

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

ХII научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН, посвященная 50-летию Института химии ДВО РАН

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



24–28 мая 2021 г.
Владивосток

Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук

**ХII НАУЧНАЯ СЕССИЯ-КОНКУРС
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ
ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН**

Сборник материалов

Владивосток
**ИЗДАТЕЛЬСТВО
ДФУ**
2021

УДК 001.8:544:546:547:548

ББК 94.3+24.1+24.5

Д23

Д23 XII научная сессия-конкурс молодых ученых Института химии ДВО РАН, посвященная 50-летию Института химии ДВО РАН : сборник материалов. – Владивосток : Издательство Дальневосточного федерального университета, 2021. – 74 с.

ISBN 978-5-7444-5038-0.

DOI <https://doi.org/10.24866/7444-5038-0>.

В сборнике представлены материалы докладов сессии-конкурса, которая проходила во Владивостоке с 24 по 28 мая 2021 года. Сборник предназначен для учащихся, специалистов и ученых в области неорганической и физической химии.

УДК 001.8:544:546: 547: 548

ББК 94.3+24.1+24.5

ISBN 978-5-7444-5038-0

© ФГБУН ИХ ДВО РАН, 2021

© Оформление. ФГАОУ ВО ДВФУ, 2021

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель

Гнеденков Сергей Васильевич,
Директор Института химии ДВО РАН,
член-корреспондент РАН

Заместитель председателя

к.х.н. Макаренко Наталья Викторовна

Члены оргкомитета

д.х.н., проф. Земнухова Людмила Алексеевна

д.х.н. Мирочник Анатолий Григорьевич

д.х.н. Колзунова Лидия Глебовна

д.ф.-м.н. Зиатдинов Альберт Муктасимович

д.т.н. Юдаков Александр Алексеевич

к.х.н. Панасенко Александр Евгеньевич

к.х.н. Надараиа Константинэ Вахтангович

к.х.н. Адигамова Мария Владимировна

к.х.н. Иванников Сергей Игоревич

СОСТАВ КОНКУРСНОГО ЖЮРИ

академик РАН Сергиенко Валентин Иванович
чл.-корр. РАН Гнеденков Сергей Васильевич
чл.-корр. РАН Братская Светлана Юрьевна
чл.-корр. РАН Щипунов Юрий Анатольевич
д.х.н., проф. Земнухова Людмила Алексеевна
д.т.н., проф. Гордиенко Павел Сергеевич
д.х.н. Синебрюхов Сергей Леонидович
д.х.н. Кавун Валерий Яковлевич
д.т.н. Железнов Вениамин Викторович
д.х.н. Мирочник Анатолий Григорьевич
д.х.н. Лапташ Наталья Михайловна
д.х.н. Стеблевская Надежда Ивановна
д.х.н. Колзунова Лидия Глебовна
д.ф.-м.н. Зиатдинов Альберт Муктасимович
д.ф.-м.н. Устинов Александр Юрьевич
д.х.н. Машталяр Дмитрий Валерьевич
д.х.н. Гнеденков Андрей Сергеевич
к.х.н. Ткаченко Иван Анатольевич
к.х.н. Опра Денис Павлович
к.х.н. Егоркин Владимир Сергеевич
к.х.н. Макаренко Наталья Викторовна
к.х.н. Надараиа Константинэ Вахтангович

КОМИССИЯ ПО ПОДСЧЕТУ БАЛЛОВ

к.х.н. Адигамова Мария Владимировна
к.х.н. Иванников Сергей Игоревич

Условия проведения оценки конкурсантов

1. Оценка конкурсантов производится от 0 до 5 (без десятых долей) в каждой секции отдельно.
2. Каждый член конкурсной комиссии выставляет конкурсанту соответствующий балл, который заносится в конкурсный бюллетень, приобщаемый к протоколу счетной комиссии после заслушивания всех участников секции.
3. Если член конкурсной комиссии по каким-либо причинам не присутствовал на докладе и дискуссии конкурсанта, в конкурсном бюллетене конкурсанту ставится «Н».
4. После оценки всех участников конкурса и подсчета набранных конкурсантами баллов группа подсчета определяет лиц, победивших в конкурсе.
5. Победившим считается кандидат, получивший наибольшее количество баллов. При равенстве баллов у нескольких кандидатов решение комиссией принимается открытым голосованием.
6. В каждой секции установлено три призовых места и одно поощрительное.
7. Результаты голосования и решение комиссии оглашаются лицам, принимавшим участие в конкурсе, на следующий день после окончания конкурса.

СОДЕРЖАНИЕ

Балацкий Д.В. , Малахова И.А., Тарасов Е. В., Паротькина Ю.А., Братская С.Ю. Термическая устойчивость, сорбционные и магнитные свойства гексацианоферратов (II) и (III) меди(II), полученных <i>in situ</i> в матрице полимерного N-лиганда	9
Белов А.А. , Шичалин О.О., Буравлев И.Ю., Азон С.А., Папынов Е.К. Синтез SrTiO ₃ керамики для иммобилизации радиоактивного стронция по технологии реакционного искрового плазменного спекания	12
Белов Е.А. , Надараиа К.В., Имшинецкий И.М. Ускоренные климатические испытания на коррозионную стойкость магниевого сплава МА8 с композиционными покрытиями	14
Будникова Ю.Б. , Васильева М.С., Лукиянчук И.В., Ткаченко И.А. Плазменно-электролитический синтез и характеристика смешанных Со-, Fe-содержащих оксидных покрытий	15
Драньков А.Н. , Балыбина В.А., Тананаев И.Г., Папынов Е.К. Синтез и исследование физико-химических и сорбционных характеристик композитного сорбента для технологии комплексной очистки морской воды от цезия в составе с нефтеуглеводородами	16
Иванов М.П. , Мирочник А. Г., Зиатдинов А.М. Электронный спиновый резонанс редкоземельных ионов в некоторых материалах со светотрансформирующими свойствами	19
Изотов Н.В. , Егоркин В.С., Вялый И.Е. Антиобледенительные композиционные полимерсодержащие покрытия на сплаве алюминия АМГЗ	20
Иштокина Е.Ю. Светотрансформирующие полимерные люминесцентные композиции на основе хелатов бора	21
Клепикова М.М. Синтез и люминесценция квантовых точек сульфида цинка, допированных марганцем	24
Кожемякина Е.К. Новый катализатор полимеризации метилметакрилата – 2,2 дифторо-4-(п-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин	25
Любых Н.А. Сольватохромизм и спектрально-люминесцентные свойства 2,2-дифторо-4-(4'-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина	27
Малахова И.А. , Голиков А.П., Привар Ю.О., Паротькина Ю.А., Паламарчук М.С., Братская С.Ю. Высокопористые полимерные материалы для сорбции ионов металлов	31
Маркин Н.С. , Иванников С.И., Милосердова А.В. Исследование и оценка радиационной обстановки на бывших объектах предприятия п/я а-1084, г. Балей	32
Мацкевич А.И. , Токарь Э.А., Егорин А.М. Дезактивация отработанных ионообменных смол, загрязненных оксидами железа	33

Неумоин А.И. , Опра Д.П., Соколов А.А. Мезопористый наноструктурированный $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с иерархической структурой	34
Привар Ю.О. , Борода А.В., Майорова М.А., Скатова А.В., Братская С.Ю. Криогели хитозана и карбоксиметилхитозана, шитые диглицидиловыми эфирами гликолей, для трехмерного культивирования клеток	35
Пузырьков З.Н. Синтез и люминесцентные свойства 1-арен-5-фенилпента-2,4-диен-1-онатов дифторида бора	36
Сарицкий Д.А. , Опра Д.П., Соколов А.А., Зиятдинов А.М. Электронный спиновый резонанс на примесных магнитных ионах и индуцированных ими кислородных радикалах в наноразмерных частицах диоксида титана	39
Соколов А.А. , Опра Д.П. Допированный гафнием, цирконием и азотом/фтором диоксид титана для литий-ионных аккумуляторов	42
Суполова Я.И. Гидрогели на основе гидроксипропилцеллюлозы	43
Сучков С.Н. , Надараи К.В., Имшинецкий И.М. Формирование супергидрофобных композиционных покрытий на магниевом сплаве системы Mg-Mn-Ce	45
Тарасов Е.В. , Ткаченко И.А., Козлов А.Г. Магнитные свойства тонких эпитаксиальных плёнок Pd/Co с искусственно оксидированным магнитным слоем	46
Телин И.А. , Слободюк А.Б. Синтез и исследование ионно-транспортных свойств композитов на основе дифторидов олова и свинца	47
Терминов С.А. , Панасенко А.Е. Обработка изотерм сорбции метиленового синего на силикатных материалах уравнениями Ленгмюра и Редлиха-Петерсона	50
Токарь Э.А. , Егорин А.М. Влияние параметров синтеза резорцинформальдегидных смол на сорбционно-селективные характеристики по отношению к радионуклиду Cs-137	53
Филатов Е.Р. , Токарь Э.А., Мацкевич А.И., Егорин А.М. Извлечение Cs-137 из природных вод ферроцианидными сорбентами различных марок	56
Филонина В.С. , Гнеденков А.С. Особенности <i>in vitro</i> деградации биорезорбируемого сплава системы Mg-Ca в среде MEM	59
Хлебников О.Н. Силикатирование формоустойчивых аэрогелей целлюлозы	61
Хребтов А.А. , Федоренко Е.В. Спектральные свойства полимерных композиций, допированных диметиламиностирил бета-дикетонатами дифторида бора	63

Чепак А.К., Афремов Л.Л. Размерный эффект в тонких разбавленных магнитных плёнках	64
Шакиров Д.А. Получение катализаторов на основе модифицированных серебром силикатов	68
Шелофаст А.Р. Получение целлюлозных аэрогелей с гидрофобными свойствами	70

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, СОРБЦИОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ (II) И (III) МЕДИ(II), ПОЛУЧЕННЫХ *IN SITU* В МАТРИЦЕ ПОЛИМЕРНОГО N-ЛИГАНДА

Д.В. Балацкий, И.А. Малахова, Е.В. Тарасов, Ю.А. Паротькина, С.Ю. Братская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

Иммобилизация в полимерной матрице наночастиц неорганических сорбентов с получением гранулированных или монолитных высокопористых композитных материалов для колоночного применения является одним из наиболее эффективных подходов к извлечению широкого круга высокотоксичных поллютантов, в частности, ртути [1], мышьяка [2], радионуклидов цезия [3]. Такие композиты чаще получают осаждением дисперсии наночастиц сорбента полимером или диспергированием наночастиц *ex situ* полученного сорбента в растворе полимера или мономера с последующей ковалентной сшивкой или полимеризацией. Альтернативный способ получения, обеспечивающий гораздо более равномерное распределение неорганической фазы в композите, заключается в формировании наночастиц оксидов, сульфидов, ферроцианидов переходных металлов *in situ* в матрице хелатирующего полимера. Такой подход значительно упрощает получение композитных материалов в форме гранул, пористых монолитов, волокон и т.п. Однако важно учитывать, что стабильность комплексов прекурсоров ионов металлов с полимерной матрицей может значительно влиять на состав и свойства получаемых наночастиц [4, 5].

Гексацианоферраты (II) и (III) переходных металлов известны как высокоселективные материалы для извлечения радионуклидов цезия из жидких радиоактивных отходов и природных вод. Однако в сорбционных колонках они используются только после иммобилизации в органических или неорганических матрицах [3, 6, 7], правильный выбор которых также важен для обеспечения высокой эффективности композитного сорбента. Исследования гексацианоферратов (II) и (III) переходных металлов и других координационных соединений с цианидными мостиками набирают популярность также благодаря потенциальному применению во многих областях высоких технологий, таких как хранение газа, катализ, разработка молекулярных магнитов [8].

Целью данной работы было исследование влияния N-донорного полимерного лиганда - полиэтиленimina (ПЭИ) на термическую устойчивость, сорбционные и магнитные свойства гексацианоферратов (II) и (III) меди (II), полученных *in situ* в полимерной матрице.

Из рисунка 1а видно, что композиты ПЭИ с гексацианоферратами (II) и (III) меди (II), в отличие от соответствующих гексацианоферратов Cu(II), не являются эффективными сорбентами для ионов Cs⁺. На СЭМ изображении материала ПЭИ/Cu₂[Fe(CN)₆] - рисунок 1б, наночастицы не обнаруживаются, хотя по данным EDX анализа наблюдается равномерное распределение Cu и Fe по поверхности с атомным отношением равным теоретическому Cu/Fe=2. Стабильность комплексного иона [Fe(CN)₆]⁴⁻ подтверждается данными Мессбауэровской спектроскопии - рисунок 2. Мессбауэровские спектры Cu₂[Fe(CN)₆] и ПЭИ/Cu₂[Fe(CN)₆] представляют собой синглетную линию с параметрами $\delta = -0.10$ мм/с, соответствующими низкоспиновому состоянию Fe(II) в гексацианоферрат-ионе [9].

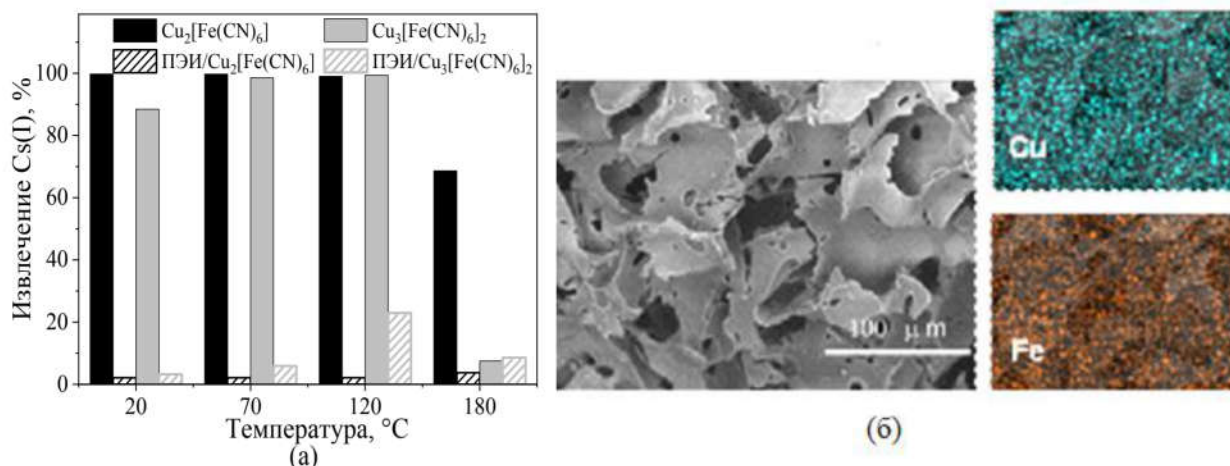


Рис. 1. Эффективность сорбционного извлечения ионов Cs^+ материалами на основе гексацианоферратов (II) и (III) меди (II): $C_0(\text{Cs}) = 20 \text{ мг/л}$, $T:\text{Ж} 1:1000$, время сорбции 72 ч - (а). СЭМ изображение и EDX картирование для материала $\text{PAAI}/\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - (б)

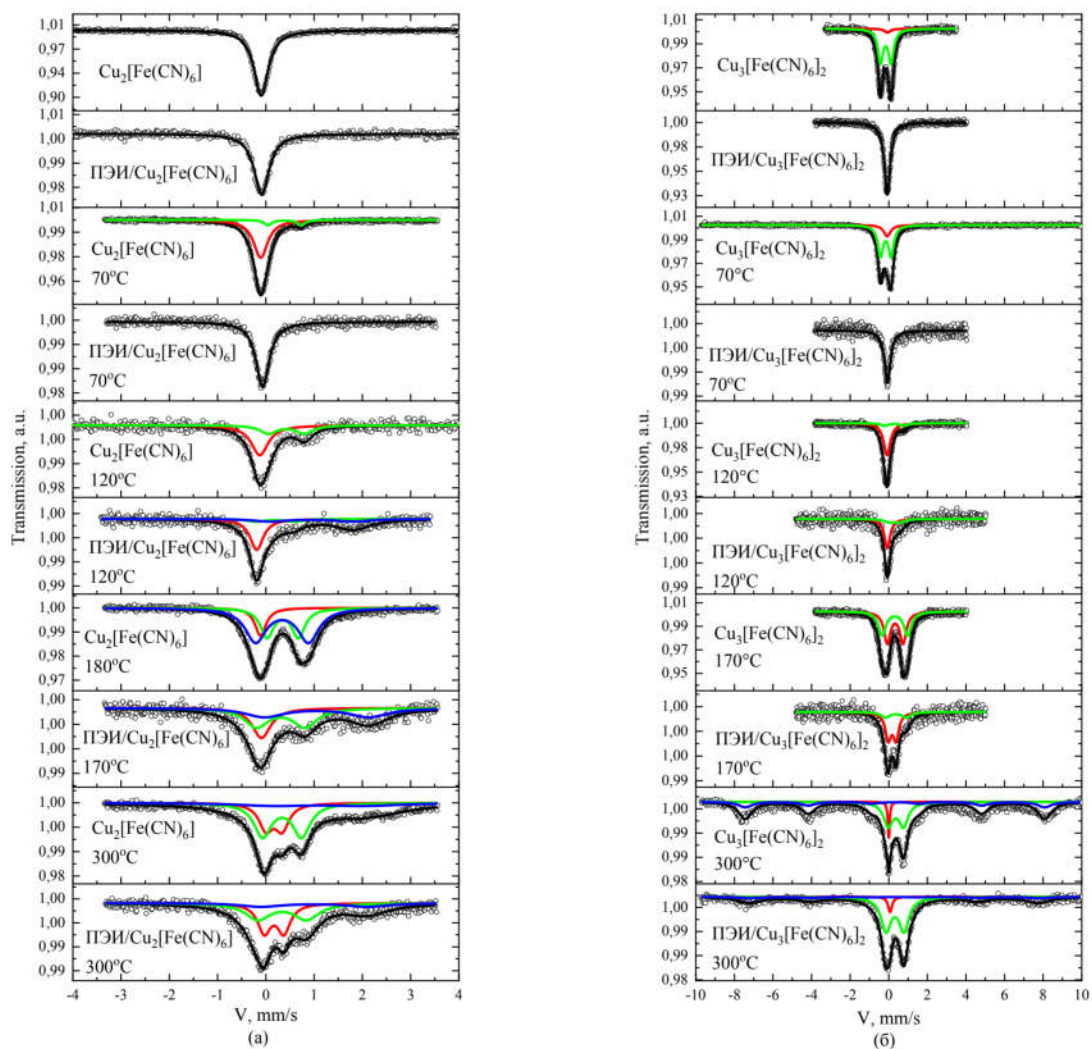


Рис. 2. Мессбауэровские спектры материалов $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{PAAI}/\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (а), $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{PAAI}/\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (б) в зависимости от температуры термообработки (атмосфера - воздух, время выдержки - 3 ч)

Учитывая разницу в цвете материалов - $\text{PAAI}/\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (темно-синий) и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красно-коричневый), предположили, что вследствие высокой стабильности комплексов

ионов Cu(II) с ПЭИ вместо нанокристаллической фазы гексацианоферрата (II) меди (II) образовалось новое координационное соединение с цианидным мостиком -N-Cu(II)-CN-Fe(II). Хотя в сорбционных процессах гораздо чаще используются материалы на основе гексацианоферратов(II) переходных металлов, гексацианоферраты(III) известны как молекулярные магниты [10], свойства которых также могут изменяться, если в координационной сфере переходного металла кроме цианидного иона присутствуют другие электронодонорные лиганды.

На рисунке 3 представлена зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры для порошка $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и ПЭИ/ $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Температура Кюри $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ составила 20 К, что соответствует литературным данным для этого молекулярного магнита [11]. Можно отметить, что для $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ значение $1/\chi$ начинает возрастать начиная с температуры 20 К (рис. 3а), тогда как для ПЭИ/ $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ рост начинается с минимального значения температуры в эксперименте (рис. 3б). Это позволяет сделать вывод, что материал ПЭИ/ $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, в котором ион Cu(II) имеет в координационной сфере дополнительный электронодонорный лиганд (ПЭИ), является парамагнетиком [12], в отличие от ферромагнетика $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ [12].

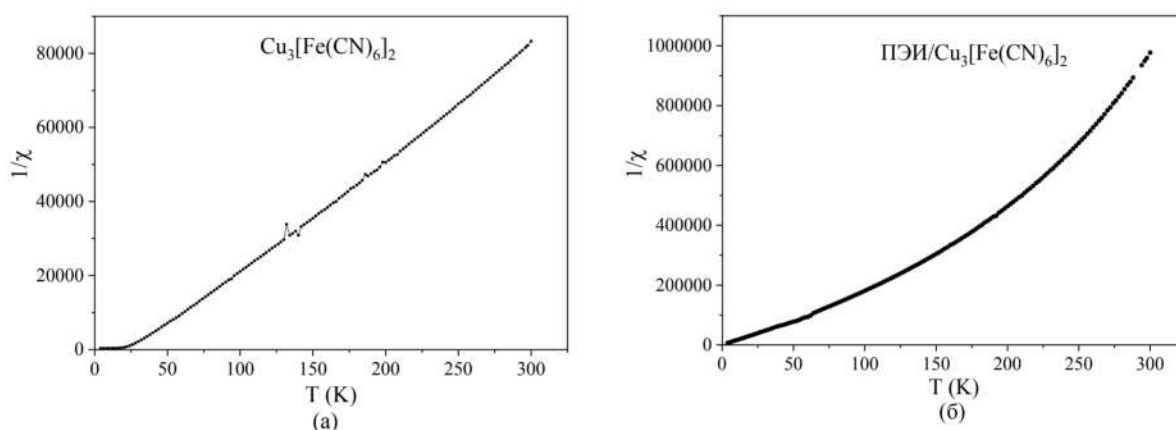


Рис. 3. Температурная зависимость $1/\chi$ для образцов $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (а) и ПЭИ/ $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Температурную стабильность полученных материалов исследовали методом Мессбауэровской спектроскопии (рис. 2), параллельно оценивая изменение сорбционных свойств по отношению к ионам цезия (рис. 1а). По мере увеличения температуры отжига $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ПЭИ/ $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ отмечены следующие изменения: при 70 °С появляется дублет с параметрами $\delta = 0.39$ мм/с и $\Delta = 0.69$ мм/с, соответствующий высокоспиновому состоянию Fe(III), что говорит о начале деструкции цианид-иона [8]. При 120 °С вклад дублета становится более значительным, но сорбционные свойства материала еще сохраняются (рис. 1а). Для образца ПЭИ/ $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при 120 °С обнаруживаются позиции высокоспинового Fe(II), вклад которых в результирующий спектр становится больше с последующим отжигом при 170 °С, но затем уменьшается после отжига при 300 °С и деструкции цианид-иона. В случае образца $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ позиций высокоспинового Fe(II) не обнаруживаются после отжига при 180 °С. Спектры, полученные после отжига образцов $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ПЭИ/ $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при 300 °С, обрабатываются одинаково, но имеют различия между вкладами соответствующих подспектров.

Для образца гексацианоферрата (III) меди (II) ($\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$) мессбауэровский спектр представляет собой асимметричный дублет, который описывается двумя подспектрами [11]: одной синглетной линией, соответствующей низкоспиновому состоянию Fe(II) со значением изомерного сдвига $\delta = -0.07$ мм/с и дублетом, соответствующим низкоспиновому состоянию Fe(III) с параметрами $\delta = -0.16$ мм/с и $\Delta = 0.55$ мм/с. В спектре образца ПЭИ/ $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ отсутствуют позиции низкоспинового Fe(III) и присутствует только синглетная линия со значением изомерного сдвига $\delta = -0.08$ мм/с, что согласуется с изменением магнитных свойств

$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ при появлении ПЭИ в качестве дополнительного лиганда в координационной сфере $\text{Cu}(\text{II})$. Заметные изменения соотношения синглетного и дублетного вкладов в экспериментальные спектры $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и ПЭИ/ $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ отмечены вплоть до исчезновения синглетной структуры и появления секстетета после отжига при 300 °С для обоих образцов.

Список литературы

1. С. В. Ма, Y. Du, B. Du, et. al. *Journal of Colloid Interface Science*. V. 525. p. 251–259. 2018.
2. P. Suresh Kumar, L. Önnby, H. Kirsebom. *Journal of Hazardous Materials*. V. 250–251. p. 469–476. 2013.
3. T. Vincent, C. Vincent, E. Guibal. *A Mini-Review, Molecules*. V. 20. p. 20582–20613. 2015.
4. K. Klačanová, P. Fodran, P. Šimon, et al. *Journal of Chemistry*. V. 2013. p. 1-11. 2013.
5. A. Pestov, A. Nazirov, Y. Privar, et. al. *International Journal of Biological Macromolecules*. V. 91. p. 457–464. 2016.
6. P.A. Haas. *Separation Science and Technology*. V. 28. p. 2479–2506. 1993.
7. A. Nilchi, H. Atashi, H. Javid, et. al. *Applied Radiation and Isotopes*. V. 65. p. 482–487. 2007.
8. W. Lan, Z. Zhou, J. Li, et.al. *Acta crystallographica. Section c – structural chemistry*. V. 75(11) p. 1475-1481. 2019.
9. П. Б. Фабричный, К. В. Похолок. Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов. 142 с. 2012.
10. M. Shatruk, C. Avendano, K. R. Dunbar. *Progress in Inorganic Chemistry*. V. 56. p. 155–334. 2009.
11. C. W. Ng, J. Ding, Y. Shi, et. al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. V. 62. p. 767–775. 2001.
12. Ю. М. Поплавко. Основы физики магнитных явлений в кристаллах: Учебное пособие. Киев: НТУУ «КПИ». 2004.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН № 0205-2021-0002, синтез ПЭИ/ гексацианоферрат(II) меди(II) и сорбционные исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90143).

СИНТЕЗ SrTiO_3 КЕРАМИКИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ ПО ТЕХНОЛОГИИ РЕАКЦИОННОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

А.А. Белов^{1,2}, О.О. Шичалин¹, И.Ю. Буравлев¹, С.А. Азон², Папынов Е.К.¹

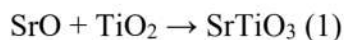
¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, Владивосток 690000, Россия

В работе впервые реализован способ реакционного искрового плазменного спекания перовскитоподобной SrTiO_3 керамики путем инициирования “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов SrO , и TiO_2 при разогреве униполярным импульсным током под давлением прессования. По данным РФА, РЭМ, ЭДС и динамики консолидации установлено, что требуемая температура Р-ИПС для достижения полного “*in situ*” взаимодействия с образованием монофазного состава SrTiO_3 керамики составляет не менее 1000 °С. Выявлено, что наиболее эффективная консолидация с образованием бездефектной керамики монолитной структуры с наиболее высокими значениями относительной плотности (до 95.62 %), микротвердости по Виккерсу (до 1010 HV) и прочности при сжатии (до 283 МПа) происходит

при температуре свыше 1000 °С. Данные керамические образцы характеризуются наименьшей скоростью выщелачивания стронция в пределах 10^{-6} - 10^{-7} г/см²·сутки, что соответствует нормативным требованиям ГОСТ Р 50926-96 к отвержденным высокоактивным отходам.

Формирование перовскитоподобной керамики реализовано путем реакционного “*in situ*” взаимодействия смеси оксидов, инициированное искровым плазменным разогревом по следующей реакции:



По данным гранулометрического анализа фракционный состав исходной реакционной смеси оксидов, полученной механическим перемешиванием, представлен двумя диапазонами размера частиц: крупные – от 0.5 до 20 мкм (средний размер 5-6 мкм) и мелкие (наноразмерная фракция) – менее 0.5 мкм.

Структура формируемых керамических образцов по данным РЭМ видоизменяется с повышением температуры реакционного спекания (рис. 1).

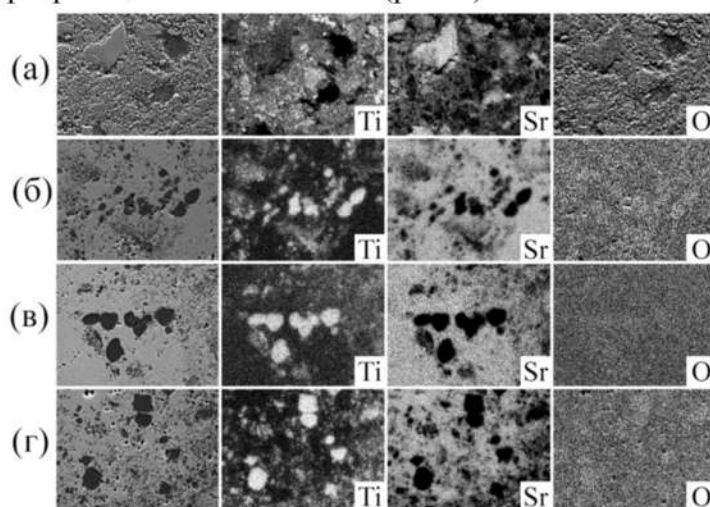


Рис. 1. Карты распределения элементов (ЭДС анализ) по исследуемой области поверхности сколов керамических образцов SrTiO₃, полученных Р-ИПС при различных температурах: а – 900 °С; б – 1000 °С; в – 1100 °С; г – 1200 °С

На изображении поверхности сколов образца керамики, полученного при 900 °С, видно, что часть наноразмерных частиц исходных оксидов химически реагирует и спекается с образованием монолитных областей SrTiO₃ (рис. 1а). Другая часть частиц оксидов реагирует и спекается не полностью, в результате формируется неплотная область рыхлой структуры (рис. 1а). Это указывает на неполное протекание реакции (1). В объеме образца, полученного при 1000 °С, монолитных областей значительно больше и наноразмерные частицы исходных оксидов отсутствуют (рис. 1 б), что указывает на более глубокое химическое взаимодействие оксидов и высокую интенсивность консолидации реагирующих частиц. Повышение температуры до 1100 и 1200 °С приводит к образованию керамических образцов монолитной структуры, в объеме которой отсутствуют крупные дефекты и трещины (рис. 1 в, г). Наблюдаются контрасты различных металлических фаз: для титана (темные) и для стронция (светлые), что подтверждено результатами ЭДС анализа (рис. 1).

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ тема № 00657-2020-0006.

УСКОРЕННЫЕ КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА8 С КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Е.А. Белов, К.В. Надараиа, И.М. Имшинецкий

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Магниеые сплавы являются перспективными материалами, находящими применение в различных отраслях промышленности из-за своих высоких прочностных свойств, низкой плотности и способности поглощать вибрации. Однако низкая стойкость к коррозии [1] ограничивает область их использование. Одним из способов, позволяющих снизить скорость коррозии магниевых сплавов, является формирование на их поверхности защитных покрытий, изолирующих металлическую подложку от влияния окружающей среды.

В настоящее время для защиты магниевых сплавов от коррозии используется метод пламенного электролитического оксидирования, позволяющий получать керамикоподобные покрытия с высокой адгезией к металлической подложке, прочностью и развитой поверхностью. Однако в силу особенностей процесса формирования в полученном ПЭО-слое присутствуют дефекты в виде пор и микротрещин, через которые агрессивная среда проникает к магниевому сплаву.

Одним из способов повышения защитных характеристик ПЭО-покрытия является герметизация дефектов химически стойким материалом. В данном исследовании в качестве дополнительного изолирующего вещества использовали ультрадисперсный политетрафторэтилен, обладающий высокой стойкостью к внешним воздействиям и широким температурным интервалом эксплуатации. Изучено коррозионное поведение образцов с композиционными покрытиями, полученными одно-, дву- и трехкратным нанесением фторполимера на образцы с ПЭО-покрытием из 20% водной суспензии методом погружения с последующей термической обработкой при 285 °С в течение 5 мин.

Ускоренные натурные климатические испытания проводились в камере соляного тумана в течение 40 суток с извлечением контрольных образцов после 4, 10, 20, 30 и 40 суток для оценки их состояния по внешнему виду и проведения электрохимических тестов.

Установлено, что количество образованных питтингов и очагов коррозии для композиционных слоев меньше, чем на образце без покрытия или с базовым ПЭО-слоем без полимера на 90% и более процентов. Модуль импеданса и поляризационное сопротивление снижаются со временем выдержки в камере соляного тумана, а плотность тока коррозии возрастает на 2-3 порядка. В то же время полученные данные демонстрируют более высокую стойкость композиционных покрытий к разрушению и защиту от проникновения окружающей среды по сравнению с ПЭО-слоем. Показано, что коррозионная стойкость образцов возрастает с увеличением кратности обработки политетрафторэтиленом. Это обусловлено, главным образом, более равномерным распределением ПТФЭ по поверхности, запечатыванием пор и устранением микродефектов.

Список литературы

1. M. Esmaily, J.E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G.S. Frankel, S. Virtanen, R. Arrabal, S. Thomas, L.G. Johansson. *Prog. of Mat. Sci.* V. 83. p. 92-193. 2017

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0003.

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА СМЕШАННЫХ Co-, Fe-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ю.Б. Будникова, М.С. Васильева, И.В. Лукиянчук, И.А. Ткаченко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Покрытия на основе смешанных систем оксидов кобальта и железа находят широкое применение в науке и технике, в том числе в качестве материалов с каталитическими, фотокаталитическими и магнитными свойствами. В то же время для решения многих практических задач более приемлемо использовать гетероструктуры, иммобилизованные на твердых поверхностях, в том числе на металлах. Определенные возможности в синтезе на поверхности металлов разнообразных оксидных структур предоставляет метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1], суть которого заключается в электрохимическом формировании поверхностных слоев на вентильных металлах и сплавах под действием искровых и микродуговых электрических разрядов. Для получения ПЭО-покрытий, содержащих соединения металлов триады железа, применяют как электролиты-суспензии с дисперсными частицами металлов [2], их оксидов [3] и гидроксидов [4], так и электролиты с ЭДТА-комплексами [5]. В частности, электролиты с ЭДТА комплексами являются истинными растворами, которые являются более стабильными и управляемыми системами по сравнению с электролитами-суспензиями, позволяя получать более качественные, хорошо воспроизводимые покрытия [5].

В настоящей работе для формирования Fe-, Co-содержащих покрытий использовали фосфатный или боратный базовые электролиты, в которые вводили ЭДТА комплексы железа и кобальта. Покрытия получали при эффективной плотности тока $i = 0.1\text{--}0.2 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин при анодной или анодно-катодной поляризации.

Методом рентгенофазового анализа установлено наличие в составе покрытий диоксида титана в модификациях анатаз и рутил. Методом энергодисперсионного анализа показано, что концентрации железа и кобальта в поверхностном слое покрытий толщиной $\sim 1 \text{ мкм}$, сформированных на основе боратного электролита, не велики и составляют ~ 1.5 и ~ 0.3 ат. %, соответственно. Тем не менее, образцы обладают определенной фотокаталитической активностью: 30–65 и 6–12 % метилового оранжевого (МО, 10 мг/л) разлагается под действием УФ и видимого излучения в присутствии 10 ммоль/л H_2O_2 .

Результаты исследования магнитных характеристик покрытий представлены на рисунке 1. Согласно полученным данным, все изученные материалы являются магнитомягкими. Понижение температуры до 4 К приводит к уменьшению значений коэрцитивной силы с ~ 60 до ~ 30 Э. Исходя из температурных зависимостей намагниченности, исследованные образцы обладают антиферромагнитным упорядочением, с температурой Нееля выше 300 К. Следует отметить, что на всех полученных кривых $M=f(T)$ регистрируется скачкообразное увеличение значений намагниченности в области температур ниже 60 К, которое, скорее всего, связано с проявлением кислородного парамагнетизма.

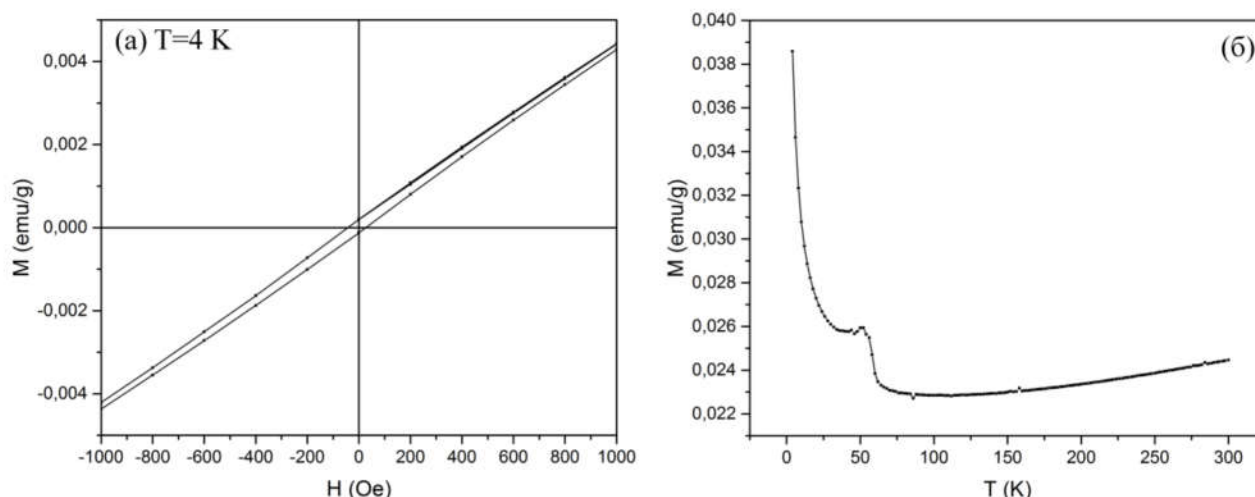


Рис. 1. Зависимость магнитного момента M , приведенного к массе образца, от напряженности магнитного поля H (а) и температуры T (б) для титанового образца с Fe-, Co-содержащим ПЭО-покрытием

Таким образом, Fe-, Co-содержащие оксидные покрытия, полученные методом плазменно-электролитического оксидирования в электролитах с ЭДТА комплексами железа и кобальта, обладают как фотокаталитической активностью, так и антиферромагнитными свойствами.

Список литературы

1. В.С. Руднев. *Защита металлов*. Т. 44. №3. С. 283–292. 2008.
2. F.Y. Jin, H.H. Tong, J. Li, L.R. Shen, P.K. Chu. *Surface & Coatings Technology*. V. 201. p. 292–295. 2006.
3. A. Jagminas R. Ragalevicius, K. Mazeika, J. Reklaitis, V. Jasulaitiene, A. Selskis, D. Baltrunas. *Journal of Solid State Electrochemistry* V. 14. p. 271–277. 2010.
4. V.S. Rudnev, M.V. Adigamova, I.V. Lukiyanchuk, I.A. Tkachenko, V.P. Morozova *Surface & Coatings Technology*. V. 381. paper 125180. 2020.
5. A.V. Rogov. *Materials Chemistry and Physics*. V. 167. p. 136-144. 2015.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПЗИТНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ МОРСКОЙ ВОДЫ ОТ ЦЕЗИЯ В СОСТАВЕ С НЕФТЕУГЛЕВОДОРОДАМИ

А.Н. Драньков^{1,2}, В.А. Балыбина², И.Г. Тананаев², Е.К. Папынов¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, Владивосток 690000, Россия

Накопление жидких радиоактивных отходов, имеющих сложный гетерогенный состав, является одной из важнейших радиэкологических проблем Дальнего Востока, что обусловлено эксплуатацией, а также проведением работ по ремонту и утилизации надводных кораблей и подводных лодок с ядерно-энергетическими установками непосредственно на территории Дальнего Востока [1].

Решением данной проблемы служит переработка и утилизация РАО, однако, это сопровождается рядом сложностей. ЖРО имеют в своем составе не только опасные радионуклиды, но и различные органические компоненты, например, нефть и нефтепродукты, а в случае наличия морской воды в состав входит большое количество солей.

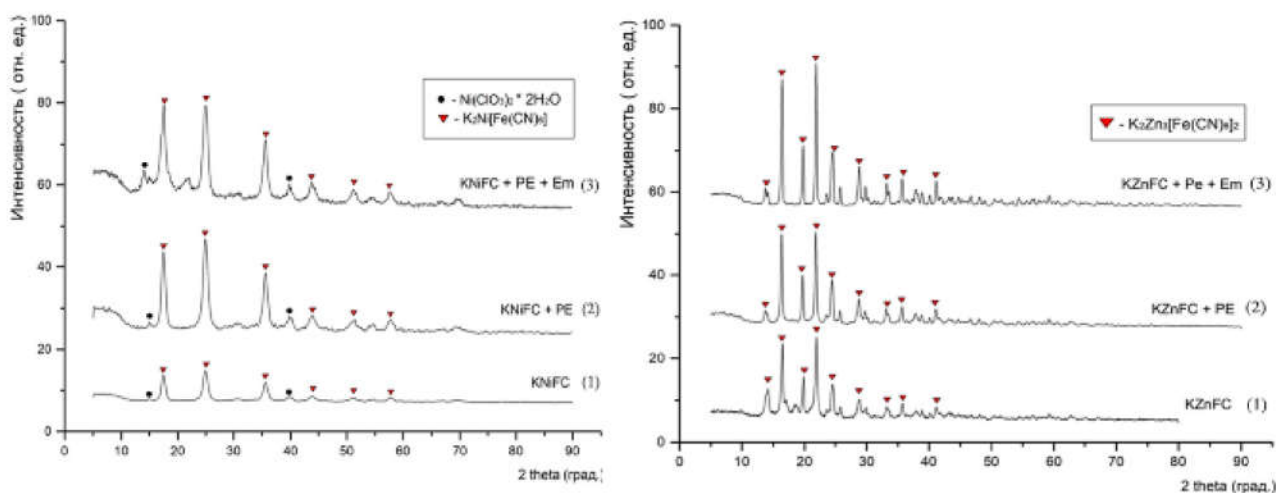


Рис. 1. Рентгенограммы сорбционных материалов на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn

Согласно данным РФА (рис. 1), полученные материалы имеют высокоорганизованную кристаллическую структуру, о чем свидетельствует наличие пиков на рентгенограммах анализируемых материалов. Фазовый состав материалов на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn представлен на соответствующих рисунках. С целью изучения морфологии поверхности образцов сорбционных материалов на основе смешанных ферроцианидов Ni-K и Zn-K, включающих в состав полиэтилен и силоксан-акрилатную эмульсию, были проведены микроскопические исследования.

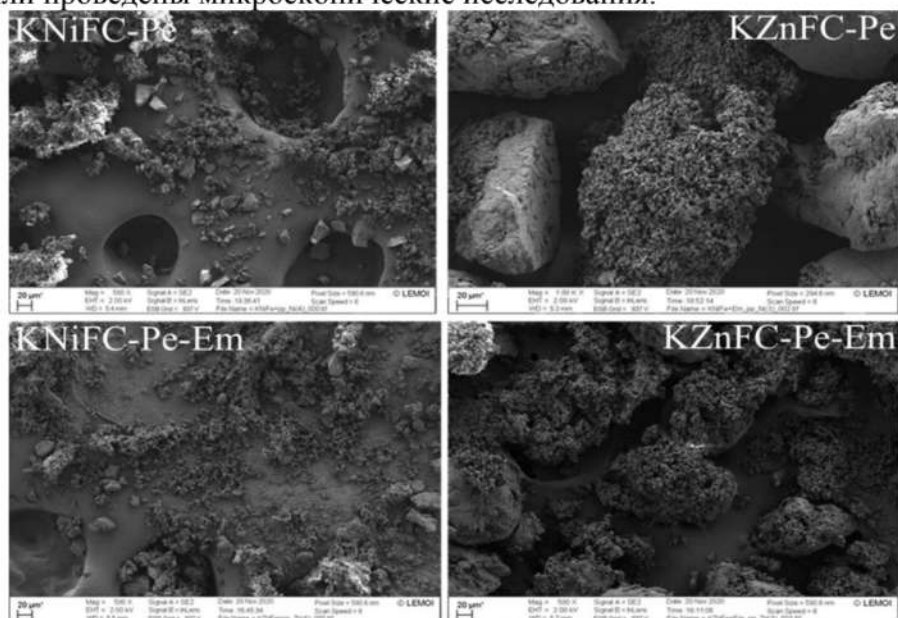


Рис.2. СЭМ снимки поверхности сорбционных материалов

Исследование микроскопических характеристик (рис. 2) позволили установить, что морфология поверхности исследуемых материалов имеет рыхлую неупорядоченную микроструктуру. Структура поверхности материалов неоднородна, что может быть обусловлено неравномерным включением волокон полиэтилена в состав синтезированных образцов. Анализируя участки поверхности композитных образцов, характеризующихся отсутствием включений полиэтилена, можно говорить о том, что их структура гомогенна и

однородна, что свидетельствует о равномерном распределении компонентов ферроцианидной составляющей.

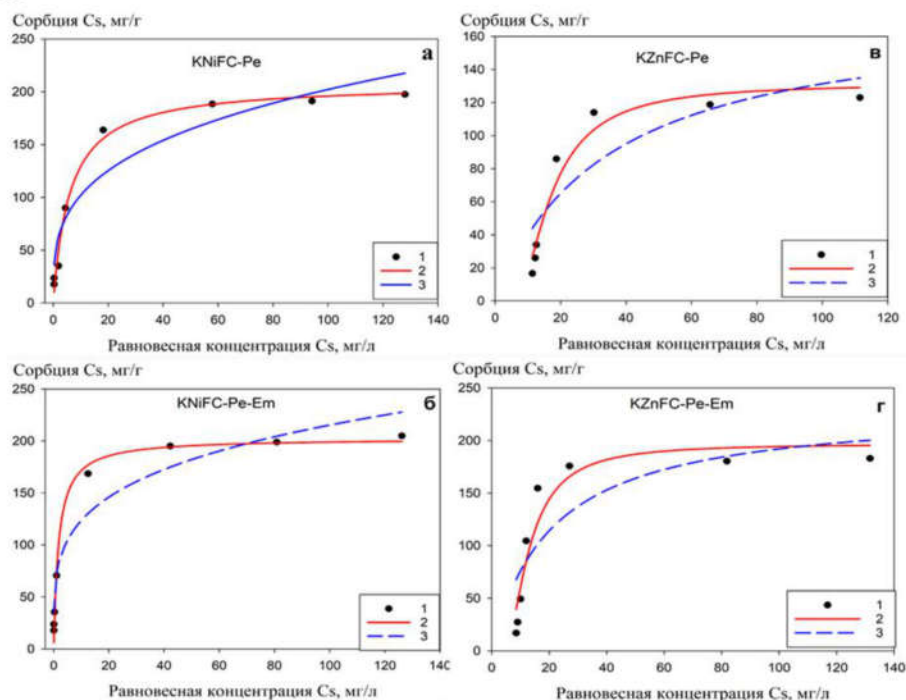


Рис. 3. а – KNiFC-Pe, б – KNiFC-Pe-Em, в – KZnFC-Pe, з – KZnFC-Pe-Em; аппроксимация экспериментальных значений (○) – 1, с использованием 2 – уравнения Ленгмюра, 3 - уравнения Фрейндлиха

Исследованы сорбционные свойства композитных сорбентов на основе смешанных ферроцианидов K-Ni и K-Zn в составе с силоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом путем сорбции стабильного изотопа цезия из растворов дистиллированной и морской воды, содержание в которых цезия составляло приблизительно 150 мг/л (концентрация цезия в дистиллированной воде 160 мг/л, в морской воде – 177 мг/л). На основании остаточного содержания цезия в анализируемых пробах были рассчитаны сорбционные показатели исследуемых материалов.

В таблице 1 приведены соответствующие значения константы адсорбционного равновесия (K_1) и предельной сорбции (G_{max}). На основании высоких значений коэффициентов корреляции (R^2) можно сделать вывод, что полученные значения описываются уравнением Ленгмюра. Показано, что наибольшей сорбционной ёмкостью обладает образец KZnFC-Pe-Em, что, вероятно, связано с повышенным количеством активных центров сорбции допированных частиц ферроцианида цинка на поверхности полиэтилена и силоксан-акрилатной эмульсии в процессе получения композиционных материалов.

Таблица 1. Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных

Уравнение	Параметры	KNiFC-Pe	KNiFC-Pe-Em	KZnFC-Pe	KZnFC-Pe-Em
Ленгмюра	G_{max}	249.34±32.3	172±10.8	246±10.6	253±35.8
	K_1	0.010±0.004	0.73±0.31	0.009±0.003	0.181±0.002
	R^2	0.96	0.95	0.96	0.99
Фрейндлиха	K_f	27.8±5.16	53.98±5.48	24.17±11.54	37.82±10.36
	m	0.236±0.047	0.266±0.024	0.448±0.11	0.299±0.064
	R^2	0.91	0.98	0.88	0.89

Степень очистки исследуемых растворов от цезия с применением в качестве сорбентов композитных материалов, на основе смешанных ферроцианидов К-Ni и К-Zn в составе с силиоксан-акрилатной эмульсией и полиэтиленом может достигать 99% практически для всех исследуемых образцов, исключение составляет образец KZnFC-Re, который способен извлекать цезий из растворов с эффективностью до 96%. Величина Кр цезия на образцах достигает 104-105 мл/г, что говорит о хороших сорбционных свойствах материалов по отношению к радионуклидам цезия.

Список литературы

1. И.Г. Тананаев, В. А. Авраменко. Радиационная безопасность Дальнего Востока: проблемы и решения. *Журнал Белорусского государственного университета. Экология*. № 4. С. 33-39. 2017.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90150.

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛАХ СО СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ

М.П. Иванов, А. Г. Мирочник, А.М. Зиятдинов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

В последние годы стремительно растет использование соединений редкоземельных элементов в различных областях науки и техники вследствие их уникальных свойств [1]. Они исследуются широким набором физических методов, в том числе методом электронного спинового резонанса (ЭСР). Однако спектры ЭСР большинства редкоземельных ионов из-за быстрой спин-решеточной релаксации можно записать только при низких температурах [2]. Исключение составляют редкоземельные ионы с наполовину заполненной f-оболочкой, такие как Gd^{3+} , Eu^{2+} и Tb^{4+} , у которых S-состояние является основным. Ряд соединений редкоземельных ионов обладает люминесцентными свойствами [1]. Основной задачей наших исследований было изучение спектров ЭСР редкоземельных ионов в основном S-состоянии в различных соединениях, в том числе, в обладающих люминесцентными свойствами.

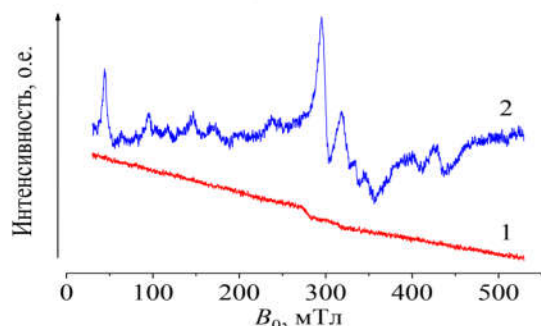


Рис. 1. Спектры ЭПР $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (1) и Tb_2O_3 (2)

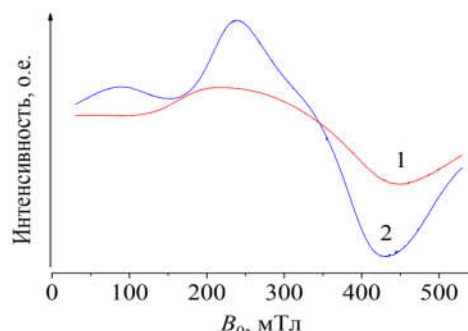


Рис. 2. Спектры ЭПР $GdCl_3 \cdot 6H_2O$ (1) и $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (2)

Нами были изучены спектры ЭСР соединений Tb^{3+} , Tb^{4+} , Gd^{3+} и Eu^{2+} . Соединения Tb^{3+} легко синтезируются, но поскольку он является некрамерсовым ионом ($[Xe]4f^8$), то его спектр ЭСР при комнатной температуре не наблюдается (рис. 1, спектр 1). Соединения Tb^{4+} ($[Xe]4f^7$) сложно синтезировать, однако этот ион иногда присутствует в окислах трехвалентного тербия. Так, по спектру ЭСР окисла Tb_2O_3 (рис. 1, спектр 2) мы установили

присутствие в нем ионов Tb^{4+} и изучили температурные изменения характеристик этих парамагнитных ионов. Спектры ЭСР соединений Gd^{3+} хорошо фиксируются при комнатной температуре (рис. 2). Изучение температурных изменений спектров этих соединений также позволило нам уточнить знания об их парамагнитных свойствах.

Список литературы

1. D.A. Atwood. The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons: UK. pp. 696. 2013.
2. J.E. Wertz and J.R. Bolton. Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications, McGraw-Hill: New York. pp. 500. 1972.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ АМГЗ

Н.В. Изотов^{1,2}, В.С. Егоркин¹, И.Е. Вялый¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул Суханова, 8, Владивосток 690091, Россия

Интенсификация исследований, направленных на создание функциональных материалов, обладающих антиобледенительными свойствами, обусловлена как общими негативными последствиями, вызываемыми обледенением летательного аппарата, так и ужесточением требований, предъявляемым к степени и характеру обледенения специальных материалов и покрытий [1–6]. В ряде случаев силу адгезии льда к поверхности можно снизить применением гидрофобных покрытий.

В работе исследованы свойства композиционных покрытий на сплаве алюминия АМГЗ, формируемых методом плазменного электролитического оксидирования с последующим нанесением поливинилиденфторида (ПВДФ) с добавлением разного количества порошка ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ). Сформированные покрытия обладали гидрофобными и супергидрофобными свойствами. Установлено, что морфология покрытия обуславливается отношением дисперсной фазы, УПТФЭ, к дисперсной среде, ПВДФ (рис. 1).

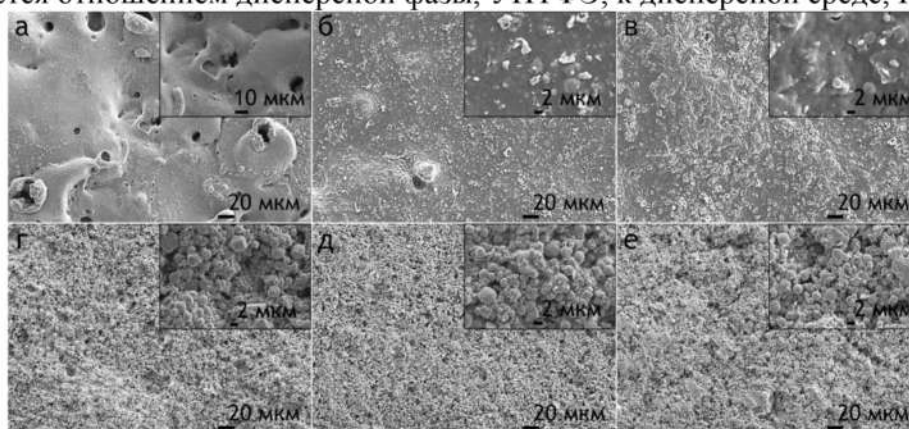


Рис. 1. СЭМ-изображения ПЭО-слоя (а) и композиционных покрытий, сформированных на сплаве алюминия АМГЗ с использованием ПЭО и полимерной дисперсии в пропорциях: 1:1 (б), 1:2 (в), 1:3 (г), 1:4 (д), 1:5 (е)

Исследование адгезионной прочности льда к исследуемым образцам проводили на испытательной разрывной машине Autograph AG-X Plus 50 kN, оборудованной

термостатической камерой TCE-N300, (Shimadzu, Япония). Установлено, что прочность адгезии льда на сдвиг для ПЭО-покрытия составила 556 кПа, причём характер отрыва – когезионный, то есть при отрыве прилегающий к покрытию слой льда частично остался на покрытии. Это обусловлено развитой морфологией и гидрофильностью оксидного гетерослоя. Гидрофобные покрытия на алюминии (контактный угол (КУ) равен $130.5 \pm 2.1^\circ$) снижают сдвиговую прочность в 2,6 раза до значения 214 кПа. Супергидрофобные покрытия (КУ = $160.5 \pm 3.8^\circ$) – в 12 раз (до 46 кПа).

Прочность адгезии льда на отрыв определяли на образцах из АМгЗ, имеющих конусную форму, позволяющую повысить точность измерений. Прочность адгезии льда к ПЭО-покрытию составила 270 кПа. Гидрофобные покрытия снижают прочность адгезии до значения 67.5 кПа. Минимальное значение прочности адгезии льда на отрыв, равное 12.2 кПа (то есть в 22.1 раза ниже по сравнению с ПЭО-слоем), обеспечило супергидрофобное покрытие, образуемое при помощи нанесения на ПЭО- покрытие суспензии ПВДФ:УПТФЭ в соотношении 1:4.

Список литературы

1. Aircraft icing handbook, Lower Hutt: Civil Aviation Authority. p. 98. 2000.
2. Радиолокационная заметность самолетов. Обзор по материалам открытой иностранной печати / Сост. Монин М.А., Ягудина И.М. М.: ЦАГИ. № 665. 75 с. 1986.
3. Радиолокационные характеристики летательных аппаратов / Варганов М.Е., Зиновьев Ю.С., Астанин Л.Ю. и др.; Под ред. Л.Т. Тучкова. М.: Радио и связь. 236 с. 1985.
4. Л.А. Львова. Радиолокационная заметность летательных аппаратов. Снежинск: Изд-во РФЯЦ ВНИИТФ. 232 с. 2003
5. А.Г. Алексеев, Е.А Штагер, С.В. Козырев. Физические основы технологии STEALTH. СПб.: ВВМ. 284 с. 2007.
6. А.Н. Лагарьков, М.А. Погосян. Фундаментальные и прикладные проблемы стелс-технологий // *Вестник РАН*. Т. 73. №9. С.779–787. 2003.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-29-13020.

СВЕТОТРАНСФОРМИРУЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ХЕЛАТОВ БОРА

Е.Ю. Иштокина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Соединения класса β -дикетонатов дифторида бора обладают уникальными люминесцентными и фотохимическими свойствами. Одной из особенностей представителей данного класса соединений является образование J-агрегатов в насыщенных растворах и высококонцентрированных полимерных люминесцентных композициях (ПЛК), что приводит к увеличению интенсивности эксимерной люминесценции и фотостабильности [1]. Кроме того, β -дикетонатов дифторида бора отличаются простотой получения [2], высоким квантовым выходом, интенсивной люминесценцией растворов и кристаллов во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазоне, что делает их перспективными светотрансформирующими веществами для целей светотехники.

Эксимерная люминесценция в насыщенных растворах и кристаллах β -дикетонатов дифторида бора позволяет получать различные цветовые комбинации при использовании одного люминофора. В частности, использование насыщенного раствора дибензоилметаната

дифторида бора способствует получению белого излучения, вследствие наличия мономерной и эксимерной люминесценции [3].

В данной работе исследуются полистирольные ПЛК на основе трёхцветной системы RGB, допированные 2,2-дифтор-4-(п-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборином (R), дистирилметанатом дифторида бора (G) анизоилбензоилметанатом дифторида бора (B) (рис. 1) с целью получения излучения белого цвета. ПЛК были получены методом полива из раствора с мольным соотношением R:G:B = 1:1:1 (1), 1:3:3 (2), 1:2:2 (3) и 1:2:3 (4). Исследование спектральных свойств образцов проводилось методом люминесцентной спектроскопии. С помощью программы ColorCalculator 6.75 были рассчитаны цветовые координаты (CIE 1931) и коэффициенты цветопередачи CRI). Длина волны возбуждения составила 365 нм.

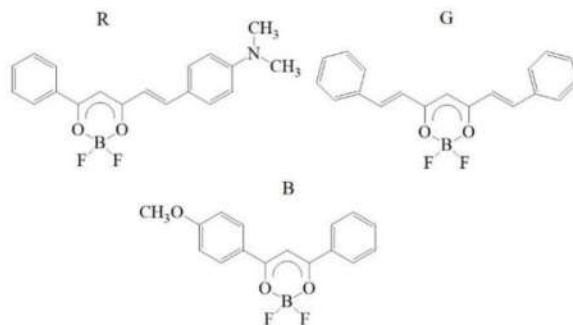


Рис. 1. Структурные формулы люминофоров

Ранее нами были исследованы ПЛК на основе полистирола (ПС), допированного смесью трех люминофоров, в которых был реализован каскадный излучательный перенос энергии за счёт перекрывания полос люминесценции доноров и полос возбуждения люминесценции акцепторов, что перспективно для создания люминесцентных солнечных концентраторов [4]. Для красителя R в матрице ПС, как и в растворах, характерно наличие двух люминесцентных переходов: интенсивной полосы в красно-оранжевой области (переход $S_1 \rightarrow S_0$) и коротковолновой люминесценции в синей области (переход $S_2 \rightarrow S_0$) [5]. Следовательно, в исследуемых системах будет происходить каскадный излучательный перенос энергии $B \rightarrow G \rightarrow R$, а также передача энергии от ультрафиолетового излучателя (УФ) к R (рис. 2).

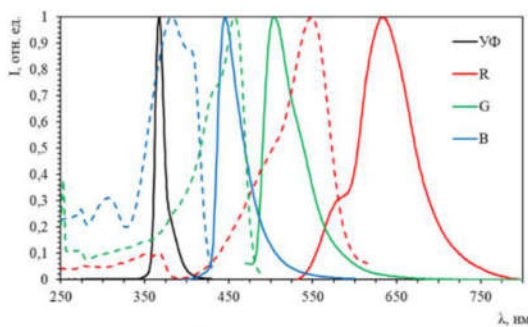


Рис. 2. Нормализованные спектры возбуждения люминесценции (пунктирная) и люминесценции (сплошная линия) в системе R-G-B-ПС

ПЛК 1-4 характеризуются белым свечением, координаты цветности на цветовом пространстве CIE 1931 расположены вблизи линии излучения абсолютно черного тела (рис. 3, табл. 1). Положение на цветовом пространстве в большей степени определяется концентрацией красителей G и B. ПЛК 4 лежит на кривой излучения абсолютно чёрного тела, имеет CRI равный 60 и цветовую температуру 2314 К.

Таблица 1. Основные характеристики ПЛК

Номер композиции	Соотношения люминофоров R:G:B	Цветовые координаты		Цветовая температура, К	CRI
		x	y		
1	1:1:1	0.40	0.36	3378	68
2	1:3:3	0.40	0.40	3645	65
3	1:2:2	0.50	0.40	2203	58
4	1:2:3	0.49	0.41	2314	60

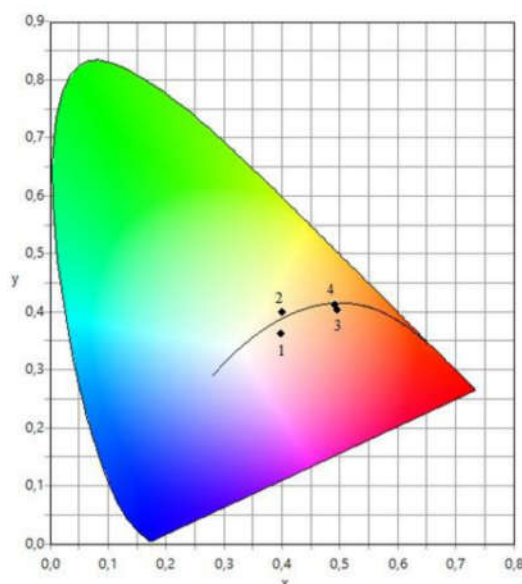


Рис. 3. Цветовое пространство CIE 1931 для ПЛК 1, 2, 3 и 4

Таким образом, путём варьирования количества R, G и B красителей на основе β -дикетонатов дифторида бора были получены ПЛК, излучающая белый свет за счет каскадного излучательного переноса энергии. Перспективно дальнейшее изучение представителей этого класса веществ в качестве светотрансформирующих материалов.

Список литературы

1. A. G. Mirochnik, E. V. Fedorenko, D. Kh. Shlyk. *Russ. Chem. Bull.* V. 65. p. 806 – 810. 2016.
2. N. Gelfand, A. Freidzon, E. Fedorenko. D. Kh. Shlyk. *J. Mol. Struct.* V. 1151. p. 177 – 185. 2018.
3. A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta, Y. Yoshimoto, K. Mizuno and H. Ikeda. *Tetrahedron Lett.* V. 53. p. 4138 – 4141. 2012.
4. Е.Ю. Иштокина, А.А. Хребтов, П.С. Нефедов, И.С. Павлов. Материалы Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, 15-30 апреля 2019, Владивосток, Дальневост. федерал. ун-т. С. 470 – 472.
5. E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik, A. Y. Beloliptsev and V. V. Isakov. *Dye. Pigment.* V. 109. p. 181 – 188. 2014

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК СУЛЬФИДА ЦИНКА, ДОПИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

М.М. Клепикова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

Квантовые точки (КТ), или полупроводниковые наноразмерные частицы обладают уникальными оптическими свойствами благодаря проявляющемуся в них эффекту размерного квантования. Зависимость энергетического спектра от размера квантовых точек дает им широкое применение в качестве медицинских флуоресцентных меток [1], фотокатализаторов, активного слоя фотопреобразователей и светоизлучающих устройств [2], для разработки оптических зондов [3] и др.

В настоящее время перспективным направлением получения наноразмерных материалов является коллоидный синтез квантовых точек, допированных ионами различных металлов. Введение в квантовые точки небольшого количества примесей ионов переходных металлов позволяет улучшить их спектральные характеристики за счет изменения механизма люминесценции и увеличения времени ее жизни [4].

Цель работы состояла в проведении синтеза квантовых точек сульфида цинка из коллоидных растворов, допированных ионами марганца, и исследовании их люминесценции. Квантовые точки сульфида цинка, допированные ионами марганца, были синтезированы при последовательном смешении водных растворов ацетата цинка, л-глутатиона и сульфида натрия при варьировании их концентраций. В качестве источника ионов марганца использовали водный раствор ацетата марганца с содержанием от 0.1 % до 0.5 % относительно исходной концентрации ацетата цинка в реакционной смеси. После синтеза в полученные реакционные смеси вводили добавочное количество ионов цинка и сульфид-ионов, а затем проводили нагрев при температуре 90 °С. Были получены спектры поглощения и люминесценции допированных марганцем квантовых точек сульфида цинка и исследовано влияние примесей на интенсивность и время затухания люминесценции (рисунок 1 и 2).

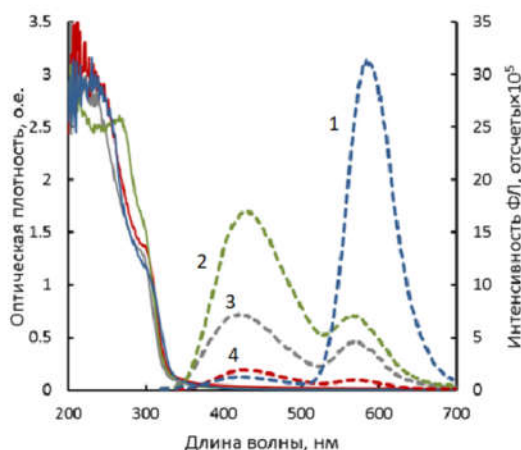


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции квантовых точек сульфида цинка после их нагрева в течение часа при температуре 90 °С в зависимости от добавленных примесей: двухсоткратные количества сульфид-ионов (кривая 1) и ионов цинка (кривая 2) относительно их исходного содержания в реакционной смеси. Для сравнения приведены данные без примесей (кривая 3), без примесей и нагрева (кривая 4)

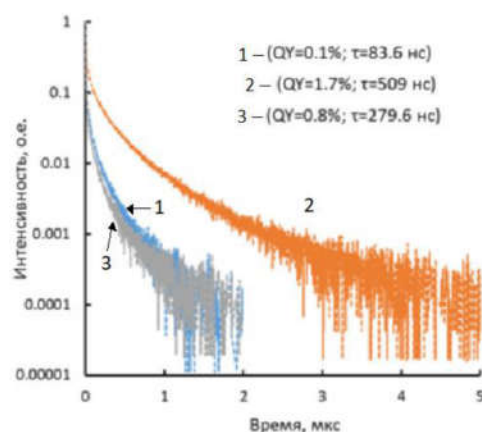


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции допированных марганцем квантовых точек сульфида цинка от времени ее затухания (кривая 1), в присутствии примесей ионов цинка (кривая 2) и сульфид-ионов (кривая 3). Содержание примесей 200 % относительно их исходного содержания в реакционной смеси. В подписи к данным указан квантовый выход люминесценции (QY) и средняя длительность люминесценции (τ , нс)

Проведенные исследования показали принципиальную возможность существенного увеличения времени затухания люминесценции и ее квантового выхода путем постсинтетической модификации реакционных смесей. При концентрации иона-активатора, равной 0.25 %, добавление избытка ионов цинка привело к увеличению квантового выхода в 17 раз, сопровождаемого шестикратным увеличением времени затухания люминесценции. Кроме того, путем добавления избытка ионов цинка или сульфид-ионов можно варьировать интенсивность люминесценции и устранять поверхностные дефекты ядер нанокристаллов квантовых точек сульфида цинка, что имеет важное значение при создании светоизлучающих устройств.

Список литературы

1. M. J. Ruedas-Rama, J. D. Walters, A. Orte et al. *Analytica Chimica Acta*. V. 751. p. 1-23. 2012.
2. A. Sadollahkhani, J. Kazeminezhad. *RSC Advances*. 2014.
3. Z. Amouzegar, A. Afkhamil, *Springer-Verlag GmbH Austria*. p. 2-10. 2018.
4. K. Gahlot, et al. *ACS Energy Letters*. V. 4. p. 729-735. 2019.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

НОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА – 2,2-ДИФТОРО-4-(П-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-6-ФЕНИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИН

Е.К. Кожемякина

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

β -дикетонаты дифторида бора привлекли внимание исследователей в связи с открытием интересных свойств, которые могут способствовать их применению в производстве функциональных материалов: интенсивная люминесценция растворов и кристаллов, большой стоксов сдвиг, способность образовывать эксимеры и эксиплексы, а также размерно-зависимые и механохромные свойства [1]. Поведение люминофора в полимерной матрице отличается от поведения в кристаллическом состоянии и растворах из-за различных форм

агрегации, поэтому представляет интерес изучение люминесценции полимерных композитов с β -дикетонатами дифторида бора.

В лаборатории светотрансформирующих материалов ИХ ДВО РАН исследуются сополимеры полиметиновых красителей на основе β -дикетонатов дифторида бора и метилметакрилата (ММА). Одновременно представляет интерес исследование продуктов непосредственной сополимеризации мономеров с полиметиновыми красителями β -дикетонатов дифторида бора.

Были подобраны условия взаимодействия ММА с 2,2-дифторо-4-(*p*-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборином (рис. 1) и отработана методика очистки продукта полимеризации от избытка красителя путем перевода его в водорастворимую соль.

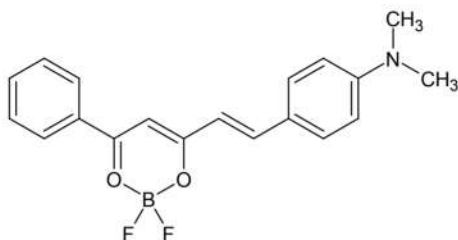


Рис. 1. 2,2-дифторо-4-(*p*-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин

Было обнаружено, что комплекс 2,2-дифторо-4-(*p*-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина обладает каталитическими свойствами в реакции полимеризации метилметакрилата. При концентрации красителя равной 0.14 % в присутствии перекиси бензоила время полимеризации сокращается в 1.3 раза по сравнению с реакцией полимеризации в отсутствие красителя. Время полимеризации метилметакрилата без инициатора в присутствии красителя увеличивается в 4 раза, в то время как время полимеризации чистого метилметакрилата без посторонних веществ увеличивается в 6 раз. Вероятно, 2,2-дифторо-4-(*p*-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин способен усиливать действие данного инициатора.

Методом люминесцентной спектроскопии обнаружено наличие в составе полимера фрагментов бензоилацетоната дифторида бора, что доказывает вхождение красителя в полимерную цепь.

Температура проведения процесса составляла 85 °С. Предположительно, при нагревании происходит термически инициированная изомеризация красителя с превращением транс-формы в цис-форму, которая стерически менее затруднена для полимеризации. Наличие этой формы было подтверждено в ходе исследования продуктов реакции фотоизомеризации красителя. Цис-форма образует бирадикал, вступающий в реакции I-III (схема 1) с растущей цепью полиметилметакрилата (ПММА). Изомеризация сопровождается разрывом двойной связи и образованием триплетного переходного состояния. Именно в переходном состоянии краситель участвует как источник радикалов (катализатор).

Одновременно с передачей цепи (I) возможны рекомбинация (II) и диспропорционирование (III) (схема 1). Направления (II) и (III) должны приводить к уменьшению молекулярной массы продукта реакции.

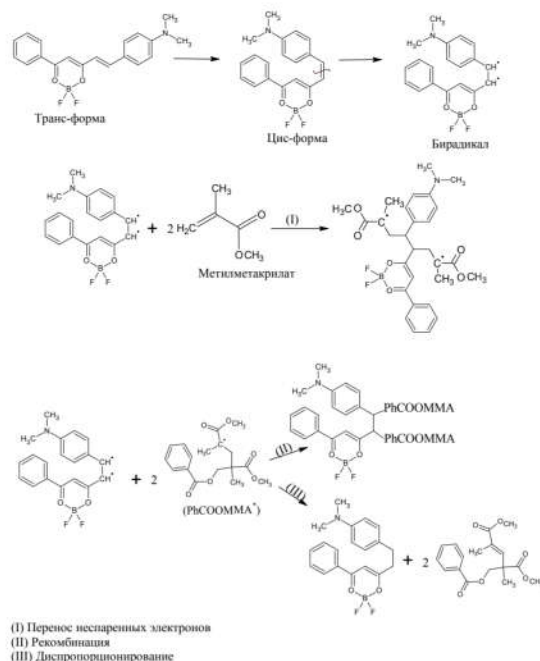


Схема 1. Предполагаемые взаимодействия при сополимеризации метилметакрилата и 2,2-дифторо-4-(*n*-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина

Таким образом, можно сделать вывод о том, что 2,2-дифторо-4-(*n*-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборин является как катализатором реакции полимеризации ММА, так и одним из мономеров.

Список литературы

1. E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik, A.Yu. Beloliptsev. *Journal of Luminescence*. V. 185. p. 23–33. 2017.
2. A. A. Khrebtov, E. V. Fedorenko, V.A. Reutov. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. V. 262. p. 012022. 2017.
3. M. Fathi, M. Abderrezek, F. Djahli. *Optik*. V. 148. p. 14–27. 2017.
4. R. Zarcone, M. Brocato, P. Bernardoni, D. Vincenzi. *Energy Proc.* V. 91. p. 887–896. 2016.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

СОЛЬВАТОХРОМИЗМ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 2,2-ДИФТОРО-4-(4'-ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ)-6-ФЕНИЛ- 1,3,2-ДИОКСАБОРИНА

Н.А. Любых

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

β -Дикетонаты дифторида бора – широко известный класс борорганических красителей, обладающих яркой люминесценцией в растворах и в кристаллах. Подобные красители могут использоваться при разработке различных смарт-материалов, например, в качестве сенсоров на кислоты [1, 2], катион аммония [3], цианиды [4]. Соединения, содержащие *N*-диметиламиногруппу, могут участвовать в реакции кислотно-основного равновесия, что широко используется при создании флуоресцентных датчиков pH [5, 6].

В данной работе были изучены физико-химические свойства 2,2-дифторо-4-(4'-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина (I), а именно его взаимодействие со средой и характерную реакцию N-диметиламиногруппы с соляной кислотой.

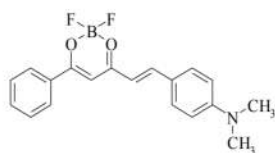


Схема 1. Молекулярное строение комплекса I

Перед исследованием взаимодействия I с кислотой были исследованы спектральные изменения, происходящие при взаимодействии красителя с водой.

В ацетоне краситель I образует раствор светло-розового цвета, в диоксане – ярко оранжевого. Максимум спектра поглощения I в ацетоне – 531 нм, в диоксане – 518 нм (рис. 1). При соотношении растворитель:вода=2:3 максимумы спектров поглощения I в ацетоне и диоксане сдвигаются батохромно к 547 нм и последующее добавление порций воды не влияет на положение максимумов спектров поглощения. Такая зависимость положения максимумов спектров поглощения при увеличении концентрации воды указывает на возможность специфической сольватации соединения I с водой: образование гидратов. При неспецифической сольватации подобный эффект может быть обусловлен насыщением сольватной оболочки красителя молекулами воды. Для выявления причины смещения максимумов спектров поглощения соединения I после добавления воды были рассчитаны спектры поглощения красителя с водой, ацетоном и диоксаном при параметрическом учете растворителей (PCM) и при образовании аддуктов (табл. 1).

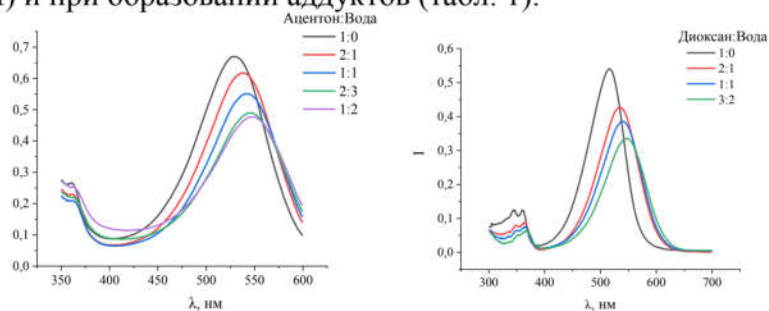


Рис. 1. Спектры поглощения красителя I в ацетоне (слева) и диоксане (справа) с различными соотношениями растворитель/вода

При параметрическом учете растворителей максимум спектра поглощения оказывается наиболее сдвинут в длинноволновую область в случае окружения молекул I молекулами воды (табл. 1). Смещение максимума теоретических спектров поглощения при замене органического растворителя на воду соответствует экспериментальным данным. Рассчитанные спектры аддуктов I сильно смещены гипсохромно и не соответствуют экспериментально полученным данным. Таким образом, в реальных условиях происходит неспецифическая сольватация молекул I: при увеличении количества воды в растворе происходит окружение молекул красителя сольватной оболочкой из молекул воды и соответствующий этому батохромный сдвиг максимумов спектров поглощения.

Таблица 1. Рассчитанные максимумы спектров поглощения I при PCM учете растворителей и при образовании аддуктов с молекулой воды

Система	PCM, λ_{abs} , нм	Аддукт λ_{abs} , нм
I+H ₂ O	518	428
I+ацетон	495	453
I+диоксан	487	445

При взаимодействии соединения I с соляной кислотой образуется гидрохлорид (схема 2). Синий раствор I после добавления соляной кислоты в обоих растворителях становится бесцветным, цвет люминесценции меняется с красного на голубой.

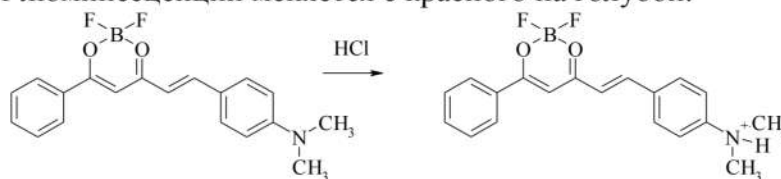


Схема 2. Взаимодействие I с соляной кислотой

После добавления соляной кислоты в спектрах поглощения в обоих растворителях появляются две новые полосы поглощения с двумя четко выраженными максимумами, одинаковыми для ацетона и диоксана – 395 и 415 нм (рис. 2, а, б). При возбуждении 395 нм наблюдается структурированная полоса люминесценции 440 нм, зеркально симметричная новой полосе в спектре поглощения (рис. 2, в, г), что указывает на образование нового люминесцирующего аммонийного катиона IH^+ . В обесцвеченном растворе при концентрации кислоты меньше 0.006 моль/л может сохраняться красная люминесценция исходного соединения I (660 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 575$ нм в ацетоне и $\lambda_{\text{возб}} = 605$ нм в диоксане). При коротковолновом возбуждении наблюдается голубая люминесценция катиона IH^+ (440 нм при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм в ацетоне и 441 нм $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм в диоксане), (рис. 2 в, г).

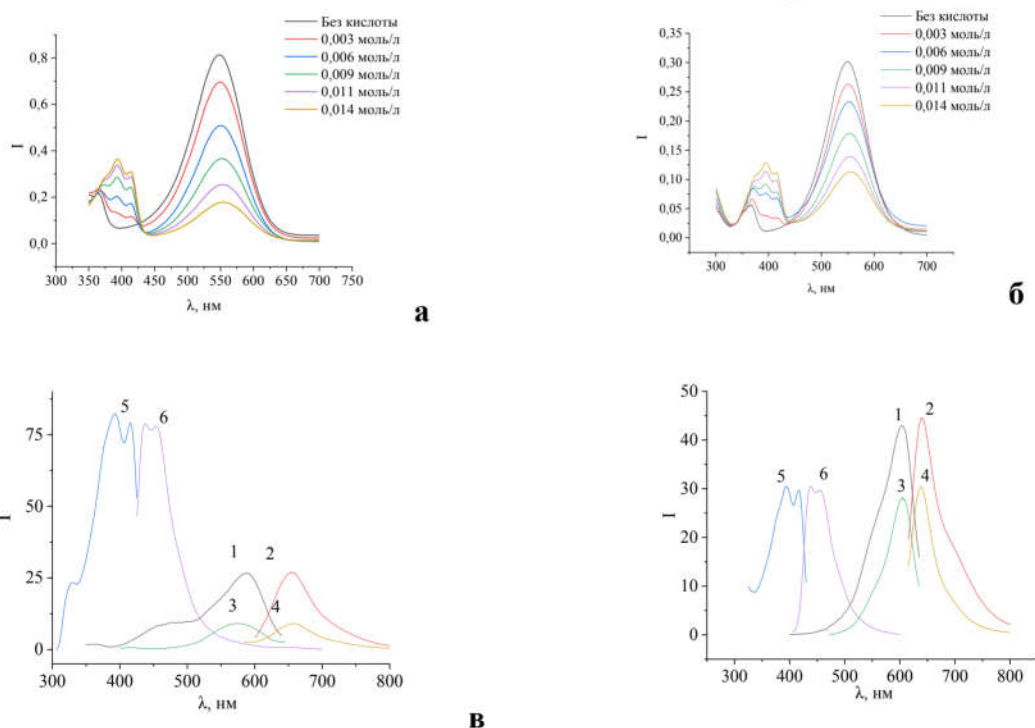


Рис. 2. Спектры поглощения раствора I ($C=10^{-5}$ моль/л) в системе органический растворитель/вода=1/1: в ацетоне (а) и диоксане (б) при повышении концентрации соляной кислоты в системах растворитель/вода=1/1;

в – Спектры раствора I ($C=10^{-5}$ моль/л) 1 – возбуждения при $\lambda_{\text{lum}}=650$ нм; 2 – люминесценции при $\lambda_{\text{ex}}=590$ нм; с $C(\text{HCl})=0.014$ моль/л (3-6): 3 – возбуждения при $\lambda_{\text{lum}}=655$ нм; 4 – люминесценции при $\lambda_{\text{ex}}=575$ нм, 5 – возбуждения при $\lambda_{\text{lum}}=415$ нм; 6 – люминесценции при $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм;

г - Спектры раствора I ($C=10^{-5}$ моль/л) в системе диоксан/вода=1/1 (1,2) 1 – возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{lum}}=645$ нм; 2 – люминесценции при $\lambda_{\text{ex}}=605$ нм; с $C(\text{HCl})=0.014$ моль/л (3-6): 3 – возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{lum}}=645$ нм; 4 – люминесценции при $\lambda_{\text{ex}}=605$ нм; 5 – возбуждения люминесценции при $\lambda_{\text{lum}}=440$ нм; 6 – люминесценции при $\lambda_{\text{ex}}=395$ нм

Для объяснения наблюдаемых спектральных изменений были рассчитаны электронные спектры поглощения I и IH^+ . В соединений I ВЗМО локализована на двойной связи,

бензольном кольце при аминогруппе, хелатном цикле и аминогруппе, НСМО делокализована по всей молекуле (рис. 3, а). Образование аммонийного катиона приводит к уменьшению цепи сопряжения за счет участия р-электронов атома азота в образовании связи с протоном, в результате чего происходит изменение строения граничных орбиталей. В IH^+ ВЗМО локализована большей частью на хелатном цикле и бензольном кольце, а НСМО – на хелатном цикле, двойной связи и бензольном кольце при аминогруппе (рис.3, б).

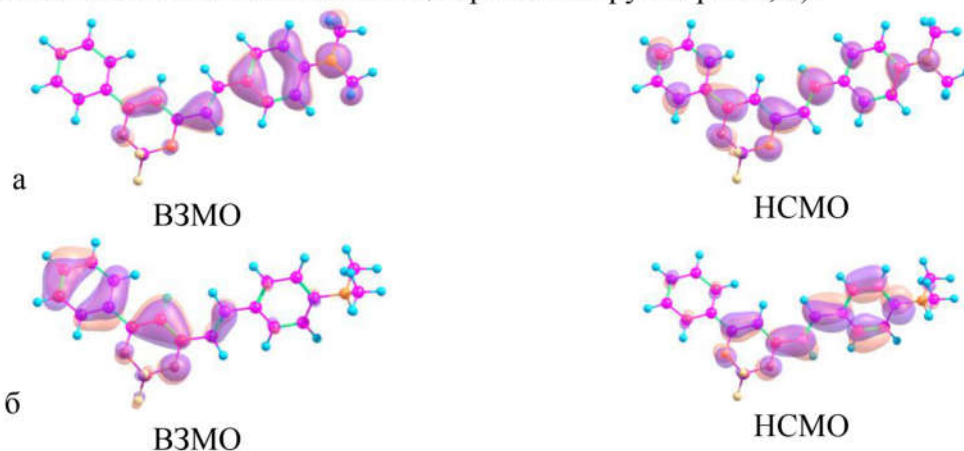


Рис. 3. Структура граничных молекулярных орбиталей I (а), IH^+ (б)

Расчетное положение максимума спектра поглощения для катиона – 423 нм, для его сольвата с водой – 379 нм, в экспериментальных условиях максимум спектров поглощения в ацетоне и диоксане - 395 и 415 нм.

Полученный комплекс IH^+ нестабилен, при добавлении органического растворителя происходит обратная реакция отщепления протона, при этом окраска раствора и цвет люминесценции восстанавливаются (схема 3).



Константы равновесия в системах ацетон/вода и диоксан/вода

Схема 3. Реакция депротонирования IH^+

Для установления механизма реакции депротонирования комплекса I были рассчитаны теплоты образования сольватов IH^+ с водой, ацетоном и диоксаном и энергии диссоциации образующихся сольватов. Теплоты образования сольватов IH^+ : 20.52 ккал/моль с ацетоном, 18.64 ккал/моль с водой и 16.68 ккал/моль с диоксаном.

В системе ацетон/вода энергетически более выгодно образование сольватов протонированной формы IH^+ с ацетоном, отрыв протона энергетически невыгоден, но для депротонирования сольвата IH^+ с ацетоном требуется меньше энергии. В системе диоксан/вода более выгодно образование сольвата с водой, для разрушения комплекса с диоксаном требуется меньше энергии.

По данным квантовохимических расчетов реакция депротонирования энергетически не выгодна, но при отщеплении протона энтропия системы повышается. При различном действии энтальпийного и энтропийного фактора должен наблюдаться равновесный процесс.

Образование иона аммония IH^+ является равновесным процессом и описывается константой равновесия: K_p (ацетон/вода)=2.94, K_p (диоксан/вода)=13.89.

Механизм реакции депротонирования комплекса I заключается в вытеснении молекулы воды из окружения катиона аммония и образовании менее стабильного сольвата с органическим растворителем с последующим отрывом протона.

Таким образом, было установлено, что при взаимодействии люминесцентного красителя I с водой происходит тушение люминесценции и батохромный сдвиг максимумов спектров

поглощения в результате образования сольватной оболочки из молекул воды. Методами стационарной люминесценции и квантово-химического моделирования изучено взаимодействие красителя I с соляной кислотой в системах органический растворитель/вода. При взаимодействии с соляной кислотой образуется гидрохлорид комплекса I, наблюдается обесцвечивание раствора и появление голубой люминесценции. Добавление порции растворителя (ацетон, диоксан) приводит к депротонированию полученного аммонийного катиона IH^+ .

Список литературы

1. R. Jimenez, F. Duarte, S. Nuti. *Dyes and Pigments*. 177. p. 1 – 11. 2020.
2. K. Ponnuvel, G. Banupriya, V. Padmini. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 234. p. 34-45. 2016.
3. N. A. Gelfand, E. V. Fedorenko, A. G. Mirochnik. *Journal of Molecular Structure*. 1175. p. 601-608. 2019.
4. L. Wang, L. Li, D. Cao. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 239. p. 1307-1317. 2017.
5. Z. Li, Y. Wang, M. Li. *Dyes and Pigments*. 162. p. 339-347. 2019.
6. Y. Yue, F. Huo, S. Lee. *Analyst*. 142. p. 30-41. 2017.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

И.А. Малахова, А.П. Голиков, Ю.О. Привар, Ю.А. Паротькина, М.С. Паламарчук, С.Ю. Братская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

В данной работе рассматриваются способы получения монолитных сорбентов (криогелей) на основе ковалентно-сшитого полиэтиленimina (ПЭИ). На основе данных о набухании, морфологии, реологических свойствах и сорбционной емкости криогелей обоснован выбор полимеров и сшивающих агентов для получения материалов, обеспечивающих наиболее эффективное извлечение гуминовых веществ, красителей, ионов тяжелых металлов. Показано, что размер молекулы адсорбата и механизм сорбции существенно влияют на форму выходной кривой сорбции и зависимость эффективной динамической емкости от скорости потока.

Для описания кинетики и динамики сорбции на неоднородных сорбентах применялась расширенная модель сорбционных равновесий (непрерывная модель констант скоростей сорбции/десорбции), основанная на модели кинетики сорбции Ленгмюра.

Доказано, что характеристики сорбентов (аффинность, количество сорбционных центров и их распределение в пространстве, константы скоростей сорбции/десорбции), рассчитанные в рамках данной модели из кинетических кривых и выходных кривых сорбции, находятся в хорошем соответствии. Это позволило использовать данные, полученные в статических условиях для моделирования выходных кривых сорбции в динамических условиях. Разработанный подход был применен для исследования сорбции ионов Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) на криогеле ПЭИ в статических и динамических условиях. Расчет коэффициента эффективности колонки в рамках предложенной модели для динамики сорбции был использован для выявления внутренних и эксплуатационных дефектов в «мягких» монолитных сорбентах, вызванных несовершенством метода получения (или его

масштабирования) и разрушением пористой структуры сорбента при высоких скоростях потока соответственно.

При использовании криогелей в качестве матрицы, были получены композитные сорбенты, содержащие ферроцианиды переходных металлов для извлечения радионуклидов цезия и сульфид цинка для извлечения ионов ртути(II). Композитные сорбенты продемонстрировали высокие сорбционные характеристики в динамическом режиме. Криогель ПЭИ/ZnS обеспечил извлечение ионов ртути до содержаний ниже ПДК (<0.0005 мг/л) при исходной концентрации Hg(II) 200 мг/л.

Модель сорбционных равновесий разработана в рамках гос. задания ИХ ДВО РАН № 0265-2019-0002. Синтез композитных сорбентов и исследование их свойств проводили при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90143).

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОЦЕНКА РАДИАЦИОННОЙ ОБСТАНОВКИ НА БЫВШИХ ОБЪЕКТАХ ПРЕДПРИЯТИЯ П/Я А-1084, Г. БАЛЕЙ

Н.С. Маркин^{1,2}, С.И. Иванников¹, А.В. Милосердова²

*¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток 690091, Россия

В 1946 году в рамках Атомного проекта СССР, Министерством цветной металлургии СССР начаты активные работы по разведке и добыче металлического тория или его солей. Уже к 1949 году на территории страны было развернуто 4 предприятия для добычи и переработки торий-содержащей руды. Одно из таких предприятий действовало (1949-1964 гг.) на территории города Балей (Забайкальский край) [1, 2], шифр предприятия: п/я А-1084. Добыча руды велась карьерным способом.

Целью настоящей работы является исследование и оценка радиационной обстановки на территории карьера и шламохранилища бывшего предприятия п/я А-1084, расположенных в мкр. Новотроицк, г. Балей.

Измерения мощности экспозиционной дозы гамма-излучения произведены с помощью дозиметра «Atom Fast 8850», изготовленного на основе кристалла CsI(Tl) размером 4×7×35 мм с полупроводниковым фотоумножителем.

Для определения радионуклидного состава проб грунта, а также их активности применялся метод гамма-спектрометрического анализа. Спектрометрический комплекс выполнен на основе коаксиального Ge детектора GC2018 производства компании «Canberra». Энергетическое разрешение детектора составляет 1.8 кэВ при энергии излучения 1332 кэВ, относительная эффективность регистрации в пике 1332 кэВ составляет 20%.

В результате пешеходной дозиметрической съемки установлено, что значение МЭД ГИ на территории карьера составляет 15 – 131 мкЗв/ч, при среднем значении 30 мкЗв/ч. Выявлено 3 участка (рис. 1), значение МЭД ГИ на территории которых превышает безопасный уровень 60 мкЗв/ч. В точке с максимальным значением МЭД ГИ (131 мкЗв/ч) осуществлен отбор пробы, глубина пробоотбора 0-2 см. Установлено, что основным источником радиационного загрязнения является торий-232. Удельная эффективная активность анализируемой пробы составляет 2200 Бк/кг.

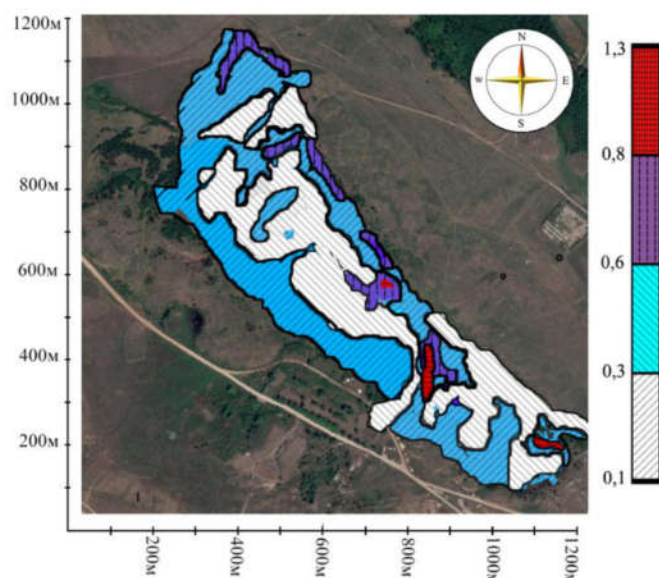


Рис. 1. Карта радиационного загрязнения территории карьера бывшего предприятия п/я А-1084

На территории шламохранилища значение МЭД ГИ составляет 16 – 93 мкЗв/ч, при среднем значении 35 мкЗв/ч. Выявлено 7 участков, на территории которых МЭД ГИ превышает безопасный уровень 60 мкЗв/ч. Большинство участков расположены в непосредственной близости с границами участков рекультивации, проведенной ФГУП РосРАО в 2014 году [3].

На каждом из участков загрязнения осуществлен отбор проб грунта, глубина пробоотбора 0-2 см. Основным источником загрязнения является торий-232, удельная эффективная активность анализируемых проб составила 1900 – 3350 Бк/кг.

Для качественной оценки рисков облучения населения необходимо проведение дополнительных исследований: определение содержания тория и его дочерних продуктов распада в вертикальных срезах почвы, определение скорости эманирования радона с поверхности почвогрунтов, оценка миграционной способности тория в водной среде.

Список литературы

1. Г.Т. Волобуев. Таракские россыпи: поселок Таежный в Атомном проекте Красноярск: Буква С. с. 224. 2011.
2. Атомный проект СССР: документы и материалы [Электронный источник]. URL: <http://elib.biblioatom.ru/sections/0201/>.
3. О.В. Крюков, А.А. Абрамов, А.А. Тихонова и др. Ликвидация ядерного наследия: 2008-2015 Москва: Энергопроманистика. С. 182. 2015.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА

А.И. Мацкевич, Э.А. Токарь, А.М. Егорин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Очистка контурных вод АЭС с применением ионообменных смол сопровождается их постепенным загрязнением «крудом» - частицами гематита, образующимися вследствие коррозии оборудования [1, 2]. С увеличением времени эксплуатации степень загрязнения ионитов возрастает, а эффективность регенерации снижается, ввиду того, что круд склонен к захвату короткоживущих радионуклидов коррозионной группы. В результате отработавшие

ионообменные смолы (ОИОС) представляют собой отходы низкой и средней активности, переработка и кондиционирование которых известными методами сильно затруднена. Наш взгляд: наиболее оптимальным и безопасным методом переработки является удаление радиоактивного круда с последующей его утилизацией и переводом ОИОС в разряд нерадиоактивных отходов. Нами был предложен метод удаления круда путем воздействия на загрязненную смолу, расположенную в прикатодном пространстве, постоянным током в растворах H_2SO_4 . Растворение частиц гематита на смоле протекает вследствие следующих реакций:

1. $2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2\uparrow$ (катод)
2. $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+$ (анод)
3. $Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e^- \rightarrow 2Fe^{2+}_{(aq)} + 3H_2O$.

Таким образом, в прикатодном пространстве происходит интенсификация растворения гематита вследствие протекания восстановительных процессов. Работы проводились с применением модельных ОИОС, которые получали с использованием оригинального синтеза. Дезактивация, сопровождающаяся растворением гематита в статических условиях, приводит к вторичной адсорбции радионуклидов вследствие протекания ионного обмена, в связи с чем требуется дополнительная промывка ионитов концентрированными растворами нитрата натрия. Для предотвращения вторичной адсорбции радионуклидов была предложена конструкция ячейки для обработки модельных ОИОС в динамических условиях. Было обнаружено, что дезактивация модельной ОИОС в динамических условиях интенсифицируется в присутствии Fe^{2+} ($FeSO_4$), что позволяет снизить концентрацию и объем минеральных кислот.

Список литературы

1. M. Hoshi et al. *Journal of Nuclear Science and Technology*. V 23. p. 511–521. 1986.
2. T.-L. Tsai et al. *Energy Procedia*. V. 14. p. 867–872. 2012

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, РФФИ (№18-73-1006).

МЕЗОПОРИСТЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ $Na_2Ti_3O_7$ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

А.И. Неумоин, Д.П. Опра, А.А. Соколов

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Материалы на основе оксидных соединений титана нашли широкое применение в таких областях как солнечная энергетика, фотокатализ, пищевая отрасль, биомедицинские технологии и др. Спрос на них сформировался и в аккумуляторной промышленности (пример тому – коммерциализация $Li_4Ti_5O_{12}$), где в последнее время значительное внимание уделяется разработке систем и технологий следующего поколения, как например натрий-ионные аккумуляторы. Это диктует необходимость поиска новых материалов с улучшенными характеристиками, а также способов их получения, отвечающих требованиям масштабируемости. Одним из путей решения этих задач может стать создание наноматериалов, обладающих, зачастую, комплексом физико-химических свойств, радикально отличающихся от их характеристик в микро- или макроскопическом состоянии. При этом, важным является контроль текстуры (удельной площади поверхности, пористости и т.д.) таких материалов. С учетом сказанного, среди прочих методов, как представляется, подходящим является гидротермальный способ получения, позволяющий в широких пределах управлять условиями синтеза.

В настоящем исследовании разработан метод получения мезопористого наноструктурированного трититаната натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) с иерархической структурой. Продукт синтезирован путем гидротермальной обработки коммерческого нанопорошка диоксида титана марки P25 в сильнощелочной среде (10 М раствор NaOH) в автоклаве при температуре 130 °С на протяжении 36 ч. Показано, что материал демонстрирует сложную организованную двухуровневую архитектуру. На первом уровне иерархии материал представлен частицами диаметром от одного до десяти микрон, на втором – ультратонкими одномерными нановолокнами диаметром 6–9 нм. Согласно данным адсорбционных измерений, величина удельной площади поверхности образца составляет 180.6 м²/г, а объём пор – 0.36 см³/г. Анализ пор по размерам демонстрирует формирование мезопористой структуры с узким распределением вблизи 4 нм. Фазовый состав синтезированного продукта представлен $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ моноклинной сингонии $P2_1/m$ с примесью диоксида титана в фазе анатаза. Ширина запрещенной зоны образца, рассчитанная по методу Тауца для непрямых разрешенных переходов (с учетом преобразования Кубелки–Мунка), равна 3.43 эВ, что согласуется с результатами теоретических расчетов (3.28 эВ) и экспериментальных измерений (3.4–3.85 эВ) других авторов. Как ожидается, синтезированный трититанат натрия, имеющий сложноорганизованную структуру и мезопористость, может быть практически востребован, например, в области электрохимических устройств хранения и преобразования энергии нового поколения.

За участие в проведении экспериментов и обсуждении результатов авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН: к.х.н. В.Г. Курявomu и к.х.н. В.Ю. Майорову.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

КРИОГЕЛИ ХИТОЗАНА И КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА, СШИТЫЕ ДИГЛИЦИДИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ ГЛИКОЛЕЙ, ДЛЯ ТРЕХМЕРНОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ КЛЕТОК

Ю.О. Привар¹, А.В. Борода², М.А. Майорова², А.В. Скатова¹, С.Ю. Братская¹

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

²*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Национальный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского Дальневосточного отделения Российской академии наук, ул. Пальчевского, 17, Владивосток 690041, Россия*

В связи с тем, что токсикологические и фармакологические тесты на животных являются дорогостоящими, этически спорными и не всегда правильно прогнозируют конечные реакции организма человека, всё большее распространение получают исследования с использованием систем для трехмерного культивирования клеток. Разработка материалов для таких систем актуальна при моделировании опухолей, тканевой инженерии в регенеративной медицине и создания искусственных органов, одновременно включающих разные типы клеток. Перспективными трехмерными клеточными структурами, наиболее приближенными к реальным опухолям, являются многоклеточные опухолевые сфероиды, выращенные в полимерных матрицах (гидрогелях, криогелях, полипропиленовых и волокнистых скаффолдах) для оценки противоопухолевой активности новых препаратов.

В данной работе для трехмерного культивирования клеток предложен метод получения супермакропористых биорезорбируемых материалов (криогелей) на основе хитозана и карбоксиметилхитозана (КМХ) с использованием в качестве сшивающих агентов диглицидиловых эфиров (ДГЭ) этиленгликоля, 1,4-бутандиола и полиэтиленгликоля. Ковалентной сшивкой хитозана и КМХ при температуре -10°С и отношениях сшивающий

реагент:полимер от 1:1 до 1:20 получены монолитные криогели со степенью набухания от 2000 до 6000%, поддерживающие скорость потока раствора через монолит до 200 колоночных объемов в час. Модули Юнга, определенные из кривых сжатия цилиндрических образцов криогелей, варьировали в диапазоне 6.5-13.3 кПа для криогелей КМХ и достигали 90 кПа для хитозана. Морфологические особенности криогелей хитозана и КМХ в зависимости от сшивающего реагента и мольного отношения при сшивке исследовали методом лазерной сканирующей конфокальной микроскопии. Во всех случаях подтверждена супермакропористая структура со связными каналами пор. Размер пор криогелей КМХ в зависимости от способа получения составил от 118 ± 32 мкм до 213 ± 67 мкм, для криогелей хитозана – от 206 ± 58 мкм до 241 ± 75 мкм, что, с учетом размера опухолевых клеток (10-20 мкм), не должно ограничивать миграцию клеток в объеме криогеля.

Протестированы несколько вариантов трёхмерного культивирования опухолевых и нормальных клеток человека в полученных монолитных криогелях хитозана и КМХ. Показана возможность формирования трёхмерных структур опухолевыми линиями клеток человека НСТ116, HeLa, U251MG, а также фибробластов кожи человека HDF227 в поровом пространстве криогелей.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-13-00399, разработка метода ковалентной сшивки криогелей хитозана выполнена в рамках гос. задания ИХ ДВО РАН № 0265-2019-0002.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 1-АРЕНИЛ-5-ФЕНИЛПЕНТА-2,4-ДИЕН-1-ОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

З.Н. Пузырьков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

В связи с бурным развитием молекулярной электроники, нелинейной оптики и мультифотонных процессов дизайн красителей на основе β -дикетонатов дифторида бора для этих целей имеет первостепенное значение [1, 2]. Полиметиновые и метиновые красители на основе β -дикетонатов дифторида бора известны как интенсивно окрашенные и флуоресцирующие вещества, интерес к которым в последнее время возрос из-за их практической ценности, в первую очередь, как длинноволновых люминофоров и объектов для нелинейной оптики. Также борные комплексы куркуминовых структур относятся к полиметиновым красителям. Куркумин представляет природное полифенольное соединение, демонстрирующее широкий спектр фармакологической активности [3]. Катализируемая основанием двойная альдольная конденсация альдегидов с ацетилацетоном служит стандартным методом сборки куркуминного каркаса [4]. На данный момент описаны лишь немногие красители, основанные на β -дикетонах и отсутствуют систематические исследования на эту тему. С другой стороны, широкое исследование и применение таких красителей осложняется их невысокой устойчивостью к гидролизу и фотодеструкции (фотодеградации). Таким образом, получение устойчивых красителей на основе β -дикетонатов дифторида бора и систематическое исследование их физико-химических свойств является актуальной научной и прикладной задачей.

В данной работе нами был получен ряд 1-аренил-5-фенилпента-2,4-диен-1-онатов дифторида бора (1a-10a, рис. 1) альдольной конденсацией бензальдегида с ареноилацетонатами дифторида бора (1-10). Были подобраны условия синтеза полиметиновых красителей: в качестве растворителя был использован этилацетат, а основания - бутиламин [5].

Выход полученных соединений колеблется от 11 до 75%. В таблице 1 приведены физико-химические и спектрально-люминесцентные данные полученных соединений.

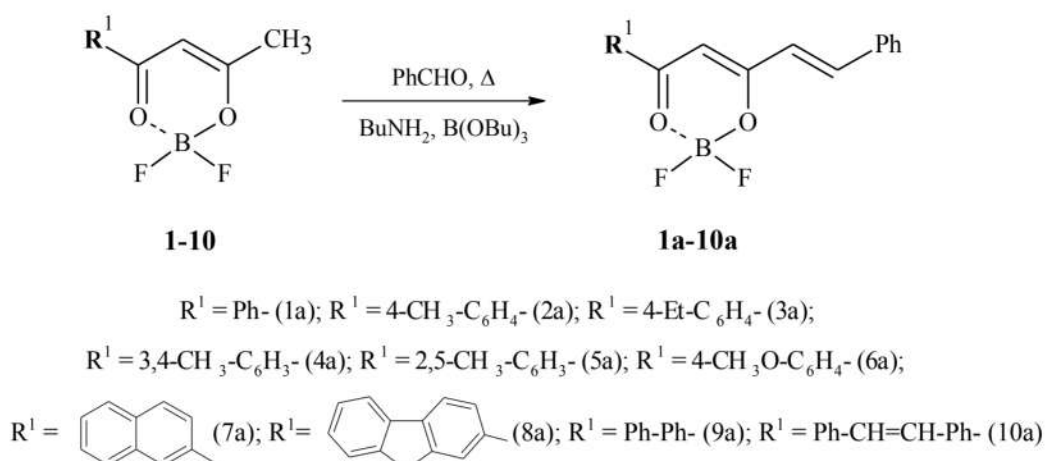


Рис. 1. Схема синтеза соединений 1a-10a

В ряду полученных соединений 1a-10a исследованы люминесцентные свойства разбавленных растворов, что дает представление об электронном строении отдельных молекул в основном и возбужденном состояниях. Для 6a-10a спектры поглощения и люминесценции смещены в красную область относительно 1a-5a из-за протяженной π -системы. В ряду соединений, содержащих π -донорные группы, колебательная структура спектра менее выражена, также спектры люминесценции и возбуждения люминесценции не совпадают (табл. 1), что говорит о различном строении возбужденного и основного состояний.

Таблица 1. Физико-химические и спектральные данные соединений 1a-10a

№	%	T _{пл.}	R _f ¹	λ^*_{abs} , нм	λ_{ex} , нм	λ_{lum} , нм	ϕ^{**} , %
1a	31.5	177.8-179.3	0.590	398, 417	396, 420	441, 463	2.5
2a	40.5	193.9-194.5	0.545	401, 420	400, 424	444, 468	4.9
3a	74.6	176.6-178.9	0.705	401, 422	403, 424	445, 468	6.5
4a	51.4	220-223	0.5	403, 423	404, 425	446, 470	8
5a	30.7	145-146.6	0.613	396, 413	396, 415	443, 464	5
6a	74.5	197.3-200.3	0.386	412, 432	415, 435	458, 480	9.2
7a	10.9	242-243.3	0.5	412, 434	416, 438	468	13.5
8a	71.3	257.4-259.6	0.522	425, 445	450	483	22.7
9a	65.5	243.6-244.5	0.545	413, 430	412, 438	465	11.4
10a	46.9	205.1-208.4	0.613	440	459	522	20.2

¹ ТСХ сделана в системе хлороформ : гептан = 2:1

* спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции записаны в хлороформе

** квантовый выход рассчитан на основе стандарта – нафталина в этаноле ($\phi = 0.12$)

Для изомерных соединений, отличающихся только положением метильных заместителей в фенильном кольце (4a, 5a), положение максимума спектра поглощения (рис. 2a) различается на 20 нм, что значительно при одинаковой π -системе молекулы (рис. 2 (a) спектры поглощения, (б) возбуждения люминесценции и люминесценции изомеров

Ряд соединений 1a-10a представляет собой кристаллические вещества от желтого до красного цветов, обладающие яркой люминесценцией в желто-оранжевой области спектра. Интересно отметить, что соединение 5a при попытке кристаллизации остается аморфным (образует прозрачную пленку).

Соединения 2а, 5а, 6а, 9а обладают механохромными свойствами: при растирании 2а и 5а меняют цвет люминесценции с желтого на зеленый, 6а и 9а меняют цвет люминесценции с желтого на оранжевый.

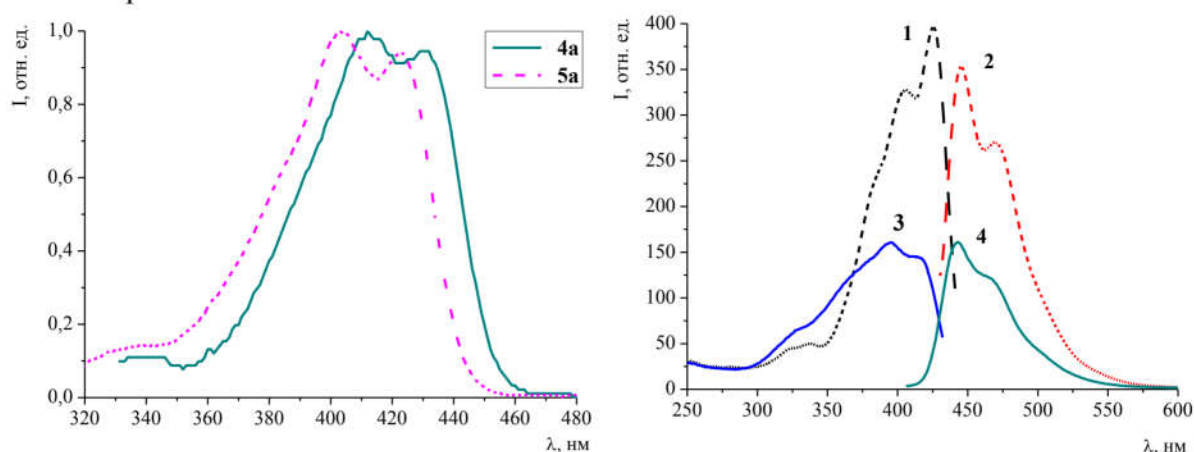


Рис. 2. (а) спектры поглощения 6-(3,4-диметилфенил)-2,2-дифторо-4-(2-фенилэтенил)-1,3,2-диоксаборина (соед. 4а) и 6-(2,5-диметилфенил)-2,2-дифторо-4-(2-фенилэтенил)-1,3,2-диоксаборина (соед. 5а); (б) возбуждения люминесценции (1, 3) и люминесценции (3, 4) соединений 4а (1, 2) и 5а (3, 4)

Как видно из рисунка 3, спектры поглощения и возбуждения люминесценции не совпадают.

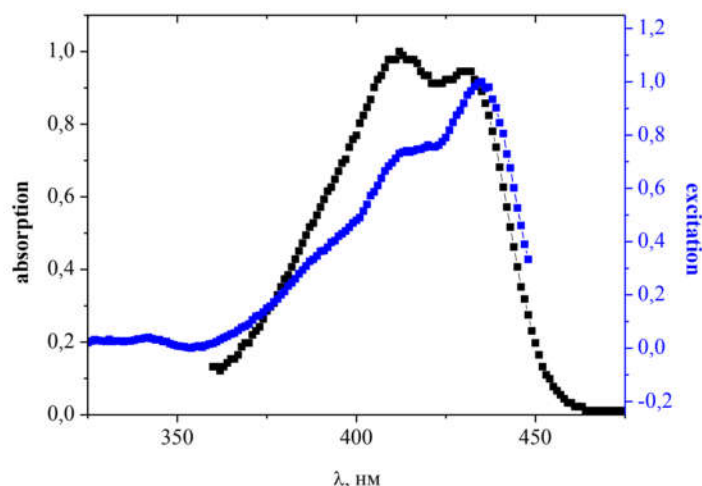


Рис. 3. Нормированные спектры поглощения и возбуждения люминесценции 6-(4-метоксифенил)-2,2-дифторо-4-(2-фенилэтенил)-1,3,2-диоксаборина (соед. 6а)

Список литературы

1. H.-W. Mo, Y. Tsuchiya, Y. Geng, T. Sagawa, C. Kikuchi, H. Nakanotani, F. Ito. *C. Adachi. Adv. Funct. Mater.* V. 26. p. 6703 – 6710. 2016.
2. G. Zhang, J. Lu, M. Sabat, C. L. Fraser. *J. Am. Chem. Soc.* V. 132. p. 2160 – 2162. 2010.
3. T. Esatbeyoglu, P. Huebbe, I. M. Ernst, D. Chin, A.E. Wagner, G. Rimbach. *Angew Chem Int Ed Engl.* V. 51. p. 5308 – 5332. 2012.
4. E.V. Rao, P. Sudheer. *Indian J. Pharm. Sci.* V. 73. p. 262 – 270. 2011.
5. K. Liu, J. Chen, J. Chojnacki, S. Zhang. *Tetrahedron Lett.* V. 54. p. 2070 – 2073. 2013.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

ЭЛЕКТРОННЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС НА ПРИМЕСНЫХ МАГНИТНЫХ ИОНАХ И ИНДУЦИРОВАННЫХ ИМИ КИСЛОРОДНЫХ РАДИКАЛАХ В НАНОАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦАХ ДИОКСИДА ТИТАНА

Д.А. Сарицкий, Д.П. Опра, А.А. Соколов, А.М. Зиятдинов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

Диоксид титана TiO_2 является одним из наиболее интересных материалов современности, так как во всех своих формах проявляет уникальные физические и химические свойства [1]. Он и его производные имеют важные приложения в качестве солнечных элементов, газовых сенсоров, фотокатализаторов, пигментов, компонентов фармацевтических препаратов, добавок в продукты питания и т.д. [1]. Легирование диоксида титана ионами некоторых металлов существенно улучшает ряд его востребованных характеристик [1-4]. Спектроскопия электронного спинового резонанса (ЭСР) позволяет обнаружить и изучить отдельно магнитные ионы в объеме и на поверхности материала, определить природу и конфигурацию их ближайшего окружения, выявить индуцированные ими радикалы, а также получить информацию о механизмах влияния примесных ионов на строение и свойства материала. В настоящей работе представлены результаты исследований методом ЭСР мезопористых наностержней диоксида титана, допированных некоторыми магнитными ионами $3d^n$ конфигурации.

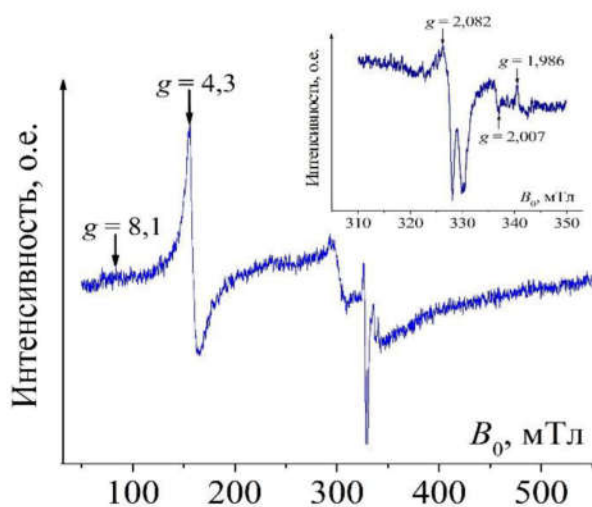


Рис. 1. Спектр ЭСР исходного порошка TiO_2 при комнатной температуре в X-диапазоне частот. Во врезке представлена часть спектра в увеличенном масштабе

100 кГц и 0.1 мТл, соответственно. Температурно-зависимые измерения проводились в непрерывном потоке газообразного азота с помощью стандартного блока переменной температуры VVT 3000 (Bruker, ФРГ). Экспериментальные спектры ЭСР раскладывались на компоненты с помощью приложения «Bruker SimFonia» (версия 1.25).

Результаты и обсуждение

Исходный порошок TiO_2 имеет малоинтенсивный спектр ЭСР (рис. 1), что указывает на присутствие в нем парамагнитных примесей в небольших количествах. Асимметричный сигнал со значением g -фактора, равным 4.34 (рис. 1), характерен для спектров ЭСР ионов с электронной конфигурацией $3d^5$ в кристаллическом поле с сильным ромбическим искажением

Объекты и методы

Порошки TiO_2 , состоящие из мезопористых наностержней, и их производные, допированные магнитными ионами $3d^n$ -конфигурации, были синтезированы в гидротермальных условиях сотрудниками лаборатории функциональных и электрохимически активных материалов ИХ ДВО РАН. Согласно их данным [4], во всех синтезированных образцах доминирует структура бронзового полиморфа $\text{TiO}_2(\text{B})$, кристаллизующаяся в моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/m$).

Спектры ЭСР всех изученных соединений были записаны на спектрометре EMX-6.1 (Bruker, ФРГ) в X-диапазоне рабочих частот при частоте и амплитуде модуляции постоянного магнитного поля

[5-7], т.е. он может принадлежать примесным ионам как Fe^{3+} , так и Mn^{2+} . В подавляющем большинстве случаев, при наличии в спектре ЭСР образца, допированного $3d^5$ ионом, сигнала с $g \sim 4.3$, в нем присутствует также сигнал с $g=2.00$ [5-7]. В образцах, содержащих примесные ионы Mn^{2+} , последний имеет большую интенсивность, чем сигнал с $g \sim 4.3$, и проявляет секстетную структуру, обусловленную взаимодействием электронного спина марганца с его ядерным магнитным моментом ($I=5/2$) [6].

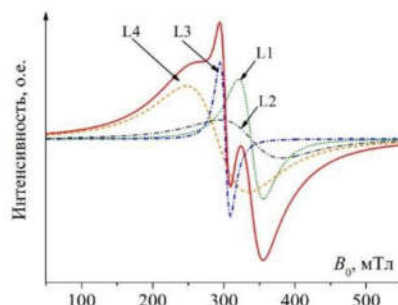


Рис. 2. Разложение спектра ЭСР исходного порошка TiO_2 (без учета вкладов в него сигналов с $g=4.34$, кислородных радикалов и Ti^{3+}) при комнатной температуре в X-диапазоне частот на составляющие. g -фактора компонентов разложения L1-L4 равны: 2.00, 2.00, 2.23 и 2.32, соответственно

Отсутствие в исследуемом TiO_2 у сигнала с $g=2.00$ указанных характеристик (рис. 1 и 2) дает основание рассматривать его и сигнал с $g=4.34$, как резонансы на ионах Fe^{3+} . Асимметрия сигнала с $g=4.34$ (рис. 1) свидетельствует о наличии в TiO_2 нескольких типов кристаллических полей с сильным ромбическим искажением. В принципе, такие поля могут существовать у поверхности частиц и/или в их объеме – в тех местах, где ионы Fe^{3+} , замещающие Ti^{4+} , находятся вблизи кислородной вакансии. Наличие в спектре ЭСР узкого сигнала с $g=2.00$ (рис. 2, компонента L1) означает, что часть ионов Fe^{3+} находится в кристаллическом поле тетрагонально-искаженного октаэдра. По-видимому, это те ионы Fe^{3+} , которые замещают в объеме образца ионы Ti^{4+} , находящиеся вдали от кислородных вакансий. Компонента L1 наблюдается на фоне более широкого резонанса, также характеризуемого $g=2.00$ (рис. 2, компонента L2). Указанный резонанс может принадлежать ионам Fe^{3+} в небольших кластерах, в которых они связаны друг с другом косвенными обменными взаимодействиями. Компьютерный анализ спектра ЭСР исходного порошка TiO_2 около $g \sim 2$ позволил выявить еще две его компоненты: узкую с $g=2.23$ (рис. 2, компонента L3) и широкую с $g=2.32$ (рис. 2, компонента L4). Значение g -фактора узкой компоненты является характерным для резонанса на изолированных ионах Ni^{2+} в октаэдрическом кристаллическом поле [8]. Широкая компонента спектра с $g=2.32$ может принадлежать небольшим ферромагнитным кластерам ионов никеля. Отметим, что данные ЭСР-исследований образцов TiO_2 , допированных никелем (см. далее), подтверждают приведенную интерпретацию происхождения компонент L3 и L4. Резонансы со значениями g -факторов от 2.007 до 2.082 (рис. 1, врезка), очевидно, принадлежат электронам, локализованным на дефектах структуры, и различным кислородным радикалам. Можно предположить, что присутствие некоторых кислородных радикалов в образце инициировано замещением матричных ионов Ti^{4+} примесными ионами Fe^{3+} и/или Ni^{2+} . Очевидно, образующийся при таких замещениях избыток отрицательного заряда в образце компенсируется появлением в нем дополнительного положительного заряда, который может частично локализоваться и на атомах структурного кислорода. Присутствие в спектре ЭСР исследуемого порошка TiO_2 сигнала с $g=1.986$ (рис. 1, врезка) указывает на наличие в нем и парамагнитных ионов Ti^{3+} ($3d^1$).

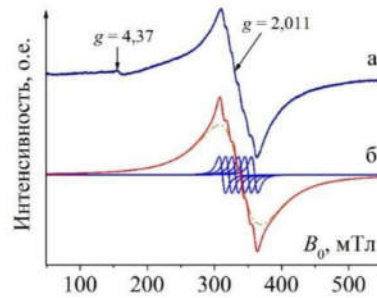


Рис. 3. Спектр ЭСР порошка TiO_2 , допированного 10% марганца, при комнатной температуре в X -диапазоне частот (а) и его разложение на компоненты (б)

Спектр ЭПР порошка TiO_2 , допированного 10% марганца, содержит интенсивный неразрешенный секстет линий, центр которого характеризуется $g=2.011$, и слабоинтенсивный сигнал с $g=4.37$ (рис. 3). Наличие в спектре образца секстета линий свидетельствует о присутствии в нем примесных ионов Mn^{2+} в позициях замещения ионов Ti^{4+} в тетрагонально-искаженных октаэдрах [6]. Присутствие в спектре сигнала с $g=4.37$ указывает, что в образце имеются также ионы Mn^{2+} , находящиеся под воздействием кристаллических полей с сильным ромбическим искажением. Асимметрия контура этого сигнала подсказывает нам наличие в образце нескольких разновидностей подобных кристаллических полей. Как уже отмечалось выше при рассмотрении спектра Fe^{3+} в исходном порошке TiO_2 , один тип таких кристаллических полей может существовать у поверхности наночастицы, а другой тип может реализоваться в объеме образца, вблизи кислородной вакансии.

Спектр ЭСР порошка TiO_2 , допированного 1% никеля, содержит интенсивный широкий асимметричный сигнал с $g=2.19$ (рис. 4, компонента N1), на высокополевом крыле которого присутствует интенсивный узкий сигнал с $g=2.003$ (рис. 4, компонента F), и уже знакомый нам слабоинтенсивный сигнал с $g=4.35$ (рис. 4).

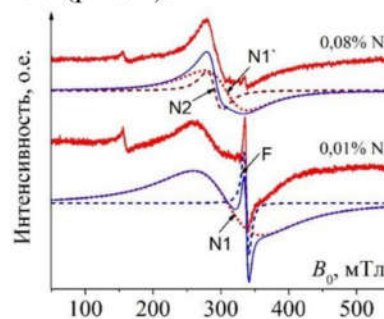


Рис. 4. Спектры ЭСР порошков TiO_2 , допированных никелем, при комнатной температуре в X -диапазоне частот и их разложения на составляющие. G -фактора компонент N1, N1', N2 и F равны 2.19, 2.2, 2.33 и 2.003, соответственно

Значение g -фактора широкой компоненты N1 характерно для ионов Ni^{2+} ($3d^8$), находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле [8], указывая, что в этом образце ионы никеля замещают часть ионов Ti^{4+} в кислородных октаэдрах. По-видимому, при указанном замещении зарядовая компенсация в образце достигается за счет увеличения концентрации вакансий структурного кислорода. Некоторые из таких вакансий могут «захватывать» электроны из зоны проводимости, образуя т.н. F-центры, которым в спектре ЭСР отвечает интенсивный узкий резонанс с $g=2.003$ (рис. 4, компонента F).

Компьютерный анализ спектра ЭСР порошка TiO_2 , допированного 10% никеля, выполненный при пренебрежении слабоинтенсивным сигналом F-центров, показал, что его можно представить в виде суперпозиции двух широких сигналов, с $g=2.2$ (рис. 4, компоненты N1') и $g=2.33$ (рис. 4, компонента N2). Малую интенсивность сигнала F-центров в этом образце

и присутствие в нем новой интенсивной компоненты N2 можно объяснить тем, что при большем количестве внедряемого никеля не все ионы «расходятся» на замещение Ti^{4+} , некоторая их часть формирует на поверхности и в порах образца ферромагнитные кластеры. Из-за наличия внутреннего магнитного поля, «кажущееся» значение g-фактора резонанса на таких кластерах будет больше, чем у резонанса на изолированных ионах никеля в кислородном октаэдре. Формирование ферромагнитных кластеров в образце может изменить и условие зарядовой компенсации в нем, позволяя достичь его при меньшем содержании F-центров.

Список литературы

1. K. Jha, Prafulla. *Titanium Dioxide: Applications, Synthesis and Toxicity*. New York: Nova Science Publishers, Inc. p 240. 2013.
2. W. Zhang, Y. Gong, N.P. Mellott, D. Liu, J. Li. *J. Power Sources*. V. 276. p. 39–45. 2015.
3. L. T. Anh, A. K. Rai, T. V. Thi, J. Gim, S. Kim, E.-C. Shin, J.-S. Lee, J. Kim. *J. Power Sources*. V. 243. p. 891–898. 2013.
4. S. V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, V. V. Zheleznov, D.P. Opra, E.I. Voit, E.B. Modin, A.A. Sokolov, A. Yu. Ustinov, V.I. Sergienko. *Roy. Soc. Open Sci.* V. 5. Article number 171811. 2018.
5. T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter. *J. Chem. Phys.* V. 32. p. 668–673. 1960.
6. R. C. Nicklin, H. A. Farach, C. P. Poole, Jr. *J. Chem. Phys.* V. 65. p. 2998–3005. 1976.
7. A. I. Kokorin, R. Amal, W. Y. Teoh, A. I. Kulak. *Appl. Magn. Reson.* V. 48. p. 447–459. 2017.
8. J. E. Wertz and J. R. Bolton, *Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. McGraw-Hill: New York. p. 500. 1972.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001 и № 0205-2021-0003.

ДОПИРОВАННЫЙ ГАФНИЕМ, ЦИРКОНИЕМ И АЗОТОМ/ФТОРОМ ДИОКСИД ТИТАНА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.А. Соколов, Д.П. Опра

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

Диоксид титана представляет широкий интерес как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Однако медленная диффузия ионов лития (10^{-15} см²/с) и низкая электропроводность (10^{-12} См/см) ограничивают использование TiO_2 . Вместе с тем, модифицирование диоксида титана путем катионного и анионного замещения в узлах Ti^{4+} и O^{2-} является перспективным способом повышения его характеристик.

В настоящей работе в качестве анодного материала ЛИА исследован наноструктурированный анатаз, допированный гафнием, цирконием, а также совместно цирконием, фтором и азотом. Все продукты получены методом темплатного золь-гель синтеза. Согласно результатам КР-спектроскопии, введение обозначенных металлических примесей в кристаллическую решетку TiO_2 приводит к увеличению параметров элементарной ячейки за счет разницы ионных радиусов Zr^{4+} (0.72 Å), Hf^{4+} (0.71 Å) и Ti^{4+} (0.604 Å), способствуя облегчению транспорта ионов Li^+ в структуре анатаза при использовании в роли анодного материала ЛИА. С другой стороны, по данным УФ-Вид спектроскопии и ЭИС модифицирование TiO_2 азотом приводит к «сужению» запрещенной зоны и увеличению электропроводности. Так, проводимость азот-содержащего TiO_2 составила $1.7 \cdot 10^{-9}$ См/см, что на четыре порядка выше, чем для недопированного материала ($7.36 \cdot 10^{-13}$ См/см). При синтезе по данной методике, присутствие фтора стабилизирует фазу анатаз, предотвращая его переход в рутил.

Электрохимические испытания полученных материалов на основе TiO_2 проводили в ячейках литий-ионных аккумуляторов посредством циклирования при постоянной плотности тока 33.5 мА/г в диапазоне 3–1 В. В ходе тестирования на электродах получены следующие значения удельной емкости: 56 мА·ч/г (недопированный TiO_2), 154 мА·ч/г (Hf-TiO_2), 135 мА·ч/г (Zr-TiO_2). Совместно допированный цирконием и азотом/фтором материал продемонстрировал удельную емкость на уровне 114 мА·ч/г в условиях повышенной токовой нагрузки, равной 335 мА/г, тогда как Zr-TiO_2 в аналогичных условиях показал лишь 34 мА·ч/г. Таким образом, установлено, что допирование гафнием, цирконием и азотом/фтором диоксида титана в модификации анатаз оказывает благоприятное влияние на его рабочие показатели как анодного материала ЛИА. Основные причины этому следующие: 1) увеличение объема элементарной ячейки за счет введения гафния и циркония; 2) повышение проводимости и снижение доли рутила за счет модифицирования азотом и фтором.

Авторы выражают искреннюю благодарность д.т.н. В.В. Железнову за предоставление материала и помощь в интерпретации полученных результатов. Выражаем благодарность сотрудникам ИХ ДВО РАН за помощь в обсуждении результатов и проведении исследований: чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, к.х.н. Е.И. Войт, д.х.н., доценту С.Л. Синебрюхову, д.ф.-м.н. А.Ю. Устинову, к.х.н. А.Б. Подгорбунскому, к.х.н. В.Ю. Майорову, к.х.н. Н.В. Поляковой, к.х.н. В.Г. Курявому и Ю.В. Сушкову.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0004.

ГИДРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Я.И. Суполова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) относится к простым эфирам целлюлозы. Она обладает хорошей растворимостью в воде и солевых растворах. ГЭЦ биоразлагаема, биосовместима и не токсична. Благодаря этому ее широко применяют в косметических средствах, медицине и фармацевтике [1]. Недостатком ГЭЦ является отсутствие гелеобразующей способности. Гидрогели на ее основе получают только химической сшивкой. В качестве сшивающих агентов широкое распространение получили поликарбоновые кислоты, включая щавелевую, лимонную и бутан-1,2,3,4-тетракарбоновую. В работах [2, 3] получали гидрогели на основе ГЭЦ и лимонной кислоты. Изучены их структура и абсорбционные свойства, но данных по механическим свойствам не представлено.

Целью настоящей работы является формирование гидрогелей путем сшивки ГЭЦ с помощью лимонной кислоты, подробное изучение их механических свойств в зависимости от количества сшивок.

Гидрогели получали через формирование аэрогелей. Процесс включал несколько стадий: (1) приготовление реакционных смесей; (2) их обезвоживание методом сублимационной сушки с получением аэрогелей; (3) термообработку; (4) абсорбцию воды.

Аэрогели получали в виде монолитных прямоугольных брусков. Их структура (рис. 1) представляла собой трехмерную сетку, составленную из фибрилл и пластин, с взаимосвязанными порами. Плотность аэрогелей варьировала от 0.066 до 0.097 г/см³. Она определялась концентрацией полисахарида и сшивающего агента в реакционной смеси.

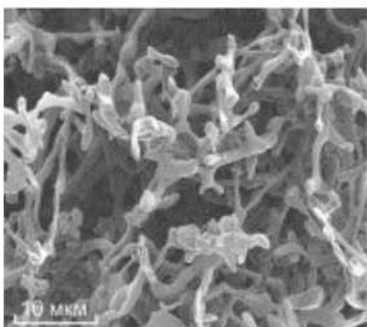


Рис. 1. Снимок СЭМ поперечного сечения аэрогеля на основе ГЭЦ

Аэрогели быстро поглощали воду благодаря высокой пористости и гидрофильности ГЭЦ. Степень набухания материалов определялась количеством сшивок, зависящим от концентрации ГЭЦ и лимонной кислоты в реакционной смеси (рис. 2). Она уменьшалась с увеличением концентрации сшивающего агента в результате возрастания числа сшивок. Аналогичный результат наблюдался при увеличении концентрации полисахарида. Механические свойства аэрогелей и гидрогелей определяли в режиме сдвливания. На рис. 3 показана зависимость напряжения от деформации для образцов аэрогеля (а) и гидрогеля (б). Кривая 1 относится к сдвливанию, кривая 2 – к снятию нагрузки после сдвливания. Пунктирной линией обозначена касательная к начальному линейному участку кривой 1, которая служила для расчета модуля Юнга. Его значение для аэрогелей варьировало от 0,2 до 1 МПа, что определялось количеством сшивок. Сдвливание аэрогелей до 80% не приводило к разрушению, но полного восстановления материала не наблюдалось (рис. 3а).

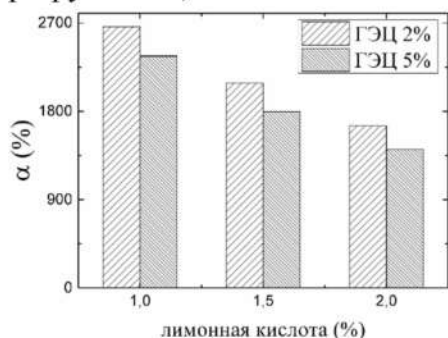


Рис. 2. Зависимость степени набухания от концентрации лимонной кислоты и ГЭЦ в реакционной смеси

Абсорбция воды аэрогелями приводила к резкому уменьшению механической прочности. Диапазон модуля Юнга для гидрогелей составлял от 0.004 до 0.068 МПа. Другое отличие проявлялось в эластичности. В случае гидрогеля кривые сдвливания и разгрузки практически сливаются, что свидетельствует о полном восстановлении формы и высокой эластичности (рис. 3б).

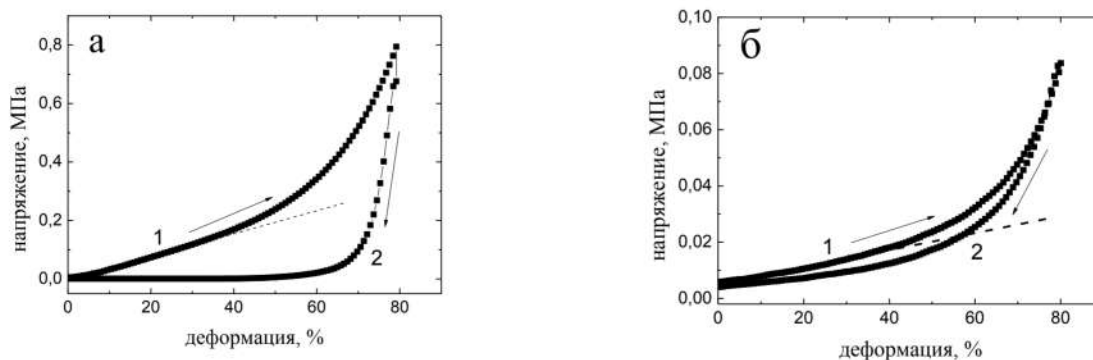


Рис. 3. Зависимость сжимающего напряжения от деформации образца аэрогеля (а) и гидрогеля (б)

Таким образом, в настоящей работе получены гидрогели на основе ГЭЦ и лимонной кислоты через формирование аэрогелей. Изучены структура, абсорбционная способность по отношению к воде и механические свойства материалов в зависимости от количества сшивок.

Список литературы

1. R.D. Gilbert, J.F. Kadla. *Biopolymers from Renewable Resources. Chapter 3*. p. 47–95. 1998.
2. Пат. 2618329. Российская Федерация, МПК А01N25/24. Способ получения гидрогелей / Саннино А., Демитри К., Зохар Й., Хэнд Б.Д., Рон Е.С.; патентообладатель Джелезис ЛЛС. № 2013158913; заявл. 07.06.2012; опубл. 03.05.2017, Бюл. № 13.
3. Z. Peng. *J. Macromol. Sci. Part B. V. 50*. p. 340–349. 2010.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

ФОРМИРОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ СИСТЕМЫ Mg-Mn-Ce

С.Н. Сучков, К.В. Надараиа, И.М. Имшинецкий

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

В области защиты магниевых сплавов от коррозии одним из наиболее эффективных способов является формирование на поверхности металла гидрофобного покрытия, ограничивающего металл от контакта с агрессивной средой [1]. На основании теорий смачивания Т. Юнга и Р. Венцеля считается, что наименьшую смачиваемость обеспечивает одновременное сочетание низкой поверхностной энергии и многоуровневой (многомодальной) шероховатости. Ранее нами было установлено, что композиционные покрытия, формируемые методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) с последующей обработкой фторполимерными материалами [2, 3], могут обеспечивать гидрофобные свойства за счёт концевой группы $-CF_2$ фторполимера.

В зависимости от способа обработки полимером (dip-coating и spray-coating) и его молекулярной структуры возможно формирование композиционных покрытий на базе ПЭО, обладающих минимальной поверхностной энергией и многомодальной шероховатостью на микро и нано уровнях. В данной работе композиционные покрытия получали в 3 этапа: формирование ПЭО-слоя, обработка методом dip-coating ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ), обработка методом spray-coating теломерным раствором тетрафторэтилена (ТФЭ). Результаты исследований демонстрируют, что метод dip-coating позволяет максимально заполнить ПЭО-слой полимером, но показатель шероховатости данной поверхности мал [4]. Обработка полученной поверхности теломерным раствором ТФЭ методом spray-coating позволяет сформировать многомодальную шероховатость покрытия. Анализ результатов исследования смачиваемости формируемых покрытий показал, что контактный угол (тестовая жидкость – дистиллированная вода, объём – 10 мкл) достигает $172^\circ \pm 3^\circ$. При этом значение гистерезиса контактного угла составляет $6^\circ \pm 2^\circ$, а угол скатывания равен $5^\circ \pm 1^\circ$. Таким образом, на основании полученных данных можно сделать вывод, что формируемые описанным выше методом композиционные покрытия являются супергидрофобными.

Список литературы

1. P. Bi, H. Li, G. Zhao, M. Ran, L. Cao, H. Guo, Y. Xue. *Coatings*. V. 9. p. 452. 2019.

2. D.V. Mashtalyar, K.V. Nadaraia, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov. *J. Mater. Sci. Tech.* V. 33. p. 661-667. 2017.
3. L.N. Ignatieva, O.M. Gorbenko, V.G. Kuryavyi, N.N. Savchenko, A.D. Pavlov, D.V. Mashtalyar, V.M. Bouzник, *J. Fluorine. Chem.* V. 156. p. 246-252. 2013.
4. S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, D.V. Mashtalyar, K.V. Nadaraia, A.S. Gnedenkov, V.M. Bouzник, *Corros. Sci.* V. 111. p. 175-185. 2016.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0003.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЁНОК Pd/Co С ИСКУССТВЕННО ОКСИДИРОВАННЫМ МАГНИТНЫМ СЛОЕМ

Е.В. Тарасов^{1,2}, И.А. Ткаченко¹, А.Г. Козлов²

¹*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

²*Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова, 8, Владивосток 690091, Россия*

Исследования магнитных свойств и энергии граничного взаимодействия Дзялошинского-Мория (ВДМ) многослойных систем ферромагнетик (ФМ)/антиферромагнетик (АФМ) представляются весьма важными, поскольку на основе данных материалов возможно реализовать магнитную память нового поколения.

Для существования ВДМ в материале должны выполняться следующие условия: 1) сильная спин-орбитальная связь; 2) отсутствие инверсной симметрии. Такие условия возможны на границах раздела между системами ФМ и АФМ и, следовательно, устойчивое ВДМ может быть получено в очень тонких структурах ФМ/АФМ [1].

Образцы для данного исследования были получены методом молекулярной лучевой эпитаксии (МЛЭ) в сверхвысоковакуумной камере с базовым давлением 3×10^{-11} Торр. В качестве подложки использовался атомарногладкий Si(111).

На подложке Si(111) формировался буферный слой Cu (21 Å) для обеспечения эпитаксиального роста последующих слоёв, затем напылялись слои Pd (20 Å), Co (10 Å). Толщина получаемых плёнок контролировалась с помощью кварцевого измерителя толщин, структура плёнок во время напыления исследовалась с помощью дифракции быстрых электронов. После напыления Co образец помещался в изолированную камеру, где проводилось окисление в атмосфере кислорода. Камера оснащена натекателем и манометром, с помощью которых контролировался процесс окисления. Для предотвращения дальнейшего окисления Co поверхность образца покрывалась слоем Pd (30 Å).

Магнитные характеристики образцов изучались с помощью кривых перемагничивания, полученных при различных температурах, а также при расположении образца вдоль и поперёк внешнего магнитного поля. ВДМ оценивалось по асимметрии движения доменных границ в скрещенных магнитных полях методом магнитооптической Керр-микроскопии.

Согласно полученным данным, образцы характеризуются сильной перпендикулярной магнитной анизотропией. На рис. 1 приведены петли гистерезиса для двух образцов, получивших разную дозу окисления, и снятые в поле, приложенном как параллельно оси лёгкого намагничивания, так и перпендикулярно.

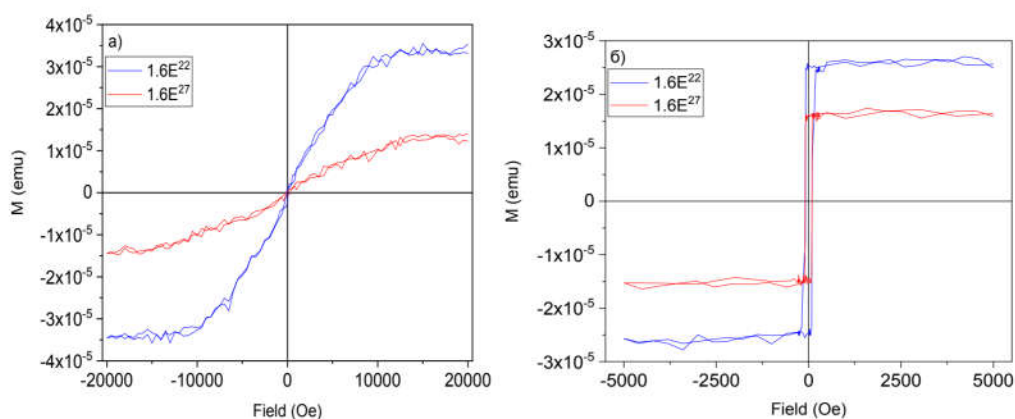


Рис. 1. Петли гистерезиса, полученные при расположении образца вдоль (а) и поперёк (б) внешнего магнитного поля при различных дозах оксидирования. Доза оксидирования приведена в м^{-3}

Установлено, что при увеличении дозы оксидирования уменьшается эффективная толщина ферромагнитного слоя, таким образом, уменьшается магнитный момент насыщения. График зависимости поля анизотропии от намагниченности насыщения изображён на рис. 2.

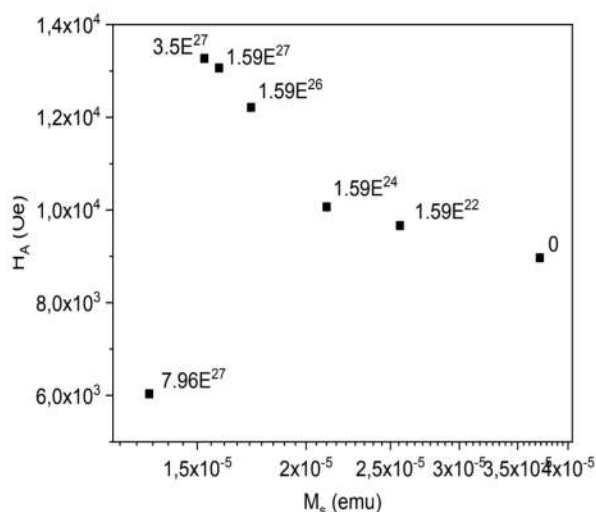


Рис. 2. Зависимость поля анизотропии от магнитного момента насыщения. Рядом с точками на графике указана доза оксидирования в м^{-3}

Список литературы

1. A.G. Kozlov, A.G. Kolesnikov, M.E. Stebliy, A.P. Golikov, A.V. Davydenko. *Phys. Rev. B* 102. 144411. 2020

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИФТОРИДОВ ОЛОВА И СВИНЦА

И.А. Телин, А.Б. Слободюк

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

Твердые электролиты с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для создания химических источников тока, химических сенсоров и других твердотельных электрохимических устройств. К числу таких электролитов

относятся многие из фтористых соединений свинца(II) и олова(II). Это объясняется высокой поляризуемостью указанных металлов, а также наличием у Sn^{2+} стереохимически-активной неподеленной электронной пары. Одним из путей повышения ионной проводимости является формирование композитов из мелкоразмерных фаз, в том числе при помощи механохимического метода синтеза. Значительное количество дефектов на границе раздела фаз приводит к увеличению ионной подвижности в этой области и повышению общей проводимости материала. Так, композиты в системе $\text{NaSn}_2\text{F}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные механохимическим способом, продемонстрировали рост проводимости при комнатной температуре почти на 2 порядка относительно NaSn_2F_5 ($\lg \sigma \approx -6.4$ и -4.8 См/см для исходного NaSn_2F_5 и композита $90\text{NaSn}_2\text{F}_5\text{-}10\text{Al}_2\text{O}_3$, соответственно) [1]. Также было установлено, что при формировании композитов SnF_2 с фторидами щелочных металлов величина ионной электропроводности образующихся электролитов может повышаться или понижаться примерно на один порядок в зависимости от природы и концентрации щелочного катиона [2], при этом в ряде случаев наблюдается образование твердых растворов на основе SnF_2 [3].

Ранее было установлено, что эвтектическая точка системы $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ соответствует составу, содержащему 90 мол.% SnF_2 и 10 мол.% PbF_2 [4, 5]. В настоящей работе методом ЯМР исследовались композиты эвтектического состава $90\text{SnF}_2\text{-}10\text{PbF}_2$, термически обработанные различными способами, и соединения составов $80\text{SnF}_2\text{-}20\text{PbF}_2$ и $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{SnF}_2$. Образец E1 был получен сплавлением PbF_2 и SnF_2 при $500\text{-}600$ °С в стеклоуглеродном тигле с последующим охлаждением при комнатной температуре в атмосфере сухого азота. Образец E2 был получен сплавлением той же смеси при $500\text{-}600$ °С с последующей закалкой. Стадии синтеза образца E3 включали выдержку при 225 °С в течение двух часов, последующую двухчасовую выдержку при 180 °С, медленное охлаждение до комнатной температуры. Образец MC был получен перемалыванием смеси $1\text{PbSnF}_4\text{-}4\text{SnF}_2$ в планетарной мельнице в течение 5 часов при скорости 800 об/мин. Для приготовления PbSnF_4 порошок PbF_2 помещался в насыщенный водный раствор SnF_2 и перемешивался в мельнице в течение 1 часа на скорости 200 оборотов в минуту. Полученный продукт промывался дистиллированной водой с добавлением HF на воронке Бюхнера.

Дифрактограммы полученных композитов содержали рефлексы, соответствующие SnF_2 , PbF_2 и PbSnF_4 (рис. 1). Следует отметить, что дифрактограмма образца MC указывает на образование фазы, изоструктурной соединению $\text{PbSn}_4\text{F}_{10}$ (флюорит).

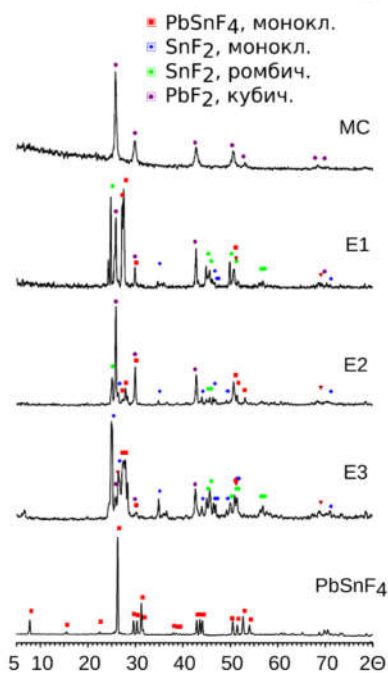


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов

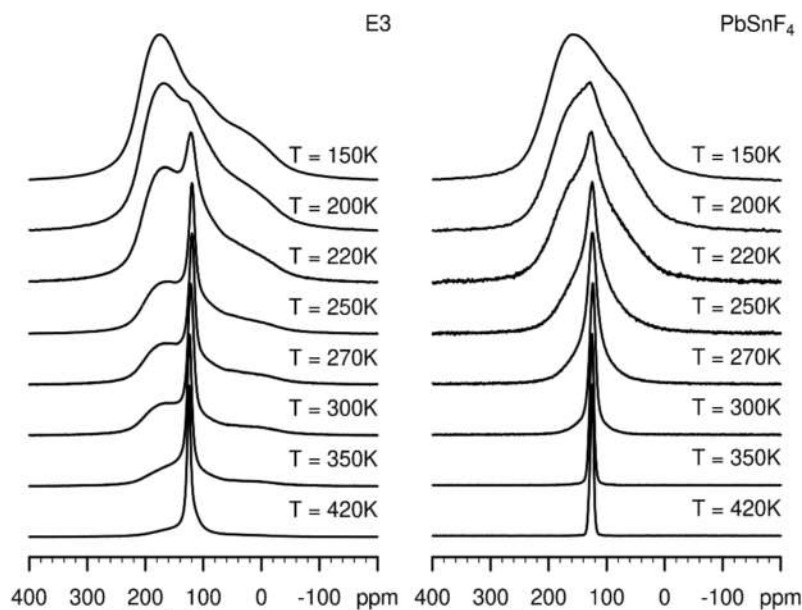


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F двух из исследованных образцов при разных температурах

Форма и характер температурных трансформаций спектров ЯМР ^{19}F всех образцов схожи (рис. 2). Асимметричная форма спектров при низких температурах свидетельствует о высокой величине анизотропии магнитного экранирования всех позиций ионов фтора. Начало температурной трансформации спектров соответствует появлению локальных движений ионов фтора и несколько варьирует в зависимости от состава и способа синтеза образца. В переходной области спектры являются двухкомпонентными, что говорит о наличии динамически неэквивалентных позиций фтора в составе образцов. Подвижным ионам соответствуют узкие компоненты, расположенные в центрах тяжести спектров. Неподвижные ионы дают вклад в широкие асимметричные компоненты, форма которых определяется комбинацией анизотропии магнитного экранирования и диполь-дипольных взаимодействий ядер атомов фтора между собой. При температуре 420 К практически весь фтор участвует в движениях с частотой выше 10^4 Гц.

Различия в динамическом состоянии ионов фтора хорошо заметны на графиках температурных зависимостей ширины спектров (рис. 3). Температуры начала локальных движений, связанные с началом изменения ширины спектров и появления узкой спектральной компоненты, минимальны для образцов PbSnF_4 и E3, а температуры перехода к диффузионному движению (практически предельное сужение спектра ЯМР и прекращение изменение ширины с температурой) - для образцов E1, MC и PbSnF_4 .

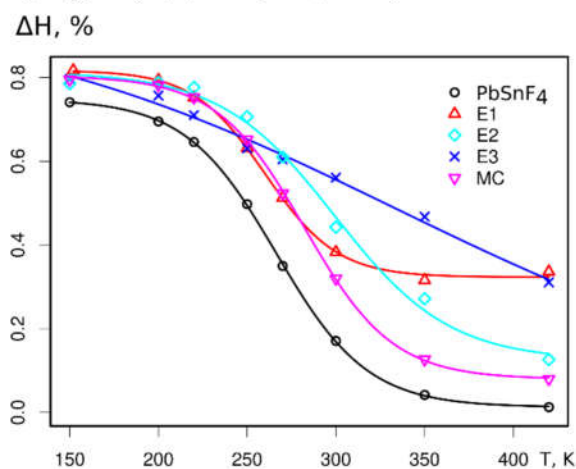


Рисунок 3. Температурные зависимости полуширины спектров ЯМР ^{19}F для исследованных образцов

Эвтектические композиты ($x=10$) и поликристаллические образцы ($x=20, 50$) составов $(100-x)\text{SnF}_2-x\text{PbF}_2$ были синтезированы различными способами. Метастабильная фаза ($x=20$), изоструктурная $\text{PbSn}_4\text{F}_{10}$, была получена механохимическим способом впервые. Методом ЯМР ^{19}F исследованы виды ионных движений в полученных образцах, установлена энергия их активации. Установлено, что при 420 К доминирующей формой движений ионов фтора для всех композитов является диффузия ионов фтора. Отожженный эвтектический композит ЕЗ и поликристаллические образцы PbSnF_4 и МС характеризуются одинаково низкой энергией активации локальных ионных движений (0.32 эВ). При этом концентрация мобильных ионов в кристаллических фазах при высоких температурах является более высокой.

Список литературы

1. L.N. Patro, K. Hariharan. *Ionics*. V. 19. p. 643–649. 2013.
2. А.Б. Подгорбунский, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков, В.К. Гончарук, В.Я. Кавун, Т.И. Усольцева. *Вестн. ДВО РАН*. № 5. С. 12–17. 2010.
3. А.Б. Слободюк, Т.И. Усольцева, В.К. Гончарук, В.Я. Кавун. *Вестн. ДВО РАН*. № 6. С. 39–46. 2017.
4. И.И. Бучинская, П.П. Федоров. *Успехи химии*. Т. 73. № 4. С. 402-434. 2004.
5. П.П. Федоров, В.К. Гончарук, И.Г. Масленникова, И.А. Телин, Т.Ю. Глазунова. *ЖНХ*. Т. 61. С. 252 – 255. 2016.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№20-03-00279).

ОБРАБОТКА ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО НА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ УРАВНЕНИЯМИ ЛЕНГМЮРА И РЕДЛИХА-ПЕТЕРСОНА

С.А. Терминов, А.Е. Панасенко

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Модель Ленгмюра часто используется при описании сорбционных процессов на различных материалах. В рамках данной модели предполагается, что молекула сорбата может адсорбироваться на определённых свободных центрах адсорбции, имеющих на поверхности твёрдого тела. При этом должны выполняться следующие допущения: на одном центре может адсорбироваться только одна молекула, т.е. адсорбция является мономолекулярной; адсорбирующиеся молекулы не перемещаются по поверхности, адсорбция является локализованной; энергия взаимодействия молекулы сорбата с адсорбционным центром одинакова, т.е. поверхность адсорбента эквипотенциальна; отсутствует боковое взаимодействие между адсорбированными молекулами [1]. Таким образом, модель Ленгмюра предполагает упрощенное описание реального процесса, которое подходит лишь для ориентировочного описания. Для получения более приближенных к реальности данных необходимо использовать модель, которая предполагает неидеальное взаимодействие молекул сорбата с поверхностью адсорбента. Одной из таких моделей является модель Редлиха-Петерсона [2]. Уравнение изотермы сорбции Редлиха-Петерсона является трехпараметрическим, что ранее усложняло алгебраический расчет коэффициентов. С использованием компьютерных итерационных расчетов данная проблема не вызывает затруднений, что позволяет применять данную модель в исследованиях.

Нами были получены изотермы сорбции метиленового синего (МС) из водных растворов на 27 образцах и рассчитаны значения предельной сорбционной емкости A_∞ (табл. 1). В работе

были исследованы силикатные и алюмосиликатные композиционные материалы минерального и биогенного происхождения.

Таблица 1. Предельная сорбционная емкость образцов A_{∞} и коэффициент детерминации R^2 по моделям Ленгмюра и Редлиха-Петерсона

Номер образца	Модель Ленгмюра		Модель Редлиха-Петерсона	
	A_{∞} , мг/г	R^2	A_{∞} , мг/г	R^2
1	104.3	0.9735	89.2	0.9843
2	82.2	0.9587	83.4	0.9536
3	116.3	0.8199	116.7	0.9762
4	94.3	0.7851	86.5	0.9300
5	38.3	0.7696	23.7	0.8181
6	134.2	0.7326	120.8	0.9543
7	118.9	0.8723	118.1	0.9250
8	113.7	0.8698	106.3	0.9639
9	63.7	0.6235	53.8	0.8382
10	65.9	0.9330	56.2	0.9879
11	74.0	0.7787	67.1	0.9700
12	27.1	0.9414	23.1	0.9670
13	28.7	0.9171	35.5	0.8955
14	37.9	0.9475	33.0	0.9744
15	50.4	0.5341	38.3	0.9751
16	86.4	0.9761	42.8	0.9573
17	44.9	0.9942	33.4	0.9922
18	107.7	0.9532	97.4	0.9590
19	107.0	0.9852	107.9	0.9763
20	66.9	0.9472	61.9	0.9980
21	48.7	0.9954	42.3	0.9940
22	78.9	0.9998	70.5	0.9572
23	86.2	0.8584	75.8	0.9617
24	72.0	0.9566	58.6	0.9505
25	79.1	0.9955	63.8	0.9819
26	72.3	0.9393	55.9	0.8972
27	68.0	0.8011	55.6	0.9682

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что в большинстве случаев обе модели могут подходить для описания сорбционных процессов на образцах ($R^2 > 0.85$). При сравнении коэффициентов детерминации непосредственно между моделями можно заметить, что коэффициенты для модели Редлиха-Петерсона в большинстве случаев выше, чем для модели Ленгмюра. Таким образом, согласно коэффициентам детерминации, модель Редлиха-Петерсона дает более точное описание сорбции МС на поверхности исследуемых образцов. Помимо этого, было посчитано соотношение сорбционной емкости, определенное по двум моделям для каждого из образцов. На рис. 1 изображено соотношение A_{∞} (Ленгмюр)/ A_{∞} (Редлих-Петерсон) в зависимости от сорбционной емкости для каждого образца. При рассмотрении зависимости становится очевидно, что при предельной емкости образца больше 100 мг/г значения сорбционной емкости отличаются не более чем в 1.1 раза. Это означает, что при исследовании образцов с емкостью более 100 мг/г можно использовать обе модели, получая значения с незначительными отклонениями друг от друга. В случае образцов с емкостью меньше 100 мг/г необходимо использовать модель с наибольшим коэффициентом корреляции.

Также следует отметить, что значения соотношений лежат в большинстве случаев выше единицы. Это значит, что зачастую значение емкости, полученное по модели Ленгмюра, будет выше значений емкости по модели Редлиха-Петерсона.

Помимо этого, была построена зависимость разности между полученными значениями емкости по двум моделям A (Ленгмюр)- A (Редлих-Петерсон) от сорбционной емкости каждого образца. Данные представлены на рисунке 2. Видно, что разница между полученными значениями по двум моделям независимо от емкости сильно колеблется, но не превышает 20 мг/г. Можно предположить, что такая разница в результатах будет значима для малых и средних значений емкости материала. Таким образом, в области больших значений сорбционной емкости такая разница становится несущественной, что также позволяет применять обе модели для описания сорбции.

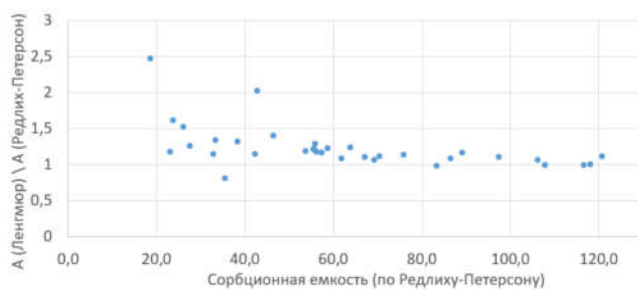


Рис. 1. Зависимость соотношения предельной емкости по двум моделям от сорбционной емкости образцов

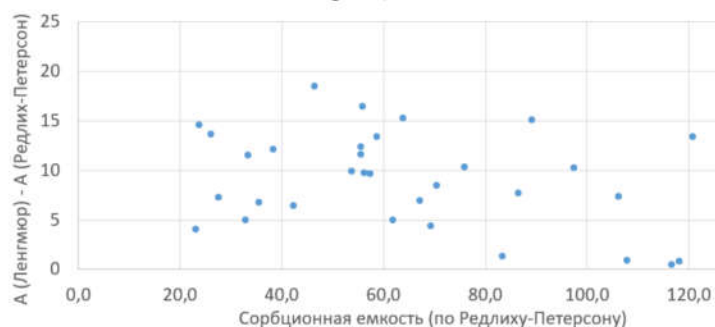


Рис. 2. Зависимость разности предельной емкости по двум моделям от сорбционной емкости образцов

В работе исследована возможность использования сорбционных моделей Ленгмюра и Редлиха-Петерсона для описания сорбции метиленового синего на силикатных материалах. Установлено, что обе модели в большинстве случаев могут удовлетворительно описать сорбционные процессы на образце. При этом коэффициент детерминации R^2 зачастую выше при использовании модели Редлиха-Петерсона. В области больших значений сорбционной емкости (более 100 мг/г) допустимо использование обеих моделей. В области меньших значений необходимо использовать модель с большим значением коэффициента детерминации R^2 .

Список литературы

1. Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учебное пособие для вузов, Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 132 с. 2015.
2. Feng-Chin Wu, Bing-Lan Liu, Keng-Tung Wu, Ru-Ling Tseng. *Chem. Eng. J.* V. 162. p. 21-27. 2010.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема 1, раздел 3 и тема 2, раздел 5.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ НА СОРБЦИОННО-СЕЛЕКТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДУ Cs-137

Э.А. Токарь, А.М. Егорин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Одним из важнейших научных направлений в области очистки жидких сред является разработка новых полимерных материалов, в том числе ионообменных смол с заданными свойствами. К ионообменным смолам, применяющимся в различных отраслях промышленности, в том числе в области переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО), предъявляется ряд требований, таких как осмотическая, термическая, химическая стабильность, а также устойчивость к высоким дозам ионизирующего облучения. Одним из таких направлений является использование ионитов для извлечения радионуклидов Cs-134/137 из высокоминерализованных жидких радиоактивных отходов.

Наиболее перспективными сорбентами для решения данной задачи являются резорцинформальдегидные смолы (РФ-смолы), относящиеся к группе фенолоальдегидных терморезорцинформальдегидных полимеров резольного типа, являющиеся слабокислотными катионитами, которые способны селективно извлекать тяжелые щелочные металлы (Rb, Cs) из жидких сред с высоким значением pH.

Благодаря уникальным сорбционным свойствам РФ-смолы могут применяться для селективного извлечения и концентрирования радионуклида Cs-137 из низко- и средне-активных ЖРО с высоким содержанием ионов Na⁺ (более 1 моль/л) [1]. Кроме того, РФ-смолы могут использоваться для очистки отработанных ионообменных смол, загрязнённых силикатными отложениями, от радионуклидов Cs-134/137 [2].

Известно, что РФ-смолы химически неустойчивы и подвержены окислению при длительной экспозиции в щелочных средах, что приводит к снижению селективности по отношению к ионам Cs⁺ [3]. Окислению подвержены главным образом метиленовые мостики, а также ароматические резорциновые кольца, что приводит к снижению общего числа функциональных групп. В работе [4] авторы предполагают, что оксиметиленовые мостики (–CH₂–O–CH₂–) и метилольные группы (–CH₂–OH) окисляются до карбоксильных групп, которые не обладают селективностью по отношению к Cs, но повышают емкость ионита. Возможным решением проблемы окислительной деструкции ионита может стать варьирование условий синтеза путем изменения соотношения резорцина к формальдегиду и выбора оптимальной температуры отверждения, либо повышение кинетических характеристик для снижения времени контакта смолы очищаемым раствором.

В работе были получены образцы РФ-смол путём смешения щелочного раствора резорцина и формалина при различном мольном соотношении (табл. 1) с последующим отверждением на воздухе при температуре от 105 до 250 °С в течение 6 часов. Установлено, что с ростом температуры отверждения увеличивается устойчивость ионитов к разрушению в высокоминерализованных щелочных средах, что объясняется снижением общего числа кислородсодержащих групп и диметиленэфирных мостиков (рис. 1, 2).

Таблица 1. Синтез RFR и условные обозначения образцов

Условное обозначение	RFR 1-1-x	RFR 2-1-x	RFR 3-1-x
Объемное отношение объема раствора резорцина/формалин	1/1	2/1	3/1
Мольные соотношения резорцин/формальдегид	0.6/2.2	1.2/2.2	1.8/2.2
Температура отверждения-x (°С)	105°С, 130°С, 160°С, 210°С, 250°С		

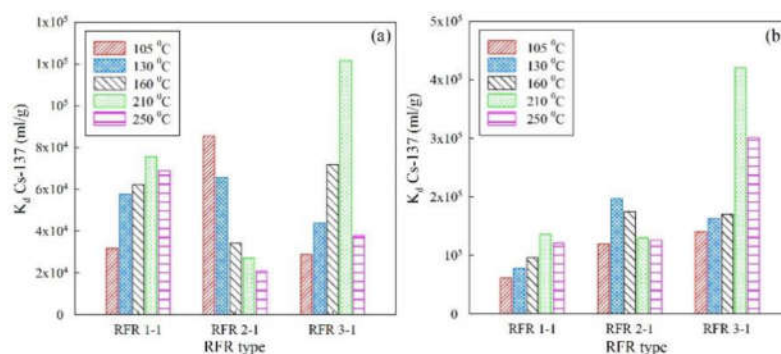


Рис. 1. Влияние температуры тепловой обработки на сорбционно-селективные характеристики RFR; а – 0.1М раствор NaOH, б – дезактивационный раствор, время экспозиции 48 часов

Было определено, что сорбционно-селективные свойства ионитов заметно отличаются в зависимости от способа синтеза. Для RFR 1-1 и RFR 3-1 с ростом температуры отверждения происходит увеличение сорбционно-селективных характеристик, что связано с протеканием процесса отверждения и дальнейшего формирования полимерной сетки. Максимальная эффективность сорбции достигается при температуре отверждения равной 210 °С. Свыше 210 °С происходит термоокислительная деструкция полимера, приводящая к снижению эффективности извлечения радионуклида. Для RFR 2-1 наблюдается убывание сорбционно-селективных характеристик с ростом температуры отверждения, что, вероятно, связано с особенностью формирования полимерной сетки.

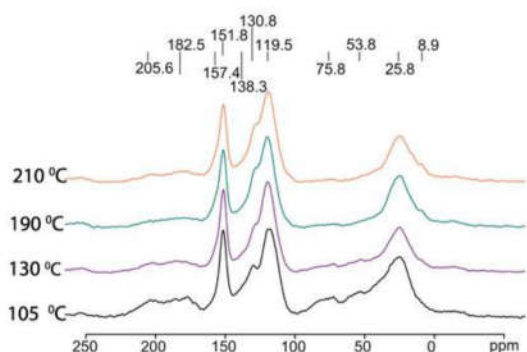


Рис. 2. ЯМР-спектры ^{13}C RFR-и, отверждённых при различных температурах

	75.8 м.д.	53.8 м.д.	8.9 м.д.
	-CH ₂ OH -CH ₂ -O-CH ₂ -		-CH ₃
RFR -210 °C	1.02	3.15	3.13
RFR -190 °C	1.26	3.23	2.17
RFR -130 °C	3.29	6.03	---
RFR -105 °C	6.99	9.16	---

Была установлена зависимость сорбционно-селективных характеристик РФ-смола от мольного соотношения резорцин/формальдегид (Р/Ф). Показано, что увеличение количества резорцина приводит к образованию более прочной полимерной сетки за счёт формирования дополнительных мостиковых структур вида -CH₂-(CH₂)_n- при термической перестройке метилольных групп.

Одним из способов повышения кинетических характеристик ионообменного процесса является формирование пористой структуры у полимера, например, внесением неорганического наполнителя с последующим его выщелачиванием, либо полимеризацией дисперсионной среды высококонцентрированной эмульсии.

Были синтезированы пористые образцы РФ-смола следующими способами:

1. Путём внесения тонкого порошка CaCO₃ в жидкую олигомерную смесь с последующим отверждением полимера и обработкой 1М раствором HNO₃. Были получены образцы внесением CaCO₃ в количестве 10% и 25% от массы исходной реакционной смеси (RFR -10, RFR -25).
2. Методом полимеризации дисперсионной среды, были получены образцы внесением в жидкую олигомерную смесь толуола в количестве 25%, 35% и 65% от объема исходной

реакционной смеси (RFR-25t, RFR-35t, RFR-65t). Полученный полимер отверждали, промывали растворителем для удаления толуола и промывали 1М раствором HNO_3 . На рис. 3 приведены СЭМ-изображения поверхностей РФ-смол, полученных в работе. Хорошо видны макропоры, сформированные в процессе синтеза ионитов.

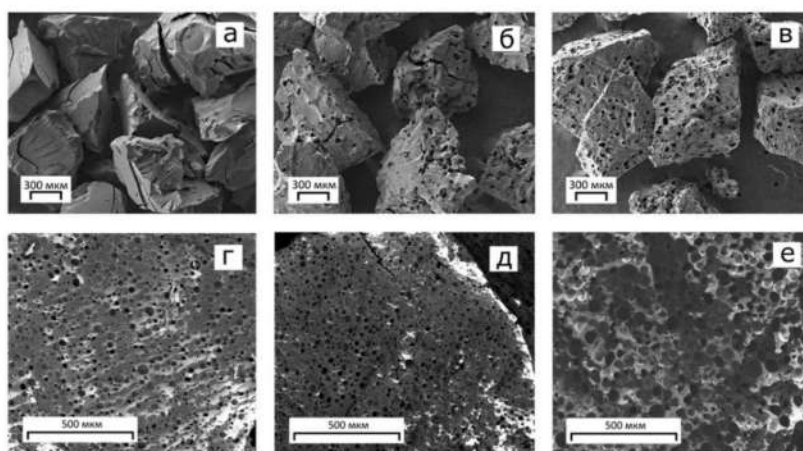


Рис. 3. СЭМ-изображения РФ-смол: а, б, в – RFR-и, RFR-10, RFR-25; г, д, е – RFR-25t, RFR-35t, RFR-65t, соответственно

Для пористых РФ-смол характерно наличие оптимального количества CaCO_3 или толуола, вносимых при синтезе. Так, например, наибольшей сорбционной эффективностью по отношению к Cs-137 в динамических условиях обладают пористые образцы RFR-10 и RFR-t25. Данное явление обусловлено высокой скоростью ионного обмена и большей доступностью сорбционных центров, расположенных в объеме зерна ионита, которыми, вероятно, являются участки полимерной сетки с высокой степенью сшивки. Однако избыток CaCO_3 (RFR-25) или толуола (RFR-t25, RFR-t65), напротив, приводит к заметному снижению поглощения, что связано с повышенной скоростью растворения смол под воздействием щелочной среды.

Оценены кинетические характеристики ионообменного процесса на пористых РФ-смолах. Были рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии (D_i), величины времени полуобмена ($\tau_{0.5}$), время достижения максимальной сорбции (t_{max}), после которой начинается разрушение РФ-смола, а также максимальные значения коэффициентов распределения Cs-137. Показано, что в сравнении с исходными РФ-смолами пористые иониты характеризуются повышенной скоростью ионообменного процесса, что связано с большей доступностью обменных центров. Исследование лимитирующих стадии сорбционного процесса на РФ-смолах показало, что при смешанно диффузионном лимитировании основную роль играет массоперенос внутри зерна. Определены и рассчитаны основные термодинамические параметры сорбции Cs (ΔG , ΔS , ΔH), а также энергия активации адсорбционного процесса ($E_{акт}$). Определено, что с ростом pH раствора значения ΔG уменьшаются, что говорит об увеличении способности ионообменного процесса проходить самопроизвольно.

В динамических условиях была проведена оценка сорбционных характеристик пористых РФ-смол в сравнении с непористым образцом. Были установлены такие важные характеристики как: полная обменная динамическая ёмкость, которая составила 0.178 ммоль/г (RFR-и), 0.274 ммоль/г (RFR-10), 1.035 ммоль/г (RFR-25t); зависимость эффективности извлечения радионуклида от скорости перколяции раствора-имитатора ЖРО; влияние конкурирующих ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на сорбцию Cs-137. Определены условия многократного использования сорбентов в повторяющихся циклах сорбции-десорбции микроколичества Cs-137 из модельного раствора NaNO_3 – 1.25 моль/л, NaOH – 0.75 моль/л, в качестве элюента использовался 1 моль/л раствор HNO_3 . Показано, что с ростом числа циклов происходит постепенное увеличение значений коэффициентов очистки, что связано с выходом ионита на рабочий режим. Образцы RFR-25t и RFR-10 характеризуются наибольшей

полнотой извлечения радионуклида Cs-137 благодаря тому, что повышенные кинетические характеристики ионита компенсируют его постепенное растворение в щелочной среде. При скорости перколяции модельного раствора 50 колоночных объемов в час, эффективность извлечения радионуклида из модельного раствора на пористых образцах в среднем в два раза выше по сравнению с непористым ионитом и составляет более 98%. При этом на протяжении трёх циклов для всех образцов наблюдается сопоставимая величина эффективности десорбции Cs-137, которая превышает 95%.

Таким образом, были получены образцы РФ-смол с различными физико-химическими характеристиками, которые могут рассматриваться как перспективные сорбенты для переработки ЖРО сложного химического состава. Определены оптимальные параметры синтеза РФ-смол в виде температуры отверждения полимерного геля и соотношения резорцина к формальдегиду, оказывающие основное влияние на химическую стабильность и сорбционно-селективные характеристики катионитов. Исследование кинетики ионообменного процесса сорбции позволило определить величины и лимитирующие стадии массопереноса. Установление термодинамических параметров ионообменного процесса и граничные условия использования РФ-смол различного типа в динамических и статических условиях позволило выявить оптимальные параметры использования материалов на основе РФ-смол с целью достижения наилучшего результата – очистки ЖРО отходов от радионуклида Cs-137 на минимальном объёме катионита при повышенных скоростях перколяции раствора.

Список литературы

1. M. Palamarchuk, et al. *J. Hazard. Mat.* V. 321. p. 326–334. 2017.
2. T.L. Hubler. Synthesis, structural characterization, and performance evaluation of resorcinol-formaldehyde (R-F) ion-exchange resin: PNL-10744. *Pacific Northwest Lab., Richland, WA* (United States). 1995.
3. M.R. Duignan, C.A. Nash. *Sep. Sci. Technol.* V. 4. p. 1828–1840. 2010.
4. L.A. Shelkovich, O.T. Gavlina, V.A. Ivanov. *Russ. J. Phys. Chem.* V. 85. p. 1652. 2011.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0002.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cs-137 ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД ФЕРРОЦИАНИДНЫМИ СОРБЕНТАМИ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Е.Р. Филатов, Э.А. Токарь, А.И. Мацкевич, А.М. Егорин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Методы сорбционного извлечения и концентрирования Cs-137 из природных вод активно применяются в последние несколько десятилетий при проведении радиоэкологического мониторинга. Использование селективных сорбентов позволяет быстро извлекать Cs-137 из больших объемов воды, что упрощает аналитические процедуры по сравнению с процессами соосаждения. Наиболее распространёнными являются композитные сорбенты на основе гексацианоферратов(II) переходных металлов (ГЦФ-ПМ). Порошки ГЦФ-ПМ могут быть использованы в чистом виде для извлечения ¹³⁷Cs из морской воды. Так, например, Roger и др. [1] предложили использовать для этих целей колонки небольшого размера. Однако, широкое распространение получили именно композитные сорбенты, представляющих фазу ГЦФ-ПМ, иммобилизованную на различных инертных матрицах.

Нанесение ГЦФ-ПМ на инертный носитель позволяет предотвратить его вымывание и получить материалы с высокой механической и гидромеханической прочностью [2].

Особенность фиксации ГЦФ-переходного металла определяется целым рядом физико-химических характеристик, одной из которых является наличие функциональных обменных групп. Фиксация сорбционно-активной фазы на матрицах, не обладающих ионообменными свойствами, происходит вследствие адгезии или механической фиксации кристаллов ГЦФ-ПМ. В случае, если матрица содержит привитые функциональные группы, имеет место дополнительное электростатическое взаимодействие частиц ГЦФ-ПМ с привитыми функциональными группами [3]. Модифицирование ионообменных смол является одним из первых способов синтеза композитных сорбентов. Получаемые таким образом наполненные ионообменные смолы широко используются для анализа ^{137}Cs в морской воде [4-6]. Особенностью синтеза таких материалов является необходимость последовательной обработки ионообменной смолы растворами солей переходного металла и ГЦФ-калия.

К следующей условной группе можно отнести материалы, полученные путем иммобилизации ГЦФ-ПМ на матрицах, не содержащих функциональные обменные группы. Такие сорбенты могут быть получены как последовательной обработкой матриц растворами солей переходного металла и ГЦФ-калия [7], так непосредственно модифицированием пульпой ГЦФ-ПМ [8-10], что упрощает процесс получения подобных материалов. Использование природного сырья, в том числе возобновляемого, в качестве матриц, позволяет снизить стоимость сорбентов при промышленном производстве. Чаще всего используют целлюлозное сырье, а также алюмосиликаты, к таким материалам относятся сорбенты марок «НИКЕТ» и «Анфеж» производства фирмы Эксорб (Россия), которые заслужили хорошую репутацию в США [11, 12] и Японии [13].

Анализ работ, посвященных исследованию ГЦФ-сорбентов, показывает, что сорбционные характеристики в значительной степени зависят от типа переходного металла в составе неорганической фазы. В работе Pekárek и др. [14] авторы отмечают, что сорбционная емкость ГЦФ различного состава по отношению к цезию снижается следующим образом: ГЦФ-Co > ГЦФ-Ni > ГЦФ-Zn > ГЦФ-Cu > ГЦФ-Fe(III). Позднее, Vincent и др. [15] и Nilchi и др. [16] получили отличающиеся ряды снижения емкости ГЦФ-сорбентов по отношению к цезию. Подобные расхождения авторы связывают с особенностями формирования сорбционно-активной фазы, свойства которой зависят от способа получения композитного сорбента [15]. Было также отмечено несоответствие величины обменной емкости и значения коэффициента распределения [15]. Так, несмотря на низкие результаты обменной емкости, значения коэффициентов распределения Cs-137 , полученные на сорбентах ГЦФ-Fe(III), уступают лишь сорбентам на основе ГЦФ-Co(II). Указанные факты в значительной степени усложняют прогнозирование сорбционных характеристик ГЦФ сорбентов, поэтому для реальной оценки эффективности подобных материалов требуется проведения серии сравнительных экспериментов.

В работе использовались композитные ферроцианидные сорбенты, в том числе коммерческие, которые предварительно измельчали и отбирали фракцию зернением 0.1-0.2 мм (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики используемых сорбентов

Название сорбента, ТУ	Производитель	Насыпной вес, г/мл	Состав сорбента	
			Носитель	Сорбционно-активная фаза
Анфеж	ООО НПП «Эксорб»	0.46	целлюлоза	ГФЦ железа-калия
Никет		1.49	алюмосиликат	ГФЦ никеля-калия

Уникет		1.04	целлюлоза	ГФЦ железа-калия
ФСС	ООО НПП «ЭктосАтом»	0.87	силикагель	ГФЦ никеля-калия
ФД-М		0.35	фосфорилированная древесина	ГФЦ меди-калия
Термоксид-35	АО ПНФ «Термоксид»	2.09	гидроксид циркония	ГФЦ никеля-калия
ФНК-50	АО «Аксион – Редкие и Драгоценные Металлы»	0.95	кремниевая кислота	ГФЦ никеля-калия
СРМ-Ni	ФГУП «ДальРАО»	0.73	силикат бария	ГФЦ никеля-калия
ZF-F2		1.53	цеолит	ГФЦ железа-калия
Сорбент на основе метилцеллюлозы	Институт химии ДВО РАН	0.43	метилцеллюлоза	ГФЦ никеля-калия

На рис. 1 приведены зависимости статической обменной емкости (СОЕ, мг/г) для композитных ферроцианидных сорбентов. Можно отметить, что сорбционные характеристики сорбентов по отношению к цезию заметно отличаются. При этом, несмотря на различия в синтезах и природе матриц, все исследуемые сорбенты можно четко разделить на две группы, отличающиеся значениями СОЕ, что позволяет выбрать наиболее перспективные образцы для анализа природных вод на содержание радионуклида Cs-137.

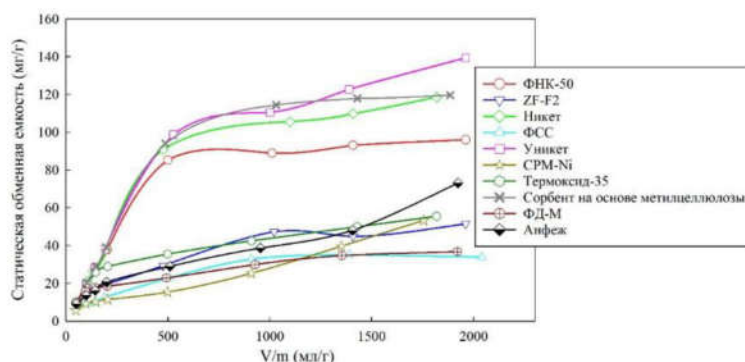


Рис. 1. Зависимость СОЕ ферроцианидных сорбентов в растворе NaCl концентрацией 0,5 моль/л от соотношения V/m

С использованием изотерм адсорбции были оценены значения предельной адсорбции и константы адсорбционного равновесия, а также сорбционно-селективные характеристики сорбентов в морской и пресной воде. Полученные результаты позволили выявить наиболее перспективные образцы ферроцианидных сорбентов, которые могут использоваться при проведении радиоэкологического мониторинга.

Список литературы

1. S. Roger, T. Wilson. *ICES J. Mar. Sci.* V. 36. p. 87–89. 1974.
2. T. Vincent, C. Vincent, E. Guibal. *Mol.* V. 20. p. 20582–20613. 2015.
3. S. Goto, S. Umino, W. Amakai, et al. *J. Nucl. Sci. Technol.* V. 53. p. 1251–1255. 2016.
4. K. Watari, M. Izawa. *J. Nucl. Sci. Technol.* V. 2. p. 321–322. 1965.
5. K. Watari, K. Imai, M. Izawa. *J. Nucl. Sci. Technol.* V. 4. p. 190–194. 1967.
6. D.R. Mann, S.A. Casso. *Mar. Chem.* V. 14. p. 307–318. 1984.
7. K. Terada. *Talanta.* 17. p. 955–963. 1970.

8. I. Bokor, S. Sdraulig, P. Jenkinson, et al. *J. Environ. Radioact.* V. 151. p. 530–536. 2016.
9. V.N. Kosyakov, A.N. Veleshko, I.E. Veleshko. *Radiochem.* V. 48. p. 589–592. 2006.
10. V.N. Kosyakov, I.E. Veleshko, N.G. Yakovlev, L.F. Gorovoi. *Radiochem.* V. 46. p. 385–390. 2004.
11. B.E. Johnson, P.H. Santschi, R.S. Addleman, et al. *Anal. Chim. Acta.* V. 708. p. 52–60. 2011.
12. B.B. Bandong, A.M. Volpe, B.K. Esser, G.M. Bianchini. *Appl. Radiat. Isot.* V. 55. p. 653–665. 2001.
13. T. Nakanishi, T. Aono, M. Yamada, M. Kusakabe. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* V. 283. p. 831–838. 2010.
14. V. Pekárek, V. Veselý. *Talanta.* V. 19. p. 1245–1283. 1972.
15. T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, et al. *J. Mater. Chem. A.* V. 2. p.10007–10021. 2014.
16. A. Nilchi, B. Malek, M.G. Maragheh, A. Khanchi. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* V. 258. p. 457–462. 2003.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2021-0002.

ОСОБЕННОСТИ *IN VITRO* ДЕГРАДАЦИИ БИОРЕЗОРБИРУЕМОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Ca В СРЕДЕ MEM

В.С. Филонина, А.С. Гнеденков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

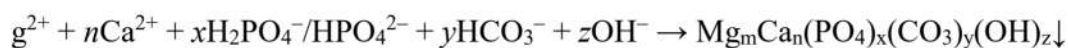
Развитие технологий биомедицинского назначения связано, в частности, с разработкой новых материалов для биорезорбируемых металлических имплантатов. Наиболее перспективными, благодаря своему составу и механическим характеристикам, являются сплавы системы Mg-Ca [1–3]. Учитывая, что особенности биодеградации имплантата определяются структурой и составом сплава, а также составом электролита, изучение механизма и кинетики протекания коррозионных процессов в среде для культивирования клеток млекопитающих, minimum essential medium (MEM), позволят спрогнозировать поведение металлического имплантата в организме человека [4]. Для наиболее точного определения областей инициации коррозионной активности, а также специфики электрохимического поведения материала при длительной выдержке в исследуемой среде, необходимо проведение комплексного исследования с использованием методов, позволяющих фиксировать активность на мезо- и микроуровне.

В работе представлены результаты сравнительного исследования кинетики развития коррозионных процессов сплава Mg-0.8Ca в среде MEM, 0.9 % и 0.3 % растворах NaCl с использованием локальных (сканирующего вибрирующего зонда – SVET, сканирующего ионоселективного электрода – SIET) и традиционных электрохимических методов (электрохимической импедансной спектроскопии – EIS, потенциодинамической поляризации – PDP). В результате проведения теоретических и экспериментальных исследований по выбору режимов сканирования методами SVET/SIET поверхности биорезорбируемого материала были подобраны оптимальные параметры для проведения эксперимента в условиях *in vitro*.

Установлено, что максимальная электрохимическая активность кальций-магниевого сплава проявляется в первые 12 минут после погружения образца в MEM. Дальнейшая выдержка сопровождается снижением интенсивности протекания коррозионных процессов вследствие пассивации сплава.

Высокая электрохимическая активность сплава обусловлена присутствием интерметаллидной фазы Mg_2Ca , являющейся анодом по отношению к основной фазе магния (α -Mg). Разность потенциалов в локальной микрогальванической ячейке является причиной реализации коррозионного процесса, приводящего к растворению соединений Mg_2Ca , расположенных на границе α -Mg.

Установлен механизм биорезорбции материала в условиях *in vitro*. Выдержка в среде МЕМ сопровождается ростом поверхностного слоя, состоящего из кальций-фосфатных соединений, включающих магний и карбонатзамещенный гидроксиапатит (НА), формируемый за счет взаимодействия ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, HCO_3^- согласно обобщенной реакции (1) [5]:



Следует отметить, что ионы Ca^{2+} , участвующие в формировании гидроксиапатита, не только являются компонентами среды МЕМ, но и образуются при деструкции фазы Mg_2Ca . После 30 ч выдержки образца происходит частичная деструкция Ca-P-слоя и пленка $MgO/Mg(OH)_2$ начинает интенсивно формироваться в качестве внутреннего подслоя, что согласуется с результатами работы [6].

С использованием СЭМ-ЭДС анализа было подтверждено образование Ca-P продуктов коррозии поверх плёнки $Mg(OH)_2$ преимущественно на анодных участках сплава. Анализ данных РФЭС и спектров комбинационного рассеяния позволил установить образование Mg^{2+}/CO_3^{2-} -замещенного гидроксиапатита в составе коррозионной пленки. Сканирование поверхности с использованием конфокальной рамановской спектроскопии позволило установить особенности распределения апатитной фазы в коррозионной пленке, образованной на сплаве в МЕМ.

Изучена динамика электрохимических процессов, протекающих на поверхности сплава магния в среде МЕМ. В отличие от высокого значения локального $pH = 11$, фиксируемого при коррозии магния и его сплавов в растворах NaCl, значение данного параметра при выдержке материала в среде МЕМ не превышает 9.5 и в среднем находится в диапазоне от 7.1 до 7.9. Образующиеся в результате протекания катодной реакции ионы OH^- частично расходуются на образования НА и несущественно повышают значение водородного показателя по отношению к исходному значению (7.4).

Установлено влияние продуктов коррозии, образующихся на поверхности кальций-магниевого сплава, на скорость резорбции имплантационного материала. Установлена более низкая электрохимическая активность сплава $Mg-0.8Ca$ в среде МЕМ, в сравнении с раствором NaCl, обусловленная формированием Ca-P плёнки, содержащей НА, являющийся малорастворимым соединением, в результате чего локальная плотность тока на поверхности материала снижается более чем на порядок, и коррозия сплава замедляется. Установлены основные электрохимические и временные параметры эволюции поверхностной плёнки, отражающие стадию роста и её последующую деградацию.

Список использованной литературы

1. Blajan A.I., Miculescu F., Ciucă I., Cotruț M.C., Semenescu A., Antoniac I.V. *Key Eng. Mat.*. V. 638. p. 104–108. 2015.
2. Chen X.-B., Kirkland N.T., Krebs H., Thiriart M.-A., Virtanen S., Nisbet D., Birbilis N. *Corros. Eng. Sci. Technol.* V. 47. p. 365–373. 2012.
3. Erdmann N., Angrisani N., Reifenrath J., Lucas A., Thorey F., Bormann D., Meyer-Lindenberg A. *Acta Biomater.* V. 7(3). p. 1421–1428. 2011.
4. Gnedenkov A.S., Mei D., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. *Corr. Sci.* V. 170. 108689. 2020.
5. Mei Di, Lamaka S.V., Xiaopeng Lu, Zheludkevich M.L. *Corros. Sci.* V. 171. N 108722. 2020.

6. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M., Zavidnaya A.G., Zheludkevich M.L., Gnedenkov S.V. *Corr. Sci.* V. 168. 108552. 2020.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0003.

СИЛИКАТИРОВАНИЕ ФОРМОУСТОЙЧИВЫХ АЭРОГЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

О. Н. Хлебников

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостоку,
159, Владивосток 690022, Россия*

Аэрогели были впервые изготовлены и охарактеризованы Kistler в 1931 году из неорганических и органических веществ, включая целлюлозу [1]. Из последней аэрогели получались неустойчивыми в воде. Создание устойчивых целлюлозных аэрогелей стало возможным после работ Turbak с соавторами в 80-е годы [2, 3], которые в результате интенсивной механической обработки полисахарида получили гелеобразную массу из наноразмерной целлюлозы. Недостатком метода является высокая трудоемкость и энергозатратность. Аэрогели из наноразмерной целлюлозы не обладают достаточной механической прочностью и нуждаются в упрочнении.

Целью работы было упростить метод получения дисперсии наноразмерной целлюлозы, приготовить формоустойчивые аэрогели и провести их минерализацию для повышения механической прочности.

Дисперсия наноразмерной целлюлозы была получена сочетанием интенсивной механической обработки и замораживания/оттаивания. Аэрогели приготовили лиофилизацией. В результате оптимизации условий получены однородные аэрогели с воспроизводимыми характеристиками. Она включала определение количества циклов обработки и минимальной концентрации наноцеллюлозы, необходимой для получения устойчивой дисперсии. Полученные аэрогели обладали плотностью в диапазоне от 0.03 г/см³ до 0.1 г/см³. Исследования показали, что они сохраняют свою форму в водных растворах. Их модуль Юнга E приблизительно на порядок больше по сравнению с аэрогелями, полученными из ваты.

На рисунке 1 представлены изображения волокон целлюлозы до и после обработки. В структуре формоустойчивого аэрогеля находится большое количество микро- и нанофибрилл, которые окружают волокна. Формирование ими переплетений и зацеплений (рис. 1б) ограничивает перемещения, что приводит к существенному возрастанию механической прочности [4] и, как результат, сохранению аэрогелями формы.

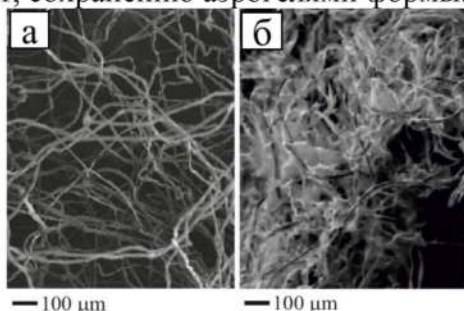


Рис. 1. Волокна целлюлозы до (а) и после дефибриляции (б)

Минерализация аэрогелей была проведена золь-гель методом с помощью прекурсора тетраэтоксисилана (ТЭОС). Проведение минерализации не повлияло существенным образом

на форму и геометрические размеры аэрогелей. В экспериментах плотность минерализованных аэрогелей увеличилась с 0.056 до 0.068 г/см³ в случае минимальной концентрации прекурсора и до 0.081 г/см³ в случае максимальной. На рисунке 2 показано изображение микрофибрилл аэрогеля, полученного минерализацией в 0.25 масс.% растворе ТЭОС. На волокнах целлюлозы можно увидеть наличие силикатного покрытия.

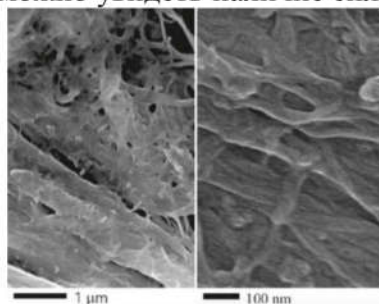
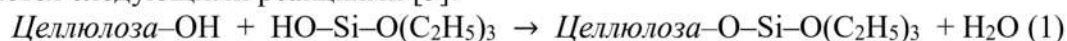
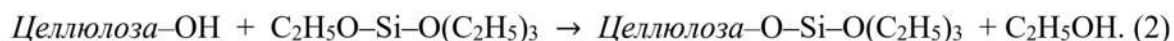


Рис. 2. Микрофибриллы минерализованного аэрогеля

Проведённое спектроскопическое исследование показало, что в результате минерализации образуется ковалентная связь С–О–Si, которая обуславливает высокую адгезию силикатного покрытия к целлюлозе. Их взаимодействие предположительно объясняется следующими реакциями [5]:



или



Механические свойства аэрогелей исследовались методом сдвливания. Они не разрушались при деформации до 80%, однако их форма не восстанавливается. На рисунке 3 представлена зависимость ряда механических свойств аэрогелей от концентрации прекурсора. На графиках приведены: модуль Юнга – E ; напряжение сдвливания необходимое для достижения 80% деформации – $\sigma_{80\%}$; степень восстановления аэрогелей после деформации – γ_{res} ; протяжённость линейного участка выполнения закона Гука – γ_{linear} . В результате минерализации механическая прочность возрастает, что видно из модуля Юнга E , который возрастает на порядок в случае максимальной концентрации прекурсора. Менее значительное возрастание $\sigma_{80\%}$ (рис. 3б) по сравнению с E указывает на уменьшение воздействия минерализации на механические свойства аэрогелей при больших деформациях. После минерализации эластичность аэрогелей снизилась, что видно по снижению линейного участка выполнения закона Гука (рис. 3в).

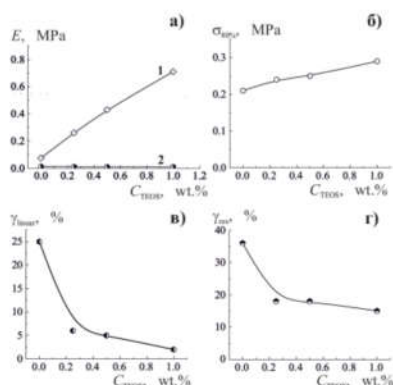


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга (а), напряжения сдвливания при 80% деформации (б), протяжённости линейного участка выполнения закона (в) и восстановления после первого цикла сдвливания до 80% деформации (г) от концентрации прекурсора ТЭОС

Таким образом, в работе был упрощен метод получения устойчивых аэрогелей целлюлозы. Сохранение аэрогелями формы в водных растворах позволило провести минерализацию методом золь-гель химии. Установлено, что в результате минерализации на

волокнах формируется силикатное покрытие. Обнаружено, что силикатное покрытие на наночибриллах в значительной степени увеличивает механическую прочность целлюлозных аэрогелей с одновременным резким ухудшением их эластичности.

Список литературы

1. S. S. Kistler. *J. Phys. Chem.* V. 36. p. 52. 1931
2. Turbak, A. F., Snyder, F. W., Sandberg, K. R. *Microfibrillated cellulose.* № 4374702. 1983.
3. Turbak A. F., Snyder F. W., Sandberg K. R. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* V. 37. p. 815. 1983.
4. Khlebnikov O. N., Silantev V. E., Shchipunov Y. A. *Mendeleev Commun.* V. 28. p. 214. 2018.
5. Shchipunov Y. A., Postnova I.V. *Adv. Funct. Mater.* V. 26. p. 1705042. 2018.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ДОПИРОВАННЫХ ДИМЕТИЛАМИНОСТИРИЛ БЕТА-ДИКЕТОНАТАМИ ДИФТОРИДА БОРА

А.А. Хребтов^{1,2}, Е.В. Федоренко¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, Владивосток 690000, Россия

Куркуминоидные производные β-дикетонатов дифторида бора активно исследуются ввиду их интенсивной одно- и двухфотонно возбуждённой флуоресценции в растворах, что может быть использовано для целей клеточной визуализации [1,2]. Введение данных соединений в полимерную матрицу потенциально позволяет расширить спектр возможных областей применения таких материалов.

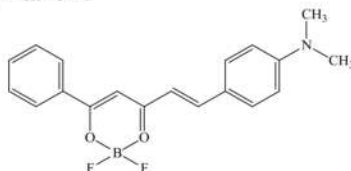


Рис. 1. Структурная формула 1

Ранее был исследован сольватохромный эффект диметиламиностирил β-дикетонатов дифторида бора в полимерной матрице [3], а также влияние эффекта подложки на стационарные спектры люминесценции [4]. В настоящей работе исследовано влияние концентрационного эффекта на спектральные свойства 2,2-дифтор-4-(пара-диметиламиностирил)-6-фенил-1,3,2-диоксаборина (1) (рис. 1) в полистирольной (ПС) пленке.

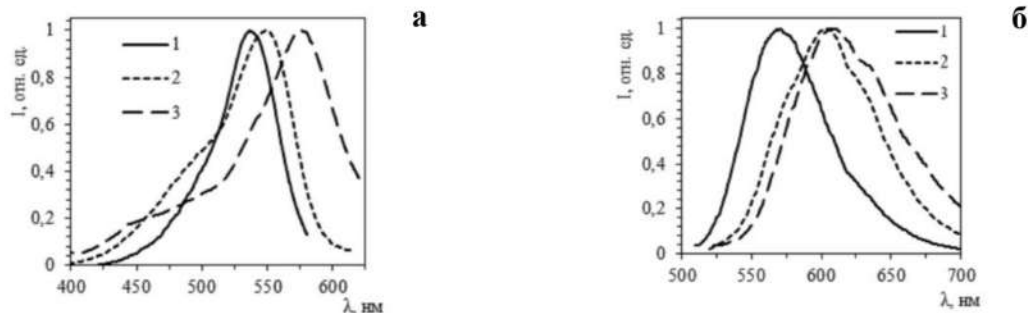


Рис. 2. Нормализованные спектры возбуждения люминесценции (а) и люминесценции (б) ПС пленки, допированной 1. Концентрация красителя 0.01 % (1), 0.2 % (2) и 0.8 % (3)

На рис. 2 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции ПС пленок, допированных 1. Для плёнки с низкой концентрацией наблюдается зеркальная симметрия спектров возбуждения люминесценции и люминесценции. С увеличением концентрации до 0.2 % красителя наблюдается небольшое bathochromное смещение максимума возбуждения люминесценции и значительное смещение максимума люминесценции. Дальнейшее увеличение концентрации до 0.8 % не приводит к существенным изменениям спектра люминесценции, однако полоса возбуждения люминесценции существенно смещается в длинноволновую область.

Такое концентрационное поведение свидетельствует о формировании люминесцирующих агрегатов 1 в ПС матрице. При низкой концентрации наблюдается мономерная люминесценция 1. С увеличением концентрации растёт вклад эмиссии агрегатов. В отличие от растворов диметиламиностирил β -дикетонатов дифторида бора, характеризующихся эффектом полного тушения люминесценции, вызванного агрегацией красителя [1], в ПС матрице люминесценция агрегатов имеет высокую интенсивность. Таким образом, полимерные композиции на основе ПС пленки, допированной 1, обладают интенсивной люминесценцией и не подвержены концентрационному тушению люминесценции.

Список литературы

1. Kenji Kamada, Tomotaka Namikawa, Sebastien Senatore, Cedric Matthews, Pierre-Francois Lenne, Olivier Maury, Chantal Andraud, Miguel Ponce-Vargas, Boris Le Guennic, Denis Jacquemin, Peter Agbo, Dahlia D. An, Stacey S. Gauny, Xin Liu, Rebecca J. Abergel, Frederic Fages and Anthony D'Aleo. *Chem. Eur. J.* V. 22. p. 5219 – 5232. 2016.
2. Guifeng Bai, Changjiang Yu, Chi Cheng, Erhong Hao, Yun Wei, Xiaolong Mu and Lijuan Jiao. *Org. Biomol. Chem.* V. 12. p. 1618-1626. 2014.
3. Е.Ю. Иштокина, А.А. Хребтов, Е.В. Федоренко, П.С. Нефедов, Л.А. Лим. Сб. науч. тр. XVII Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений", с. 125-126. (XVII Международная конференция "Спектроскопия координационных соединений", 10-13 сентября 2020 г., Краснодар, Кубанский гос. ун-т).
4. Е.Ю. Иштокина, А.А. Хребтов, П.С. Нефедов. Материалы Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, с. 405-407. (Региональная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по естественным наукам, 11-22 мая 2020 г., Владивосток, Дальневост. федерал. ун-т).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90142.

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ В ТОНКИХ РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПЛЁНКАХ

А.К. Чепак^{1,2}, Л.Л. Афремов²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, Владивосток 690000, Россия

Магнитные свойства сплавов зависят от температуры сплава, его размеров и концентрации магнитных носителей [1-7], что в наибольшей степени проявляется в различных наносистемах и тонких плёнках [6,7]. Однако исследования магнитных свойств на протяжении многих десятилетий фокусируются в основном на изучении только влияния температуры, в частности, температурного фазового перехода (ФП). При этом критическая температура фазового перехода определённым образом зависит от размеров и концентрации магнетика в

сплаве. Так, при уменьшении концентрации ослабевают магнитные свойства, а критическая температура снижается. В то же время, при уменьшении толщины магнитной плёнки значение температуры ФП убывает. Взаимная зависимость размера, концентрации и температуры приводит к сложности как теоретических, так и экспериментальных исследований магнитных плёнок. Всё это в свою очередь накладывает ограничения на разработку, изучение и использование новых магнитных сплавов и тонких разбавленных плёнок. Нам успешно удалось провести Монте-Карло моделирование фазового перехода в тонких разбавленных ферромагнитных плёнках. Кроме того было изучено влияние толщины плёнки на точку ФП, а полученные численно концентрационные зависимости магнитных характеристик указывают на образование фаз кластерного и спинового льда.

Монте-Карло моделирование фазового перехода в разбавленном ферромагнетике проводилось в приближении ближайших соседей, в рамках модели Изинга. Модель распределения магнитных атомов в магнетиках представляет собой случайно расположенные по i -ым узлам плоской квадратной решётки с линейным размером L спиновые магнитные моменты s_i со средней концентрацией p . Расчет проводился с помощью гамильтониана:

$$\mathcal{H} = -J \left(\frac{1}{2} \sum_{\{i,j\}} c_i c_j s_i s_j + h \sum_i c_i s_i \right), \quad (1)$$

где s_i – спиновый магнитный момент в i -ом узле решетки, $c_i = 1$, если i -ой узел занят магнитным атомом и $c_i = 0$ – немагнитным, J – энергия обменного взаимодействия между двумя соседними спинами, h – отношение энергии внешнего магнитного поля к обменной. Изменение состояния спинов реализовывалось согласно кластерному алгоритму Вольфа [9]. Наличие фазового перехода определялось по поведению магнитной восприимчивости χ , которая рассчитывалась с помощью трех параметров порядка – магнитного M_{ma} , кластерного M_{cl} и перколяционного M_{pr} , которые определялись с помощью следующих выражений [10]:

$$M_{ma} = \frac{1}{N} \left[\left\langle \sum_i^{N_m} s_i \right\rangle \right], \quad M_{cl} = \frac{1}{N} \left[\left\langle \sum_i^{N_{cl}} |s_i| \right\rangle \right], \quad M_{pr} = \frac{1}{N} \left[\left\langle \sum_i^{N_{pr}} |s_i| \right\rangle \right], \quad (2)$$

магнитная восприимчивость рассчитывалась известным образом [10]:

$$\chi = \frac{N}{t} [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2], \quad (3)$$

здесь $N = L^2$; N_m , N_{cl} и N_{pr} – число узлов в решётке; число магнитных атомов в решётке, в случайно выбранном кластере и перколяционном кластере соответственно; $t = k_B T / J$ – относительная температура; k_B – постоянная Больцмана; скобками $\langle \rangle$ и $[]$ обозначается усреднение по 10^6 шагам Монте-Карло и 10^4 разных конфигураций решётки соответственно. Расчёт проводился при $t = 0.01$. Для определения магнитной восприимчивости полагалось, что $h = 10^{-6}$.

Магнитный параметр порядка M_{ma} можно рассматривать как средний относительный магнитный момент атома, а кластерный M_{cl} и перколяционный M_{pr} – как средний относительный магнитный момент атома, входящего в состав случайно выбранного или перколяционного кластера (домена) соответственно. Перколяционный параметр порядка используется нами по причине того, что магнитный фазовый переход может происходить в разбавленных система наряду с перколяционным (геометрическим) переходом [8]. Такой переход связан с тем, что при снижении концентрации ниже некоторого критического значения (порога протекания или перколяции) магнитный кластер разбивается на несколько невзаимодействующих, более мелких кластеров. Отсутствие взаимодействия приводит к разупорядочению магнитного состояния и, соответственно, фазовому переходу даже у замороженных систем. Так, на рисунке 1 можно видеть поведение намагниченности и

магнитной восприимчивости монослойной плёнки при температуре, близкой к абсолютному нулю.

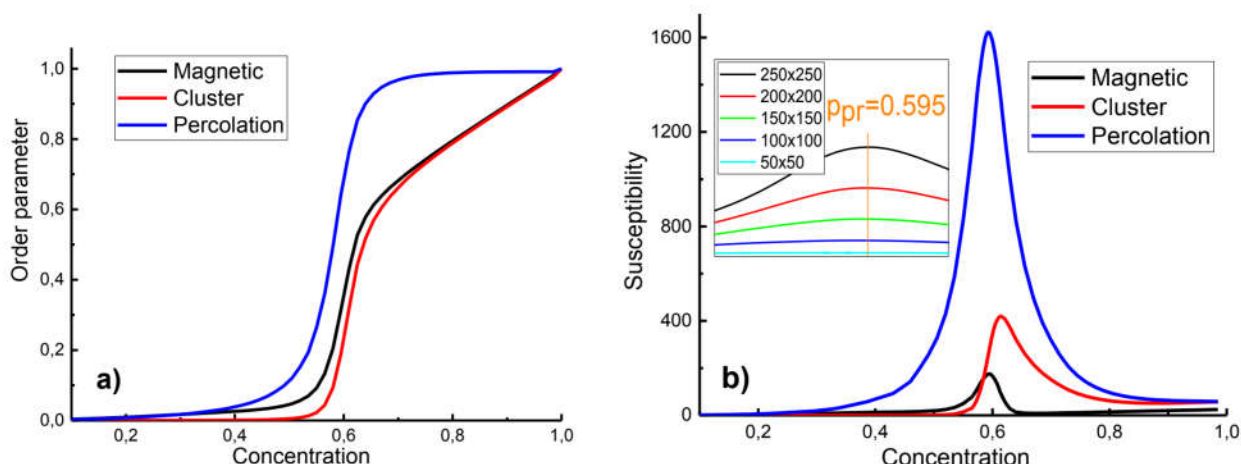


Рис. 1. Концентрационная зависимость магнитного, кластерного и перколяционного параметров порядка (a) и соответствующих восприимчивостей (b)

Увеличение числа монослоёв в тонкой разбавленной плёнке приводит к уменьшению критической концентрации (рис. 2а), что связано с увеличением числа ближайших соседей в направлении перпендикулярном поверхности плёнки. При этом влияние размера наиболее сильное у ГЦК решётки, для которой в пределе массивного образца $N \rightarrow \infty$ число ближайших соседей $z \rightarrow 12$. Следует обратить внимания на то, что намагниченность после прохождения точки фазового перехода не обращается в нуль, как это было в случае многослойной плёнки (рис. 2б). Подобная зависимость указывает на то, что в целом система ведёт себя как парамагнетик, но локально существуют магнитные домены значительных размеров, в пределах которых ферромагнитная фаза сохраняется.

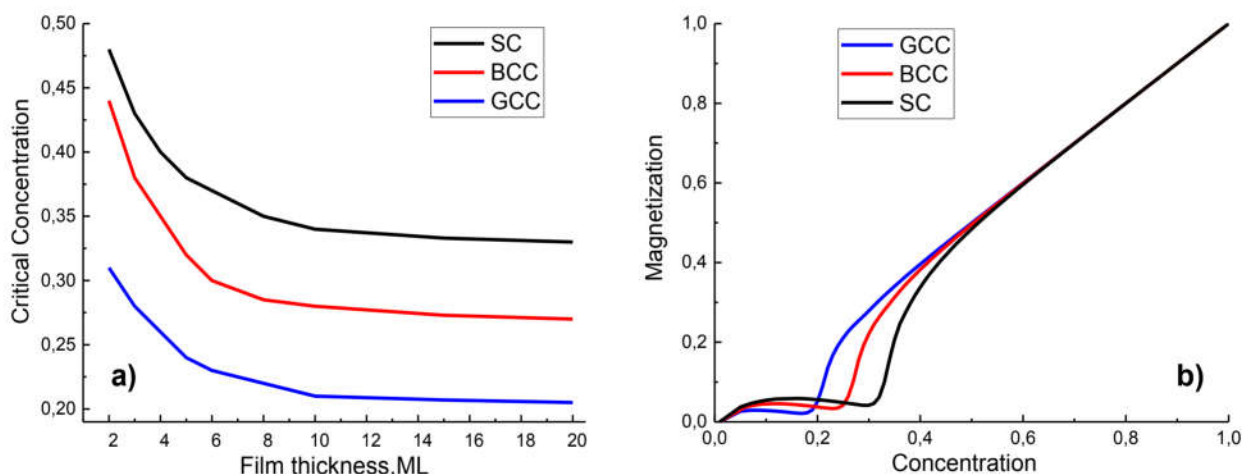


Рисунок 2. а) Зависимость критической концентрации фазового перехода от толщины разбавленной плёнки в монослоях (ML) для плёнок с разной кристаллической решёткой; б) Зависимость намагниченности от концентрации магнитных атомов в массивной (30 ML) магнитной плёнке с разной кристаллической решёткой

Рассчитанные зависимости магнитной восприимчивости в зависимости от концентрации магнитных носителей, как и намагниченность, имеет специфическую зависимость (рис. 3а). Нами было выдвинуто предположение, что пик при высоких концентрациях соответствует переходу «ферромагнетик-кластерное стекло», а второй – переходу «спиновое стекло-парамагнетик». Таким образом, фазовый переход из ферромагнитного в парамагнитное состояния «размазывается» и происходит через две промежуточные фазы: кластерное

(ферромагнитное) стекло и спиновое стекло. Подобный результат ранее не сообщался никем из исследователей и является уникальным для простой решёточной модели Изинга.

Поведение «кластерной» и «перколяционной» восприимчивости не имеет специфических особенностей, но указывает на наличие фазового перехода (рис. 3б). При этом положении максимумы восприимчивостей не совпадают, но утверждать, что они вносят вклад в поведение классической магнитной восприимчивости пока не следует.

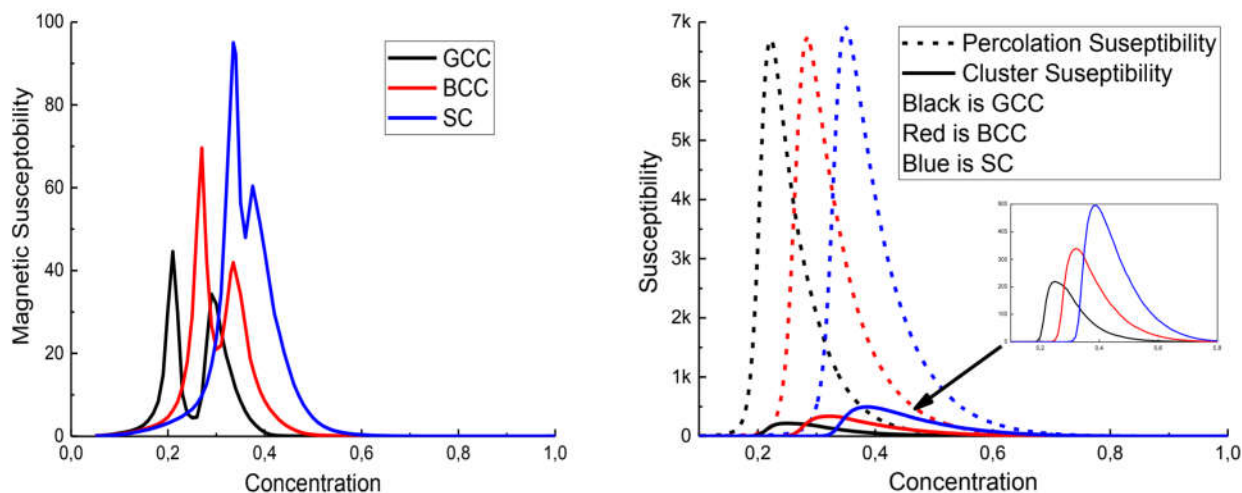


Рис. 3. Концентрационные зависимости магнитной (слева), перколяционной (справа) и кластерной (вставка справа) восприимчивости для массивной (30 ML) плёнки с разной кристаллической решёткой

Список литературы

1. B.H. Verbeek, J.H. Mydosh, Spin glass freezing above the ferromagnetic percolation limit in AuFe alloys. *J. Phys. F: Metal Phys.* V. 8. p. 109-112. 1978.
2. A. P. Murani, Ferromagnet or spin glass? Magnetic ordering in Au-Fe alloys, *J. Phys. F: Metal Phys.* V.4. p. 757-766. 1974.
3. A. Mookerjee, S.B. Roy, Magnetic behaviour of spin-glass alloys beyond the percolation concentration. *J. Phys. F: Metal Phys.* V. 13. P. 1945-1954. 1983
4. B. H. Verbeek, G. J. Nieuwenhuys, H. Stocker J. A. Mydosh, Evidence for a Ferromagnet-Spin-Glass Transition in PdFeMn. *Phys. Rev. Lett.* V. 40. 586-589. 1978
5. H. Maletta, W. Felsch, Magnetic correlations in EuxSr1-xS and the ferromagnet-spin glass transition. *Phys. B Cond. Mat.* V. 37. 55-64. 1980
6. C. A. F. Vaz, J. A. C. Bland and G. Lauhoff, Magnetism in ultrathin film structures, *Rep. Prog. Phys.* V. 71 p. 78. 2008
7. В. В. Прудников, П. В. Прудников, М. В. Мамонова. Размерные эффекты в ультратонких магнитных плёнках. *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики.* Т. 100. № 7. С. 501-505. 2014.
8. Д.И. Иудин, Фракталы: от простого к сложному. Новгород. 2012.
9. U. Wolff, Collective Monte Carlo Updating for Spin Systems, *Phys. Lett.* V. 62.361-364. 1989
10. К. Binder, D. Hermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, Springer Science & Business Media. 2013.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ СИЛИКАТОВ

Д. А. Шакиров

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Фенол и его производные являются широко известными опасными загрязнителями, присутствующими в промышленных отходах, в основном, от бумажного, деревообрабатывающего, красильного, текстильного, фармацевтического и нефтеперерабатывающего производства. Например, пара-нитрофенол – это один из нитрофенолов, который внесен в список приоритетных загрязнителей агентства по охране окружающей среды США, которое создано с целью защиты окружающей среды и здоровья людей [1].

Серебро в наноструктурной форме привлекает особое внимание исследователей за счет того, что его свойства довольно сильно изменяются с изменением размера, формы, окружающей среды и агрегатного состояния [2]. Данный металл широко используется в качестве катализатора и известно [3], что наночастицы серебра способны катализировать реакцию восстановления ароматических нитросоединений.

Диоксид кремния является одной из самых универсальных матриц для нанометаллических частиц. Известно, что полимерные неорганические матрицы такого типа являются отличным материалом-хозяином для металлических наночастиц, особенно благородных и переходных металлов [4].

Технологии, в которых происходит восстановление нитрофенолов, привлекают больше внимания, поэтому учеными ведется разработка простого, экономичного и эффективного катализатора для восстановления нитроароматических соединений в соответствующие амины. Этот подход рассчитан на то, что в последующем восстановленную форму можно использовать в промышленности, поскольку некоторые аминопроизводные фенолов могут являться промежуточными продуктами при синтезе органических веществ [5].

Целью настоящей работы являлось получение материалов на основе тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликата, танина и наночастиц серебра и исследование их каталитической активности в реакции восстановления п-нитрофенола.

Формирование силикатных матриц и последующее их модифицирование серебром включало несколько стадий: приготовление реакционных смесей, состоящих из водного раствора танина и тетраакис(2-гидроксиэтил)ортосиликата, желирование смесей в силиконовых емкостях в форме кубиков объемом 1 см³, сушка полученных гидрогелей при комнатной температуре, их отмывка в дистиллированной воде от побочных продуктов золь-гель синтеза, обработка силикатных кубиков растворами нитрата серебра с различными концентрациями и последующим их нагревом при температуре 75 °С в течение 30 минут для восстановления ионов серебра.

Образование наночастиц серебра на поверхности силикатной матрицы подтверждено методом спектроскопии за счет наличия характерных пиков плазмонного резонанса. На рисунке 1 представлена зависимость интенсивности поглощения падающего света от длины волны для силикатных матриц с наночастицами серебра.

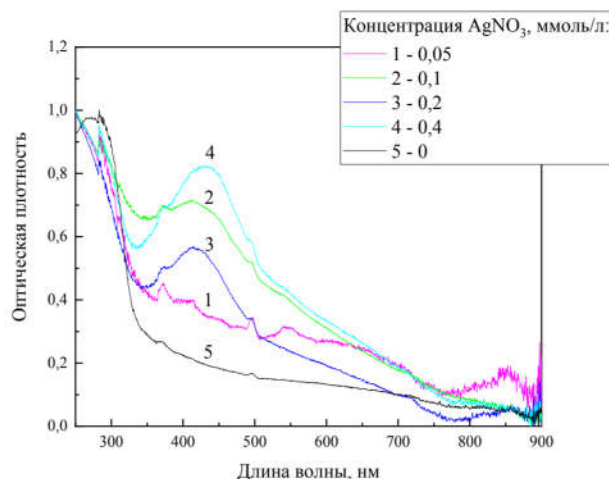


Рис.1. Зависимость интенсивности поглощения падающего света от длины волны для силикатных матриц с наночастицами серебра. Силикатные матрицы обработаны в растворах нитрата серебра с различными концентрациями: 0,05 ммоль/л (кривая 1), 0,1 ммоль/л (кривая 2); 0,2 ммоль/л (кривая 3), 0,4 ммоль/л (кривая 4), 0 ммоль/л (кривая 5)

Как видно из рисунка 1, с ростом концентрации нитрата серебра происходит смещение максимума на кривых в более длинноволновую область спектра, что свидетельствует об увеличении размера частиц серебра от 20 до 100 нм и изменении их формы от сферической до цилиндрической.

Каталитическая активность силикатных матриц с наночастицами серебра исследована на примере модельной реакции восстановления пара-нитрофенола в присутствии борогидрида натрия. В свежеприготовленную реакционную смесь п-нитрофенола и борогидрида натрия с концентрациями 0,05 ммоль/л и 0,1 моль/л, соответственно, помещали исследуемые образцы, варьируя время контакта с ней. Определение концентрации п-нитрофенола до и после катализа проводили на UV-спектрофотометре Shimadzu UV-2550 PC (Япония) при длине волны 464 нм. На рисунке 2 представлена зависимость интенсивности поглощения падающего света от длины волны для раствора п-нитрофенола.

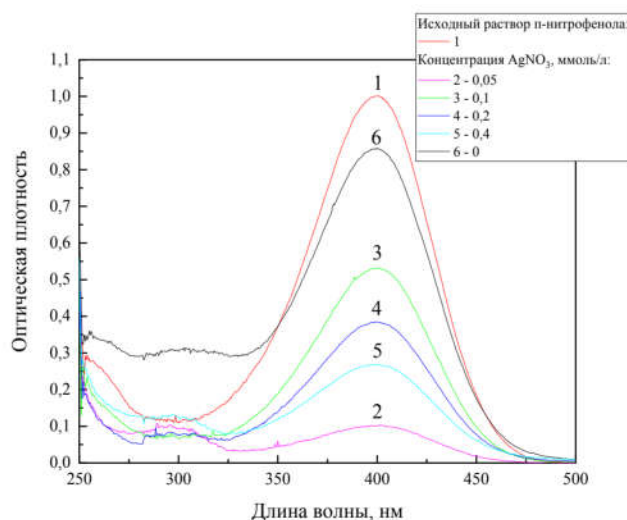


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения падающего света от длины волны для раствора п-нитрофенола при восстановлении в течение 30 минут в присутствии силикатных матриц с наночастицами серебра. Силикатные матрицы обработаны в растворах нитрата серебра с различными концентрациями: 0,05 ммоль/л (кривая 2), 0,1 ммоль/л (кривая 3); 0,2 ммоль/л (кривая 4), 0,4 ммоль/л (кривая 5), 0 ммоль/л (кривая 6), исходный раствор п-нитрофенола (кривая 1)

Исследование катализа показало, что все силикатные матрицы с наночастицами серебра обладают каталитической активностью по отношению к реакции восстановления пара-нитрофенола в присутствии борогидрида натрия. Наибольшее уменьшение концентрации п-нитрофенола до 87 % наблюдается при катализе в случае силикатов, обработанных в растворах нитрата серебра с концентрацией 0.05 ммоль/л. Изменение концентрации п-нитрофенола при контакте с чистым силикатом (рисунок 2, кривая б) составило 17 %, что указывает на незначительную сорбцию пара-нитрофенола.

Список литературы

1. S. Manivannan. *Chemical Engineering Journal*. V. 204-206.p. 16-18. 2012.
2. Y. Kalachyova, D. Mares, V. Jerabek, K. Zaruba, P. Ulbrich, L. Lapcak, V. Svorcik, O. Lyutakov. *J. Phys. Chem.* V. 120. p. 10569-10577. 2016.
3. Pradhan, N. *Colloids and Surfaces*. V. 196. P.247-257. 2002.
4. A. Farook. *Journal of Porous Materials*. V. 15. p. 433-444. 2008.
5. Viswanathan, P. R. Ramaraj. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 424. p. 128-134. 2016.
6. E. Hutter, Janos H. Fendler. *Advanced Material*. V. p. 1685-1706. 2004.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ АЭРОГЕЛЕЙ С ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

А.Р. Шелофаст

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток 690022, Россия*

Человечество стоит на пороге широкомасштабного применения биополимеров, которые считаются единственной альтернативой синтетическим полимерам, получаемым из ископаемых источников – нефти, газа, угля. При этом целлюлоза – наиболее доступный возобновляемый биополимер, ежегодно производимый на нашей планете из диоксида углерода и воды в больших количествах. Её широкое применение в новых производственных сферах позволит избежать ряда экологических проблем и снизить зависимость от ископаемых. Кроме того, целлюлоза разлагается микроорганизмами до простых и безвредных веществ. Как известно, целлюлоза обладает гидрофильными свойствами за счёт большого числа гидроксильных групп. Гидрофобизация целлюлозы открывает новые возможности использования ее в различных производственных сферах. Методы золь-гель химии являются наиболее перспективными технологиями для модификации свойств целлюлозы [1, 2].

Целью настоящей работы являлось получение гидрофобных материалов на основе целлюлозных аэрогелей золь-гель методом.

В работе предложены две методики модификации поверхности целлюлозы: модификация уже готовых целлюлозных аэрогелей и получение целлюлозных аэрогелей из предварительно модифицированной дисперсии целлюлозы. У полученных материалов были определены основные параметры: краевого угол смачивания, время удерживания на поверхности воды и пористость.

Первая методика заключалась в модификации уже готовых целлюлозных аэрогелей, которую проводили при их погружении в водные растворы 2-гидроксиэтокс метилсилана (мет-ТГЭОС) и мочевины, нагревая реакционные смеси при температуре 80°C в течение 24 часов. Содержание мет-ТГЭОС варьировалась от 0.1 до 5 масс. %.

Модификацию дисперсии целлюлозы проводили аналогично первой методике с последующим ее обезвоживанием методом сублимационной сушки, приводящей к получению аэрогелей. Дисперсии целлюлозы для приготовления аэрогелей были получены в результате 15 циклов дробления хлопковой целлюлозы на ультразвуковом диспергаторе.

Проведено тестирование полученных аэрогелей на смачиваемость водой. Аэрогели, полученные по первой методике (рис. 1), при 1 масс. % мет-ТГЭОС имели краевой угол смачивания, не превышающий 80 градусов. Увеличение содержания мет-ТГЭОС до 3 и 5 масс. % не приводило к увеличению краевого угла смачивания, при этом сформированное покрытие осыпалось при механическом воздействии на материал.

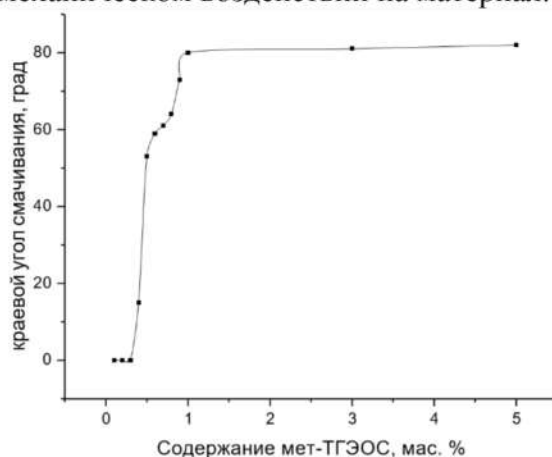


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания аэрогелей водой от содержания мет-ТГЭОС в реакционной смеси. Синтез проведен при температуре 80°C в течение 24 часов

Аэрогели, полученные по второй методике, независимо от содержания мет-ТГЭОС, обладали гидрофобными свойствами, краевой угол смачивания водой превысил 90 градусов (рис. 2).

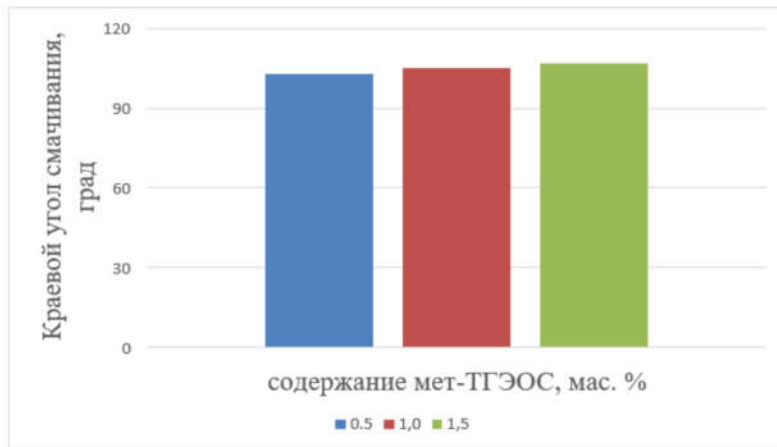


Рис. 2. Диаграмма зависимости краевого угла смачивания водой поверхности аэрогелей от содержания мет-ТГЭОС, полученных из модифицированной мет-ТГЭОС дисперсии

Время удерживания на поверхности аэрогелей воды, полученных по двум методикам, составило более 7 суток. Стоит отметить, что наблюдалось некоторое намокание, но аэрогели продолжали удерживаться на поверхности воды.

Было изучено влияние силикатных покрытий на пористость полученных материалов. На рисунке 3 представлена зависимость пористости от содержания мет-ТГЭОС для аэрогелей, полученных по двум методикам.

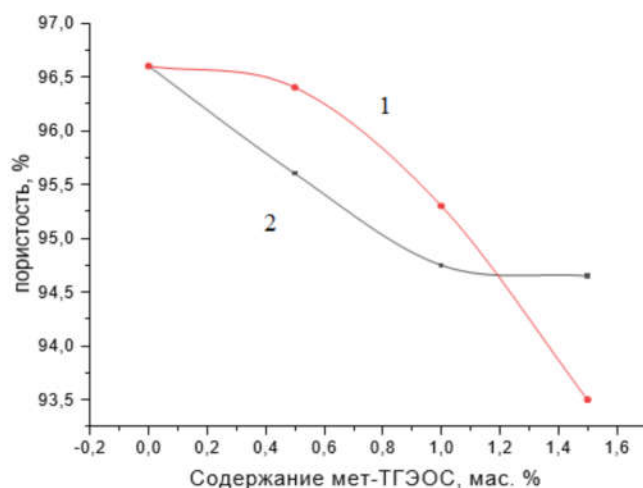


Рис. 3. Зависимость пористости от содержания мет-ТГЭОС для материалов, полученных модификацией готовых аэрогелей (1) и из модифицированной дисперсии (2)

На основании полученных результатов следует заключить, что аэрогели независимо от способа получения, представляют собой материалы с высоким значением пористости, которая практически не отличалась от не модифицированных аэрогелей.

Предложенная методика получения аэрогелей из модифицированной дисперсии имела ряд преимуществ по сравнению с модифицированием уже готовых аэрогелей. Она значительно сокращала время формирования аэрогелей и энергетические затраты, связанные с повторным использованием лиофильной сушки. Кроме того, была исключена стадия отмывки аэрогелей после золь-гель синтеза, которая, как показали наблюдения, приводила к невоспроизводимым результатам. При отмывке происходило частичное удаление покрытий на некоторых участках поверхности аэрогелей. Поэтому при тестировании различных участков одного аэрогеля могли быть получены не одинаковые результаты, что указывало на неоднородность полученных покрытий.

Применение мет-ТГЭОС в золь-гель метода позволило придать целлюлозным аэрогелям, в зависимости от способа их приготовления, гидрофобные свойства или свойства приближенные к гидрофобным. Однако, стоит отметить, что аэрогели, полученные из модифицированной дисперсии целлюлозы, были более хрупкими с осыпающимся покрытием, что является ограничением при их практическом использовании.

Список литературы

1. O.N. Khlebnikov, I.V. Postnova, L.-J. Chen, Y.A. Shchipunov. *Colloid Journal*. V. 82. p. 448-459. 2020.
2. Y.A Shchipunov, I.V. Postnova. *Advanced Functional Materials*. V. 28. p. 1-28. 2018.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН № 0205-2021-0001.

Научное издание

**XII НАУЧНАЯ СЕССИЯ-КОНКУРС МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН,
ПОСВЯЩЕННАЯ 50-ЛЕТИЮ
ИНСТИТУТА ХИМИИ ДВО РАН**

Сборник материалов

Подписано в печать 12.05.2021 г.
Формат 60×84 / 8. Усл. печ. л. 8,60.
Тираж 500 экз. (1-й завод 1–74). Заказ12-05.

Дальневосточный федеральный университет
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10.

Отпечатано в Дальневосточном федеральном университете
690922, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10.

(Типография Издательства ДВФУ,
690091, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 10)

ДЛЯ ЗАМЕТОК