин:бутанол=1:1 и 50 мас.% капроновой кислоты от массы спирта, ввиду большего содержания экстрагента.

Поскольку выщелачивание металлов может проводиться при повышенных температурах, была исследована температурная устойчивость микроэмульсий в системе лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан – вода при соотношении лецитин:бутанол=1:1, концентрации смеси ПАВ 15 и 20 масс. % и при массовой доле воды 4 %. Зависимость предельной температуры существования от содержания экстрагента представлена на рисунке 5. Было определено, что наиболее высокой предельной температурой существования обладает

микроэмульсия, содержащая 15 % ПАВ в органической фазе.

Таблица 1. Максимальная температура существования

Концентрация ПАВ, мас. %	Концентрация капроновой кислоты от массы спирта, мас. %			
	20	30	40	50
15	80	80	>80	>80
20	55	60	60	60

На основе полученных данных можно предложить для микроэмульсионного выщелачивания металлов два состава микроэмульсий: лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – гептан – вода при соотношении лецитин:бутанол=1:1, концентрации смеси ПАВ 15 мас. %, массовой доле воды 4 % и доле капроновой кислоты от массы спирта 40 и 50 мас. %.

Процесс извлечения меди с помощью выбранных составов микроэмульсий проводился из оксидного сырья. Размер частиц оксида меди (II) составил $d_{cp} = 3,5 \pm 0,5$ мкм. Результаты выщелачивания приведены в табл. 2.

Таблица 2. Степень извлечения металлов после выщелачивания микроэмульсией с долей капроновой кислоты от массы спирта 40 мас. %

Время выщелачивания, час	1	2	3	4	5
Степень извлечения меди, %	0,57	0,78	1,06	1,32	1,35

Стоит отметить, что молярная концентрация капроновой кислоты для выбранной системы микроэмульсии, содержащей 40 мас. % экстрагента от массы спирта, составляет 0,18 моль/л, при этом степень извлечения меди после 5 часов выщелачивания составляет 1,35%. Эти данные согласуются, с данными, полученными в работе 3, где

в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – капроновая кислота – керосин – вода степень извлечения меди при молярной концентрации экстрагента 0,24 моль/л составила 1,9%.

Таким образом, было показано, что одним из вариантов для микроэмульсионного выщелачивания может служить образец состава лецитин – бутанол-1 – капроновая кислота – вода, содержащий 15 мас. % ПАВ при соотношении лецитин:бутанол=1:1 и массовой доле экстрагента от массы спирта от 40 до 50 мас. %. Такая микроэмульсия обладает не только наибольшей солубилизационной емкостью по воде и наибольшей областью существования по температуре, но и демонстрирует возможность выщелачивания металлов из оксидного сырья сравнимую с микроэмульсиями на основе синтетических ПАВ. Однако для увеличения степени извлечения металлов нужно повысить содержание экстрагента в системе.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – Т.6. – С.64-69.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т.14, № 1-2. – С.69-75.
3. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия-бутанол-1-экстрагент-керосин-вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т.93, № 2. – С.249-256.

УДК 544.3.01

Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Мурадова А.Г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНО-ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФАЗЫ Nd₂Fe₁₄B

Вертаева Дарья Алексеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологий; verda1408@mail.ru

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли – аспирант 4-го года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологий;

Алисултанов Марат Эхсанович – магистрант 1-го года обучения, кафедры наноматериалов и нанотехнологий;

Мурадова Айтан Галандаровна – к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва,

В статье рассмотрен механизм образования наноструктурированного сплава Nd-Fe-B восстановительно диффузионным процессом. При термическом анализе образца из смеси NdFeO₃, NdBO₃, α-Fe₂O₃ и восстановителя CaH₂, было обнаружено несколько экзотермических эффектов при температурах 351, 435, 690, 801°C. Для изучения промежуточных продуктов восстановления провели при указанных температурах восстановление образца в печи. Полученные образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции. Были установлены стадии восстановления и образование магнитотвердой фазы Nd₂Fe₁₄B.

Ключевые слова: химический синтез, наноструктурированный сплав Nd-Fe-B, восстановительно-диффузионный процесс, фаза Nd₂Fe₁₄B, неодимовые магниты

INVESTIGATION OF THE REDUCTION-DIFFUSION PROCESS OF FORMATION OF THE Nd₂Fe₁₄B PHASE

Vertaeva D.A., Abdurakhmonov O.E., Alisultanov M.E., Muradova A.G.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article considers the mechanism of formation of a nanostructured Nd Fe B alloy by a reduction-diffusion process. During thermal analysis of a sample from a mixture of NdFeO₃, NdBO₃, α-Fe₂O₃ and CaH₂ reducing agent, several exothermic effects were found at temperatures of 351, 435, 690, 801°C. To study intermediate reduction products, the sample was reduced in an oven at the indicated temperatures. The obtained samples were studied by X-ray diffraction. The stages of reduction and the formation of the hard magnetic phase Nd₂Fe₁₄B were established.

Keywords: chemical synthesis, nanostructured Nd-Fe-B alloy, reduction-diffusion process, Nd₂Fe₁₄B phase, neodymium magnets

Введение

Химические методы получения магнитов Nd-Fe-B являются много обещающей альтернативой физическим методам из-за их простоты и масштабируемости [1-3]. Ранее мы сообщали о методе химического осаждения с последующим восстановительно-диффузионным процессом для получения наноструктурированного сплава (НСС) Nd-Fe-B [4-6]. Однако механизм этого процесса до сих пор недостаточно изучен. В данной работе был изучен механизм образования НСС Nd-Fe-B в восстановительно-диффузионном процессе.

Экспериментальная часть

Методика получения НСС Nd-Fe-B представлена в предыдущих наших исследованиях [4-6]. Получение НСС Nd-Fe-B представляет собой трехэтапный процесс. На первом этапе были получены промежуточные продукты, такие наночастицы (НЧ) как: Nd₂O₃, Fe₂O₃, и Fe₃BO₆. На втором этапе НЧ Nd₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃BO₆ смешивали ультразвуковым воздействием в 1,1-дихлор-1-фторэтане. Далее полученную смесь сушили при 120 °С, до полного испарения 1,1-дихлор-1-фторэтана. После полученную смесь отжигали при 900 °С в потоке 95% Ar + 5% H₂. В результате были получены НЧ смеси NdFeO₃, NdBO₃, α-Fe₂O₃. На третьем этапе проводили восстановительно-диффузионный процесс с использованием восстановителя - гидрида кальция (CaH₂) для образования фазы Nd₂Fe₁₄B. Далее для

удаления образовавшегося CaO проводили промывку раствором NH₄Cl в C₂H₅OH.

Дифрактограммы были получены с помощью D2 Phaser (Bruker-AXS, Германия), излучение CuKα, фильтр – Ni, с графитовым монохроматором (λ = 1.54178 Å). Режим трубки (Cu) 10 мА, 30 кВ. Диапазон значений угла 2θ от 10° до 90°, шаг 0,02°, щель 0,6 мм, выдержка в точке – 1 с, дискриминатор по энергиям – 0,17–0,23 кэВ. Расшифровку спектра и расчет фазового состава осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD. Термический анализатор (STA 449 F5 Jupiter, Netzsch, Германия) использовали для записи профилей термогравиметрической/дифференциально-сканирующей калориметрии (ТГ/ДСК).

Обсуждение результатов

Для изучения реакции восстановительно-диффузионного процесса провели термический анализ. Для этого готовили образец, состоящий из смеси НЧ NdFeO₃, NdBO₃, α-Fe₂O₃ и восстановителя CaH₂. Далее измерение проводили от комнатной температуры до 900 °С в атмосфере азота со скоростью нагрева 10 °С/мин. На кривых ДСК зафиксированы четыре экзотермических пика при температурах: 351, 435, 690, 801°C соответственно. По данным ТГ анализа, общая потеря массы составила 13,19%.

Для изучения образующихся промежуточных продуктов восстановления провели, при зафиксированных температурах экзотермических пиков ДСК, восстановление образца в течение 2 ч в

атмосфере Ar. Далее для изучения продуктов восстановления провели РФА образцов. На рисунке 1 представлены дифрактограммы продуктов восстановительно-диффузионного процесса при температурах: а – 351°C, б – 435°C, в – 690°C и г – 801°C в среде аргона в течение 2 ч.

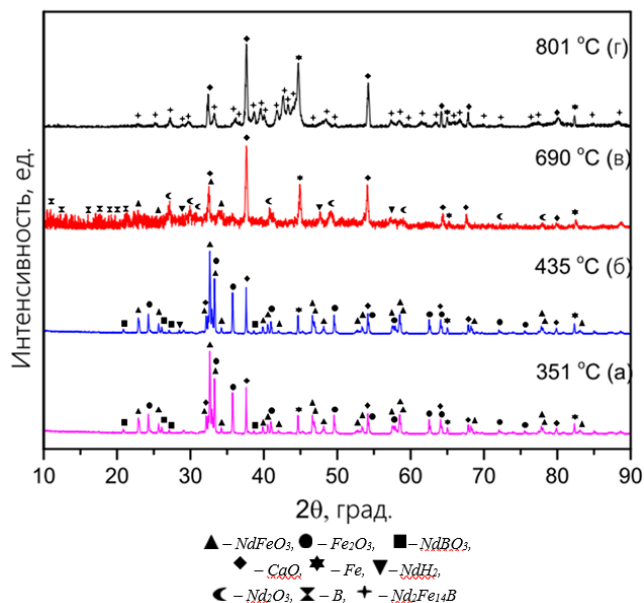


Рисунок 1. Дифрактограммы продуктов восстановительно-диффузионного процесса при температурах: а – 351°C, б – 435°C, в – 690°C и г – 801°C в среде аргона в течение 2 ч.

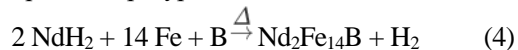
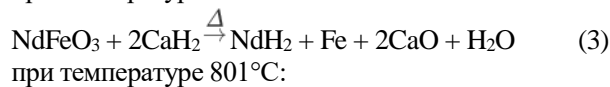
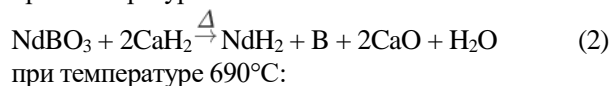
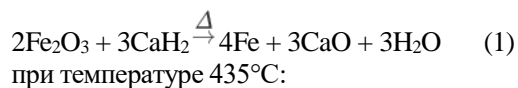
Данные дифрактограммы восстановленного образца (рисунок 1а), указывают на то что полученный при температуре 351°C продукт, состоит из 46 мас.% CaO, 32,4 мас.% NdFeO₃, 12,1 мас.% α-Fe₂O₃, 3,9 мас.% NdBO₃ и 5,6 мас.% α-Fe. Регистрация пиков α-Fe на дифрактограмме, свидетельствует о восстановлении α-Fe из Fe₂O₃ (уравнение 1).

Данные дифрактограммы восстановленного образца, при температуре 435°C, (рисунок 1б) указывают на то что образец состоит из 48,1 мас.% CaO, 32,4% NdFeO₃, 10,1 мас.% α-Fe₂O₃, 2,9 мас.% NdBO₃ и 6,2 мас.% α-Fe и NdH₂. Снижение содержания Fe₂O₃ указывает на дальнейшее восстановление до α-Fe. Регистрация новой фазы NdH₂ свидетельствует о начале восстановления фазы NdBO₃ (уравнение 2).

Данные дифрактограммы восстановленного образца, при температуре 690°C, (рисунок 1в) указывают на то что образец состоит из 54,4 мас.% CaO, 1,4% NdFeO₃, 31,3 мас.% α-Fe и 5,3 мас.% NdH₂ и 2,0 мас.% В. Снижение содержания NdFeO₃ указывает на дальнейшее восстановления до α-Fe и NdH₂ (уравнение 3). Шум спектра возрос из-за образования аморфного В. Также, на дифрактограмме был зафиксирован пик Nd₂O₃. Это связано с окислением некоторого количества NdH₂.

Дифрактограмма восстановленного, при температуре 801°C, образца (рисунок 1г) указывает на то что образец состоит из 52,4 мас.% CaO, 10,9 мас.% α-Fe и нужной фазы 36,7 мас.% Nd₂Fe₁₄B (уравнение 4).

На основании этих данных предложен следующий механизм реакции: при температуре 351°C:



Заключение

Был изучен механизм образования фазы Nd₂Fe₁₄B из смеси NdFeO₃, NdBO₃, α-Fe₂O₃, с помощью восстановительно-диффузионного процесса. Восстановительно-диффузионный процесс включает в себя несколько стадий: при температуре 351 °C начинается восстановление Fe₂O₃ до Fe, при температуре 435 °C наблюдается восстановление NdBO₃ до NdH₂, при температуре 690 °C NdFeO₃ восстанавливается до NdH₂, при температуре 801°C наблюдается образование, фазы α-Fe, нужной фазы Nd₂Fe₁₄B и побочного продукта CaO.

Список литературы

- Guo Y., You J., Pei W., Qu Y., Zhao D., Yang Z. Effect of (C₂H₅)₃NBH₃ content on microstructure and properties of Nd-Fe-B nanoparticles prepared by chemical and reduction-diffusion method // Journal of Alloys and Compounds. 2019. V. 777. P. 850–859.
- Chen C.Q., Kim D., Choi C. Influence of Ca amount on the synthesis of Nd₂Fe₁₄B particles in reduction–diffusion process // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 355. P. 180–183.
- Zhu K., Xu J., Wang X., Li W., Tian K., Hou Y. Chemical synthesis and coercivity enhancement of Nd₂Fe₁₄B nanostructures mediated by non-magnetic layer // Nano Res. 2020. V. 13. No 4. P. 1141–1148.
- Wakayama H., Yonekura H. Use of block copolymer templates for chemical synthesis of Nd₂Fe₁₄B nanocomposites with controlled magnetic properties // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 227. P. 265–268.
- Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy Nd₁₅Fe₇₈B₇ // Journal of Physics Conference Series. 2020. V. 1688. No 1. P. 012001-1-012001-6.
- Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Химический метод синтеза нанопорошков Nd₂Fe₁₄B // Химическая промышленность сегодня. 2022. Т. 1. С. 14-25.
- Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Мурадова А.Г. Исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц Nd₂O₃, синтезированных методом осаждения // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 7, С. 1032–1038.
- Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Синтез модифицированных наночастиц Nd₂Fe₁₄B@SiO₂ // Сб. научн. трудов «Успехи в химии и химической технологии». ТОМ XXX V. 2021. № 9. С. 14-16.

УДК 541.18

Ворошилин Я.С., Давыдов В.В., Пряхина Н.А., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

МАТЕРИАЛ С РЕГУЛИРУЕМОЙ СМАЧИВАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТА ЛАНТАНОИДА

Ворошилин Ярослав Сергеевич, студент 3 курса химико-технологического факультета;

Давыдов Владимир Владимирович, студент 3 курса энерго-механического факультета;

Голубина Елена Николаевна, д.х.н., профессор кафедры «Фундаментальная химия»;

Пряхина Наталья Анатольевна, ассистент кафедры «Фундаментальная химия»;

Кизим Николай Федорович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия»;

e-mail: nphk@mail.ru

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

Показана возможность получения материала межфазных образований с величиной краевого угла от 45 до 150°. Установлена возможность модифицирования полученным материалом межфазных образований медной и дюралевой подложек. Показано влияние условий межфазного синтеза материала на его смачиваемость.

Ключевые слова: гидрофобные покрытия, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, краевой угол, межфазный синтез, межфазные образования, редкоземельный элемент, смачиваемость.

MATERIAL WITH CONTROLLED WETTABILITY BASED ON LANTHANOIDE DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATE

Voroshilin Ya.S., Davydov V.V., Golubina E.N., Pryakhina N.A., Kizim N.F.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The possibility of obtaining the material of interfacial formations with the value of the contact angle from 30 to 150° is shown. The possibility of modifying the obtained material of interfacial formations of copper and duralumin substrates is established. The effect of the nature of the solvent and time on the value of the contact angle is shown.

Key words: hydrophobic coatings, contact angle, interfacial synthesis, interfacial formations, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, rare earth element.

Управляемая сборка наночастиц на границе раздела жидкость-жидкость становится центральной темой, как в физической, так и в коллоидной химии [1]. В двухфазных жидких средах использование межфазных сборок из наночастиц поверхностно-активных веществ позволяет достичь контролируемого структурирования жидкостей в произвольные формы [2]. Поверхность раздела двух несмешивающихся жидкостей является отличной платформой для самосборки наночастиц. Рассматривают два механизма образования самосборных структур. Согласно первому, они возникают в результате ассоциации молекул промежуточных или побочных веществ, обладающих поверхностной активностью, являющихся обычно координационно-ненасыщенными. Ввиду этого они не только адсорбируются на межфазной поверхности, но и образуют конденсированные пленки. Согласно второму, на межфазной поверхности происходит адсорбция гидролизованных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе, приводящая к образованию гелеподобных поверхностных структур [3-5]. Эти структуры, называемые далее межфазными образованиями, обладают свойствами, отличающимися от таковых для материалов,

полученных из тех же реагентов, но в гомогенных системах.

В настоящей работе представлены данные по смачивающей способности наноматериалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов полученных методом межфазного синтеза.

Объектами исследования являлись гетерогенные системы: водный раствор хлорида редкоземельного элемента (РЗЭ) (Pr(III) или Ho(III), или Yb(III)), pH 5,3 / ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) в разбавителе (гептан или толуол, или 1,2-дихлорэтан). Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «х.ч.». Д2ЭГФК очищена по методике, предложенной авторами работы [6].

Материал межфазных образований (ММО) извлекали из системы и переносили на подложки методом, подобным методу Ленгмюра-Блоджетт. Частично погружали тонкостенную подложку (стеклянную, медную или из алюминиевого сплава (дюраль)) через границу раздела фаз в соседнюю фазу на глубину ~5 мм, выдерживали ~20 с. и медленно извлекали из системы. Краевой угол определяли с помощью оптического анализатора контактного угла ОСА 25. Коэффициент шероховатости определяли измерителем шероховатости TR110. ИК - спектры образцов материала межфазных образований Ln(III)

регистрировали ИК – Фурье спектрофотометром ФСМ – 1201. Высушенный материал межфазных образований растирали и прессовали в таблетку с бромидом калия.

В результате химической реакции между катионами РЗЭ и молекулами ДЭЭГФК происходит образование молекул средней и немного основных солей ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, способных образовывать в результате самосборки наночастиц, процессов коагуляции и полимеризации материал межфазных образований. Обладая хорошей адгезионной способностью, ММО может быть извлечен из динамического межфазного слоя и перенесен на подложку [7]. ММО обладает свойством гидрофобности; капля воды, помещенная на поверхность, имеет форму близкую к сферической (рис. 1). В случае шероховатой структуры покрытия предотвращается

проникновение капли воды к поверхности пластинки. В этом случае капля воды соприкасается только с самыми вершинами кристаллов, не достигая поверхности подложки. Сила прилипания воды обусловлена площадью поверхности взаимного контакта. Если бы поверхность была гладкой, без микрорельефа, то площадь контакта оказалась бы значительной и вода удерживалась бы достаточно прочно. Однако из-за кристаллов площадь контакта минимальна, капля воды не может растечься по поверхности подложки и стремится принять форму шара. Величина краевого угла зависит от времени межфазного синтеза материала. Временные зависимости краевого угла представлены на рис. 2. Извлекая ММО при определенном времени, можно получить материал с краевым углом от 45 до 150° – в случае медной подложки, или от 75 до 145° – в случае дюралевой подложки.

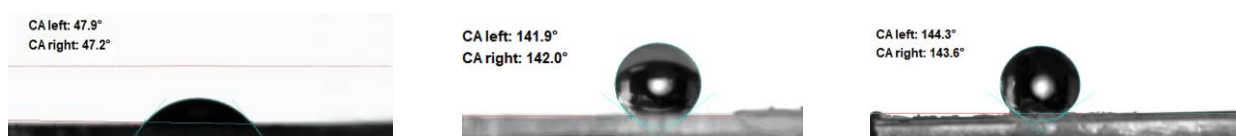


Рис. 1. Компьютерное изображение (монитор ОСА-25) капли воды на поверхности алюминиевого сплава (а), алюминиевого сплава, модифицированного материалом, извлеченным из системы через 50 (б), 60 (в) мин от начала опыта (слева вверху – краевой угол)

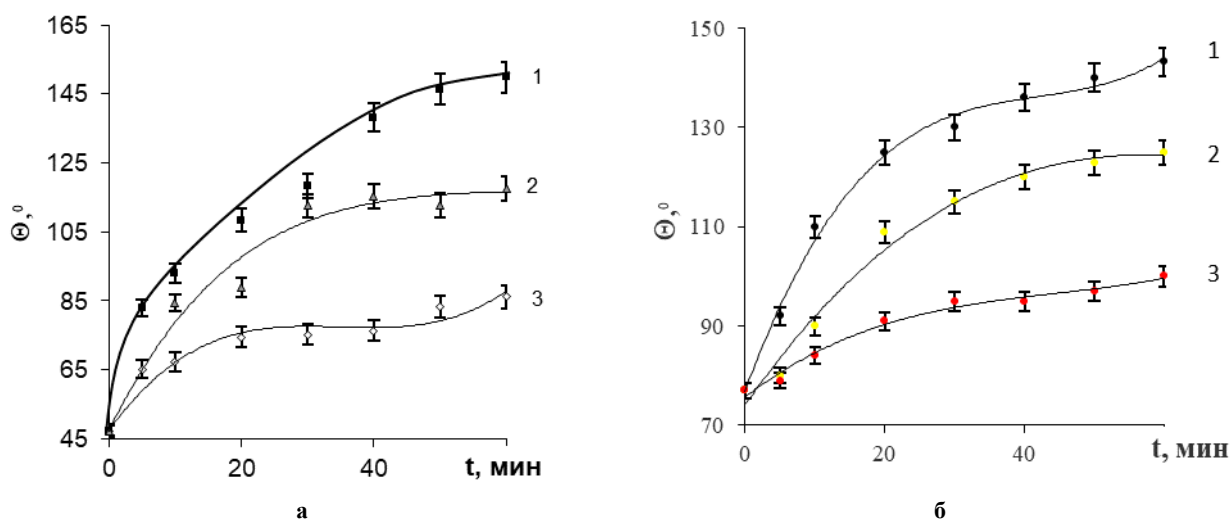


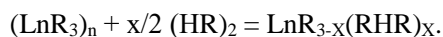
Рис. 2. Зависимость краевого угла материала межфазных образований, извлеченного из системы 0,1 М хлорид гольмия, рН 5,3 / 0,05 М раствор ДЭЭГФК в гептане (1), 1,2-дихлорэтане (2), толуоле (3), и перенесенного на медную (а) или дюралевую (б) подложки

С течением времени гидрофобность поверхности подложки, модифицированной материалом межфазных образований, увеличивается, что обусловлено рядом причин. С одной стороны, увеличивается накопление ди-(2-этилгексил)фосфата гольмия в динамическом межфазном слое, с другой стороны – увеличивается коэффициент шероховатости материала, снижается содержание воды в составе материала (рис. 3) и увеличивается содержание полимеров. Более гидрофобное покрытие наблюдается в системе с гептаном в качестве разбавителя ДЭЭГФК, что, по-видимому,

связано с меньшим содержанием воды в составе материала межфазных образований.

Наличие полимеров в материале межфазных образований подтверждается присутствием в ИК спектрах полос поглощения 1180 и 1090 см^{-1} (рис. 3), относящихся соответственно к колебаниям $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PO})$ мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах [8,9]. Кроме того, наблюдаемая в спектре полоса 1200 см^{-1} принадлежит колебаниям PO-группы в хелатном бианионе (RHR), а полоса 1030 см^{-1} – деформационных колебаниям POH-групп в этой же группировке. Появление этих полос

обусловлено сольватацией полимера $(LnR_3)_n$ молекулами Д2ЭГФК (HR) по реакции внедрения



Полосы поглощения 3400 и 1620 cm^{-1} указывают на наличие свободной или слабосвязанной воды в составе материала межфазных образований.

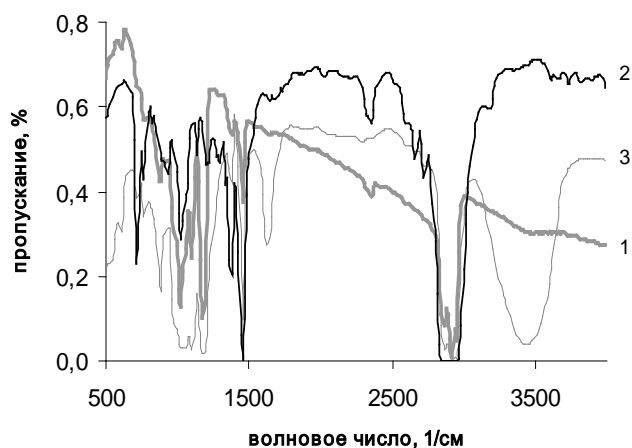


Рис. 3. ИК спектры материала межфазных образований, извлеченного из переходного слоя системы 0,1 М хлорида гольмия рН 5,3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане (1), 1,2-дихлорэтане (2), толуоле (3)

Таким образом, полученный методом межфазного синтеза в гетерогенных системах из двух несмешивающихся жидкостей материал межфазных образований, обладает регулируемой способностью к смачиванию. Величина краевого угла зависит от коэффициента шероховатости, содержания воды и полимеров в составе материала. Показано, что более гидрофобное покрытие получается при использовании гептана в качестве разбавителя Д2ЭГФК.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта "Лаборатория «умных» материалов и технологий", номер FSSM-2021-0013.

Список литературы

1. Huang C., Cui M., Sun Z., Liu F., Helms B.A., Russell T.P. Self-Regulated Nanoparticle Assembly at Liquid/Liquid Interfaces: A Route to Adaptive Structuring of Liquids // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 32. P. 7994-8001.
2. Shi S., Russell T.P. Nanoparticle Assembly at Liquid-Liquid Interfaces: From the Nanoscale to Mesoscale // *Advanced Materials*. 2018. V. 30. № 44. P. 1800714.
3. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость. // *Журнал физической химии*. - 2021. - Т. 95, № 4. С. 508-528.
4. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-liquid system // *Mendeleev Communication*. -2018. - V.28, № 1. - P. 110-112.
5. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // *Химическая технология*. 2006. № 6. С. 26 - 31.
6. McDowell WJ, Perdue PT, Case G.N. Purification of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. - 1976. Vol. 38, № 11. - P. 2127-2129.
7. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. № 3. С. 457-461.
8. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Сольватация ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ молекулами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // *Радиохимия*. 1992. № 3. С. 138 - 143.
9. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Кислые смешаннолигандные ди-(2-этилгексил)фосфаты РЗЭ // *Радиохимия*. 1992. № 3. С. 144 - 149.

УДК 544.421.42:536.755

Горелков О.П., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА ИТТРИЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ С УГЛЕВОДОРОДНЫМ МАСЛОМ

Горелков Олег Павлович – бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; oleg.gorelkov@gmail.com

Широких Анастасия Дмитриевна – аспирант 3 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9*Изучено влияние стеарата иттрия на агрегативную устойчивость наноэмульсий на основе углеводородного масла с Tween 80 и Span 80, полученных методом температурной инверсии фаз. Отмечено, что при увеличении концентрации стеарата иттрия средний размер капель и флоккул увеличивается, однако, процесс агрегации протекает менее интенсивно.***Ключевые слова:** наноэмульсия, стеарат иттрия, метод температурной инверсии фаз, устойчивость к агрегации.

THE EFFECT OF YTTRIUM STEARATE ON THE STABILITY OF NANOEMULSIONS OF PARAFFIN OIL

Gorelkov O.P., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*In this work, we studied the effect of yttrium stearate on stability of nanoemulsions with paraffin oil, Tween 80 and Span 80, obtained by the phase inversion temperature method. It was shown that with increasing concentration of yttrium stearate, the average diameter of drops was increased but the aggregation process was slowly.***Keywords:** nanoemulsion, yttrium stearate, phase inversion temperature method, aggregation stability.

Наноэмульсии – это гетерогенные системы, состоящие из двух несмешивающихся жидкостей, обычно из водной и масляной фазы, имеющие размеры капель дисперсной фазы менее 100 нм [1, 2]. Прямые наноэмульсии предлагают использовать в качестве средства доставки гидрофобных лекарственных соединений, применяют в пищевой промышленности, косметике, для получения полимерных наночастиц, микрокапсул и твердых липидных наночастиц [1, 2]. В литературе упоминается применение прямых наноэмульсий для поднятия тяжелых фракций нефти [1].

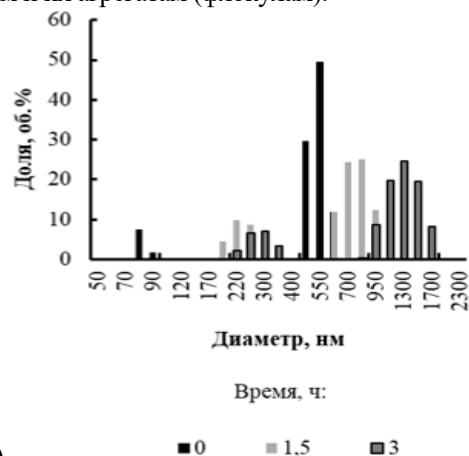
Наноэмульсии являются кинетическими стабильными системами. При их образовании изменение энергии Гиббса больше нуля, в связи с этим система стремится к уменьшению поверхностной энергии. Это приводит к протеканию таких процессов, как флокуляция, седиментация и обратная седиментация, коалесценция и оствальдово созревание [3, 4].

В работе рассмотрено влияние стеарата иттрия на размеры капель и агрегативную устойчивость наноэмульсии на основе углеводородного масла. Неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются нетоксичными и биосовместимыми, поэтому их применяют для получения наноэмульсий в качестве средства доставки лекарственных препаратов [4-7]. Для стабилизации использовали смесь Tween 80 и Span 80 в количестве 12,5 об.%. В качестве дисперсионной среды применяли раствор NaCl с концентрацией 0,15 М. Содержание углеводородного масла составляло 25 об.%.
Содержание стеарата иттрия варьировали от 0 до 0,4 мас.%.
Для получения наноэмульсий использовали низкоэнергетический метод температурной инверсии фаз. Стеарат иттрия растворяли в углеводородном масле при нагревании и перемешивании. Смесь ПАВ, углеводородного масла с растворенным стеаратом иттрия и раствором NaCl нагревали до 95 °С, а затем резко охлаждали на ледяной бане при перемешивании. Размер капель измеряли при помощи метода динамического светорассеяния на приборе Zeta SizerNano (Malvern).

Содержание стеарата иттрия варьировали от 0 до 0,4 мас.%.
Для получения наноэмульсий использовали низкоэнергетический метод температурной инверсии фаз. Стеарат иттрия растворяли в углеводородном масле при нагревании и перемешивании. Смесь ПАВ, углеводородного масла с растворенным стеаратом иттрия и раствором NaCl нагревали до 95 °С, а затем резко охлаждали на ледяной бане при перемешивании. Размер капель измеряли при помощи метода динамического светорассеяния на приборе Zeta SizerNano (Malvern).

Распределения капель по размерам имели бимодальный характер (рис. 1). На гистограммах присутствовали пики, соответствующие одиночным каплям и их агрегатам (флокулам).

Распределения капель по размерам имели бимодальный характер (рис. 1). На гистограммах присутствовали пики, соответствующие одиночным каплям и их агрегатам (флокулам).



a)

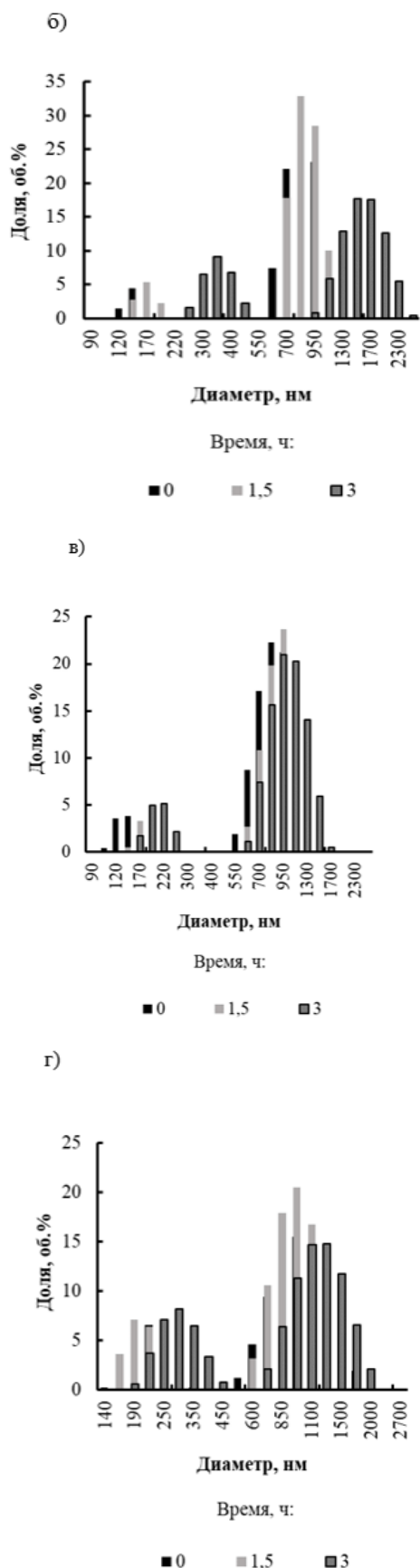


Рис. 1. Распределения по размерам капель и агрегатов в наноземульсиях с концентрацией стearата иттрия: 0 (а), 0,05 (б), 0,10 (в) и 0,40 мас.% (г)

В начальный момент времени размер одиночных капель наноземульсии без стearата иттрия составлял

70±10 нм, флоккул - 480±80 нм. Введение в систему 0,05 мас.% стearата иттрия приводило к увеличению их размеров до 130±10 нм и 755±80 нм, соответственно. При повышении концентрации до 0,1 мас.% диаметр капель увеличился до 135±10 нм, флоккул - до 825±80 нм. При увеличении концентрации до 0,4 мас.% размеры одиночных капель и их агрегатов составили 220±10 нм и 955±80 нм, соответственно. Таким образом, с увеличением концентрации стearата иттрия в наноземульсии увеличивался средний размер капель и флоккул сразу после получения.

В процессе хранения размер капель наноземульсии без стearата иттрия существенно увеличивался до 200±10 нм, флоккул - 755±80 нм через 1,5 ч. При концентрации 0,05 мас.% диаметр капель достиг 165±10 нм, размер агрегатов составил 870±80 нм. При увеличении концентрации стearата иттрия до 0,1 мас.% одиночные капли укрупнялись до 165±10 нм, флоккулы - до 870±80 нм за то же время. При добавлении 0,4 мас.% стearата иттрия за 1,5 ч изменений в диаметрах одиночных капель и их агрегатов не происходило.

По прошествии 3 ч после получения наноземульсии без стearата иттрия размер ее капель составил 240±10 нм, размер флоккул - 1220±80 нм. При повышении концентрации стearата иттрия до 0,5 мас.% диаметр одиночных капель увеличивался до 310±10 нм, их агрегатов - до 1500±80 нм. В наноземульсии с концентрацией 0,1 мас.% стearата иттрия одиночные капли укрупнялись до 235±10 нм, размер флоккул оставался неизменным. При увеличении концентрации до 0,4 мас.% спустя 3 ч после получения наноземульсии диаметр капель увеличился до 255±10 нм, их агрегатов - до 1060±80 нм. Стоит отметить, что в наноземульсии с концентрацией стearата иттрия 0,4 мас.% наблюдался наиболее медленный рост капель. Зависимости среднего диаметра капель от концентрации стearата иттрия с течением времени приведены на рис. 2.

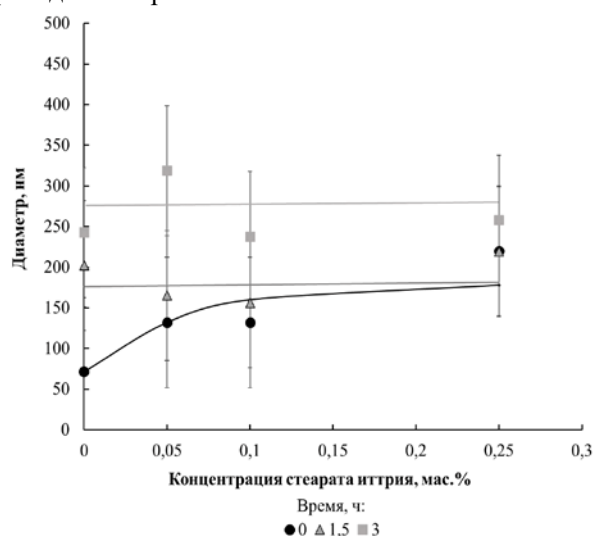


Рис. 2. Зависимости среднего диаметра капель в наноземульсиях от концентрации стearата иттрия с течением времени

Таким образом, включение в состав стеарата иттрия способствовало увеличению агрегативной устойчивости наноэмульсий с углеводородным маслом, стабилизированных Tween 80 и Span 80. При увеличении его концентрации процесс агрегации проходил менее интенсивно, однако, увеличивались размеры капель и флокул.

Список литературы

1. Koroleva M. Y., Yurtov E. V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications //Russian Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 81 (1). – P. 21-43.

2. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20 (15). – P. 10369-10377.

3. Koroleva M. Y., Yurtov E. V. Ostwald ripening in macro-and nanoemulsions //Russian Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 90 (3). – P. 293-323.

4. Королева М. Ю., Наговицына Т. Ю., Быданов Д. А., Юртов Е. В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т. 38. — №4. — С. 119–125.

5. Koroleva M. Y., Gorbachevski O. S., Yurtov E. V. Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants, and nanoparticles //Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2017. – Vol. 51 (1). – P. 125-132.

6. Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Влияние стеарата алюминия на стабильность наноэмульсий на основе углеводородного масла с Tween 60 и Span 60 //Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №8. – С. 115-117.

7. Наговицына Т. Ю., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Устойчивость наноэмульсий, стабилизированных Tween 60 и Span 60, с инкапсулированными лекарственными веществами //Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – №12 (181). – С. 43-45.

УДК 544.77

Дронова Е.К., Мурашова Н.М.

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТ

Дронова Екатерина Константиновна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, ведущий специалист ОБПиКП, kate-dronova@ya.ru.

ФГБУ «Всероссийский государственный центр качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов», г. Москва, Россия

Мурашова Наталья Михайловна – доктор химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, namur_home@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

В статье рассмотрено применение микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов на модельной системе из смеси оксидов – CuO, NiO, CoO, MnO, Fe₂O₃. В качестве экстрагентов для извлечения металлов выбрали капроновую кислоту, смесь олеиновой и уксусной кислот, смесь капроновой и олеиновой кислот, уксусную кислоту. Наилучшие результаты показала капроновая кислота, за 5 часов выщелачивания степени извлечения металлов достигали более 40 процентов.

Ключевые слова: микроэмульсия, выщелачивание, экстракция

LEACHING OF HEAVY NON-FERROUS METALS AND IRON USING SODIUM DODECYL SULFATE MICROEMULSIONS CONTAINING EXTRACTANT

Dronova E.K.¹, Murashova N.M.²

¹ All-Russian State Center for Quality and Standardization of Medicines for Animals and Feed Moscow, Russian Federation

² Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article discusses the use of microemulsion in the sodium dodecyl sulfate - butanol-1 - extractant - kerosene - water system for microemulsion leaching of non-ferrous metals on a model system of a mixture of oxides - CuO, NiO, CoO, MnO, Fe₂O₃. Capronic acid, a mixture of oleic and acetic acids, a mixture of capronic and oleic acids, and acetic acid were chosen as extractants for the extraction of metals. The best results were shown by capronic acid, in 5 hours of leaching, the degree of metal extraction reached more than 40 percent.

Keywords: microemulsion, leaching, extraction

В последние десятилетия большой интерес уделяется применению наноматериалов и наноструктур для извлечения и разделения веществ, число научных публикаций по этой тематике растет по экспоненте [1]. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из различных видов сырья с помощью микроэмульсий. Данный метод предполагает извлечение металлов из частиц твердой фазы путём их обработки жидким наноструктурированным реагентом – экстрагент-содержащей микроэмульсией, что позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе. Метод микроэмульсионного выщелачивания может применяться для извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья [2].

Микроэмульсии – это термодинамически стабильные, оптически изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Благодаря малому размеру капель микроэмульсии обладают большой удельной поверхностью. Извлекаемое вещество может распределяться не только в объём, но и на

поверхность капель микроэмульсии, при этом возможно возрастание степени извлечения целевого компонента. Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов, содержать дешёвые, промышленно производимые ПАВ и растворители.

Данным требованиям может соответствовать микроэмульсия додецилсульфата натрия (ДСН), имеющая широкую область существования в присутствии соПАВ – алифатических спиртов, например, бутанола-1 [3].

Среди экстрагентов металлов высокомолекулярные карбоновые кислоты по своей эффективности и экстракционной способности занимают особое место. Высокая растворимость их в органических растворителях, незначительная растворимость в воде, сравнительно большая экстракционная емкость по отношению к металлам позволяют использовать их для извлечения и разделения отдельных элементов [4]. Поэтому в качестве экстрагента была выбрана капроновая

кислота, имеющая среднюю длину цепи. Для сравнения были взяты монокарбоновые кислоты с короткой (уксусная, C2) и длинной (олеиновая, C18) углеводородной цепью.

Целью данной работы было оценка возможности применения микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для микроэмульсионного выщелачивания металлов из различного рудного сырья на примере модельной системы – смеси оксидов металлов.

На основе проведенных ранее исследований [3] были выбраны следующие составы микроэмульсий, которые приведены в таблицах 1,2,3,4.

Таблица 1. Состав микроэмульсии капроновая кислота— бутанол-1 — ДСН — керосин — вода

Реагенты	С, М	V, мл	m, г
Капроновая кислота	2	20,17	
н-бутанол	1,2	8,77	
ДСН	0,32		7,3728
Вода	12,8	18,43	
Керосин		32,62	

Таблица 2. Состав микроэмульсии олеиновая кислота/уксусная кислота— бутанол-1 — ДСН— керосин — вода

Реагенты	С, М	V, мл	m, г
Олеиновая кислота	0,25	6,32	
Уксусная кислота	2	9,152	
н-бутанол	-	21,56	
ДСН	0,32		7,3728
Вода	3,2	4,61	
Керосин	-	38,35	

Таблица 3. Состав микроэмульсии капроновая кислота/уксусная кислота— бутанол-1 — ДСН — керосин — вода

Реагенты	С, М	V, мл	m, г
Капроновая кислота	0,25	2,52	
Уксусная кислота	2	9,152	
н-бутанол	-	21,56	
ДСН	0,32		7,3728
Вода	3,2	4,61	
Керосин	-	42,15	

Таблица 4. Состав микроэмульсии уксусная кислота— бутанол-1 — ДСН — керосин — вода

Реагенты	С, М	V, мл	m, г
Уксусная кислота	2	9,152	
н-бутанол	-	21,56	
ДСН	0,32		7,3728
Вода	3,2	4,61	
Керосин	-	44,6	

Модельная система из оксидов Cu (II), Ni(II), Co(II), Fe(III) была получена методом осаждения водных растворов их солей. Для этого использовали растворы данных солей с концентрацией 1 моль/л: никель сернокислый (II) 7-водный ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), марганец (II) сернокислый 5-водный ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), гексогидрат нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), нонагидрат нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), тригидрат нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Растворы смешивали в конической колбе и перемешивали на магнитной мешалке в течении одного часа со скоростью 200 об/мин. При непрерывном перемешивании проводили нейтрализацию 125 см³ исходного раствора 1М раствором щелочи NaOH. Количество щелочи рассчитывали из уравнений реакций. За время перемешивания 10 мин, отстаивания - 120 минут возникла граница раздела фаз между раствором и осадком. Далее водную фазу сливали. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH (около 10 раз). Далее осадок в течении 4 часов высушивали при температуре 120 °С. Следующим этапом было прокалывание порошка при температуре 600 °С в муфельной печи в течении 4 часов. После остывания проводили измельчение до размера частиц менее 0,08 мм.

После получения модельной системы определяли содержание в ней металлов. Для этого навеску анализируемой пробы массой 0,2 г поместили в термостойкую пластиковую пробирку вместимостью 15 см³, с помощью пипетки приливали 1 см³ концентрированной соляной кислоты. Вращательными движениями колбы осторожно перемешивали. Пробирку закрывали пластиковой крышкой и выдерживали 1,5 часа. Далее с помощью пипетки приливали 1 см³ концентрированной азотной кислоты. Далее пробирку поставили на электроплитку при температуре 180 °С. Через 1 час пробу сняли с плиты и охлаждали до комнатной температуры. Полученный раствор довели до объёма 50 см³ деионизированной водой и хорошо перемешали. Затем определяли содержание металлов с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной аргоновой плазмой Agilent 7900. Концентрация металлов в модельной системе составляли, г/кг: Cu - 186,17; Co - 163,89; Fe - 98,90; Mn - 209,91; Ni - 207,94.

Выщелачивание проводили в закрытой колбе при температуре 80°С при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1:50 (объем жидкой фазы составлял 80 мл) при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин⁻¹ на магнитной мешалке ICT Basic и ультразвуковом воздействии мощностью 26.2 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22. В ходе выщелачивания отбирали по две пробы микроэмульсии объемом 2 мл, в которых определяли содержание металлов. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы микроэмульсии центрифугировали со скоростью 8000 об·мин⁻¹ в течение 15 мин в центрифуге ОПН-8. Металлы рекстрагировали из микроэмульсии путем

смешивания с трехкратным по объему количеством 1М раствора азотной кислоты в первом случае и 1 М раствором соляной кислоты во-втором. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее 1 сут при комнатной температуре. Далее водную фазу разбавляли в 10 раз деионизированной водой и определяли содержание металлов с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7900.

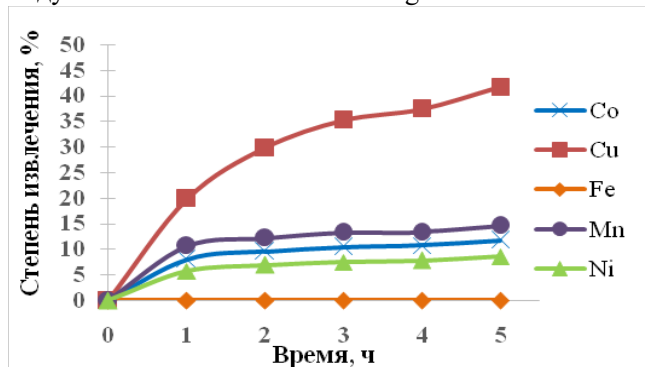


Рис. 1. Степени извлечения металлов в МЭ, содержащую в органической фазе 2 моль/л капроновой кислоты, реэкстракция с помощью 1М HNO_3

На рис. 1 представлены кинетические кривые извлечения металлов в микроэмульсию, содержащую в органической фазе 2 моль/л капроновой кислоты, реэкстракция была с помощью 1М HNO_3 . По этим данным можно сделать вывод, что активное выщелачивание идет первые два часа для Co, Mn, Ni, а для меди возрастает в течении всего эксперимента. По степеням извлечения металлы распределяются следующим образом: $Cu > Mn > Co > Ni > Fe$. Аналогичные результаты были получены для реэкстракции с соляной кислотой. Степень выщелачивание для меди более 40 процентов за 5 часов эксперимента. Можно полагать, что использование микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, содержащей в себе капроновую кислоту с концентрацией 2 моль/л будет эффективно для руд, содержащих медь.

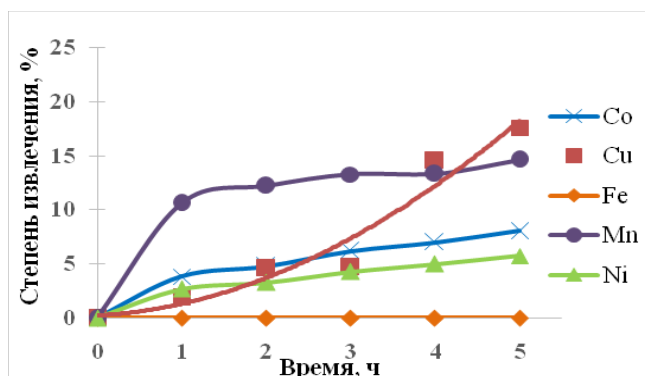


Рис. 2. Степени извлечения металлов в МЭ, содержащую в органической фазе уксусную и олеиновую кислоту в соотношении 8:1 по молям, реэкстракция произведена с помощью 1М HNO_3

На рис. 2 представлены кинетические кривые извлечения металлов в микроэмульсию, содержащую в органической фазе 2 моль/л уксусной кислоты и 0,25 моль/л олеиновой кислоты, реэкстракция была с помощью 1М HNO_3 . По этим данным можно сделать вывод, что активное выщелачивание идет первые два часа для Co, Mn, Ni, а для меди возрастает в течении всего эксперимента. По степеням извлечения металлы распределяются следующим образом: $Cu > Co > Mn > Ni > Fe$. Аналогичные результаты были получены для реэкстракции с соляной кислотой.

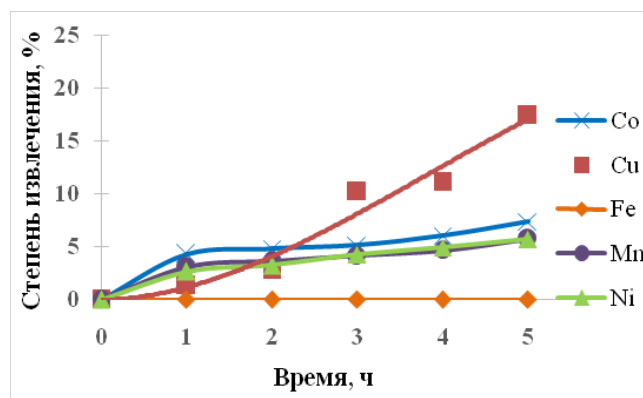


Рис. 3. Степени извлечения металлов в МЭ, содержащую в органической фазе уксусную и капроновую кислоту в соотношении 8:1 по молям, реэкстракция произведена с помощью 1М HNO_3

На рис. 3 представлены кинетические кривые извлечения металлов в микроэмульсию, содержащую в органической фазе 2 моль/л уксусной кислоты и 0,25 моль/л капроновой кислоты, реэкстракция была с помощью 1М HNO_3 . По этим данным можно сделать вывод, что активное выщелачивание идет первые два часа для Co, Mn, Ni, а для меди возрастает в течении всего эксперимента. По степеням извлечения металлы распределяются следующим образом: $Cu > Co > Mn > Ni > Fe$. Аналогичные результаты были получены для реэкстракции с соляной кислотой.

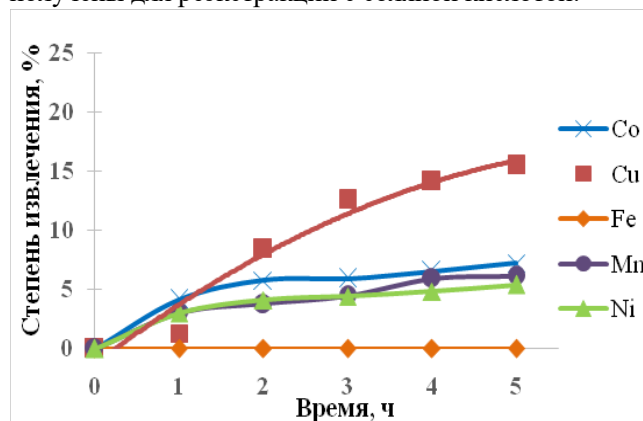


Рис. 4. Степени извлечения металлов в МЭ, содержащую в органической фазе 2 моль/л уксусной кислоты, реэкстракция произведена с помощью 1М HNO_3 ;

На рис. 4 представлены кинетические кривые извлечения металлов в микроэмульсию, содержащую в органической фазе 2 моль/л уксусной кислоты,

реэкстракция была с помощью 1М HNO₃. По этим данным можно сделать вывод, что активное выщелачивание идет первые два часа для Co, Mn, Ni, а для меди возрастает в течении всего эксперимента. По степеням извлечения металлы распределяются следующим образом: Cu>Co>Mn>Ni>Fe. Аналогичные результаты были получены для реэкстракции с соляной кислотой.

Таким образом, можно полагать что степень извлечения металлов в изученные микроэмульсии зависит от числа атомов углерода в монокарбоновых кислотах. Наиболее эффективным экстрагентом для микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов является капроновая кислота, содержащая 6 атомов углерода. Для всех использованных экстрагентов наблюдалась селективность извлечения цветных металлов по сравнению с железом, лучше всего извлекалась медь. Аналогичные результаты были получены при выщелачивании цветных металлов и железа из окисленного кобальто-медного концентрата с помощью микроэмульсий на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия, содержащих в качестве

экстрагентов ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту или смесь уксусной кислоты и трибутилфосфата [2].

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. №6. с. 64-69
2. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Современное состояние и перспективы исследований структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т.56. №1. С.56-71.
3. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. 2020. Т.93. №2. с. 249-256
4. Джейкок М., Джонс А. Экстракция ионов металлов из водных растворов карбоновыми кислотами. Химияэкстракции. М.: Атомиздат, 1999. С. 122.

УДК 546.723-31:544.526

Кагане Д.Д., Шарапаев А.И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III), ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ В ОПАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦАХ**

Кагане Дениза Денисовна – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологий; d.kagane@yandex.ru.

Шарапаев Александр Игоревич – старший преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено получение ϵ -Fe₂O₃ разложением нитрата железа (III) в пустотах опалоподобных матриц диоксида кремния и исследование фотокаталитической активности таких наночастиц. Исследована структура нанопорошков, ширина запрещенной зоны и влияние параметров термообработки на однородность поверхности образцов. Установлено, что фотокаталитическая активность наночастиц Fe₂O₃ зависит от размера частиц матрицы, в которой производится их получение. Наибольшей активностью к фоторазложению органических красителей при облучении светом обладают частицы, полученные в матрицах с размером частиц SiO₂ 80 нм.

Ключевые слова: оксиды железа, диоксид кремния, фотокатализатор, фотодegradация красителя.

**STUDY OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF IRON (III) OXIDE NANOPARTICLES PRODUCED
BY SYNTHESIS IN OPAL-LIKE MATRICES**

Kagane D.D., Sharapaev A.I.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article discusses synthesis of ϵ -Fe₂O₃ nanopowders by decomposition of iron (III) nitrate in voids of opal-like silica matrices and study of photocatalytic activity of such nanopowders. The structure of nanopowders, their band gap and surface homogeneity were studied. It was revealed, that photocatalytic activity depends on the size of silica particles in opal-like matrix used for sample preparation. Particles obtained in matrices with a SiO₂ particle size of 80 nm have the highest photodegradation activity of organic dyes upon irradiation with light.

Key words: iron oxides, silica, photocatalyst, dye photodegradation.

Введение

Фотокатализ — это ускорение скорости химической реакции за счет активации катализатора при освещении в области ультрафиолетового или видимого спектра. Он рассматривается в качестве альтернативного метода, который можно использовать для получения энергии без использования невозобновляемых ресурсов, а также для очистки и обеззараживания сред [1].

Многие материалы демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в присутствии света. Однако применение этих материалов ограничено ультрафиолетовым излучением. Наночастицы Fe₂O₃ имеют преимущество перед другими традиционными материалами в использовании для фотокатализа из-за более низкой ширины запрещенной зоны этого материала. В результате наночастицы Fe₂O₃ способны поглощать большую часть видимого солнечного спектра. Другими преимуществами являются химическая стабильность в водной среде, низкая стоимость, распространенность и малая токсичность. Все эти достоинства делают наночастицы Fe₂O₃ многообещающим вариантом для применения в области фотокатализа [2,3]. Активность наночастиц Fe₂O₃ существенно зависит от их структуры. Одним из способов получения наночастиц Fe₂O₃, позволяющим достаточно точно контролировать их микроструктуру является темплатный синтез в пустотах опалоподобных матриц на основе SiO₂ [4].

Экспериментальная часть

Наночастицы Fe₂O₃ получали темплатным методом, путем пропитки матриц из наночастиц SiO₂ разного размера и последующего прокалывания в при температуре 800 - 1000 °С в течение 3 часов.

Для проверки фотокаталитической активности порошков Fe₂O₃ раствор Родамина Б объемом 30 мл с заданной концентрацией помещали в емкость с поддерживаемой постоянной температурой и подвергали облучению источником света, предварительно добавив в раствор наночастицы Fe₂O₃. В течение 60 минут с интервалом в 20 минут производили отбор раствора, который далее центрифугировали для получения спектра поглощения без лишних помех. Спектры поглощения образцов снимали с использованием спектрофотометра Varian Cary 50. По получаемым спектрам наблюдалось разложение красителя в точке максимума пика, характеризующего присутствие Родамина Б (554 нм) [5]. Для сравнения скоростей разложения использовалась формула (1):

$$C/C_0 (\%) = \frac{A}{A_0} \times 100, \quad (1)$$

где A_0 — абсорбция Родамина Б в точке пика до реакции,

A — абсорбция Родамина Б в точке пика в данный момент времени,

C/C_0 — отношение текущей концентрации Родамина Б к начальной

Для исключения влияния адсорбционных явлений, не требующих освещения, для этих образцов также проводились опыты без излучения.

Синтез наночастиц Fe_2O_3 на поверхности подложек проводили в несколько стадий. В 10 мл раствора SiO_2 при перемешивании по каплям добавлялось 40 мкл концентрированной HCl для доведения pH до 1. В полученный раствор добавлялось 600 мкл $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при перемешивании. На поверхность подложки наносили каплю итоговой смеси. Подложка высыхала в течение нескольких часов в атмосфере воздуха, а затем в печи в течение часа в атмосфере воздуха при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$. Высохшая подложка помещалась в муфельную печь при комнатной температуре, после чего печь нагревалась до температуры $800\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, и выдерживалась в течение 3 часов при заданной температуре.

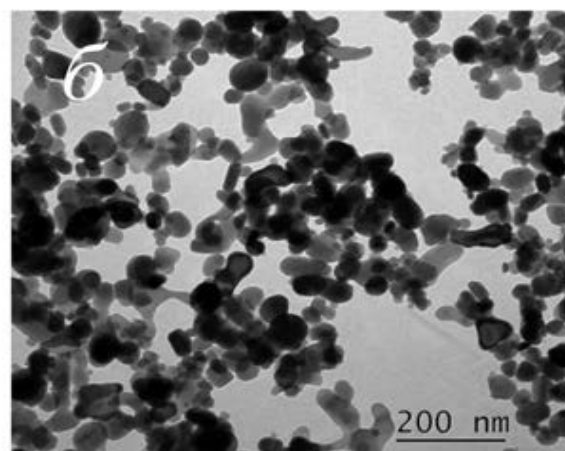
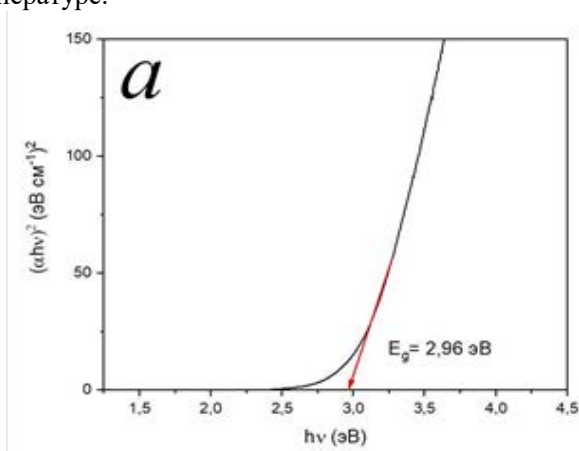


Рис. 1 График Тауца (а) и ПЭМ-изображение наночастиц оксида железа (III), полученных в опалоподобной матрице

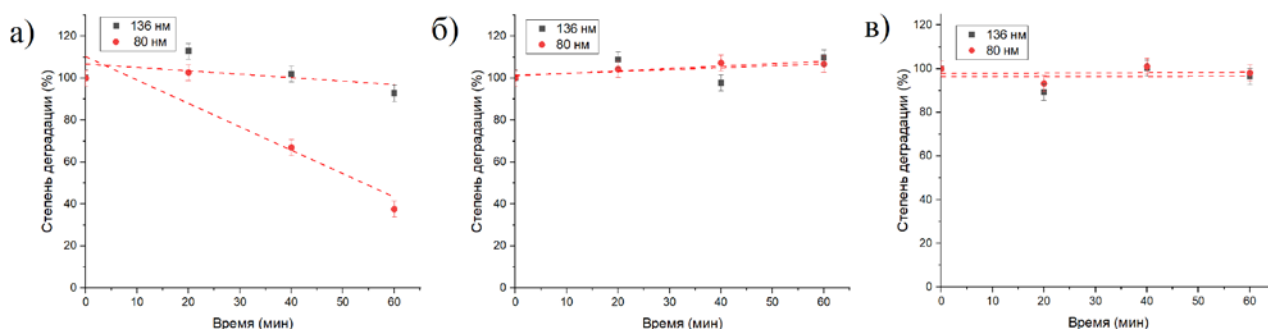


Рис. 2 Разложение Родамина Б: а — на свету; б — в темноте; в — на свету, частицы предварительно диспергированы

Отрезок кривой разложения 0-20 минут соответствует процессу адсорбции между дисперсной фазой и средой, после чего начинается разложение красителя. Видно, что образцы с размерами частиц SiO_2 136 и 80 нм обладают фотокаталитической активностью, поэтому использование наночастиц SiO_2 в диапазоне этих размеров наиболее перспективно.

При диспергировании частиц наблюдается исчезновение способности к активному фоторазложению красителя, что связано с изменением, нарушением структуры их агрегатов. Это означает, что получаемая структура образцов, получаемых данным методом, играет важную роль в проявлении фотокаталитической активности.

Для исследования поверхности наночастиц использовался оптический микроскоп Carl Zeiss Jena. Далее при помощи программы строились гистограммы яркости по микрофотографиям и вычислялись параметры, описывающие однородность получаемой поверхности.

Результаты и обсуждение

В ходе исследования ширины запрещенной зоны наночастиц оксида железа (III) получено значение $2,96\text{ эВ}$ (рис. 1а).

Изображение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наночастиц оксида железа (III) представлено на рис. 1б.

По результатам вычислений по формуле (1) были построены графики сравнения скорости разложения различных образцов (рис. 2).

Нанесение SiO_2 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в виде смеси актуально, так как при поэтапном нанесении вначале частиц SiO_2 и далее пропитки $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ наночастицы SiO_2 могут выступать в роли слоя диэлектрика.

При рассмотрении получаемых поверхностей при помощи микроскопа заметна разнообразность получаемых структур в зависимости от условий синтеза (рис. 3).

Однородность получаемых структур была оценена путем анализа среднеквадратичного отклонения яркости пикселей микроизображений. Значения параметров однородности получаемых структур Fe_2O_3 представлены в таблице 1.

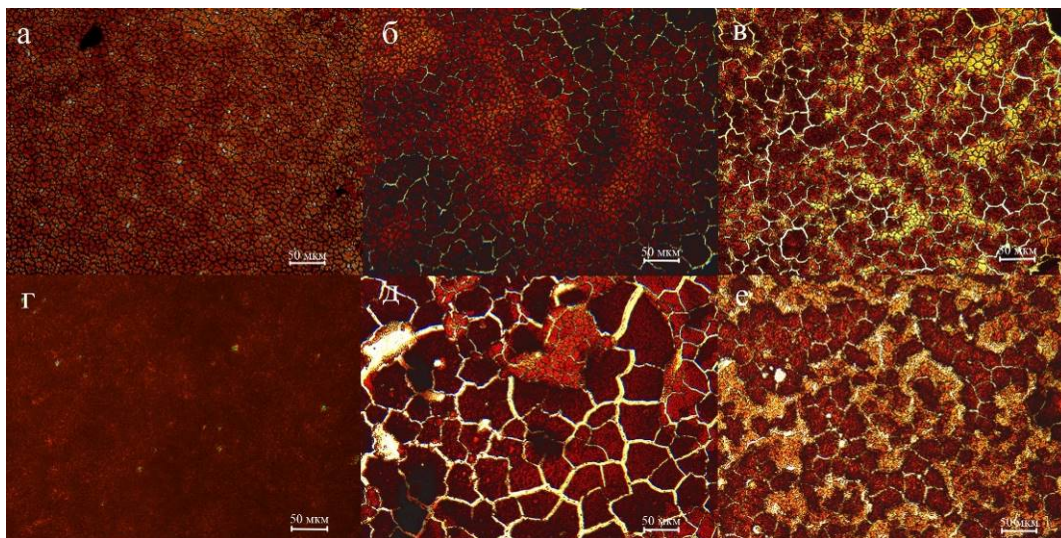


Рис. 3 Микрофотографии структур Fe_2O_3 в зависимости от условий (температура синтеза и концентрация $Fe(NO_3)_3$, соответственно): а – 1000 °С, 0,5 М; б – 1000 °С, 1 М; в – 900 °С, 0,5 М; г – 900 °С, 1 М; д – 800 °С, 0,5 М; е – 800 °С, 1 М

Таблица 1. Оценка гистограмм яркости структур Fe_2O_3

Температура прокаливания, °С	Среднеквадратичное отклонение по гистограмме яркости при концентрации Fe_2O_3 , равной 0,5 М, пиксель	Среднеквадратичное отклонение по гистограмме яркости при концентрации Fe_2O_3 , равной 1 М, пиксель
1000	55	56
900	65	33
800	68	48

Из таблицы видно, что наиболее однородной по данным микроскопии является поверхность, получаемая при температуре обжига 900 °С и концентрации $Fe(NO_3)_3$ 1 М. Таким образом оптимальными условиями с точки зрения однородности структур являются температура прокаливания 900 °С и концентрация раствора $Fe(NO_3)_3$ 1 М.

Заключение

Наночастицы Fe_2O_3 , получаемые при синтезе в опалоподобных матрицах с размером частиц SiO_2 , равным 80-140 нм, проявляют способность к фоторазложению органических красителей при облучении светом. Наибольшая активность наблюдается при размере частиц матрицы равном 80 нм. Структура получаемых образцов влияет на фотокаталитическую активность. Оптимальными с точки зрения однородности структуры параметрами получения являются температура прокаливания 900 °С и концентрация раствора $Fe(NO_3)_3$ 1 М.

Полученные результаты являются перспективными для дальнейшей разработки наноструктурированных фотокаталитических

материалов, в том числе иммобилизированных на подложках.

Список литературы

1. Hariganesh S. et al. Disinfection by-products in drinking water: detection and treatment methods // Disinfection By-products in Drinking Water. 2020. P. 279–304.
2. Hitam C.N.C., Jalil A.A. A review on exploration of Fe_2O_3 photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants // Journal of Environmental Management. 2020. Vol. 258.
3. Mishra M., Chun D.M. α - Fe_2O_3 as a photocatalytic material: A review // Applied Catalysis A: General. 2015. Vol. 498. P. 126–141.
4. Sharapaev A.I. et. al Template synthesis of ϵ - Fe_2O_3 nanoparticles in opal-like matrices // Mendeleev Communications. 2022. Vol. 32. P. 323–326.
5. Nathan V.K., Ammini P., Vijayan J. Photocatalytic degradation of synthetic dyes using iron (III) oxide nanoparticles (Fe_2O_3 -Nps) synthesised using *Rhizophora mucronata* Lam // IET Nanobiotechnology. 2019. Vol. 13, № 2. P. 120–123.

УДК 544.421.42:536.755

Казьмина В.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА ЦИНКА НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ TWEEN 80 И SPAN 80

Казьмина Валерия Александровна – студент 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; kzmnn_vel@yandex.ru.

Широких Анастасия Дмитриевна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе были исследованы наноэмульсии со стеаратом цинка на основе углеводородного масла с Tween 80 и Span 80, полученные методом температурной инверсии фаз. Изучено влияние концентрации стеарата цинка на средние размеры капель и седиментационную и агрегативную устойчивость наноэмульсий. Показано, что увеличение концентрации стеарата цинка приводит к снижению агрегативной устойчивости системы. Из-за образования флоккул протекает обратная седиментация, приводящая к последующему разделению фаз.

Ключевые слова: наноэмульсия, стеарат цинка, стабильность наноэмульсий, агрегация, обратная седиментация.

INFLUENCE OF ZINC STEARATE ON THE STABILITY OF NANOEMULSIONS OF PARAFFIN OIL WITH TWEEN 80 AND SPAN 80

Kazmina V.A., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

We studied nanoemulsions with paraffin oil, zinc stearate and Tween 80, Span 80, which were obtained by the phase inversion temperature method. The influence of the concentration of zinc stearate on the average drops sizes, the sedimentation and aggregation stability of nanoemulsions was studied. It was shown, that an increase in the concentration of zinc stearate led to a decrease in the aggregation stability of the system. Due to the floc formation, the creaming and the phase separation took place.

Key words: nanoemulsion, zinc stearate, nanoemulsion stability, aggregation, creaming

Введение

Наноэмульсии – это дисперсные системы, состоящие из водной, органической фаз и поверхностно-активных веществ (ПАВ), размеры капель дисперсной фазы которых не превышают 100 нм. Наноэмульсии термодинамически неустойчивы – для них характерна агрегация капель дисперсной фазы и протекание процессов обратной седиментации, коалесценции и оствальдова созревания [1, 2]. Совокупность этих процессов приводит к последующему расслаиванию наноэмульсий – разделению на две отдельные жидкие фазы (масляную и водную). На стабильность эмульсий также оказывают влияние органические биосовместимые соли металлов, например, стеарат алюминия [3].

Наноэмульсии применяют в различных областях промышленности: полимерной, лакокрасочной, парфюмерно-косметической, нефтяной и фармацевтической [1, 2]. Необходимым условием для практического использования эмульсий в медицине является низкая токсичность компонентов. В связи с этим остро стоит проблема выбора стабилизаторов. Благодаря биосовместимости и биоразлагаемости предпочтение отдают в основном неионогенным ПАВ и используют их в различных комбинациях для стабилизации наноэмульсий для медицинского применения [1, 4-5]. Благодаря вышеуказанным свойствам компонентов, входящих в состав

наноэмульсий, капли дисперсной фазы могут быть использованы в качестве носителей для адресной доставки лекарственных средств в ткани и органы человека [6]. В настоящее время это особенно актуально при лечении раковых заболеваний.

В работе были получены наноэмульсии на основе углеводородного масла (УВМ) со стеаратом цинка и изучено влияние последнего на седиментационную и агрегативную устойчивость и размер капель наноэмульсий. В качестве дисперсной фазы использовали УВМ в количестве 25 об.%. Дисперсионной средой выступал раствор NaCl с концентрацией 0,9 мас.%. Для стабилизации наноэмульсий использовали смесь неионогенных ПАВ Tween 80 и Span 80 (12,5 об.%) в объемном соотношении 2,3:1. Количество стеарата цинка изменяли от 0 до 0,5 мас.% от массы наноэмульсии.

Наноэмульсии получали методом температурной инверсии фаз. Необходимое количество стеарата цинка растворяли в УВМ при нагревании и постоянном перемешивании. В систему добавляли смесь ПАВ и раствор NaCl. Полученную смесь нагревали до 95°C, а затем охлаждали на ледяной бане при интенсивном перемешивании.

Анализ размеров капель дисперсной фазы наноэмульсий производили методом динамического светорассеяния (Zeta SizerNano, Malvern). Седиментационную устойчивость наноэмульсий во

времени исследовали методом светопропускания и светорассеяния монохромного излучения (Multiscan MS 20, DataPhysics)

Сразу после получения наноэмульсий был проведен анализ размеров капель дисперсной фазы. Полученные наноэмульсии имели бимодальное распределение капель по размерам (рис. 1): присутствовали пики, соответствующие одиночным каплям дисперсной фазы и их агрегатам.

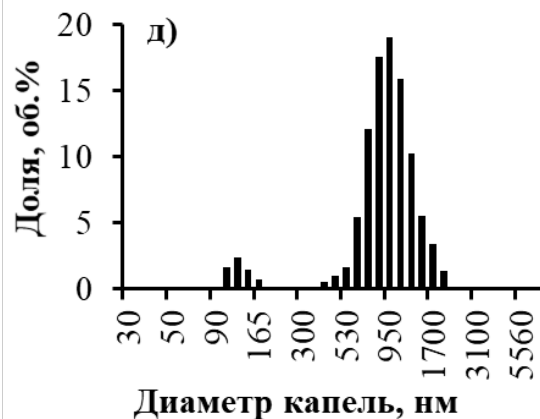
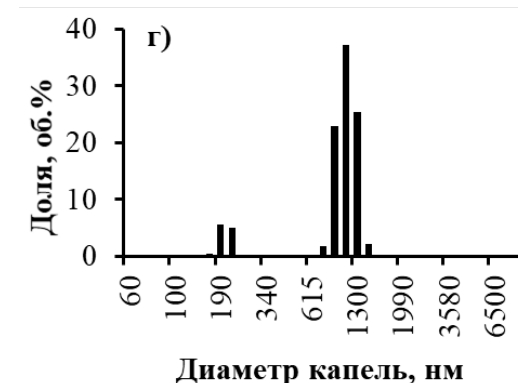
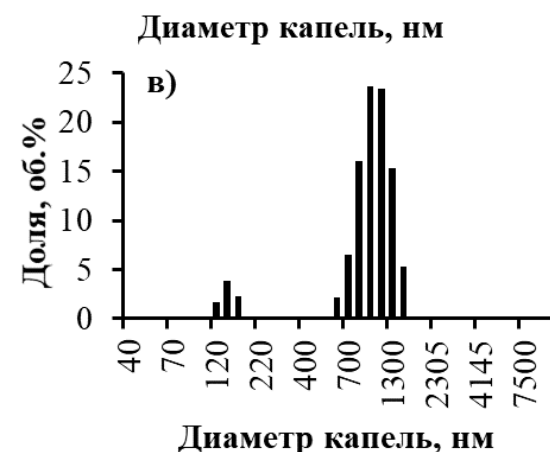
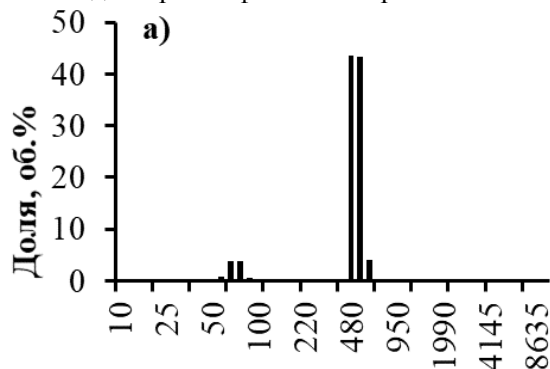


Рис. 1. Распределения по размерам капель и агрегатов в наноэмульсиях с концентрацией стеарата цинка: 0 (а), 0,05 (б), 0,10 (в), 0,25 (г) и 0,50 мас.% (д)

Средний диаметр капель наноэмульсии без стеарата цинка составлял 70 ± 10 нм (рис. 1, а). С течением времени размер одиночных капель увеличивался до 230 ± 40 нм. Также возрастали размеры флокул, присутствующих в системе, с 480 ± 120 нм до 1100 ± 120 нм в течение 3 ч после получения.

При увеличении концентрации стеарата цинка до 0,05 мас.% происходило увеличение диаметра получаемых капель по сравнению с наноэмульсиями без стеарата цинка – средний диаметр составил 200 ± 40 нм (рис. 1, б). Размер флокул был равен 1200 ± 120 нм. На протяжении 5 ч средний диаметр капель оставался практически неизменным.

С увеличением концентрации стеарата цинка до 0,10 мас.% образовывались капли и флокулы размером 140 ± 40 и 1000 ± 120 нм, соответственно (рис. 1, в). На протяжении времени наблюдения происходило увеличение капель до 230 ± 40 нм. Сразу после получения наноэмульсии с концентрацией стеарата цинка 0,25 мас.% средний размер капель составил 200 ± 40 нм, диаметр флокул не превышал 1170 ± 120 нм (рис. 1, г).

При добавлении 0,50 мас.% стеарата цинка наблюдалось уменьшение размеров полученных капель и агрегатов, средние размеры которых были равны 130 ± 40 и 1000 ± 120 нм, соответственно (рис. 1, д). В течение 1 ч средние размеры капель и флокул возрастали до 350 ± 40 и 1400 ± 120 нм.

Таким образом, увеличение концентрации стеарата цинка в системе способствовало возрастанию размеров капель и флокул. Однако при добавлении 0,50 мас.% стеарата цинка происходило уменьшение средних размеров капель и агрегатов. Предположительно, это связано с уменьшением растворимости стеарата цинка в УВМ, особенно при понижении температуры в процессе получения наноэмульсий. В результате стеарат цинка находился преимущественно в адсорбционном слое на поверхности капель дисперсной фазы. Прочность адсорбционного слоя возрастала, что и способствовало уменьшению размеров капель.

На основании полученных данных о диаметрах капель и флокул был проведен анализ их объемного соотношения для систем с различным содержанием стеарата цинка. Для всех систем доля флокул значительно превышала количество капель. В наноэмульсии, не содержащей стеарат цинка, объемное содержание флокул составляло 82%. С увеличением концентрации стеарата цинка (0,05-0,5 мас.%) доля агрегатов капель возрастала до 90%. На протяжении времени наблюдения изменений объемного соотношения капель и флокул практически не происходило.

Наноэмульсии без стеарата цинка (рис. 2, а) оставались кинетически стабильными в течение 0,5 ч после приготовления эмульсии, в то время как при включении в их состав 0,50 мас.% стеарата цинка начало отслаивания водной фазы наблюдалось практически сразу – в течение 10 мин после получения (рис.2, б).

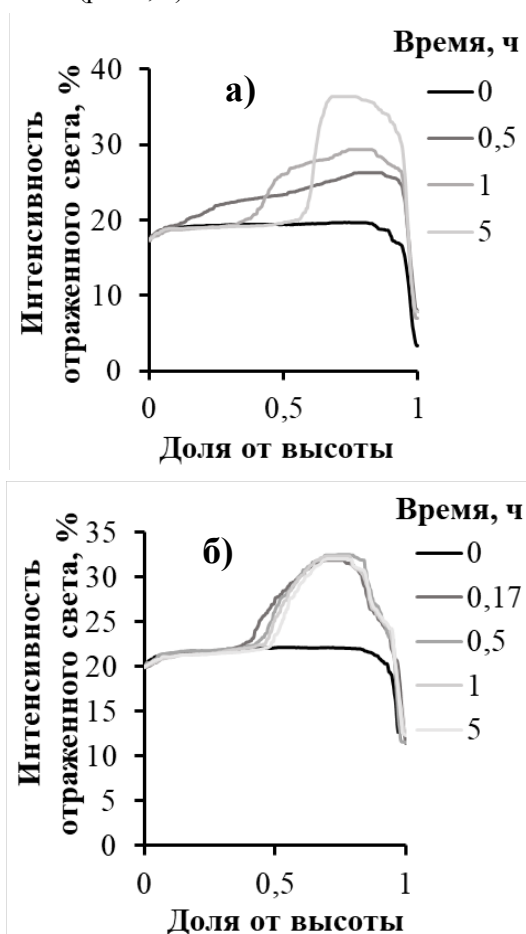


Рис. 2. Изменение профилей интенсивности отраженного света по высоте столба наноэмульсии с концентрацией стеарата цинка 0 (а) и 0,50 (б) мас.% с течением времени

При добавлении 0,05 мас.% стеарата цинка система оставалась кинетически стабильной в течение нескольких часов. При увеличении концентрации стеарата цинка до 0,1 мас.% отслаивание водной фазы происходило через 1 ч, однако добавление в систему 0,25 мас.% стеарата цинка вызывало отслаивание водной фазы через 0,5 ч.

Таким образом, установлено, что увеличение концентрации стеарата цинка приводило к снижению агрегативной устойчивости наноэмульсий на основе УВМ, стабилизированных Tween 80 и Span 80. Средний размер капель наноэмульсии без стеарата цинка составлял 70 ± 10 нм. Введение его в систему способствовало существенному укрупнению капель до $130-200 \pm 40$ нм. При увеличении концентрации стеарата цинка в системе наблюдалось увеличение объемного содержания флокул в полученных наноэмульсиях.

Список литературы

1. Наговицына Т. Ю., Фадеева Е. Ю., Королёва М. Ю. Получение прямых наноэмульсий, стабилизированных смесью неионогенных ПАВ // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 6. – С. 110-113.
2. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications // Russian Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 81 (1). – P. 21-43.
3. Широких А. Д., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Влияние стеарата алюминия на стабильность наноэмульсий на основе углеводородного масла с Tween 60 и Span 60 // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 8. – С. 115-117.
4. Королева М. Ю., Наговицына Т. Ю., Быданов Д. А., Юртов Е. В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38. – № 4. – С. 119-125.
5. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 10369-10377.
6. Наговицына Т. Ю., Королева М. Ю., Юртов Е. В. Устойчивость наноэмульсий, стабилизированных Tween 60 и Span 60, с инкапсулированными лекарственными веществами // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 12. – С. 43-45.

УДК 544.773.32

Кесати Э.Э., Иванова Я.О., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИСАХАРИДОВ НА СВОЙСТВА НАНОЭМУЛЬСИЙ С ОБЛЕПИХОВЫМ МАСЛОМ

Кесати Элита Эдуардовна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; kesatie@mail.ru

Иванова Яна Олеговна – аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

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

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

В статье рассмотрено получение наноэмульсий с облепиховым маслом, содержащих в дисперсионной среде альгинат натрия или смесь альгината натрия и κ-каррагинана. Показано, что в отсутствие альгината натрия эмульсия нестабильна и подвержена процессам флокуляции и коалесценции. При добавлении альгината натрия в концентрации 3 мас. % наноэмульсия стала устойчивой к фазовому расслоению в течение длительного времени вследствие гелеобразования дисперсионной среды. При добавлении альгината натрия в смеси с κ-каррагинаном была получена стабильная наноэмульсия при 1 мас. % полисахаридов.

Ключевые слова: наноэмульсия, облепиховое масло, полисахариды, альгинат натрия, κ-каррагинан, устойчивость.

THE INFLUENCE OF POLYSACCHARIDES ON THE PROPERTIES OF NANOEMULSIONS WITH SEA BUCKTHORN OIL

Kesati E.E., Ivanova I.O., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article discusses the production of nanoemulsions with sea buckthorn oil that contain sodium alginate in a dispersion medium or a mixture of sodium alginate and κ-carrageenan. It is shown that in the absence of sodium alginate, the emulsion is unstable to flocculation and coalescence. When adding sodium alginate at a concentration of 3 wt. % the nanoemulsion became resistant to phase separation for a long time due to the gelation of the dispersion medium. When adding sodium alginate and κ-carrageenan at a concentration of 1 wt. %, a stable nanoemulsion is obtained.

Keywords: nanoemulsion, sea buckthorn oil, polysaccharides, sodium alginate, κ-carrageenan, stability.

Введение

Наноэмульсии – дисперсные системы с размерами капель до 100 нм. Они представляют особый интерес для современной медицины, так как могут быть использованы в качестве основы для противоопухолевых препаратов, противовирусных вакцин, а за счет малого размера капель дисперсной фазы данные системы перспективны для трансдермальной доставки биологически активных компонентов в организм человека. Многие лекарственные соединения ввиду своей гидрофобности плохо растворяются в биологических средах. Наноэмульсии способны инкапсулировать такие лекарственные вещества, что снижает их побочное действие и время поступления лекарства к нужному органу, при этом не затрагивая остальные ткани организма [1-5].

Дисперсная фаза наноэмульсии может состоять из масел различной природы, в частности, из растительных [6], представляющих собой смесь биологически активных компонентов. Например, облепиховое масло богато витаминами А, С, Е, К, а также содержащимися в нем различными ненасыщенными жирными кислотами, органическими кислотами, каротиноидами и фитостеролами. Облепиховое масло способствует ускорению регенерации пораженных участков кожи и слизистых оболочек и последующему заживлению,

а применение его в составе наноэмульсии способно сократить потенциальные аллергические реакции и раздражения.

Полисахариды – природные высокомолекулярные соединения, образованные моносахаридными остатками, соединенных гликозидной связью. Наибольший интерес вызывают полисахариды, полученные из морских водорослей, так как они являются природными гелеобразователями. Примерами таких соединений являются агары, каррагинаны и альгиновые кислоты.

Высокомолекулярные соединения в составе наноэмульсий приводят к гелеобразованию в дисперсионной среде, что повышает стабильность данных систем [7-9].

В частности, добавление альгината натрия в водную фазу способствует повышению устойчивости наноэмульсий к агрегации, поскольку молекулы этого вещества могут вызывать стерическое и электростатическое отталкивание капель, что, соответственно, приводит к увеличению устойчивости к коалесценции.

Помимо свойств гелеобразования альгинат натрия оказывает выраженное гемостатическое действие и обладает противовоспалительными свойствами, водорастворим и нетоксичен.

Экспериментальная часть

В данной работе были получены прямые наноэмульсии методом температурной инверсии фаз. В качестве поверхностно-активных веществ была использована смесь Tween 80 и Span 80 концентрацией 12,5 об. %. Водный раствор хлорида натрия с концентрацией ~0,9 мас. % составлял дисперсионную среду, а в качестве дисперсной фазы было использовано облепиховое масло с концентрацией 25 об. %.

Были проведены исследования размеров капель наноэмульсий с облепиховым маслом без добавления полисахаридов методом динамического светорассеяния. На гистограмме, приведенной на рис. 1а, можно увидеть распределение капель по размерам, где средний размер составил ~25 нм. Однако полученные наноэмульсии оказались

неустойчивыми к флокуляции. Через 1 ч. после получения наноэмульсии началось отслаивание водной фазы, а после 3 сут водная фаза почти полностью отслоилась (рис. 1б).

Для увеличения устойчивости наноэмульсий в дисперсионную среду был добавлен альгинат натрия. При концентрации 1,75 мас. % скорость расслаивания была значительно снижена, однако с течением времени полисахарид осаждался, и наноэмульсия оказалась неустойчива к агрегации.

При увеличении концентрации альгината натрия до 2 мас. % также происходило осаждение альгината натрия, и наноэмульсия расслаивалась (рис. 3а). Однако, повышение содержания полисахарида до 3 мас. % привело к увеличению устойчивости, и наноэмульсия стала стабильной более 30 сут. (рис. 3б).

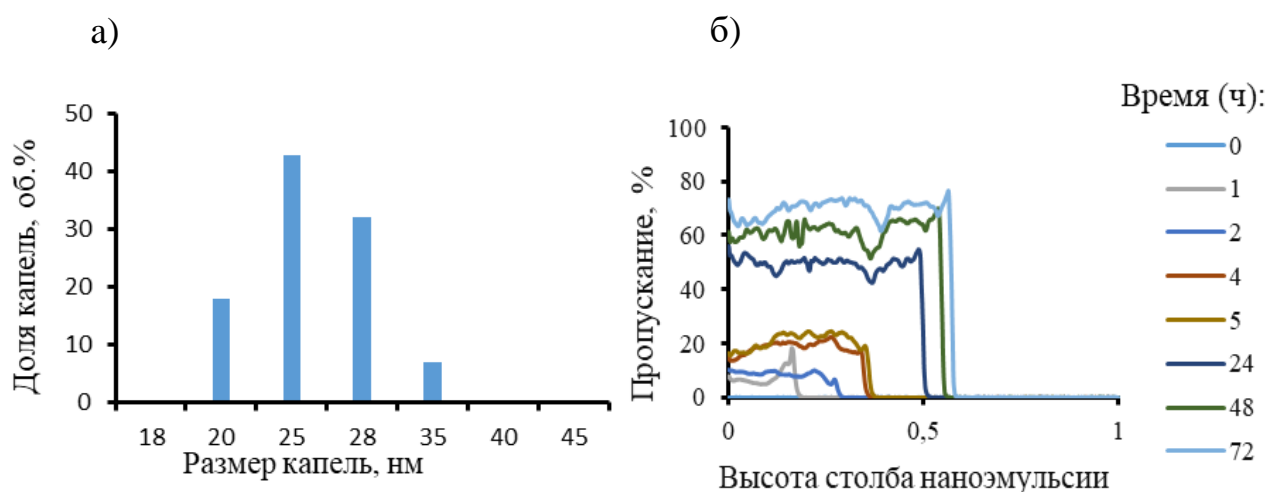


Рис. 1 Распределение по размерам капель (а) и зависимость пропускания света от высоты столба наноэмульсии без альгината натрия (б)

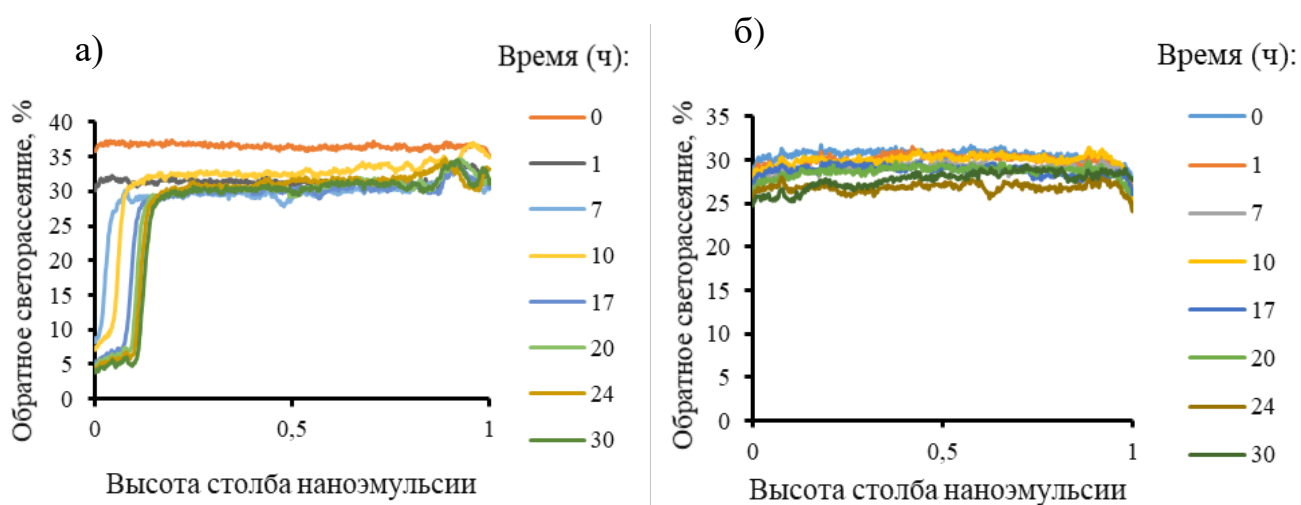


Рис. 3 Зависимость обратного светорассеяния от высоты столба наноэмульсии, содержащей 2 (а) и 3 мас. % (б) альгината натрия

При добавлении в наноэмульсию смеси альгината натрия и κ -каррагинана в массовом соотношении 3:1 при суммарной концентрации полисахаридов 1 мас. % наноэмульсия сохраняла устойчивость более 30 сут.



Рис. 5 Наноэмульсии с массовым соотношением альгината натрия и κ -каррагинана 3:1 при суммарной концентрации полисахаридов в концентрациях 1) 0,25, 2) 0,5, 3) 1 мас. %

На рис. 5 показан внешний вид наноэмульсий облепихового масла со смесью альгината натрия и κ -каррагинана в соотношении 3:1 через 14 сут после получения. Водная фаза в наибольшей степени отслаивалась из наноэмульсий с суммарной концентрацией полисахаридов 0,25 мас. %. Наноэмульсии с 1 мас. % смеси альгината натрия и κ -каррагинана были устойчивыми и не расслаивались.

Заключение

В данной работе были получены наноэмульсии с облепиховым маслом с преобладающим размером капель дисперсной фазы ~25 нм. Показано, что в наноэмульсиях с облепиховым маслом без альгината натрия происходят процессы агрегации и коалесценции, в результате чего наноэмульсия расслаивается. При добавлении полисахарида в дисперсионную среду наноэмульсий значительно возрастает ее стабильность.

Показано, что концентрации альгината натрия <3 мас. % было недостаточно для образования стабильных коллоидных систем. При концентрации альгината натрия 3 мас. % наноэмульсии получают

с гелеобразной дисперсионной средой, устойчивые в течение >30 сут.

Добавление κ -каррагинана в смеси с альгинатом натрия в количестве 1 мас. % позволило получить наноэмульсию облепихового масла, устойчивую в течение > 30 сут.

Список литературы

1. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Nanoemulsions: the properties, methods of preparation and promising applications // Russian Chemical Reviews. – 2012. – Vol.81 (1). – P.21-43.
2. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 10369-10377.
3. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications. – 2015. - Vol. 25(5). – P. 389-390.
4. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano-and microcapsules as drug-delivery systems // Resource- Efficient technologies. – 2016. - Vol. 2(4). – P. 233-239.
5. Ivanova Ya.O., Kostromicheva M.M., Koroleva M.Yu. Nanoemulsions with sea buckthorn oil and κ -carrageenan // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 647. – P. 129-149.
6. Ivanova Ya.O., Kostromicheva M.M., Ofitserov E.N., Koroleva M.Yu. Nanoemulsions with Amaranth and Sea Buckthorn Oils // Colloid Journal. – 2022. -Vol. 84(1). - P. 31–38.
7. Koroleva M.Y., Yurtov E.V. Emulsions for Liquid Membrane Extraction: Properties and Peculiarities // ACS Symposium Series. – 1996. – Vol. 642. – P. 89-102.
8. Koroleva M., Tokarev A., Yurtov E. Simulation of flocculation in W/O emulsions and experimental study // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2015. – Vol. 481. – P. 237-243.
9. Юртов Е.В., Королева М.Ю. Экстрагирующие эмульсии для извлечения веществ из водных сред // Успехи химии. – 1991. – Т. 60(11). – С. 2422-2447.

УДК 541.182

Королева Т.В., Степанова У.А., Бизяева А.А., Зайцев В.Б., Мурадова А.Г.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СОСТАВА CsPb₂Br₅

Королева Таисия Викторовна - бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, TasyaKoroleva@gmail.com;

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana_stepanova@mail.ru;

Бизяева Анастасия Андреевна - бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, niknaum12@gmail.com;

Зайцев Владимир Борисович – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники; vzaitsev@phys.msu.ru;

Мурадова Айтан Галандар Кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.² ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Россия, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Перовскитные квантовые точки на основе галогенидов свинца различного стехиометрического состава имеют ряд преимуществ перед трехмерными аналогами состава CsPbBr₃ благодаря проявлению анизотропных свойств. В данной работе были исследованы методы получения квантовых точек состава CsPb₂Br₅, а также исследованы их структурные и оптические свойства по сравнению с трехмерными аналогами состава CsPbBr₃.

Ключевые слова: перовскит, квантовые точки, фотолюминесценция.

OBTAINING CsPb₂Br₅ PEROVSKITE QUANTUM DOTSKoroleva T. V.¹, Stepanova U.A.¹, Bizyaeva A.A.¹, Zaitsev V.B.², Muradova A.G.¹¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

Perovskite quantum dots based on lead halides of various stoichiometric compositions have a number of advantages over three-dimensional analogues of the CsPbBr₃ composition due to the manifestation of anisotropic properties. In this work, methods for obtaining quantum dots of the CsPb₂Br₅ composition were studied, as well as their structural and optical properties in comparison with three-dimensional analogues of the CsPbBr₃ composition.

Key words: perovskite, quantum dots, photoluminescence.

Введение

Неорганические перовскитные квантовые точки (КТ) галогенидов свинца стали одним из наиболее перспективных материалов для оптоэлектроники за последние несколько лет благодаря их перестраиваемой прямой запрещенной зоне, высокому коэффициенту поглощения, низкой энергии полосы возбуждения и высокой подвижности носителей заряда. Галогенидные перовскиты имеют несколько структурных модификацию, их общая формула может быть записана как A_nBX_{2+n}, где А представляет собой одновалентный катион (Cs⁺ и др.), В – двухвалентный металл (Pb²⁺), а X – анион галогена (Cl, Br, I). При n = 1, перовскитные КТ называются трехмерными (3D). Например, CsPbBr₃ представляет собой трехмерный перовскит, кристаллическая структура которого основана на 4-октаэдрах PbBr₆ с общими углами. При n = 2-4 структура считается низкоразмерным перовскитом. В данном случае октаэдры образуют плоскости (при n = 2 — двумерные, 2D), цепочки (при n = 3 — одномерные,

1D) и изолированные точки (если n = 4 — нульмерные 0D) [1, 2].

На данный момент наиболее изученными являются трехмерные перовскиты со структурой ABX₃ благодаря их толерантности к дефектам, возникающей из-за сильной разрыхляющей связи между Pb-s и I-p электронами, что обеспечивает большую длину диффузии электронно-дырочных пар [3]. Также они обладают узкой шириной запрещенной зоны (~1,73 эВ), которая может обеспечить большую эффективность солнечных элементов [4]. Перовскитные КТ относятся к прямозонным полупроводникам с высокой внутренней квантовой эффективностью, что обеспечивает замечательные фотолюминесцентные свойства. Перестройку светового излучения в диапазоне 400-800 нм можно настроить у всех представленных выше структур перовскитов, меняя соотношения галогенидов в их составе. От синего (Cl) к зеленому (Br) и далее к красному (I) [5].

Однако и другие структуры обладают некоторыми преимуществами по сравнению с трехмерными перовскитами. Двумерные пластины

перовскитов CsPb_2Br_5 отличаются достаточно высоким квантовым выходом фотолюминесценции в диапазоне приблизительно 20-90%, что сравнимо и немного выше показателей трехмерных аналогов, однако с течением времени он может снижаться, что связано с особенностями структуры CsPb_2Br_5 [6]. Создание композитных структур на основе CsPbBr_3 - CsPb_2Br_5 поможет повысить КПД создаваемых солнечных элементов и фотодетекторов [7,8].

Существует две стратегии синтеза перовскитных квантовых точек: эпитаксиальные методы и коллоидные. Эпитаксиальные методы сложны в аппаратном оформлении и требуют больших экономических затрат. Коллоидные методы обладают рядом преимуществ, а именно не требуют высоких температур (в пределах 200°C), есть возможность осуществлять контроль температуры, времени синтеза, соотношения реагентов, что позволяет настраивать форму и размер получаемых КТ, также существование нанокристаллов в виде коллоидного раствора позволяет релаксировать КТ в желаемых средах и матрицах.

К коллоидным методам относится наиболее часто применяемый для синтеза перовскитных КТ метод горячей инъекции, который используют и для получения структур CsPb_2X_5 . В методе горячей инъекции источники ионов А и В (химические прекурсоры) смешиваются при температуре нуклеации в некоординирующем растворителе. Раствор быстро достигает пересыщения, вследствие чего образуются наночастицы.

Таким образом, целью данной работы является получение перовскитных квантовых точек состава CsPb_2Br_5 и сравнительный анализ структурных и оптических свойств с 3D-аналогами CsPbBr_3 .

Экспериментальная часть

Квантовые точки состава CsPbBr_3 и CsPb_2Br_5 были получены методом горячей инъекции. Синтез проводили в два этапа. На первом этапе получали прекурсор олеата цезия в ходе реакции между карбонатом цезия и олеиновой кислотой при температуре 150°C в токе азота. На втором этапе соль PbBr_2 растворяли в октадецене, после чего добавляли олеиламин и олеиновую кислоту в соотношении 1:1 (5:8 для CsPb_2Br_5) в качестве стабилизаторов. При

достижении температуры 165°C для CsPbBr_3 или 135°C для CsPb_2Br_5 в смесь быстро вводили прекурсор олеата цезия, инициируя реакцию получения наночастиц. Реакционную смесь выдерживали в течение необходимого времени, затем быстро охлаждали на водяной бане.

Очистка квантовых точек проводилась методом осаждения и релаксации. К раствору КТ добавляли изопропиловый спирт и осаждали центрифугированием. Последующее релаксирование проводилось в толуоле.

Для исследования структурных свойств были получены ПЭМ-снимки с просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F и снимки с оптического светового микроскопа Carl Zeiss Jena. Оптические свойства исследовались с помощью спектров поглощения, снятых на спектрофотометре Varian Cary 50 и спектров фотолюминесценции, которые были получены с помощью люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

Результаты и обсуждение

Оценка формы и размеров полученных квантовых точек проводилась путем исследования ПЭМ-изображений для CsPbBr_3 и снимков с оптического светового микроскопа для CsPb_2Br_5 . Трехмерные КТ обладали кубической формой и высокой монодисперсностью кристаллов со средним размером $7,3 \pm 1,1$ нм. Двумерные CsPb_2Br_5 представляли собой пластины неправильной формы размером в пределах 4 мкм, что на порядок больше трехмерных аналогов. Также для данных образцов был выполнен рентгенофазовый анализ (РФА), который подтвердил наличие синтезируемых фаз (рис. 1). Пики рентгеновского излучения для CsPbBr_3 , расположенные при $2\theta = 15,3^\circ$, $20,9^\circ$ и $31,0^\circ$ могли быть заданы дифракциям из плоскостей (100), (110) и (200) соответственно, что хорошо согласовалось с РФА стандартом PDF#18-0364. Рентгенограмма образца CsPb_2Br_5 заметно отличалась от CsPbBr_3 , что связано с различием в кристаллической структуре. Дифракционные пики с центрами $2\theta = 11,8^\circ$, $21,7^\circ$, $30,5^\circ$, 48° соответствуют кристаллическим плоскостям (002), (210), (213) и (413), (стандарт PDF#25-0211).

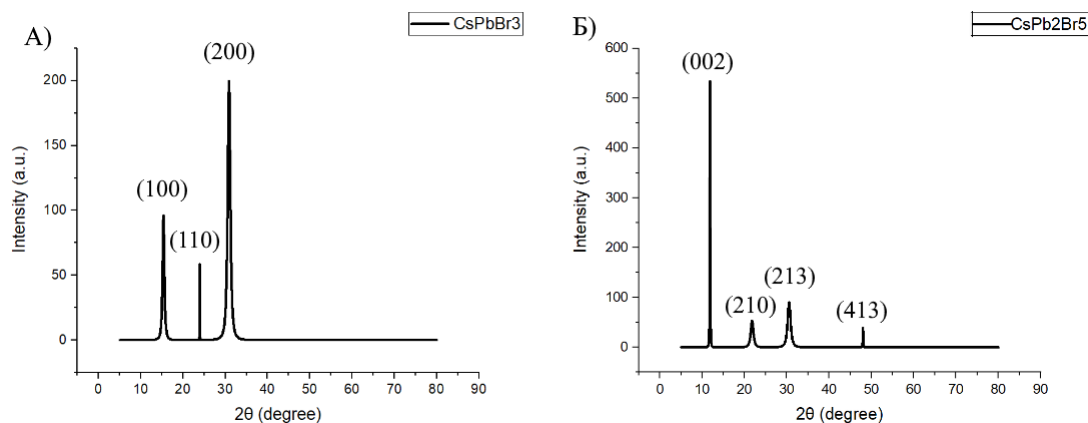


Рис. 1. Дифрактограммы образцов: А) CsPbBr_3 и Б) CsPb_2Br_5

Были определены положения максимума экситонного пика для обоих образцов: для CsPbBr₃ – 506 нм, для CsPb₂Br₅ пик был сдвинут в коротковолновую область и расположен на длине волны 457 нм, что согласуется с литературными данными о двумерной фазе. Ширина запрещенной зоны была найдена в соответствии с уравнением Тауца:

$$\alpha = \frac{\alpha_0(h\nu - E_g)}{h\nu},$$

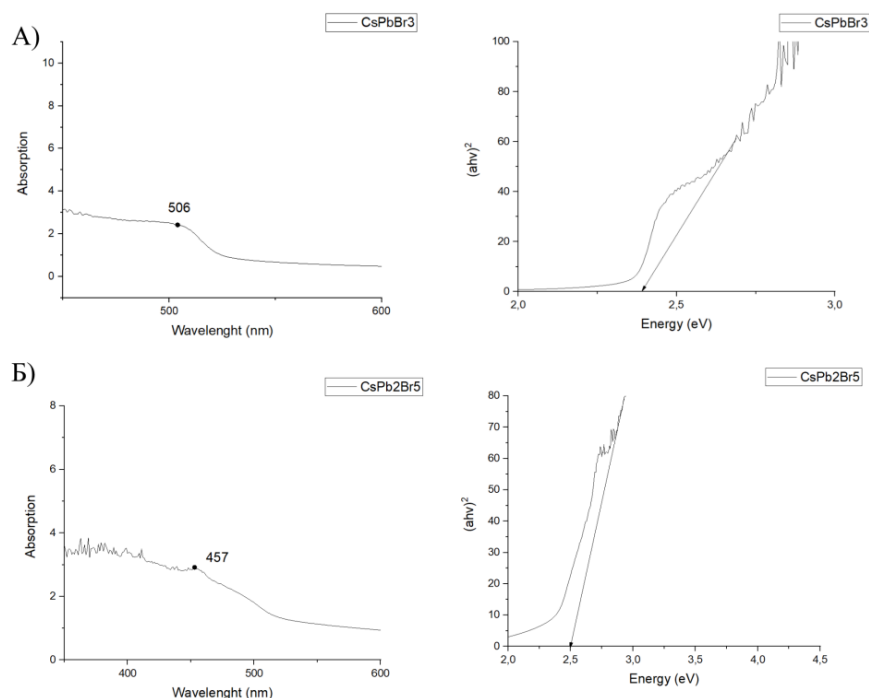


Рис. 2. Положения максимума экситонного пика и ширина запрещенной зоны для образцов: А) CsPbBr₃ и Б) CsPb₂Br₅

Заключение

В данной работе были получены и исследованы перовскитные квантовые точки состава CsPb₂Br₅ и их оптические и структурные свойства в сравнении с трехмерными нанокристаллами CsPbBr₃. Двумерные квантовые точки имели больший размер и неправильную форму по сравнению с трехмерными аналогами, спектр фотолюминесценции образца CsPb₂Br₅ был смещен в коротковолновую область относительно CsPbBr₃. Ширина запрещенной зоны изменялась незначительно для CsPb₂Br₅ и составила 2,5 эВ. Результаты исследования свидетельствуют о том, что данные наноструктуры могут быть перспективным материалом для создания нанокомпозитов CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ и их применения в оптоэлектронике.

Список литературы

1. Zero-dimensional Cs₄PbBr₆ perovskite nanocrystals / Y. Zhang et al. // The journal of physical chemistry letters. – 2017. – V. 8. – №. 5. – P. 961-965.
2. Large-scale room-temperature synthesis and optical properties of perovskite-related Cs₄PbBr₆ fluorophores / D. Chen et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – V. 4. – №. 45. – P. 10646-10653.

где E_g — энергия запрещенной зоны. Для обоих структур ширина запрещенной зоны изменялась незначительно: 2,4 эВ для CsPbBr₃, 2,5 эВ для CsPb₂Br₅ (рис. 2).

Для полученных образцов CsPbBr₃ и CsPb₂Br₅ исследовались фотолюминесцентные свойства. Спектр фотолюминесценции CsPb₂Br₅ был смещен в коротковолновую область относительно CsPbBr₃, что на практике характеризовалось сине-зеленым свечением.

3. Manser J. S. Band filling with free charge carriers in organometal halide perovskites / J. S. Manser, P. V. Kamat // Nature Photonics. – 2014. – V. 8. – №. 9. – P. 737-743.

4. Recent progress on cesium lead/tin halide-based inorganic perovskites for stable and efficient solar cells: A review / B. Parida et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2020. – V. 204. – P. 110212.

5. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals / D. Shi et al. // Science. – 2015. – V. 347. – №. 6221. – P. 519-522.

6. Transforming hybrid organic inorganic perovskites by rapid halide exchange / N. Pellet et al. // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – №. 6. – P. 2181-2188

7. All-ambient processed binary CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ perovskites with synergistic enhancement for high-efficiency Cs-Pb-Br-based solar cells / X. Zhang et al. // ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V. 10. – №. 8. – P. 7145-7154.

8. All-inorganic perovskite nanocrystals for high-efficiency light emitting diodes: dual-phase CsPbBr₃-CsPb₂Br₅ composites / X. Zhang et al. // Advanced Functional Materials. – 2016. – V. 26. – №. 25. – P. 4595-4600.

УДК 544.015.4, 620.3

Кулиева Л.Э., Королёва М.Ю.

КАПСУЛИРОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВЫСОКОПОРИСТЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ

Кулиева Лэйла Эльнуровна – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; kulieva.l.e@muctr.ru

Королёва Марина Юрьевна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе рассмотрены актуальные подходы к капсулированию материалов с изменяемым фазовым состоянием. Такие материалы могут выступать как накопители тепловой энергии благодаря протекающим фазовым переходам в определённом интервале температур. Парафин, как материал с изменяемым фазовым состоянием, потенциально может быть применен для хранения тепловой энергии. Однако, его низкая теплопроводность может негативно сказаться на процессе аккумулирования энергии.

Ключевые слова: скрытая тепловая энергия, парафин, капсулирование, фазовый переход

CAPSULATION OF SATURATED HYDROCARBONS IN HIGH-POROUS NANOMATERIALS

Kulieva L.E., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article discusses current approaches to encapsulating phase change materials. These materials can act as a heat energy accumulator due to the phase transitions occurring within a certain temperature range. Paraffin, as a phase change material, has the potential to be used for thermal energy storage. However, its low thermal conductivity can negatively affect the energy storage process.

Key words: latent heat, paraffin, encapsulation, phase transition

Введение

С увеличением численности мирового населения растёт и спрос на тепловую энергию, что может привести к глобальному энергетическому кризису. Актуальной задачей является поиск альтернативных источников энергии и наиболее эффективных механизмов её хранения. Одним из способов накопления энергии может быть использование материалов с изменяемыми фазовыми состояниями (PCM – Phase Change Materials). Фазовые превращения в таких материалах происходят в определённом температурном интервале, что даёт возможность аккумулировать тепловую энергию. PCM растекаются при плавлении, и возникает необходимость в их капсулировании. Кроме того, заключённые в капсулы, PCM устойчивы к механическим воздействиям, повышенным температурам и большинству химикатов. Капсулируемое вещество образует ядро микрокапсул, а капсулирующий материал формирует оболочку.

Наиболее часто в качестве PCM используются парафины, обладающие небольшим перепадом между точкой плавления и точкой затвердевания, доступностью и экологичностью. Парафины обладают таким недостатком как низкая теплопроводность, снижающим скорость аккумулирования и извлечения тепла во время процессов плавления и кристаллизации. При микрокапсулировании парафина увеличивается отношение площади поверхности к объёму, что приводит к улучшению теплопроводности.

Методы капсулирования предельных углеводородов

Одним из перспективных направлений использования PCM является строительство. Для включения PCM в строительные материалы используется метод инкапсулирования. Матричными материалами, наиболее часто используемыми в экспериментах, являются пористые материалы. Благодаря пористой структуре, такие материалы позволяют инкапсулируемому веществу совершать фазовые переходы из твёрдого состояния в жидкое внутри пор без утечки.

В работе [1] был разработан композитный материал на основе парафина и углеродной пены, полученной из крахмала. Углеродную пену получали вспениванием и пропариванием при различных температурах карбонизации. Технологическая схема приготовления углеродной пены показана на рис. 1.

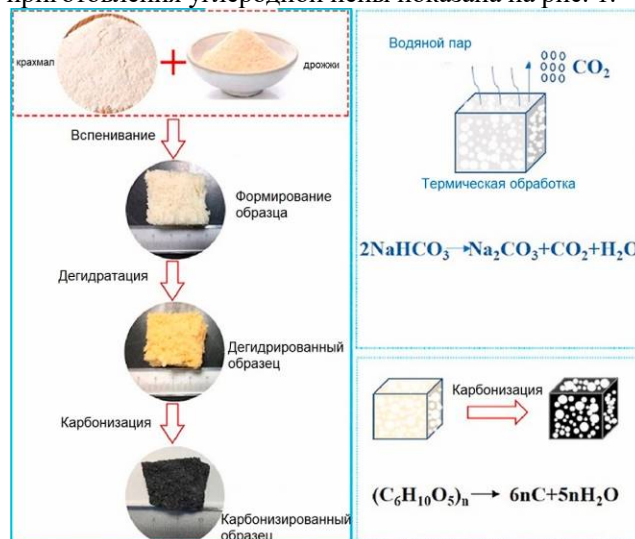


Рис. 1 Схема получения углеродной пены [1]

Крахмал и предварительно растворённый в воде дрожжевой порошок помещали в аппарат для смешивания и перемешивали в течение 15 мин до получения однородной массы. В результате перемешивания в течение 60 мин при температуре 40 °С происходило вспенивание смеси и, как следствие, образование пористой структуры.



Рис. 2 Схема вакуумной пропитки образцов углеродной пены [1]

В работе [2] разработали композитный материал парафин/диатомит. Диатомит широко применяется в производстве цемента и имеет очень высокопористую микроструктуру. Композит был изготовлен с помощью метода прямой пропитки. Измельчённый парафин смешивали с диатомитом, затем смесь помещали в печь и термостатировали при температуре 80 ± 5 °С в течение 4-х ч. Систему перемешивали каждые 1,5 ч для получения однородной массы.

Добавление материалов с высокой теплопроводностью в матрицы для формирования РСМ является актуальным и распространенным направлением исследований. Так в работе [3] были получены формоустойчивые материалы для аккумулирования энергии на основе парафина и полиэтилена высокой плотности. Композиты получены путем смешивания расплавленного парафина с расплавленным полиэтиленом и последующим охлаждением до комнатной температуры. Для улучшения теплопроводности материалов в расплавленные композитные образцы при перемешивании добавляли отшелушенный графит в соотношении 3 мас.% при температуре около 150 °С. Отшелушенный графит был подготовлен с помощью процесса термообработки, описанной в работе [4].

В исследовании [5] был предложен новый метод инкапсуляции РСМ в микросферы, которые представляли собой полые частицы летучей золы (ценосферы), образующейся на угольных электростанциях, размером от нескольких микрометров до сотен микрометров. Оболочка ценосферы имела несколько небольших пор, которые были закрыты тонким слоем стеклокристаллической пленки. При удалении этой пленки путем химического травления эти поры могут быть открыты. Тонкий слой кремнезема наносился на готовые микросферы для предотвращения возможной утечки жидких РСМ.

Композиты парафин/углеродная пена были приготовлены методом вакуумной пропитки, как показано на рис. 2. Твердый парафин и углеродная пена были помещены в стеклянный стакан, а затем в вакуумную печь. Вакуумную печь нагревали до 80 °С, чтобы расплавить твердый парафин. Через 1 ч поры углеродной пены были пропитаны парафином.

Полученные пористые микрокапсулы, содержащие РСМ, называются СеноРСМ. Такие микрокапсулы могут быть непосредственно добавлены в традиционные строительные материалы, такие как бетон, для получения термоактивного бетона. Также был изготовлен прототип термоактивного цементного раствора с капсулами СеноРСМ и охарактеризованы его механические свойства. Прочность на сжатие раствора с добавлением и без СеноРСМ измерена и показана на рис. 3.

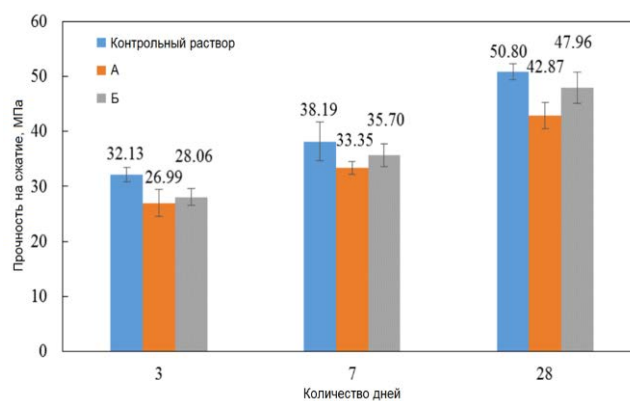


Рис. 3 Прочность на сжатие строительного раствора с СеноРСМ и без него: А – образцы СеноРСМ, покрытые слоем кремнезёма (герметичные); Б – образцы СеноРСМ, не содержащие покрытия (негерметичные) [5]

Из рисунка видно, что по сравнению с контрольным раствором добавление СеноРСМ привело к потере прочности во всех исследованных временных промежутках. Однако, в образцах раствора, содержащих СеноРСМ в оболочке из кремнезёма, наблюдается незначительная потеря прочности.

Заключение

Рассмотрены исследования, направленные на создание систем, в которых парафин служит в качестве аккумулятора скрытого тепла, а пористые наноматериалы выступают в качестве матрицы, которая предотвращает утечку расплавленного парафина и обеспечивает структурную прочность. Однако, ни один из предложенных композитов не нашел практического применения, так как не сочетал в себе механическую прочность, долговечность и повышенную теплопроводность одновременно. Поэтому создание новых матриц для формирования термически стабильных и эффективных материалов с улучшенной теплопередачей представляет большой интерес.

Список литературы

1. Shi T., Zhang X., Qiao J., Wu X., Chen G., Leng G., Lin F., Min X., Huang Z. Preparation and characterization of composite phase change materials

based on paraffin and carbon foams derived from starch // *Polymer*. – 2020. – P. 13.

2. Xu B., Li Z. Paraffin/diatomite composite phase change materials incorporated camant-based composite for thermal energy storage // *Applied Energy*. – 2013. – No. 105. – P. 229-237.

3. Sari A. Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties // *Energy Conversion and Management*. – 2004. No. 45. – P. 2033-2042.

4. XiaoM., Feng B., Gong K. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity // *Energy Convers Manage*. – 2002. – No. 43. P. 8.

5. Liu F., Wang J., Qian X. Integrating phase change materials into concrete through microencapsulation using cenospheres // *Cement and Concrete Composites*. – 2017. – P. 28.

УДК 544.773.33

Мищенко Е.В., Данилова Ю.А., Буянова Д.А., Королёва М.Ю.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОГЕННЫХ ПАВ НА РАЗМЕР И ζ -ПОТЕНЦИАЛ
НАНОЧАСТИЦ ПАРАФИНА

Мищенко Екатерина Валерьевна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; mishchenkoek@list.ru

Данилова Юлия Андреевна – студент 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Буянова Дарья Андреевна – студент 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В работе представлены результаты изучения влияния ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и додецилсульфата натрия (ДСН) на размер и ζ -потенциал твёрдых липидных наночастиц парафина, полученных методом температурной инверсии фаз и стабилизированных Tween 60 и Span 60.**Ключевые слова: твёрдые липидные наночастицы, парафин, температурная инверсия фаз.*STUDY OF THE INFLUENCE OF IONIC SURFACTANTS ON THE SIZE AND ζ -POTENTIAL OF SOLID
LIPID NANOPARTICLES OF PARAFFIN WAX

Mishchenko E.V., Danilova Yu.A., Buyanova D.A., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

*This work presents the results of the study of the effect of ionic surfactants cetiltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS) on the size and ζ -potential of solid lipid nanoparticles of paraffin wax, prepared by temperature phase inversion method and stabilized by nonionic surfactants: Tween 60, Span 60.**Key words: solid lipid nanoparticles, paraffin wax, temperature phase inversion.*

Разработка биосовместимых и биоразлагаемых носителей липофильных лекарственных соединений (ЛС), обладающих высокой степенью загрузки ЛС, малыми размерами и способностью накапливаться в целевых клетках остаётся острой проблемой, т.к. использование гидрофобных ЛС связано с рядом ограничений, к примеру, низкая растворимость в водной среде приводит к низкой биодоступности. Решением проблемы является создание систем адресной доставки липофильных ЛС, которые позволяют повысить биодоступность и время высвобождения лекарственных агентов, снизить побочные эффекты, при этом действуя целенаправленно на повреждённую область. Твёрдые липидные наночастицы (ТЛН) обладают большим потенциалом в качестве носителей липофильных ЛС из-за их размера и устойчивости [1-3].

В данной работе были получены ТЛН парафина методом температурной инверсии фаз [4, 5]. Для этого смесь состава: парафин – ПАВ – водный раствор 0,9 мас.% NaCl нагревали до 85 °С. Затем резко охлаждали на ледяной бане при постоянном перемешивании на магнитной мешалке.

Для получения ТЛН были использованы следующие реактивы производства фирмы Sigma-Aldrich: парафин (≥ 90 %), полиэтиленгликольсорбитанмоностеарат — Tween 60 (≥ 90 %), сорбитанмоностеарат — Span 60 (≥ 90 %), ЦТАБ ($\geq 99,5$ %), ДСН ($\geq 99,5$ %), NaCl ($\geq 99,5$

%). Во всех экспериментах использовалась бидистиллированная вода.

Доля дисперсной фазы, состоящей из парафина, была равна 10 об.%. В качестве стабилизаторов были использованы неионогенные ПАВ Tween 60 и Span 60. Суммарная концентрация ПАВ составляла 6 об. %. Размер и ζ -потенциал капель НЭ определяли методом динамического светорассеяния и измерением электрофоретической подвижности частиц на приборе Malvern Zetasizer Nano.

На рис. 1а представлена зависимость среднего диаметра ТЛН от времени. Средний диаметр наночастиц парафина изменялся в пределах погрешности измерений и составлял 62 ± 6 нм, т.е. системы оставались стабильными к агрегации более 35 сут. Для определения устойчивости к седиментации были построены зависимости обратного рассеяния света от высоты столба суспензии ТЛН парафина (рис. 1б). Обратное рассеяние света в образцах ТЛН парафина практически не изменялось более 28 сут и оставалось постоянным по высоте столба суспензии ТЛН. Это говорит о высокой агрегативной и седиментационной устойчивости полученных образцов.

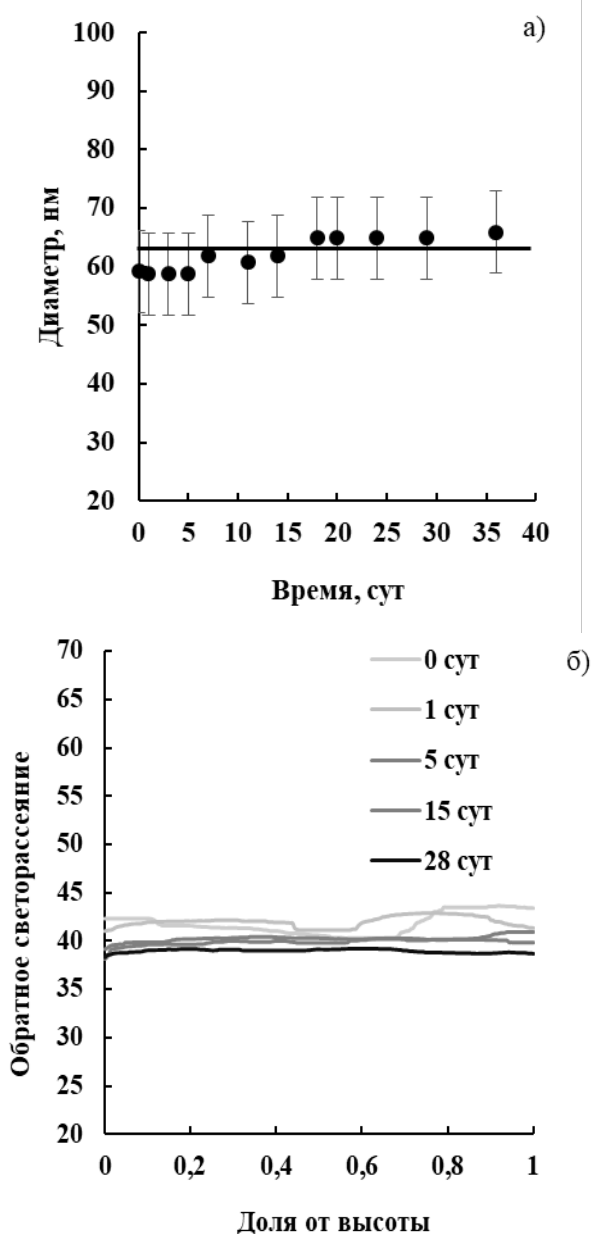


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра ТЛН от времени (а); профили обратного рассеяния света в суспензии ТЛН (б)

Для стабилизации ТЛН чаще всего используют неионогенные ПАВ из-за их низкой токсичности [6, 7]. С другой стороны, создание небольшого по величине заряда на поверхности частиц может улучшить их взаимодействие с клетками. Придание положительного заряда липидным наночастицам может привести к увеличению проницаемости инкапсулируемых ЛС при трансдермальной доставке, так как клетки эпидермиса имеют отрицательный заряд [8].

В данной работе было исследовано влияние ионогенных ПАВ ЦТАБ и ДСН на дисперсность и заряд ТЛН парафина. На рис. 2 представлены зависимости ζ -потенциала ТЛН от концентрации ДСН или ЦТАБ. При увеличении концентрации ДСН до 5 мас. % происходило уменьшение ζ -потенциала от $-3,1 \pm 0,3$ мВ до $-8,9 \pm 0,8$ мВ. Увеличение концентрации ЦТАБ до 5 мас. % приводило к

перезарядке поверхности и увеличению заряда до $\approx 0,3$ мВ.

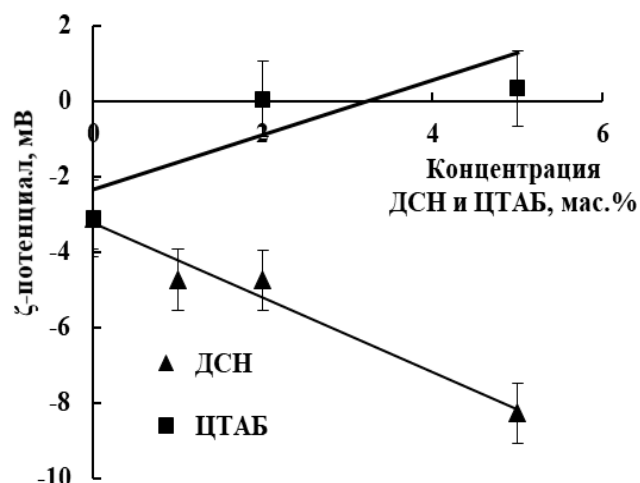


Рис. 2. Влияние концентрации ДСН и ЦТАБ на ζ -потенциал ТЛН

На рис. 3 представлено распределение ТЛН парафина по размерам при разных концентрациях ионогенных ПАВ: ДСН или ЦТАБ.

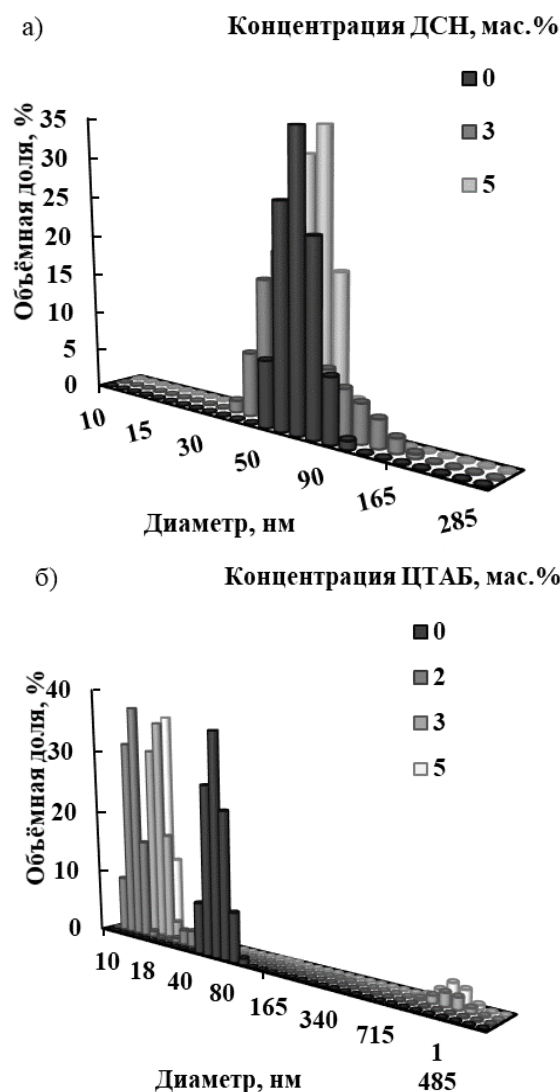


Рис. 3. Распределения ТЛН парафина по размерам при добавлении ДСН (а) и ЦТАБ (б) в разной концентрации

Средний диаметр ТЛН парафина без добавления со-ПАВ составлял 62 ± 6 нм. При увеличении концентрации до 5 мас.% ДСН средний размер частиц изменялся в пределах погрешности измерений (рис. 3а). Получить ТЛН с добавлением большего количества ДСН не удалось из-за сильного увеличения вязкости системы.

При добавлении ЦТАБ до 5 мас.% происходило уменьшение размеров ТЛН до ≈ 15 нм (рис. 3б). При этом при концентрации ЦТАБ 3-5 мас.% распределение частиц по размерам было бимодальным, на нем имелся небольшой пик, соответствующий агрегатам или крупным частицам размером >1000 нм. Это может быть связано с тем, что ζ -потенциал при данной концентрации ЦТАБ близок к 0.

Для получения ТЛН парафина с мономодальным распределением наночастиц по размерам и отрицательным зарядом на поверхности необходимо добавление 3-5 мас.% ДСН. Добавление ЦТАБ до 5 мас.% недостаточно для образования ТЛН парафина с положительным зарядом.

Авторы Мищенко Е.В. и Королёва М.Ю. выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант № 19-53-06014).

Список литературы

1. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with $\text{SiO}_2@ \text{Al}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles as carriers for lipophilic drug delivery // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. V. 202. pp. 1-6.
2. Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants, and nanoparticles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51. pp. 125-132.
3. Koroleva M., Portnaya I., Mischenko E., Abutbul-Ionita I., Kolik-Shmuel L., Danino D. Solid lipid nanoparticles and nanoemulsions with solid shell: Physical and thermal stability // *J. Colloid Interface Sci*. 2022. V. 610. pp. 61-69.
4. Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Курбанова Л.А., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю. Исследование свойств твёрдых липидных наночастиц на основе стеариновой кислоты // *Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации*. 2021. С.61.
5. Мищенко Е.В., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Изучение стабильности твёрдых липидных наночастиц, образованных стеариновой кислотой // *Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России*. 2020. С. 47-49.
6. Мищенко Е.В., Королёва М.Ю., Portnaya I., Danino D. Изучение фазовых переходов в наноэмульсиях и твердых липидных наночастицах методом дифференциальной сканирующей калориметрии, *Успехи в химии и химической технологии*. 2021. С. 38-40.
7. Мищенко Е. В., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Изучение стабильности наноэмульсии, стабилизированных TWEEN 60 И SPAN 60 // *Актуальные аспекты химической технологии биологически активных веществ*. 2020. С. 83-84.
8. Mirgorodskaya A. B., Koroleva M. Yu., Kushnazarova R. A., Mishchenko E. V., Petrov K. A., Lenina O. A., Vyshtakalyuk A. B., Voloshina A. D., Zakharova L.Ya. // *Microemulsions and nanoemulsions modified with cationic surfactants for improving the solubility and therapeutic efficacy of loaded drug indomethacin* // *Nanotechnology*. 2022. V.33. pp. 1-28.

УДК 544.77

Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М.

МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА С МАСЛОМ ГАКА И МАСЛОМ КУРКУМЫ

Нгуен Хю Тунг – аспирант 2-го года обучения кафедры Наноматериалов и нанотехнологии;
ng.huutung27@gmail.com.

Мурашова Наталья Михайловна, доктор химических наук, доцент кафедры Наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе описано образование микроэмульсий лецитина, содержащих в качестве соПАВ олеиновую кислоту, и в качестве масляной фазы смесь вазелинового масла, масла гака и эфирного масла куркумы. В микроэмульсию, содержащую 34 мас. % масла гака и 20 мас. % лецитина можно ввести не менее 7 мас.% воды; для микроэмульсий с 10 мас.% лецитина – не менее 4,5 мас.%. Максимальное содержание воды наблюдается при мольном соотношении [олеиновая кислота]:[лецитин], равном 0,4. Гидродинамический диаметр капель полученных микроэмульсий составлял величины от 5 до 17 нм, с ростом содержания воды наблюдалось линейное увеличение гидродинамического диаметра.

Ключевые слова: микроэмульсии, лецитин, масло гака, наноматериалы для медицины.

MICROEMULSIONS OF LECITHIN WITH GAC OIL AND TURMERIC OIL

Nguyen H.T., Murashova N.M.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The paper describes the formation of lecithin microemulsions containing oleic acid as a cosurfactant and a mixture of vaseline oil, gac oil and turmeric essential oil as an oil phase. In a microemulsion containing 34 wt. % gac oil and 20 wt. % lecithin, you can enter at least 7 wt.% water; for microemulsions with 10 wt.% lecithin - not less than 4.5 wt.%. The maximum water content is observed at a molar ratio of [oleic acid]:[lecithin] equal to 0.4. The hydrodynamic diameter of the droplets of the obtained microemulsions ranged from 5 to 17 nm; with an increase in the water content, a linear increase in the hydrodynamic diameter was observed.

Key words: microemulsions, lecithin, gac oil, nanomaterials for medicine

Введение

Микроэмульсии представляют собой термодинамически стабильные изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом. В качестве преимущества микроэмульсий как средства адресной доставки выделяют возможность включения (солюбилизации) широкого спектра биологически активных веществ с различными физико-химическими свойствами. Микроэмульсии имеют значительно больший внутренний объем капель по сравнению с мицеллярными системами, что обеспечивает большую солюбилизационную емкость таких систем.

Лецитин представляет собой фосфолипид, являющийся природным поверхностно-активным веществом. Преимуществами лецитина являются нетоксичность, биосовместимость, возможность введения его в носитель в высоких концентрациях. Самоорганизующиеся наноструктуры на основе лецитина, такие как микроэмульсии и жидкие кристаллы, предлагаются в качестве перспективных носителей для трансдермальной доставки биологически активных веществ [1].

В системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствие второго, специально подобранного ПАВ (со-ПАВ), микроэмульсии лецитина не образуются. Поэтому для разработки микроэмульсионных систем

на основе лецитина необходимо подобрать нетоксичное и биосовместимое со-ПАВ. Олеиновая кислота или фосфолипиды, содержащиеся в виде примесей в коммерческих образцах лецитина, могут выступать в качестве со-ПАВ, способствующих образованию микроэмульсии лецитина [2].

Перспективными системами трансдермальной доставки лекарственных средств являются наноструктурированные среды на основе лецитина, содержащие биосовместимые компоненты, такие как обратные микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло авокадо – эфирное масло чайного дерева – вода. Такие микроэмульсии характеризуются низкими скоростями выделения водорастворимых веществ. Это позволяет разрабатывать на их основе препараты пролонгированного действия, характеризующиеся медленным высвобождением активных веществ с постоянной скоростью [1].

Ранее в работе [3] авторы исследовали возможность использования эфирного масла куркумы в микроэмульсиях лецитина. Свойства полученной микроэмульсии были сравнимы со свойствами разработанной ранее микроэмульсии, содержащей эфирное масло чайного дерева. Авторы продолжают изучение использования других растительных масел из тропиков, в частности из Вьетнама, при разработке лецитиновых микроэмульсий. В этом исследовании были

представлены результаты использования масла гака в качестве альтернативы маслу авокадо.

Гак (*Momordica cochinchinensis* Spreng, момордика кохинхинская) – это фруктовое растение, принадлежит к семейству *Cucurbitaceae*, первоначально обнаруженному во Вьетнаме. Плоды гака (рис. 1) считаются полезными для здоровья и традиционно используются в качестве источника пищи и для народной медицины в Юго-Восточной Азии. Функциональные компоненты в составе гака, такие как каротиноиды, α -токоферол, омега-3 жирные кислоты, соединения полифенолов и флавоноиды, способствуют улучшению здоровья человека. Плоды гака обладают широким спектром биологических функций, включая антиоксидантные, противораковые, противовоспалительные, противомикробные, иммуномодулирующие свойства и другие действия. Плоды гака могут быть использованы в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности. Они применяются для производства порошка гака и масла гака, которые используются в качестве пищевых добавок, натуральных красителей и в медицинских целях. Нанесение масла гака на раны, кожные инфекции и ожоги стимулирует рост новой кожи и заживление ран. Коммерческие продукты из гака, доступные потребителям по всему миру, в основном поставляются из Вьетнама и Китая [4].



Рис.1 Плоды гака

Экспериментальная часть

В работе была изучена возможность получения обратной микроэмульсии на основе лецитина, содержащей в составе органической фазы масло гака. Масло гака – это прозрачная жидкость красного цвета со сладким запахом и жирным вкусом. В работе было использовано масло гака производителя HA NOI NATURAL ESSENTIAL OIL, JSC, Вьетнам.

На рис. 2 показано влияние масла гака и, для сравнения, масла авокадо (содержание их в микроэмульсиях одинаковое) на солубилизационную емкость по воде микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – жирное масло – масло куркумы – вода при 10% и 20% лецитина. При обеих концентрациях лецитина микроэмульсия масла гака имеет более высокую солубилизационную емкость по воде, чем микроэмульсия с маслом авокадо.

В целом, в микроэмульсию лецитина, содержащую масло гака, можно ввести не менее 7 % воды (с 20 % лецитина) и не менее 4,5 % воды (с 10 % лецитина), максимальное содержание воды наблюдается при мольном соотношении [олеиновая кислота]:[лецитин], равном 0,4.

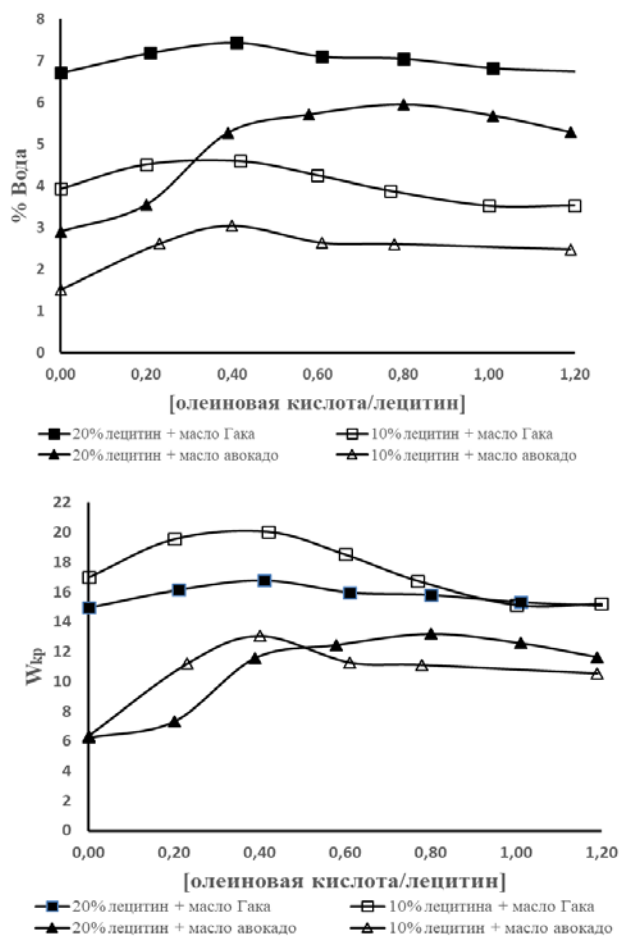


Рис.2 Солубилизационная емкость микроэмульсий в системе: 20% (маркер со сплошной заливкой) или 10% (маркер без заливки) лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло гака (квадратный маркер) или масло авокадо (треугольный маркер) – масло куркумы –

Чтобы доказать, что предложенная система является термодинамически стабильной микроэмульсией, был определен гидродинамический диаметр капель образца после его нагревания до 60 °C и охлаждения до 25 °C и после замораживания и оттаивания (табл. 1). Гидродинамический диаметр капель МЭ определяли методом динамического светорассеяния с помощью прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). В таблице 1 представлены значения гидродинамического диаметра капель микроэмульсии, содержащей следующие компоненты (мас.%): лецитин - 19,5; олеиновая кислота – 4,4; вазелиновое масло и масло гака (1:1) - 69,2; масло куркумы – 4,4; вода – 2,4%.

Таблица 1. Влияние температуры на гидродинамический диаметр капель МЭ.

Температура, °С	25	60	После нагревания до 60°С и охлаждения	После замораживания и оттаивания
d капель, нм	6,4±0,9	5,4±0,6	6,7±0,9	6,2±0,8

Результаты показали, что гидродинамический диаметр капель МЭ практически не изменился, примерно 6 нм. После нагревания до 60 °С и охлаждения до 25 °С размер капель менялся незначительно: от 6 до примерно 5 нм. После замораживания при -20 °С и последующего оттаивания структура микроэмульсии восстанавливалась, размер капель практически не менялся. В то время как микроэмульсии аналогичного состава с маслом авокадо имеют гидродинамический диаметр примерно 20 нм [2]. Влияние температуры на размер капель практически не заметно. Этот гидродинамический диаметр капель МЭ также пропорционален мольному соотношению воды и лецитина (рис. 3). Было предложено эмпирическое уравнение, описывающее зависимость гидродинамического диаметра капель (d) от параметра W: $d = 0,9 \cdot W + 3,1$.

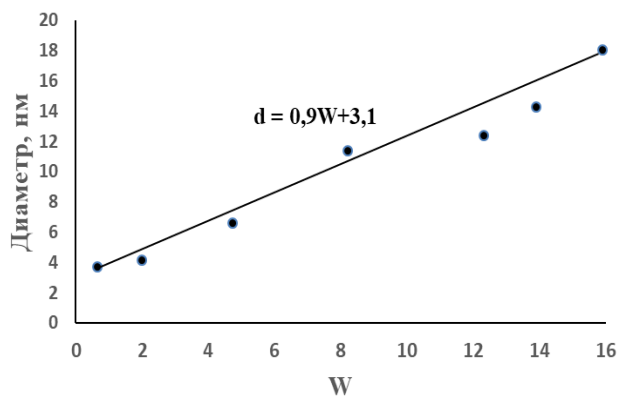


Рис.3 Зависимость диаметра капель микроэмульсия от мольного отношения воды и лецитина (W) при мольном соотношении [олеиновая кислота]:[лецитин], равном 0,6.

Вязкость МЭ соевого масла и эфирного масла куркумы с 20% лецитином при 25°С и 37°С составляет 0,06 и 0,04 Па·с соответственно. Вязкость незначительно снижается при возрастании скорости сдвига от 1 до 100 1/с. Эта вязкость близка к вязкости вазелинового масла (0,04 при 37°С) и значительно ниже, чем вязкость МЭ соевого масла, с тем же соотношением компонентов, которое

составляет 0,11 и 0,07 при температурах 25°С и 37°С соответственно [5].

Заключение

Установлено, что для получения обратной микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло гака – эфирное масло куркумы – вода с размером капель от 5 до 17 нм, можно использовать масло из тропического растения гака (момордики кохинхинской). Микроэмульсия, содержащая биосовместимые компоненты, такие как лецитин и олеиновая кислота, а также биологически активные вещества из масла гака и эфирного масла куркумы, может применяться в медицине для разработки препаратов с противовоспалительным и антиоксидантным действием.

Список литературы

1. Мурашова Н. М., Трофимова Е. С., Костюченко М. Ю., Мезина Е. Д., Юртов Е. В. Микроэмульсии и лиотропные кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. Т. 14, 2019, № 1-2, с. 69-75.
2. Murashova N.M., Prokopova L.A., Trofimova E.S., Yurtov E.V. Effects of oleic acid and phospholipids on the formation of lecithin organogel and microemulsion // Journal of Surfactants and Detergents. 2018. V.21. № 5. P.635-645.
3. Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М. Микроэмульсии лецитина с маслом куркумы // Успехи в химии и химической технологии. Т. XXXV. 2021. № 9, с. 44-46.
4. Thi Van Thanh Do, Liuping Fana, Wildan Suhartinia, Mogos Girmatsionb. Gac (Momordica cochinchinensis Spreng) fruit: A functional food and medicinal resource // Journal of Functional Foods, V.62, November 2019, 103512.
5. Нгуен Х. Т., Мурашова Н. М. Микроэмульсии лецитина со соевым маслом и эфирным маслом куркумы // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, Томск. Томский политехнический университет. 2022. Т.2. с. 433-434

УДК 544.77

Токарева Т.С., Шулаев С.В., Мурашова Н.М.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ CeO_2 НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН – СМЕСЬ МАСЕЛ - ВОДА

Токарева Татьяна Сергеевна, студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

tokareva.tatiana0306@gmail.com

Шулаев Сергей Валерьевич, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: shulaev_sv@mail.ru;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент, преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

email: namur_home@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул.

Героев Панфиловцев, д. 20

В работе исследовано влияние наночастиц оксида церия (IV) на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода. Показано, что при введении даже малых концентраций наночастиц оксида церия вязкость жидкокристаллической системы возрастает. При повышении концентрации частиц до 0,3 мас. % вязкость жидких кристаллов увеличивалась более чем в 2,5 раза по сравнению с контрольным образцом.

Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, оксид церия (IV), лецитин, вязкость, наноккомпозит

WHAT IS THE EFFECT OF CeO_2 NANOPARTICLES ON THE VISCOSITY OF LIQUID CRYSTALS IN THE LECITHIN – OIL - WATER SYSTEM

Tokareva T.S., Shulaev S.V., Murashova N.M.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The effect of cerium (IV) oxide nanoparticles on the viscosity of liquid crystals in the lecithin – avocado oil – tea tree oil–water system was investigated. It is shown that with the introduction of even small concentrations of cerium oxide nanoparticles, the viscosity in the liquid crystal system increases. When the particle concentration increases to 0.3 wt. % viscosity of liquid crystals increased by more than 2.5 times compared to the control sample.

Keywords: lamellar liquid crystals, cerium (IV) oxide, lecithin, viscosity, nanocomposite

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ являются высокоперспективными материалами для медицины и химической технологии. К ним относятся мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы, в том числе образованные лецитином. Жидкие кристаллы представляют собой термодинамически стабильные наноструктуры, они характеризуются простотой методов получения и обладают высокой стабильностью при хранении. Лиотропные жидкие кристаллы, образованные лецитином, могут использоваться в медицине в качестве носителей для адресной доставки лекарственных веществ [1]. Например, для трансдермальной доставки лекарственных веществ была предложена жидкокристаллическая композиция в системе лецитин – масло авокадо – эфирное масло чайного дерева – вода [2].

Лецитин – поверхностно-активное вещество природного происхождения, он является фосфолипидом. Чаще всего лецитин получают из сои. Лецитин относится к цвиттер-ионным поверхностно-активным веществам, поэтому повышает проницаемость рогового слоя эпидермиса и имеет мягкое дерматологическое воздействие. Жидкокристаллические носители позволяют включать в свой состав твердые частицы, в том числе наноразмерные. Жидкие кристаллы обладают высокой вязкостью, что препятствует седиментации твердых частиц.

Перспективы использования нанокристаллического диоксида церия для воздействия на биологические системы определяются двумя основными факторами: присущей данному материалу высокой кислородной нестехиометрией и его низкой токсичностью [3]. В работе [4] были изучены солнцезащитные характеристики диоксида церия и продемонстрирован потенциал исследований нанокристаллического диоксида церия и его композиций в качестве компонента косметических средств. Также наночастицы диоксида церия рассматриваются как ранозаживляющие компоненты в составе медицинских повязок [4].

Наночастицы способны влиять на физико-химические свойства жидких кристаллов. Ранее было изучено влияние нано- и микрочастиц оксида железа (III) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина [5]. Показано, что введение наночастиц в низких концентрациях, порядка сотых долей процента, увеличивает вязкость жидких кристаллов лецитина.

Целью работы является исследование влияния наночастиц CeO_2 на вязкость жидкокристаллической композиции в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода, предназначенных для медицинского применения.

Жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода получали в соответствии с разработанной ранее методикой [2]. Частицы CeO_2 были получены золь-гель методом. Средний размер частиц составлял $147 \pm$

34 нм (рис.1). В образце присутствовало также небольшое количество микрочастиц со средним размером 0,75 мкм.

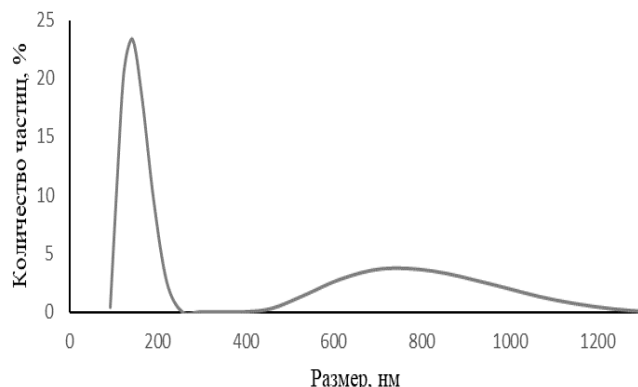
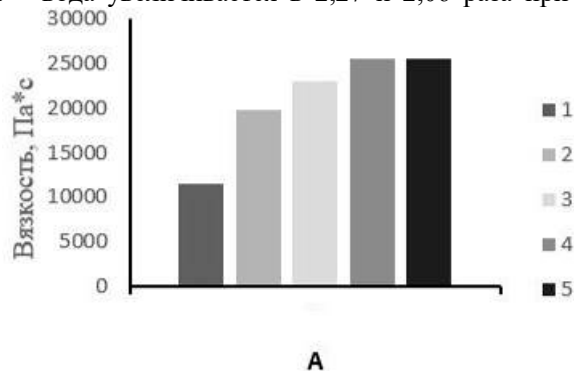


Рис.1. Гидродинамический диаметр частиц CeO_2

Навески наночастиц вводились в воду с добавлением 0,1% лецитина, который использовался для предотвращения агрегации и седиментации частиц. Полученную смесь обрабатывали ультразвуковым воздействием в течение 5 минут. Затем добавляли необходимую навеску лецитина и перемешивали при комнатной температуре 60 минут. Получение масляной фазы проводили по методике [2].

Исследование текстуры образцов проводили с помощью метода оптической поляризационной микроскопии. Все изученные образцы имели ламеллярную структуру.

Были исследованы кривые течения с помощью вискозиметра Haake Viscotester iQ при температуре 25 °C и 37°C в режиме контролируемой скорости сдвига в интервале скоростей сдвига 0,01-1 c^{-1} . На рис. 2 приведена зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов, содержащих от 0,01 до 0,3 мас.% наночастиц оксида церия (IV) при температуре 25 °C. В ходе работы было определено, что кривые течения всех образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям, вязкость снижается в сотни раз с увеличением скорости сдвига. Вязкость жидких кристаллов увеличивается с повышением концентрации наночастиц: например, при скорости сдвига 0,017 c^{-1} при введении 0,01 мас.% наночастиц оксида церия (IV) вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода увеличивается в 2,27 и 2,06 раза при



25°C и 37°C соответственно по сравнению с контрольным образцом. При добавлении 0,03 мас.% вязкость увеличивается в 2,64 и 2,68 раз. При добавлении 0,1 мас.% - в 2,92 и 2,70 раз. При добавлении 0,3 мас.% вязкость увеличивается в 2,93 и 2,88 раза. Кривые течения и зависимость вязкости от концентрации частиц, полученные при 37 °C, имеют аналогичный вид (рис.3).

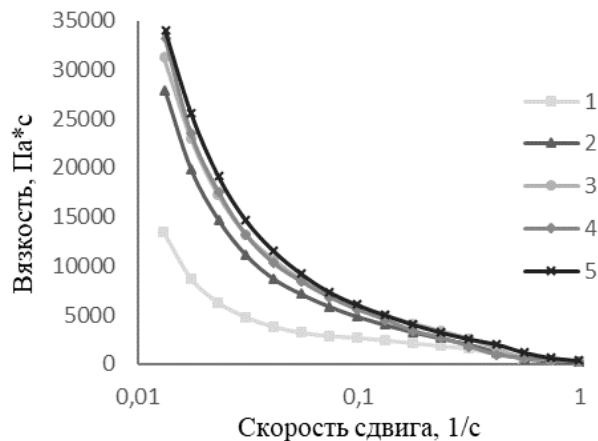


Рис. 2. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы CeO_2 . Концентрация CeO_2 мас.‰: 1 – 0 (контрольный образец); 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,1; 5 – 0,3. $T=25^\circ\text{C}$

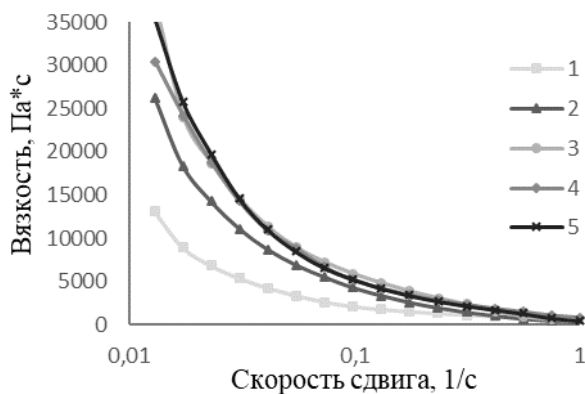


Рис. 3. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы CeO_2 . Концентрация CeO_2 , мас.‰: 1 – 0 (контрольный образец); 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,1; 5 – 0,3. $T=37^\circ\text{C}$

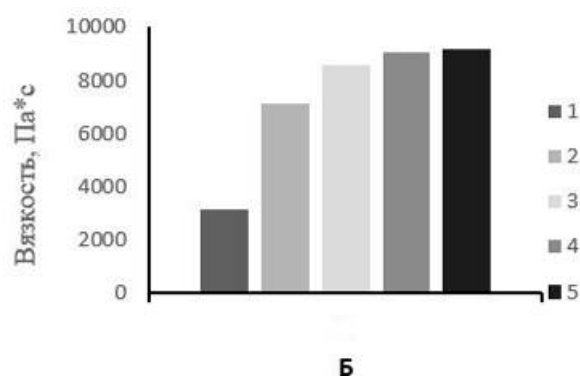


Рис.4. Вязкость образцов жидких кристаллов при скорости сдвига а) 0,017 c^{-1} ; б) 0,055 c^{-1} содержащих наночастицы CeO_2 . Концентрация CeO_2 , мас.‰: 1- контрольный образец,; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,1; 5 – 0,3; $T=25^\circ\text{C}$

Результат эксперимента показал, что при введении наночастиц оксида церия в концентрациях в десятые доли процента вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода возрастает более чем в 2,5 раза как при 25 °С, так и при 37°С (рис.4). Это свидетельствует, что данные частицы хорошо распределяются в объеме образца. Вероятно, они встраиваются в пространственную структуру жидких кристаллов, играя роль «мостиков» между бислоями лецитина. Аналогичные результаты ранее были показаны для наночастиц Fe₂O₃ размером 10-20 нм. При введении таких наночастиц в концентрации 0,1 мас.% в жидкие кристаллы в системе лецитин – вода вязкость увеличивалась по сравнению с контрольным образцом на 35-60%. В системе лецитин – додекан – вода вязкость жидких кристаллов, содержащих 0,05 мас.% тех же наночастиц, была на 15-20% выше, чем вязкость контрольного образца [5].

Таким образом, при разработке медицинских средств на основе жидких кристаллов лецитина, содержащих наночастицы CeO₂, необходимо учитывать влияние вводимых наночастиц на вязкость всей композиции.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т.14, № 1-2. – С.69-75
2. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016.
3. Иванов В. К., Щербаков А. Б., Усатенко А. В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия //Успехи химии. 2009. Т. 78. №. 9. с. 924-941.
4. Колесник, И. В., Щербаков, А. Б., Козлова, Т. О., Козлов, Д. А., Иванов, В. К. Сравнительный анализ солнцезащитных характеристик нанокристаллического диоксида церия //Журнал неорганической химии. 2020. Т. 65. №. 7. с. 872-879.
5. Мурашова Н.М., Дамбиева А.А., Юртов Е.В. Влияние нано- и микрочастиц оксида железа (III) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 5. с. 41-46.

УДК 544.720

Тюлягин П.Е., Орлова Ю.Н., Мурашова Н.М.

ПОЛИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ОРТОФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

Тюлягин Петр Егорович – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; tyulagin@vivaldi.net.

Орлова Юлия Николаевна – магистр 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассматривается применение микроэмульсий додецилсульфата натрия для химического полирования алюминия. Изучены составы обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор H_3PO_4 . Показана возможность применения данных составов микроэмульсий для химического полирования алюминия. Предложен состав микроэмульсии для дальнейшей разработки метода полирования алюминия.

Ключевые слова: обратная микроэмульсия, алюминий, додецилсульфат натрия, химическое полирование, микроэмульсионное полирование, наноструктурированная среда, полирование алюминия, рельеф поверхности

POLISHING OF ALUMINUM USING REVERSE MICROEMULSIONS OF SODIUM DODECYL SULPHATE CONTAINING ORTOPHOSPHORIC ACID

Tyulyagin P.E., Orlova Yu.N., Murashova N.M.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The article discusses the use of sodium dodecyl sulfate microemulsions for chemical polishing of aluminum. The compositions of reverse microemulsions in the sodium dodecyl sulfate (DSN) – butanol-1 – kerosene – aqueous solution H_3PO_4 have been studied. The possibility of using these compositions of microemulsions for chemical polishing of aluminum is shown. The composition of the microemulsion is proposed for further development of the aluminum polishing method.

Keywords: reverse microemulsion, aluminum, sodium dodecyl sulfate, chemical polishing, microemulsion polishing, nanostructured medium, aluminum polishing, surface relief

Введение

Микроэмульсионное травление металлов – это метод изменения шероховатости поверхности с помощью микроэмульсии, содержащей реагенты, растворяющие металл. Оно является разновидностью химического травления. Частным случаем такого травления является химическое полирование, которое относится к методам финишной обработки поверхности металлов, например, при прободготовке металлических изделий для анализа их структуры на оптическом микроскопе или других приборах. Микроэмульсионное полирование обладает рядом положительных характеристик: обработка деталей не требует сложного оборудования, имеется возможность обработки сложнопрофильных деталей с достижением качественного полирования на всей поверхности, возможность тонко регулировать качество получаемой поверхности, небольшая продолжительность процесса. Этот метод может служить как дополнением к механической полировке, так и основным методом обработки поверхностей сложной формы, которые невозможно отполировать механически.

Часто в качестве реагента для химического полирования применяют смеси концентрированных кислот с небольшим количеством воды. При этом результат полирования улучшается при наличии

вязкого диффузионного слоя рядом с поверхностью металла, который способствует растворению выступов на поверхности и затрудняет доступ реагента к углублениям [1]. Снизить суммарную концентрацию реагента в полирующей жидкости, а также добиться лучшего эффекта полирования за счет диффузионных ограничений можно благодаря использованию обратной микроэмульсии. Микроэмульсии – это термодинамически устойчивые изотропные дисперсии неполярной органической и водной фаз, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Для полирования рекомендуется использовать обратные микроэмульсии, в которых реагент для полирования (кислота) будет локализован внутри капель водной фазы. Диаметр капель обратной микроэмульсии составляет от нескольких нанометров до десятков нанометров [2, 3].

Для полирования поверхности металлов была предложена микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор кислоты. Было показано, что такая микроэмульсия, содержащая фосфорную кислоту, за 15 минут полирования алюминиевой фольги позволяет получить относительное сглаживание поверхности относительно начальной средней шероховатости $\Delta R_a = 16,3\%$, а относительное

сглаживание поверхности относительно средней высоты неровностей профиля по десяти точкам $\Delta R_z = 20,6\%$ [3].

В патентах по химическому полированию алюминия встречается растворы, способные сгладить поверхность до значений средней шероховатости, соответствующих $R_a = 0,100$ мкм и менее [4]. Также в патентах представлены растворы, способные повысить коэффициент зеркального отражения поверхности алюминия до 69 из 100 [5]. Данные составы используются для обработки алюминия при производстве деталей с зеркальной отделкой - рефлекторов, медицинского оборудования, изделий легкой промышленности, декоративной отделки автомобилей.

Целью данной работы было повышение эффективности химического полирования алюминия с помощью обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор смеси кислот НЗРО₄ до относительного сглаживания поверхности относительной начальной средней шероховатости $\Delta R_a = 30\%$ и более.

Экспериментальная часть

Для химического полирования были выбраны микроэмульсии (МЭ1, МЭ2, МЭ3, МЭ4 и МЭ5), для которых массовая доля керосина в смеси керосина и водной фазы составляла 0,6, молярное соотношение бутанола-1 и ДСН S составляло 5, а концентрация ортофосфорной кислоты в водной фазе микроэмульсии составляла 0,5, 0,7, 0,9, 1,1 и 1,3М соответственно.

Исследуемый лист алюминиевой фольги с шероховатостью, которая соответствует $R_a = 0,259$ мкм и $\Delta R_z = 0,756$ мкм, был разрезан на пластинки размером 0,5x0,5см.

Химическое полирование проводили в открытом сосуде при температуре 60°C в течение 10 минут. После полирования поверхность металла очищали от адсорбированных поверхностью-активных веществ тщательным промыванием пластинки в смеси этанол – бутанол-1 (1 мин), а затем в растворе HNO₃ с концентрацией 8 моль/л (5 сек), после промывали дистиллированной водой. Результаты травления сравнивали с контрольным образцом – пластинкой, последовательно промытой в смеси этанол – бутанол-1 (1 мин), в растворе HNO₃ с концентрацией 8 моль/л (5 сек) и в дистиллированной воде.

Поверхность металла после полирования микроэмульсией анализировали на микроинтерферометре модели МИИ-4. Исследуемый образец облучался красным монохроматическим светом с длиной волны порядка 635 нм. Фотографическим методом получали десять профилограмм поверхности образца с базовыми длинами измерения 0,175 мм. Для каждой

профилограммы была определена средняя арифметическая шероховатость по стандарту ISO 4287-1:1984, по которой рассчитывали средневзвешенное значение шероховатости по всей длине измерения.

Обсуждение результатов

Результаты измерения шероховатости поверхности образцов представлены в таблице 1. Были определены параметры ΔR_a и ΔR_z :

$$\Delta R_a = \frac{\sum_{i=1}^n R_{ai} - R_{a\text{контр}}}{R_{a\text{контр}}}, \Delta R_z = \frac{\sum_{i=1}^n R_{zi} - R_{z\text{контр}}}{R_{z\text{контр}}}$$

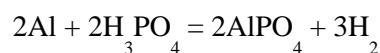
Как видно из табл. 1, средняя шероховатость после обработки металла микроэмульсиями всех типов уменьшилась более чем на 10%, что однозначно можно трактовать, как процесс полирования, а не растравления. Самый большой показатель уменьшения средней шероховатости наблюдается для микроэмульсии МЭ4. Такой параметр, как десять наивысших точек неровностей шероховатости уменьшался только при обработке микроэмульсиями МЭ2, МЭ3 и МЭ4. Самый большой показатель уменьшения данного параметра наблюдается для микроэмульсии МЭ3.

Таблица 1. Оценка эффективности травления микроэмульсиями, содержащими кислоты

Параметры шероховатости	МЭ1	МЭ2	МЭ3	МЭ4	МЭ5
$\Delta R_a, \%$	-15	-21	-26	-35	-11
$\Delta R_z, \%$	+11	-17	-18	-14	+2

Уменьшение средней шероховатости поверхности алюминия одновременно с уменьшением высоты десяти наивысших точек неровностей может говорить о том, что уменьшению подвергаются не только крупные впадины, но и мелкие неровности поверхности металла (рис.1). Уменьшение же средней шероховатости с увеличением или не значительным изменением высоты неровностей десяти наивысших точек может говорить о том, что полированию подвергались преимущественно мелкие неровности поверхностей, в то время как более крупные неровности оставались нетронутыми или растравливались ещё сильнее, тем самым увеличивая параметр R_z .

Так же, стоит отметить, что во время полирования наблюдалось медленное выделение газа на поверхности металла, которая была погружена в микроэмульсию. После полирования видимых глазу изменений на поверхности металла не наблюдалось. Предположительно, во время химического полирования происходила следующая химическая реакция:



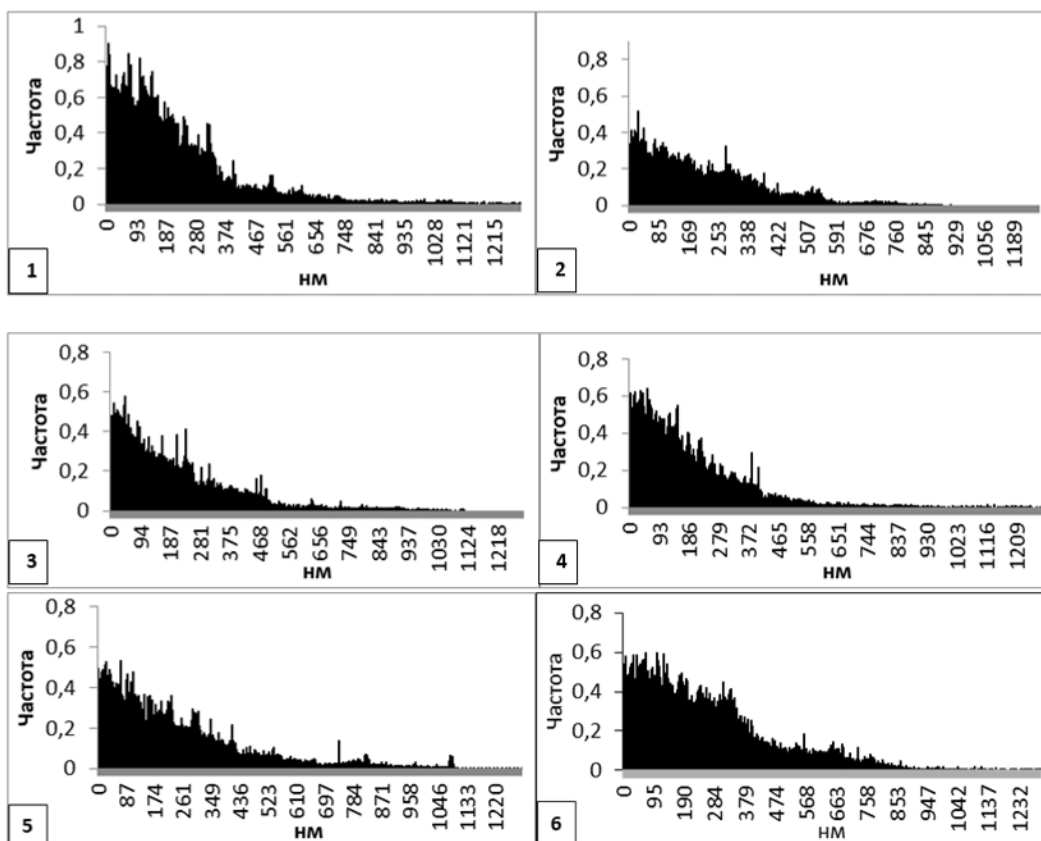


Рисунок 1. Гистограммы распределения высот неровностей поверхности алюминия: 1 – после травления микроэмульсией МЭ1; 2 – после травления микроэмульсией МЭ2; 3 – после травления микроэмульсией МЭ3; 4 – после травления микроэмульсией МЭ4; 5 – после травления микроэмульсией МЭ5; 6 – до травления (контроль).

Заключение

Показано, что обработка микроэмульсиями МЭ1 и МЭ5 показали худшие результаты химического полирования, характеризуемые тем, что ΔR_a соответствует менее 20%, ΔR_z увеличивался в процессе полирования. Была продемонстрирована возможность увеличения эффективности химической полировки поверхности алюминия с помощью микроэмульсии, содержащей ортофосфорную кислоту в концентрации 1,1 М в водной фазе (МЭ4), достигнув относительного сглаживания поверхности относительно начальной средней шероховатости $\Delta R_a = 35\%$ всего за 10 минут. Это говорит о том, что такая микроэмульсия перспективна для дальнейшей разработки метода полирования алюминия с помощью микроэмульсий, позволяющего регулировать толщину стравленного слоя и формировать рельеф на поверхности с необходимой шероховатостью.

Список литературы

1. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика.

Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.

2. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56, № 3. С.309–316.

3. Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Мурашова Н.М. Кинетика химического полирования алюминия с помощью обратной микроэмульсии, содержащей фосфорную кислоту // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, № 10 (220). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. С. 41-43.

4. Мякишева Е.А., Чумаевский В.А. Способ химического полирования алюминия// Патент RU №2101386 (Россия), опубликовано 10.01.1998.

5. Мякишева Е.А., Чумаевский В.А. Способ химического полирования алюминия // Патент RU №2104329 (Россия), опубликовано 10.02.1998.

УДК 541.182

Хакимов К.Т., Степанова У.А., Кальчужный А.С., Аль-Майяхи Х.А., Мурадова А.Г.

СИНТЕЗ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe@ZnS СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО@ОБОЛОЧКА

Хакимов Карим Тимурович – магистр 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, karim.khakimov@gmail.com;

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana_stepanova@mail.ru;

Кальчужный Александр Сергеевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии Аль-Майяхи Хайдер Али Насер – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, gackwile@gmail.com;

Мурадова Айтан Галандар кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.*В настоящей работе были получены полупроводниковые квантовые точки состава CdSe@ZnS типа ядро/оболочка одностадийным методом. Исследованы их структурные и оптические свойства, а также зависимость свойств от толщины оболочки ZnS.**Ключевые слова: ядро/оболочка, квантовые точки, фотолюминесценция, квантовый выход.*

SYNTHESIS OF CdSe@ZnS QUANTUM DOTS WITH THE CORE@SHELL STRUCTURE

Khakimov K.T.¹, Stepanova U.A.¹, Kalchuzhny A.S., Al-Mayyahi H.A.¹, Muradova A.G.¹¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation*In the present work, semiconductor quantum dots of the CdSe@ZnS composition of the core/shell type were obtained by a one-pot method. Their structural and optical properties, as well as the dependence of properties on the thickness of the ZnS shell, are studied.**Key words: core/shell, quantum dots, photoluminescence, quantum yield.***Введение**

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) благодаря своим свойствам, прежде всего оптическим, и уникальной структуре привлекают всё больший интерес учёных и исследователей. Но их широкому применению на практике мешают дефекты люминесценции, возникающие на поверхности квантовых точек и снижающие квантовый выход фотолюминесценции. Для пассивации таких дефектов квантовые точки покрывают оболочкой из другого полупроводника обычно с большей шириной запрещённой зоны [1]. Наиболее яркими примерами подобных структур являются КТ CdSe@ZnS, CdSe@CdS и т. д. Такая неорганическая пассивирующая оболочка с большей шириной запрещённой зоны пространственно разделяет электронные и дырочные волновые функции, находящиеся в ядре, от состояний ловушки на поверхности, что приводит к повышению эффективности люминесценции, фотохимической стабильности КТ и увеличению квантового выхода фотолюминесценции (КВ ФЛ). По этим и другим причинам исследователи нашли широкое применение данных наноструктур в области биосенсоров, светодиодов, фотодетекторов, солнечных батарей и лазеров [2].

Квантовые точки CdSe@ZnS со структурой ядро@оболочка привлекают внимание благодаря высокому квантовому выходу фотолюминесценции [3]. Данные нанокристаллы относятся к гетероструктурам типа I, для которых возбуждённые носители заряда локализуются в ядре. В дополнение

к более высокому квантовому выходу фотолюминесценции частицы с покрытием из ZnS более прочны, чем органически пассивированные точки, и потенциально более полезны для структур оптоэлектронных устройств. Электролюминесцентные устройства, включающие точки CdSe@ZnS, могут демонстрировать большую стабильность и улучшение квантовых выходов ФЛ более чем на 2 порядка (10%) по сравнению с идентичными структурами на основе голых точек CdSe [4]. Кроме того, эти структуры проявляют катодолюминесценцию при возбуждении высокоэнергетическими электронами и потенциально могут использоваться в производстве тонкоплёночных электролюминесцентных устройств переменного тока (ACTFELD). Синтез подобных структур может быть проведён несколькими различными методами. Может использоваться как методика SILAR [5], так и метод горячей инъекции [6], но всё большее внимание уделяется синтезу при нормальных условиях методом осаждения, как наиболее безопасному, экономному и нетрудоемкому.

Таким образом, целью данной работы является получение квантовых точек CdSe@ZnS со структурой ядро@оболочка методом осаждения и исследование их фотолюминесцентных свойств.

Экспериментальная часть

Квантовые точки CdSe и CdSe@ZnS были синтезированы методом осаждения в глицерине, который выступал в качестве растворителя и

реакционной среды. На первом этапе для синтеза ядра в реакционную смесь, содержащую прекурсор кадмия $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гидроксид натрия и олеиновую кислоту, быстро вводили водный раствор Na_2SeSO_3 при температуре синтеза, которая варьировалась от 100 до 150°C. Реакционная смесь выдерживалась при требуемой температуре в течение 15 минут для получения «ядра» требуемого размера.

Для исследования влияния толщины оболочки на свойства квантовых точек была приготовлена линейка из 15 образцов при температурах 100, 125 и 150°C. Нарращивание оболочки ZnS проводилось путём добавления водного раствора тиоацетамида различной концентрации по каплям в течение 45 минут при 75°C после растворения в смеси ZnCl. Полученные нанокристаллы экстрагировались н-гептаном. Очистка включала в себя пересаживание этанолом и реэкстракцию.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50, спектры фотолюминесценции снимались с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55, изображения ПЭМ получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F.

Результаты и обсуждение

В работе была подготовлена линейка образцов КТ CdSe, CdSe@ZnS, полученных при температуре от 100 до 150°C с различной толщиной оболочки. Для всех полученных нанокристаллов были сняты спектры поглощения и рассчитана ширина запрещенной зоны методом Тауца. При увеличении температуры синтеза экситонный пик смещался в более длинноволновую область от 504 до 614 нм, что связано с увеличением размеров квантовых точек с 2,4 до 6,0 нм. Нарращивание оболочки также увеличивало размер КТ и сдвигало экситонный пик поглощения в более длинноволновую область. Например, для образца, полученного при температуре 125°C, при наращивании оболочки размер КТ изменялся с 2,6 до 3,6 нм, а максимум экситонного пика смещался с 523 до 571 нм для ядра CdSe и структуры ядро@оболочка CdSe@ZnS соответственно (рис. 1). Согласно изменению размера и пика поглощения, изменялась ширина запрещенной зоны (ШЗЗ) образцов. Для образца CdSe синтезированного при 100°C значение ШЗЗ составило 2,3 эВ, далее, в процессе увеличения толщины оболочки, значение ШЗЗ постепенно уменьшалось до

1,9 эВ, которое соответствует образцу CdSe@ZnS с 2 монослоями оболочки.

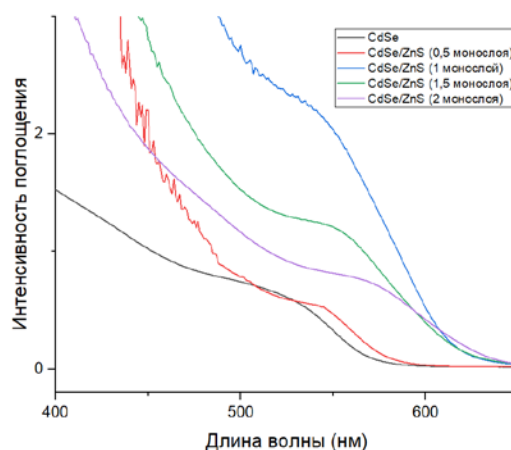


Рис. 1 Спектры поглощения для КТ CdSe, CdSe@ZnS, полученных при температуре 125°C

Размеры КТ CdSe, CdSe@ZnS рассчитывали на основе анализа спектров поглощения с помощью эмпирического уравнения (1):

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57, \quad (1)$$

позволяющее определить средний размер нанокристаллов исходя из положения экситонного пика [7], а также с помощью просвечивающего электронного микроскопа.

На рис. 2 представлено изображение ПЭМ и распределение по размерам КТ CdSe@ZnS со структурой ядро@оболочка, полученных при температуре 150 °C и толщине оболочки в 2 монослоя. Размер КТ установленный при помощи ПЭМ составил $6,0 \pm 1,1$ нм. Данные нанокристаллы характеризуются высокой степенью монодисперсности и относительно высокой стабильностью.

Для квантовых точек CdSe и CdSe@ZnS исследовались фотолюминесцентные свойства. Для КТ CdSe, покрытых только молекулами поверхностно-активных веществ, в спектрах флуоресценции наблюдалась незначительная люминесценция дефектов и относительно низкая интенсивность излучения. Пассивация данных нанокристаллов неорганической оболочкой ZnS приводила к смещению пиков флуоресценции в красную область, увеличению интенсивности флуоресценции, а также повышению квантового выхода.

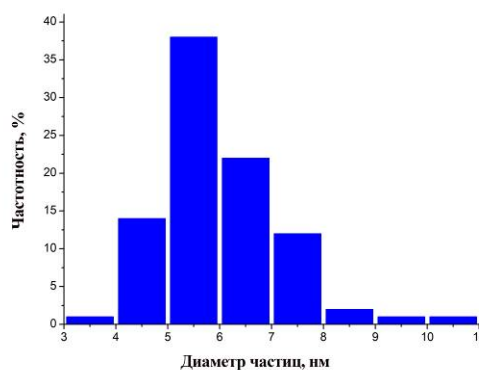
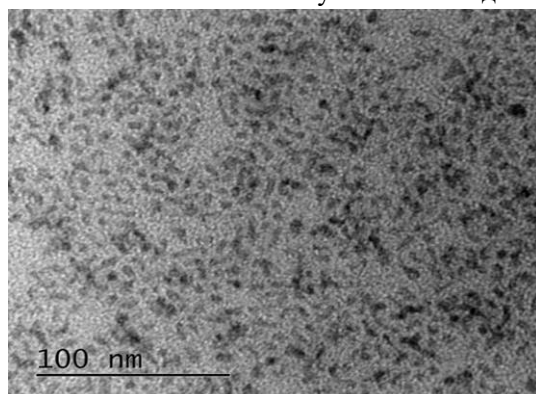


Рис. 2 ПЭМ образцов (слева) и распределение размеров (справа) КТ CdSe@ZnS в 2 монослоя (150°C)

Заключение

В данной работе были получены монодисперсные стабильные в атмосфере воздуха полупроводниковые квантовые точки со структурой ядро-оболочка CdSe@ZnS одностадийным методом синтеза. Размер квантовых точек CdSe@ZnS увеличивался с 3,0 нм для ядра CdSe (150°C) до 4,0 нм при наращивании оболочки толщиной в один монослой и до 6,0 нм для оболочки в 2 монослоя, при этом ширина запрещенной зоны уменьшалась с 2,1 до 2,0 эВ и 1,9 эВ соответственно. Наблюдалось красное смещение длины волны излучения квантовых точек с увеличением толщины оболочки ZnS, а также увеличение квантового выхода флуоресценции, что было связано с пассивацией поверхности квантовых точек CdSe.

Список литературы

1. Patil B. N. Preparation of ZnS/ZnO core - Shell nanocomposite and its photocatalytic behavior for dye degradation / B. N. Patil, S. A. Acharya // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 1953. – P. 030175-1 – 030175-4. <https://doi.org/10.1063/1.5032510>
2. Получение нанокомпозитов на основе ПММА и квантовых точек состава CdSe, CdSe/CdS / У. А. Степанова (и др.) // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. – № 12 (769). – С. 166 – 171. <https://doi.org/10.17223/00213411/64/12/166>
3. Optical properties and fluorescence of quantum dots CdSe/ZnS-PMMA composite films with interface modifications / R. M. Abozaid et al. // Optical Materials. – 2019. – V. 92. – P. 405 – 410. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.012>
4. Cathodoluminescence and photoluminescence of highly luminescent CdSe/ZnS quantum dot composites / J. Rodriguez-Viejo et al. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 70. – P. 2132. <https://doi.org/10.1063/1.119043>
5. Sankapal B.R. Successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for the deposition of large area (~10 cm²) tin disulfide (SnS₂) thin films / B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande // Materials Research Bulletin. – 2000. – V. 35. – P. 2027 – 2035.
6. Synthesis and characterization of quantum dot-polymer composites / J. Weaver et al. // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19. – P. 3198 – 3206. <https://doi.org/10.1039/b820204d>
7. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals / W.W. Yu et al. // Chem. Mater. – 2003. – V. 15. – № 14. – P. 2854–2860. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>

УДК 544.35+539.21

Широких С.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

Широких Сергей Александрович, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии,
e-mail: serega-teo@mail.ru

Загоскин Павел Станиславович, магистрант 1 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии,
Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

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

Было исследовано влияние размера наночастиц Fe_3O_4 на сорбционные свойства пористых сополимеров стирола и дивинилбензола. Показано, что при добавлении наночастиц размером 40 нм в состав пористого полимерного сорбента количество поглощенной за 5 мин воды снижается от $16,4 \pm 0,5$ г/г до $6,4 \pm 0,5$ г/г, а количество поглощенного трансмиссионного масла увеличивается от $17,5 \pm 0,5$ г/г до $20,0 \pm 0,5$ г/г. При уменьшении размера наночастиц до 10 нм количество поглощенной воды уменьшается до $3,8 \pm 0,5$ г/г, а количество поглощенного масла увеличивается до $22,5 \pm 0,5$ г/г.

Ключевые слова: пористый наноккомпозит, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, высококонцентрированная обратная эмульсия, сорбция нефтепродуктов

EFFECT OF THE SIZE OF Fe_3O_4 NANOPARTICLES ON THE SORPTION PROPERTIES OF A POROUS POLYMER COMPOSITE

Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The influence of the size of Fe_3O_4 nanoparticles on the sorption properties of porous copolymers of styrene and divinylbenzene was studied. It has been shown that when 40 nm nanoparticles are added to the composition of a porous polymeric sorbent, the amount of water absorbed in 5 min decreases from 16.4 ± 0.5 g/g to 6.4 ± 0.5 g/g, and the amount of absorbed gear oil increases from 17.5 ± 0.5 g/g to 20.0 ± 0.5 g/g. As the nanoparticle size decreases to 10 nm, the amount of absorbed water decreases to 3.8 ± 0.5 g/g, while the amount of absorbed oil increases to 22.5 ± 0.5 g/g.

Keywords: porous nanocomposite, highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene), highly concentrated W/O emulsion, oil sorption

Негативные последствия аварийных разливов нефтепродуктов на почве и поверхности воды при их добыче, транспортировке и эксплуатации остаются серьезной экологической проблемой. Рост потребления нефтепродуктов с развитием технологического прогресса приводит к необходимости разработки мероприятий и материалов для устранения последствий таких разливов. Среди методов устранения аварийных разливов нефтепродуктов с поверхности воды можно выделить применение сорбентов, так как использование данного метода после первичной механической очистки позволяет удалять тонкие нефтяные пленки.

Основными требованиями, предъявляемыми к сорбентам нефтепродуктов, являются высокая сорбционная ёмкость, плавучесть, гидрофобность, возможность повторного использования. Данным требованиям удовлетворяют пористые полимерные материалы. Одним из подходов к получению материалов такого типа является метод полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий [1, 2]. Данный метод позволяет за счет выбора состава исходных эмульсий, методов их получения и параметров процесса полимеризации изменять размер пор и

пористость получаемых полимерных материалов, и, как следствие, их сорбционные свойства. При использовании в качестве дисперсионной среды исходных эмульсий распространенных в промышленности стирола и дивинилбензола можно получить относительно дешевый и эффективный сорбент нефтепродуктов [3, 4]. Для облегчения сбора сорбента с поверхности воды после окончания процесса сорбции в матрицу пористого материала можно внедрить магнитные наночастицы. При этом помимо придания сорбенту магнитных свойств наночастицы влияют на устойчивость исходных обратных высококонцентрированных эмульсий и структуру получаемых материалов [5].

В выполненной работе было проведено исследование влияния размера наночастиц Fe_3O_4 на сорбционные свойства пористых сополимеров стирола и дивинилбензола.

Наночастицы Fe_3O_4 разного размера были получены методами соосаждения и старения. На рисунке 1 представлены ПЭМ-микротографии полученных наночастиц. По данным микротографиям были определены средние размеры наночастиц Fe_3O_4 , которые составили 10 ± 1 нм и 40 ± 5 нм.

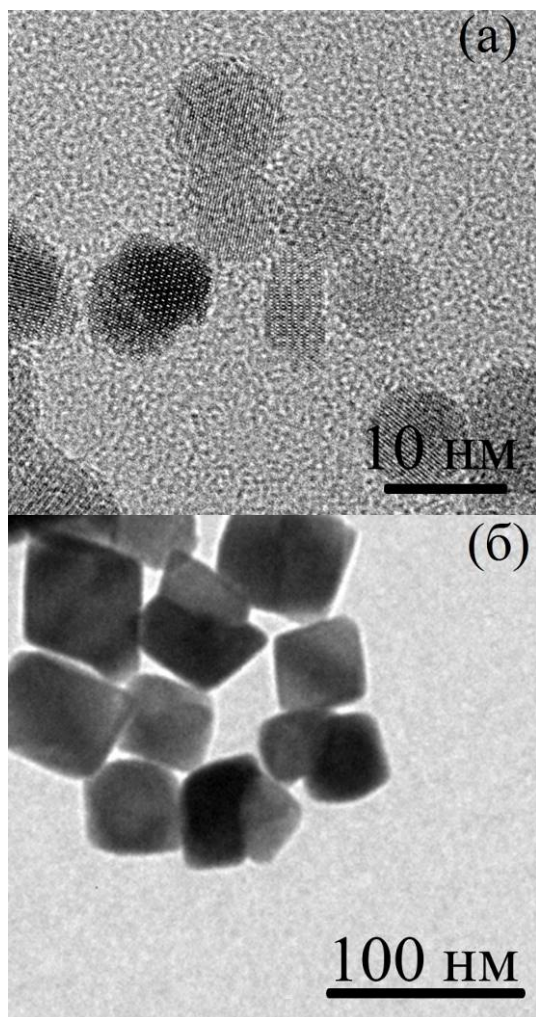


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц Fe_3O_4 , полученных методом соосаждения, размером 10 ± 1 нм (а), и полученных методом старения, размером 40 ± 5 нм (б)

Для исследования влияния размера наночастиц на сорбционные свойства пористых полимерных материалов были получены сополимеры стирола и дивинилбензола полимеризацией дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий. Доля дисперсной фазы исходных эмульсий составляла 0,95, в качестве стабилизатора использовался сорбитанмоноолеат (ГЛБ 4,3) с концентрацией 10 об.% от объема дисперсионной среды. Наночастицы Fe_3O_4 в виде порошка в количестве 10 мас.% от массы сомономеров добавляли в предварительно полученную смесь стирола, дивинилбензола и сорбитанмоноолеата. После этого при постоянном перемешивании в органическую фазу по каплям добавляли бидистиллированную воду с предварительно растворенным в ней пероксидисульфатом аммония, использовавшимся в качестве инициатора радикальной полимеризации. Полученные эмульсии исследовали с помощью оптического микроскопа, после чего помещали в муфельную печь при 65°C до окончания полимеризации дисперсионной среды и удаления водной фазы. Также для сравнения были получены пористые сополимеры стирола и

дивинилбензола, не содержащие наночастицы Fe_3O_4 . Полученные композиционные полимерные материалы исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа для изучения структуры и определения среднего размера пор.

На рисунке 2 для сравнения показаны структуры обратной высококонцентрированной эмульсии и пористого композиционного полимерного материала, содержащие 10 мас.% наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм.

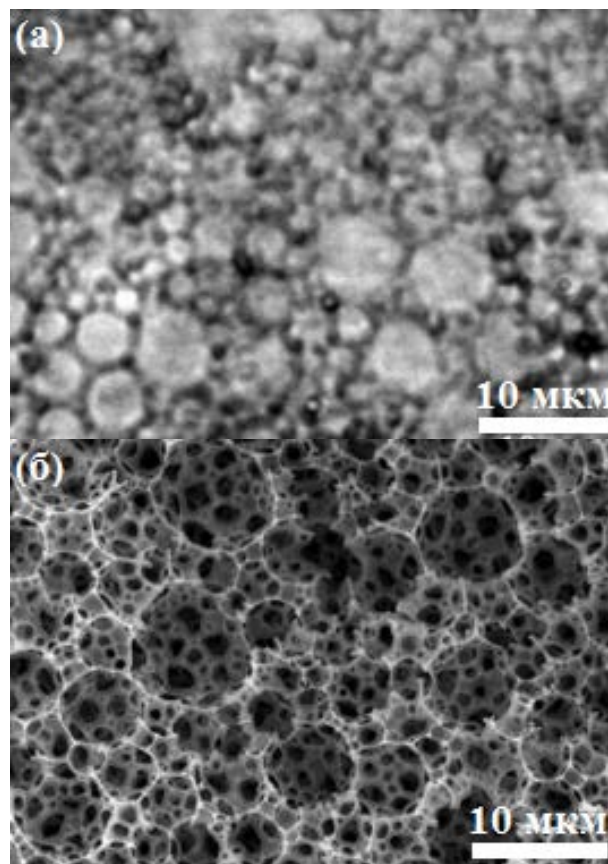


Рис. 2. Оптическая микрофотография обратной эмульсии (а) и СЭМ-изображение структуры высокопористого полимерного композиционного материала (б). Концентрация наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм – 10 мас.%

Средний диаметр капель дисперсной фазы в эмульсиях без наночастиц Fe_3O_4 и в эмульсиях, содержащих 10 мас.% наночастиц размером 40 нм, составил $2,7 \pm 0,2$ и $2,2 \pm 0,2$ мкм соответственно. Средний диаметр пор в пористых материалах из сополимера стирола и дивинилбензола без наночастиц и с вышеуказанными наночастицами Fe_3O_4 был равен $4,0 \pm 0,3$ и $3,5 \pm 0,3$ мкм соответственно.

Для определения влияния размера наночастиц Fe_3O_4 на сорбционные свойства сополимеров стирола и дивинилбензола было исследовано поглощение сорбентом воды и трансмиссионного масла. Полученные кинетические кривые сорбции жидкостей представлены на рисунке 3.

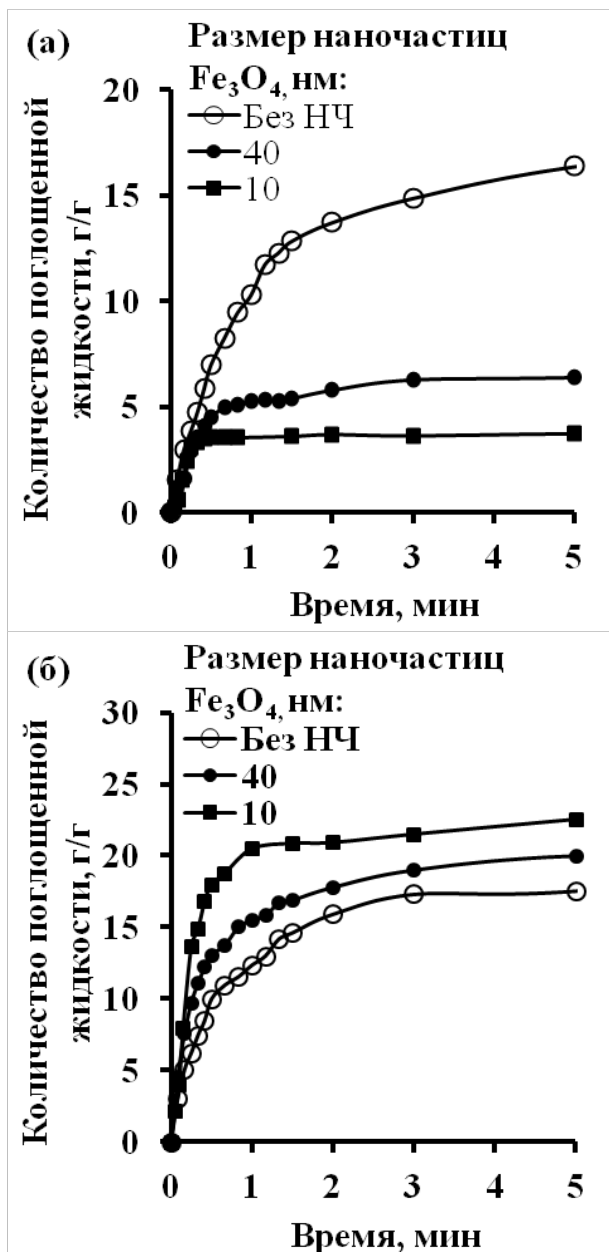


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции воды (а) и трансмиссионного масла (б) высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола без наночастиц и с 10 мас.% наночастиц Fe₃O₄ разных размеров

Из полученных кинетических кривых видно, что при добавлении наночастиц Fe₃O₄ размером 40 нм в состав пористого полимерного сорбента количество поглощенной за 5 мин воды снижалось с 16,4 ± 0,5 г/г до 6,4 ± 0,5 г/г, а количество поглощенного трансмиссионного масла увеличивалось от 17,5 ± 0,5 г/г до 20,0 ± 0,5 г/г. При уменьшении размера

наночастиц до 10 нм количество поглощенной воды уменьшалось до 3,8 ± 0,5 г/г, а количество поглощенного масла увеличивалось до 22,5 ± 0,5 г/г. При этом время достижения равновесия в процессе сорбции трансмиссионного масла уменьшалось от 3 до 1 мин при добавлении наночастиц Fe₃O₄ размером 10 нм. Изменение сорбционных свойств пористых полимерных композитов при добавлении наночастиц Fe₃O₄ может быть связано с увеличением гидрофобности поверхности вследствие частичной адсорбции сорбитанмоноолеата на поверхности наночастиц при получении исходных эмульсий и уменьшении его количества на поверхности открытых пор полученных композитов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00397).

Список литературы

1. Королева М. Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 3. – С. 290-299.
2. Широких С.А., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Влияние устойчивости высококонцентрированных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом на структуру высокопористого сополимера на их основе // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – №. 6. – С. 771-780.
3. Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 77 – No. 105931.
4. Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – P. 176-177.
5. Широких С.А., Клевцова Е.О., Савченко А.Г., Королёва М.Ю. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий с магнитными наночастицами и структура высокопористых полимеров, образующихся из таких эмульсий // Коллоидный журнал. – 2021. – Т. 83. – №. 6. – С. 727-737.

УДК 544.77

Стешенко А.А., Тюлягин П.Е., Мурашова Н.М.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ В СИСТЕМЕ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ — БУТАНОЛ — КЕРОСИН — ВОДА НА СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Стешенко Арсений Андреевич – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; stshenko.arsenii@gmail.com.

Тюлягин Петр Егорович – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Мурашова Наталья Михайловна – доктор химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Изучено влияние массового содержания компонентов обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – вода на солубилизационную ёмкость по азотной кислоте и на размер капель обратной микроэмульсии. Получена линейная аппроксимация зависимости максимальной концентрации азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии от мольного соотношения бутанола-1 к ДСН (S), массовой доли бутанола-1 и ДСН в микроэмульсии и массового соотношения воды и керосина в микроэмульсии.

Ключевые слова: обратная микроэмульсия, додецилсульфат натрия, наноструктурированная среда, химическое полирование, солубилизационная ёмкость.

EFFECT OF THE COMPOSITION OF INVERSE MICROEMULSIONS IN THE SYSTEM SODIUM DODECYL SULFATE - BUTANOL - KEROSENE - WATER ON NITRIC ACID SOLUBILIZATION

Stshenko A.A.¹, Tyulagin P.E.¹, Murashova N.M.¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The influence of the mass content of the components of inverse microemulsions in the system sodium dodecyl sulfate (SDS) - butanol-1 - kerosene - water on the solubilization capacity for nitric acid and the droplet size of the inverse microemulsion was studied. A linear approximation of the dependence of the maximum concentration of nitric acid in the aqueous phase of the microemulsion on the molar ratio of butanol-1 to SDS (S), the mass fraction of butanol-1 and SDS in the microemulsion, and the mass ratio of water and kerosene in the microemulsion is obtained.

Key words: reverse microemulsion, sodium dodecylsulfate, nanostructured media, chemical polishing, solubilization capacity.

Введение

Микроэмульсии – это термодинамически стабильные изотропные дисперсии двух несмешивающихся фаз (обычно неполярной органической жидкости и воды), стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Одним из возможных применений микроэмульсий является микроэмульсионное травление металлов, которое является разновидностью химического травления. Под травлением понимают изменение шероховатости поверхности путём управляемого растворения тонкого поверхностного слоя материала с заготовки [1]. Частным случаем травления является полирование, основной особенностью которого является уменьшение шероховатости поверхности по сравнению с изначальными значениями до обработки. Химическое полирование используется при подготовке металлических изделий для анализа их поверхности, для достижения определённых оптических свойств, для снятия напряжения в металле [2], для увеличения коррозионной стойкости [3].

Микроэмульсионное полирование обладает рядом преимуществ перед другими методами полирования. Обработка деталей не требует сложного оборудования и больших затрат энергии по сравнению с электрохимическим методом. Имеется возможность обработки деталей со сложным профилем поверхности, а сам процесс имеет небольшую

продолжительность по сравнению с механическим методом. В отличие от обычного химического метода полирование происходит равномерно по всех поверхности и уменьшается коррозионное воздействие на аппаратуру в процессе. На качество полирования положительно влияет образование вязкого диффузионного слоя рядом с поверхностью металла, который способствует растворению выступов на поверхности и затрудняет доступ реагента к углублениям [4]. Благодаря использованию обратных микроэмульсий возможно добиться образования диффузионного слоя, а также снизить суммарную концентрацию реагента в полирующей жидкости. Ранее на примере алюминия была показана возможность применения обратных микроэмульсий, содержащих минеральные кислоты, для химического полирования металлов [5].

Для полирования поверхности металлов предлагается микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор азотной кислоты. Разработка состава микроэмульсии с высокой солубилизационной ёмкостью по азотной кислоте повышает гибкость её использования: уменьшается необходимая для полирования температура, увеличивается диапазон возможных концентраций кислоты в водной фазе микроэмульсии. Увеличение концентрации полирующей кислоты в водной фазе

микроэмульсии, в свою очередь, увеличивает площадь поверхности, которую можно потенциально отполировать до потери полирующих свойств и необходимости регенерации микроэмульсии.

Целью данной работы было исследование солубилизационной ёмкости обратных микроэмульсий по азотной кислоте в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – вода в зависимости от ее состава.

Экспериментальная часть

В работе использовались додецилсульфат натрия (ч.), бутанол-1 (ч.), керосин авиационный ТС-1 (ТУ 2319-004- 71371272-2006) и азотная кислота (65%, чда). Бидистиллированная вода была получена стандартным методом.

Область концентраций компонентов, выбранная для исследования обратной микроэмульсии, продемонстрирована на рисунке 1, молярное соотношение бутанола-1 к ДСН S было равно 4 и 10. Получение микроэмульсий проводилось при 40°C и перемешивании со скоростью 650 об/мин до полного растворения ДСН, в течение 15-30 минут.

Размер капель микроэмульсии определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания). Для получения статистически достоверного результата каждое измерение проводили 3 раза.

Максимальную концентрацию азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии определяли титрованием образцов, содержащих только воду в дисперсной фазе, 65% раствором азотной кислоты. В образец микроэмульсии массой 10 г добавляли раствор азотной кислоты порциями по 0,2 мл, после каждого добавления кислоты образец перемешивали и выдерживали 1 минуту для достижения равновесия. Титрование проводили до появления устойчивого

помутнения и последующего расслаивания микроэмульсии.

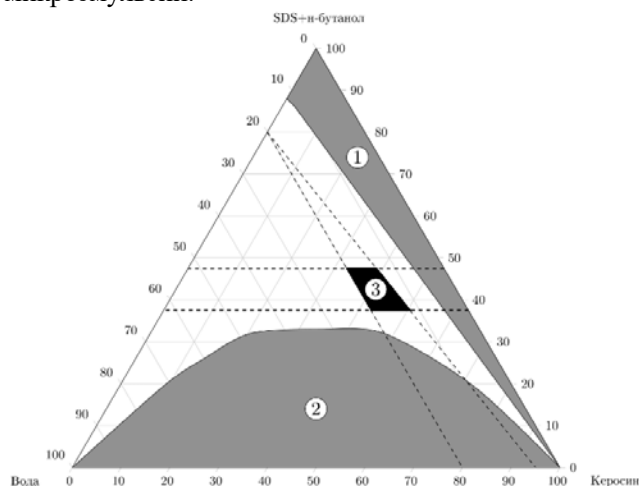


Рис.1 Область исследования обратной микроэмульсии на диаграмме Гиббса. 1 – микроэмульсия с осаждённым избытком ДСН; 2 – микроэмульсии I, II и III типа по Винзору; 3 – исследуемая область. Области составов, за исключением областей 1 и 2, это микроэмульсия типа IV по Винзору

Анализ полученных данных проводился по методике многофакторного планирования эксперимента с помощью R – языка программирования для статистической обработки данных и работы с графикой.

Результаты и их обсуждение

Солубилизационная ёмкость в водной фазе микроэмульсии азотной кислоты и средний размер капель микроэмульсии в составах с разным массовым соотношением компонентов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Солубилизационная ёмкость и диаметр капель микроэмульсии в различных составах

№	S	Массовая доля ДСН и бутанола-1, масс.%	Массовая доля воды, масс.%	Максимальная концентрация HNO ₃ в водной фазе, моль/л	Диаметр капель микроэмульсии, нм
1	4	37,5	20,0	1,54	3,5
2	4	37,5	12,0	2,39	2,7
3	4	47,5	20,0	2,08	2,0
4	4	47,5	13,9	2,95	1,9
5	10	37,5	20,0	0,55	4,3
6	10	37,5	12,0	0,68	3,1
7	10	47,5	20,0	0,55	3,0
8	10	47,5	13,9	0,96	1,4

Была получена линейная аппроксимация зависимости максимальной концентрации азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии от состава микроэмульсии (1).

$$C_{max} = 1,46 - 0,78A + 0,17B + 0,28C - 0,14B - 0,15AC + 0,04BC + 0,03ABC \quad (1)$$

где, C_{max} – максимальная концентрация азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии,

A – мольное отношение бутанола-1 к ДСН,

B – массовая доля бутанола-1 и ДСН во всей микроэмульсии,

C – массовая доля керосина в смеси керосин-вода при массовой доле воды в смеси бутанол-1-ДСН-вода не менее 20%.

Коэффициент линейной корреляции Пирсона для полученной модели $r=0,99997$.

Было подтверждено, что увеличение массовой доли ПАВ повышает солубилизационную ёмкость микроэмульсии по азотной кислоте. Уменьшение

молярного соотношения бутанол-1 к ДСН сильнее влияет на солюбилизационную ёмкость, чем прямое увеличение массовой доли ПАВ и соПАВ в микроэмульсии. При уменьшении массовой доли воды уменьшается площадь границы раздела фаз и ДСН может стабилизировать капли микроэмульсии меньшего размера. Величина вклада каждого параметра и их взаимодействия приведены на рисунке 2.

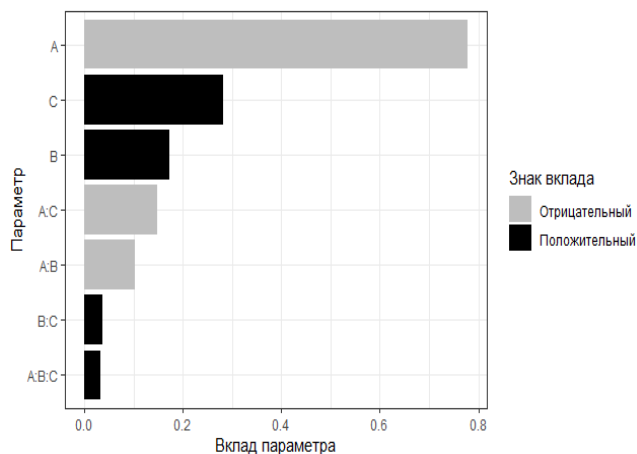


Рис.2 Величина вклада параметров микроэмульсии в значение максимальной солюбилизационной ёмкости по азотной кислоте

Была получена линейная аппроксимация зависимости размера капель микроэмульсии от состава микроэмульсии (2).

$$d = 2,76 + 0,21A - 0,66B - 0,45C - 0,09AB - 0,23AC + 0,05BC - 0,14ABC \quad (2)$$

где, d – диаметр капель микроэмульсии,

A – мольное отношение бутанола-1 к ДСН,

B – массовая доля бутанола-1 и ДСН во всей микроэмульсии,

C – массовая доля керосина в смеси керосин-вода при массовой доле воды в смеси бутанол-1-ДСН-вода не менее 20%.

Коэффициент линейной корреляции Пирсона для полученной модели $r=0,9998$.

Размер капель микроэмульсии растёт при уменьшении количества ПАВ и увеличении массовой доли воды, однако влияние мольного соотношения бутанол-1 к ДСН на солюбилизационную ёмкость значительно больше, чем на диаметр капель микроэмульсии. Таким образом, для достижения максимальной солюбилизационной ёмкости по азотной кислоте целесообразно уменьшать именно соотношение бутанол-1-ДСН. Величина вклада каждого параметра и их взаимодействия приведены на рисунке 3.

Также не было выявлено корреляционной зависимости между размером капель и солюбилизационной ёмкостью микроэмульсии по азотной кислоте.

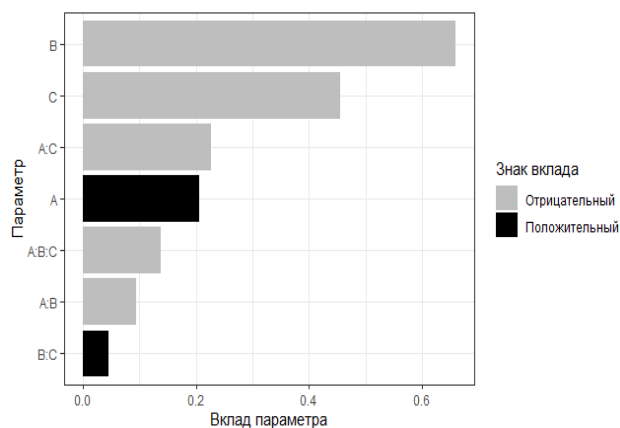


Рис.3 Величина вклада параметров микроэмульсии в значение диаметра капель

Заключение

Было проанализировано влияние массового содержания компонентов обратной микроэмульсии на солюбилизационную ёмкость микроэмульсии. Показано, что для достижения максимальной концентрации азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии необходимо уменьшать соотношение бутанола-1 к ДСН. Также на солюбилизационную ёмкость микроэмульсии по азотной кислоте положительно влияет увеличение массового содержания ДСН и бутанола-1 в микроэмульсии, однако в значительно меньшей степени и при значительном уменьшении диаметра капель микроэмульсии. Полученные результаты послужат основой для разработки составов обратных микроэмульсий для химического полирования металлов.

Список литературы

1. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: Справочник: Пер. с нем. – Металлургия, 1988.
2. Буркин С. П., Шимов Г. В., Андрюкова Е. А. Остаточные напряжения в металлопродукции, Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та. – 2015.
3. Заболотный В.Т, Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А., Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойства никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С. 47-59.
4. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.
5. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т.56. №3. с.309-316.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVI

№ 9 (258)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9