

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXV**

**№ 9**

Москва  
2021

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35  
У78

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

**Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXV,  
У78 № 9 (244). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 147 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2021», XXXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## Всероссийская школа по наноматериалам и нанотехнологии

Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В.

**ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАГНИТОТВЕРДЫХ НАНОПОРОШКОВ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B .....9**

Аракчеев А.В., Крылов Д.И., Кашевский С.В., Широких С.А., Королёва М.Ю.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРА.....12**

Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

**СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B@SiO<sub>2</sub> .....14**

Глебова О.В., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ РАЗМЕР И СТАБИЛЬНОСТЬ.....17**

Дронова Е.К., Мурашова Н.М.

**ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКИСЛЕННОГО КОБАЛЬТ-МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТ .....20**

Иванова Я.О., Костромичева М.М., Воронина К.Л., Королёва М.Ю.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ І-КАРРАГИНАН И ОБЛЕПИХОВОЕ МАСЛО.....23**

Кагане Д.Д., Шарапаев А.И., Норенко А.Н., Мурадова А.Г.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ СИНТЕЗЕ В ОПАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦАХ .....26**

Королева Е.А., Мурашова Н. М.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН – СМЕСЬ МАСЕЛ – ВОДА НА ИХ ВЯЗКОСТЬ .....29**

Кочетков А.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СО СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И УГЛЕВОДОРОДНЫМ МАСЛОМ НА ИХ ДИСПЕРСНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....32**

Крылов Д.И., Аракчеев А.В., Кашевский С.В., Минаков Г.С., Королёва М.Ю.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСИИ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СШИТОГО КОЛЛАГЕНА, НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ .....35**

Мищенко Е.В., Королёва М.Ю., Portnaya I., Danino D.

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НАНОЭМУЛЬСИЯХ И ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ.....38**

Мищенко Е.В., Паламарчук Н.П., Королёва М.Ю., Inbal A.I., Danino D.

**МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ SiO<sub>2</sub>.....41**

Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М.

**МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА С МАСЛОМ КУРКУМЫ .....44**

Овчинникова Е.А., Шулаев С.В., Мурашова Н.М.

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН – СМЕСЬ МАСЕЛ - ВОДА .....47**

Степанова У.А., Ульященко А.А., Аль-Майяхи Х.А., Зайцев В.Б., Мурадова А.Г.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I).....50**

Тюлягин П.Е., Морозова Я.А., Мурашова Н.М., Насакина Е.О.

**ТРАВЛЕНИЕ ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ .....53**

Хахимов К.Т., Аль-Майяхи Х.А., Степанова У.А., Горбунов И.С., Тельминов Е.Н., Мурадова А.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ОБОЛОЧКИ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS.....56**

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

**СОРБЦИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ВЫСОКОПОРИСТЫМ СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА .....59**

Букина А.В., Полякова А.С., Мурашова Н.М.

**МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ «ЗЕЛЁНОЙ» ХИМИИ .....62**

Давыдов В.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Макрушин Н.А.

**СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ .....65**

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

Казин В.И., Тюпина Е.А., Захарченко Е.А.

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННЫХ ГРАФЕНОВ В РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА, СОДЕРЖАЩИХ U, Th И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....69**

Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А.

**СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К СТРОНЦИЮ И ЦЕЗИЮ В УСЛОВИЯХ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХРАНИЛИЩ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ .....72**

Линев П.А., Косторная Д.Р., Магомедбеков Э.П., Фенин А.А.

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ВАРИАНТОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АМПИЦИЛЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....75**

Лукьянов О.О., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА ВОДНО-СПИРТОВЫМИ ЭКСТРАКТАМИ КРАПИВЫ, АННОНЫ, МУРРАЙИ МЕТЕЛЬЧАТОЙ.....78**

Шахназарова А.Б., Данилов Е.А., Самойлов В.М., Магомедбеков Э.П., Смолянский А.С.

**ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, НАПОЛНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ ЦИРКОНАТА ТИТАНАТА СВИНЦА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАБОТКОЙ В ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ .....81**

Королёв А.И., Рындя С.М., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Смолянский А.С.

**СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФфуЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ЭКСТРУЗИОННЫХ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ДЕЙСТВИЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ТЕЛОМЕРАМИ.....86**

Матюхина Д.М., Меркушкин А.О., Обручиков А.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КРИПТОНА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ МАРКИ ВСК-5 В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....91**

Нгуен Тхи Иен Хоа, Бояринцева Е.В., Долгорукова Л.А., Степанов С.И.

**СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ  $Gd(NO_3)_3$  ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ АММОНИЕВОЙ СОЛИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И НИТРАТА МЕТИЛТРИ-Н-ОКТИЛАММОНИЯ .....94**

Нгуен Тхи Иен Хоа, Е.В. Бояринцева, Долгорукова Л.А., Степанов С.И.

**СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ  $Tb(NO_3)_3$  ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ АММОНИЕВОЙ СОЛИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И НИТРАТА МЕТИЛТРИ-Н-ОКТИЛАММОНИЯ .....97**

Франкив С.О, Скуратова Е.А., Червяков Н.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА УРАНА(VI) ОТ ПРИМЕСЕЙ ИМИТАТОРОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ.....101**

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

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ДИОКСИДА УРАНА И ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРКАРБОНАТА НАТРИЯ .....105**

Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

**РАЗДЕЛЕНИЕ КОЛЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛЕГКУЮ И СРЕДНЕ-ТЯЖЕЛУЮ ГРУППУ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ .....108**

Тарганов И.Е., Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д.

**ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ШЛИФОТХОДОВ  
РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СУПЕРСПЛАВОВ.....112**

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

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СМЕСИ КАРБОНАТА ЛИТИЯ И  
РУТИЛА НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ.....115**

Мосеева В.С., Охотников Н.С., Петрунина Е.А., Букин А.Н.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ В НАСАДОЧНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
КОЛОННАХ ПО МЕТОДУ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ .....118**

Курчева Т.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ВОДОЙ НА  
ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ .....121**

Новрузова Д.Д., Мельникова А.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И. Л.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН ТИПА "NAFION" В  
ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ И СОСТОЯНИЯ.....124**

Яснева Т.А., Варезкин А.В.

**РАЗРАБОТКА МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ  
ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА .....127**

Иванов П.И., Решетова О.В., Хорошилов А.В.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРИХЛОРИДА БОРА В О-КСИЛОЛЕ .....131**

Иванов П.И., Хорошилов А.В., Пьянин Д.В., Киселев Д.В.

**ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРИХЛОРИДА БОРА С  
АНИЗОЛОМ.....134**

Хорошилов А.В., Иванов П.И., Решетова О.В., Смольникова К.И.

**ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ БОРА .....137**

Леонова М.В., Пшеницын М. Б., Боева О.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В  
РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА.....140**

Пшеницын М.Б., Леонова М.В., Боева О.А.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ МЕДИ И  
ЗОЛОТА Au-Cu 75:25 В РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА .....143**

**Всероссийская школа по наноматериалам и  
нанотехнологии**

**ПАМЯТИ ЕВГЕНИЯ ВАСИЛЬЕВИЧА ЮРТОВА**  
**(15.07.1947–25.03.2021)**



25 марта 2021 года скоропостижно ушел из жизни д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН, выдающийся учёный, наш коллега, руководитель и учитель Евгений Васильевич Юртов. Вся его жизнь была связана с РХТУ им. Д.И. Менделеева. Он был выпускником, профессором и исполняющим обязанности ректора нашего университета. В 2003 году он основал и возглавил кафедру наноматериалов и нанотехнологии, которая была первой в нашей стране кафедрой химико-технологического профиля, готовившей специалистов в области наноматериалов. Создание нашей кафедры позволило Евгению Васильевичу активно продвигать свои передовые взгляды на образование и науку в университете. Результаты работы Евгения Васильевича отразились в успешных выпускниках - специалистах, занимающих ведущие области в отрасли, в защитах кандидатских и докторских диссертаций под его руководством, во множестве научных и учебных трудов. Он был лауреатом премии Правительства РФ в области науки и техники (2007) и премии Правительства РФ в области образования (2011).

Секция «Всероссийская школа по наноматериалам и нанотехнологии» Международного конгресса по химии и химической технологии также является результатом научной и организационной деятельности Евгения Васильевича. Он был многолетним председателем этой секции и в работе секции хранил классические научные традиции, нашедшие отражение в многочисленных совместных работах студентов и сотрудников РХТУ, отечественных и зарубежных коллег. Евгений Васильевич умел объединять людей, организовывать научную деятельность и являлся значимой движущей силой, в том числе и в работе данной секции. Мы будем помнить Евгения Васильевича и блюсти научные традиции, заложенные и хранимые им.

*Кафедра наноматериалов и нанотехнологии*

УДК 544.032.53

Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В.

**ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАГНИТОТВЕРДЫХ НАНОПОРОШКОВ Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B**

Алисултанов Марат Эхсанович – студент 4 курса бакалавриата кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: alisultanov.marat@mail.ru;

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли – аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич – д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН.

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

*Рассмотрен химический синтез нанопорошков Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B. Первоначально методом осаждения из растворов солей были получены полупродукты Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>. Далее смешивали полученные порошки и проводили двухступенчатое восстановление, сначала при температуре 800 °С в течение 2 ч в постоянном потоке Ar+5%H<sub>2</sub>. Для полного восстановления и образования сплава Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B полученные порошки смешивали с гидридом кальция и восстанавливали в атмосфере аргона при температуре 900 °С.*

*Ключевые слова: наночастицы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B, наночастицы Nd-Fe-B, неодимовые магниты, магнитные наночастицы*

**CHEMICAL SYNTHESIS OF MAGNETICALLY HARD NANOPOWDERS Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B**

Alisultanov M.E., Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*Chemical synthesis of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanopowder was considered. Initially, the intermediate products Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> were prepared by precipitation from saline solutions. Then the resulting powders were mixed. A two-stage reduction was carried out, first at 800 °C for 2 h in a constant flow of Ar + 5% H<sub>2</sub>. For complete reduction and formation of the Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B alloy, the resulting powders were mixed with calcium hydride and reduced in an argon atmosphere at a temperature of 900 °C.*

*Key words: Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B nanoparticles, Nd-Fe-B nanoparticles, neodymium magnets, magnetic nanoparticles*

В настоящее время вырос интерес к магнитомягким и магнитотвердым материалам, их количество соответственно увеличилось и расширился диапазон коэрцитивной силы, характерной для таких материалов. Развитие постоянных магнитов исторически было обусловлено появлением новых технологий, а для их масштабной реализации были необходимы магнитные материалы, имеющие большую магнитную энергию и небольшой размер. Магниты выступают в качестве основных компонентов: электродвигателей, громкоговорителей, компьютеров, аппаратов МРТ и ЯМР, микроволновых печей и различных контрольно-измерительных приборов [1].

Спрос на магниты с лучшими характеристиками привел к открытию магнитов, состоящих из железа, кобальта и редкоземельных элементов, таких как Nd, Pr и Sm. В редкоземельных магнитах компоненты из переходных металлов обеспечивают высокую намагниченность, а компоненты из редкоземельных элементов вносят вклад в очень большую магнитокристаллическую анизотропию, которая обеспечивает высокую коэрцитивную силу [2].

В 60-х годах 20 века были получены магниты состава SmCo<sub>5</sub> и Sm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>. Стоимость производства самарий-кобальтовых магнитов была довольно велика [3]. В 1982 году было получено новое интерметаллическое соединение Nd-Fe-B, ставшее альтернативой дорогим Sm-Co магнитам.

Неодимовые магниты Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B на сегодняшний день обладают самой большой коэрцитивной силой (рис.1) [3].

Методы получения сплава Nd-Fe-B разделяют на физические и химические. Физические методы нашли широкое применение в производстве, но они не позволяют получать частицы с однородной морфологией и узким распределением по размерам. Для достижения максимального значения магнитной энергии и коэрцитивной силы размеры получаемых частиц должны составлять 110–250 нм, такой размер имеют однодоменные частицы [4, 5]. Химические методы позволяют получать частицы с контролируемым размером и однородной морфологией. К их достоинствам можно отнести: низкую стоимость исходных материалов, меньшее потребление энергии и более короткое время синтеза.

В данной работе представлен химический синтез наночастиц, состоящих магнитотвердого сплава системы Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

В качестве прекурсоров были использованы следующие реагенты: гексагидрат нитрата неодима Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (99.9%), гексагидрат хлорида железа (III) FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O (99.9%), борогидрид натрия NaBH<sub>4</sub> (99.8%), гидроксид аммония NH<sub>4</sub>OH (24%, 0.91 г/см<sup>3</sup>), гидроксид натрия NaOH\*H<sub>2</sub>O (52.05%), гидрид кальция CaH<sub>2</sub> (95%), аргон Ar (99,9%).

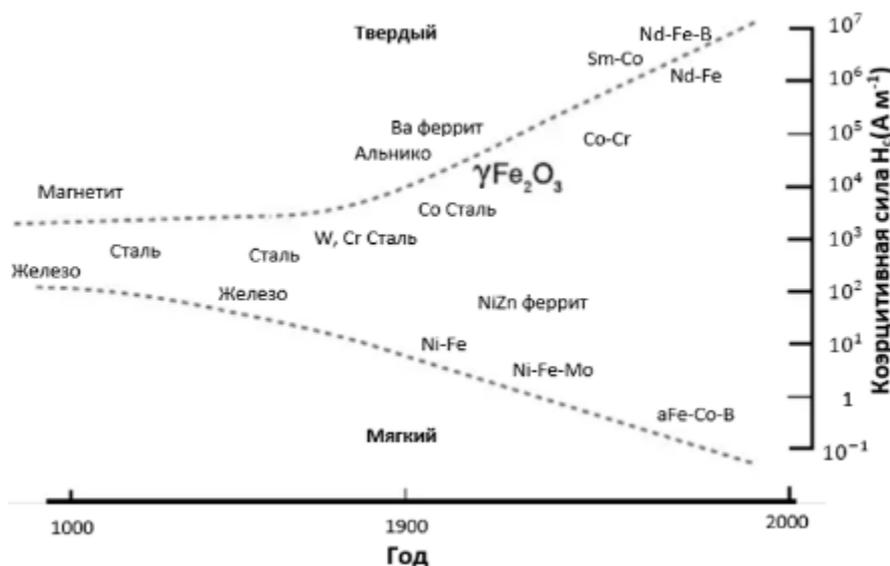


Рис. 1. Исторический прогресс развития магнитных материалов с возрастающей коэрцитивной силой [3]

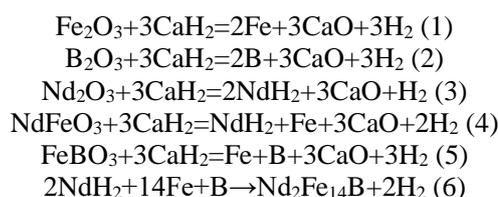
Для синтеза оксида неодима приготовили два раствора  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{NaOH}$ . При постоянном перемешивании и температуре  $80^\circ\text{C}$  раствор гидроксида натрия добавляли к раствору нитрата неодима. Осадок центрифугировали при скорости 3000 об/мин и промывали бидистиллированной водой. Полученный осадок прокаливали в течение 2 ч при температуре  $300^\circ\text{C}$  для получения оксида.

Оксид железа получали добавлением раствора гидроксида аммония к раствору хлорида железа (III) при постоянном перемешивании. Осадок центрифугировали при скорости 3000 об/мин промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумной камере в течение 4 ч. Для получения оксида железа осадок прокаливали при  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Для синтеза бората железа раствор хлорида железа (III) перемешивали и нагревали до  $50^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Далее при постоянном перемешивании добавляли раствора борогидрида натрия к раствору хлорида железа (III). Полученный осадок отделяли с помощью магнита и несколько раз промывали бидистиллированной водой. Осадок сушили в вакуумной камере, а затем прокаливали при  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Полученные порошки  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  смешали в стехиометрическом соотношении для получения соотношения компонентов, соответствующих  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Чтобы добиться однородного перемешивания смесь порошков поместили в фреон и воздействовали ультразвуком. Далее смесь порошков прокаливали до полного испарения фреона. Предварительный

восстановительно-диффузионный процесс смеси порошков проводили при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в постоянном потоке  $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ . Полученный порошок из смеси оксидов и гидридов Nd, Fe и B смешивали с порошком  $\text{CaH}_2$  ( $\geq 95\%$ ) в соотношении 1:1.4 мас. % и прессовали в компактные таблетки, а затем помещали в вакуумную трубчатую печь. Печь вакуумировали до остаточного давления  $< 5 \times 10^{-3}$  Па, заполняли ее аргоном высокой чистоты и нагревали до  $900^\circ\text{C}$  в течение 60 мин, после чего естественным образом охлаждали до комнатной температуры [4]. Восстановленный до  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  порошок промывали раствором хлорида аммония и этанола ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) для удаления побочного продукта  $\text{CaO}$ . Уравнения реакции возможного механизма восстановления  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$  гидридом кальция приведены ниже [5]:



Полученный сплав  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (рис. 2 а) состоял из частиц однородной морфологии. Средний размер частиц составлял 90–100 нм (рис. 2 б). Для определения состава полученного порошка был проведен EDS-анализ. Результаты показали, что состав порошка стехиометрически соответствует  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (рис. 2 в).

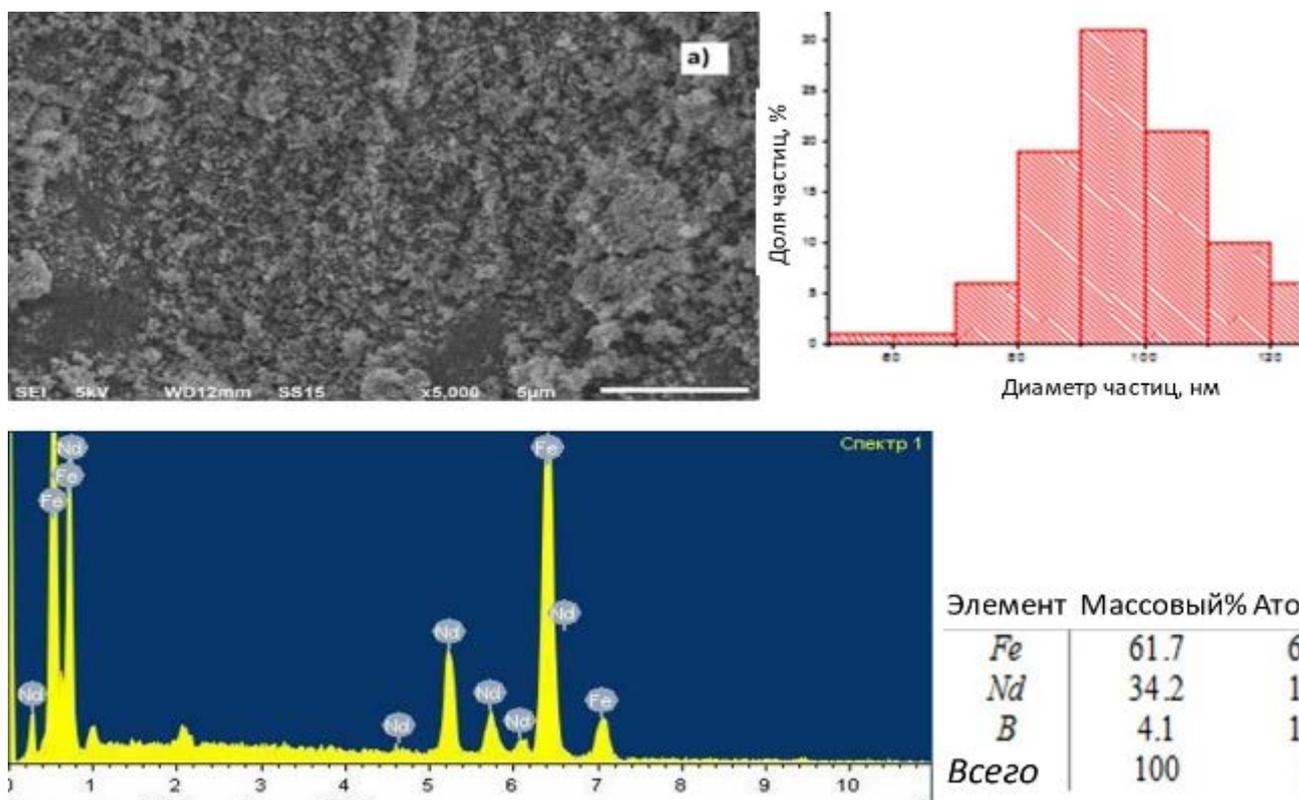


Рис. 2. а – СЭМ-микрофотография сплава  $Nd_2Fe_{14}B$ ; б – распределение частиц сплава  $Nd_2Fe_{14}B$  по размерам, в – EDS-спектр и элементный состав смеси сплава  $Nd_2Fe_{14}B$

Таким образом, с помощью химического синтеза были получены нанопорошки сплава  $Nd_2Fe_{14}B$ , состоящие из наночастиц со средним размером 90–100 нм.

#### Список литературы

- Motovilova E.A., Huang S.Y. Magnetic Materials for Nuclear Magnetic Resonance and Magnetic Resonance Imaging, from «Advances in Magnetic Materials» edited by S. Zhang, Z. Dongliang. Boca Raton: CRC Press, 2017.
- Lewis L.H., Jiménez-Villacorta F. Perspectives on Permanent Magnetic Materials for Energy Conversion and Power Generation // Metall Mater Trans A, 2013, Vol. 44, p. 2–20.
- Coey J.M.D. Magnetism and magnetic materials. Cambridge University Press, 2009, P. 633.
- Мурадова А.Г., Шарапаев А.И., Майер Т.Ю., Юртов Е.В. Магнитные наноматериалы на основе оксидов железа. Лабораторный практикум: учеб. пособие / РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019, с.-108.
- Liu J. P. Ferromagnetic nanoparticles: Synthesis, processing, and characterization. // JOM, 2010, Vol. 62(4), p. 56–61.
- Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Савченко Е.С. Механохимический синтез и исследование магнитных нанопорошков  $Nd_2Fe_{14}B$ . Том XXXIV, № 8 (231). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева 2020. с. 60–62.
- Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy  $Nd_{15}Fe_{78}B_7$  // Journal of Physics: Conference Series. VII All-Russian Conference on Nanomaterials (NANO), 2020, Vol.1688.

УДК 544.35+539.21

Аракчеев А.В., Крылов Д.И., Кашевский С.В., Широких С.А., Королёва М.Ю.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МАГНИТНЫХ ЧАСТИЦ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПОЛИМЕРА

**Аракчеев Андрей Владимирович**, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,  
e-mail: andrejus\_nm@mail.ru

**Крылов Даниил Игоревич**, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

**Кашевский Сергей Владимирович**, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

**Широких Сергей Александрович**, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

**Королёва Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

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

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

*В выполненной работе были исследованы сорбционные свойства пористого материала на основе сшитого коллагена при поглощении трансмиссионного масла. Пористый коллаген с магнитными частицами оксида железа был получен методом криотропного гелеобразования. При увеличении содержания магнитных наночастиц от 5,0 до 7,5 мас.% сорбционная ёмкость по трансмиссионному маслу увеличилась от  $3,5 \pm 0,1$  до  $3,8 \pm 0,2$  г/г. При увеличении концентрации наночастиц до 20 мас.% сорбционная ёмкость уменьшилась до  $2,6 \pm 0,1$  г/г. Таким образом, оптимальная концентрация магнитных наночастиц для получения композиционного пористого полимерного материала для сорбции нефтепродуктов составляет 7,5-10,0 мас.%.*

**Ключевые слова:** пористый сорбент, биоразлагаемый материал, ликвидация разливов нефтепродуктов, сшитый коллаген, магнитные наночастицы.

## INFLUENCE OF MAGNETIC PARTICLES CONCENTRATION ON THE SORPTION PROPERTIES OF BIODEGRADABLE POROUS POLYMER

Arakcheev A.V., Krylov D.I., Kashevsky S.V., Shirokikh S.A., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*In this work, the capacity of a porous material based on cross-linked collagen was investigated during the sorption of gear oil. Porous collagen with magnetic parts of iron oxide was obtained by cryotropic gelation. With an increase in the content of magnetic nanoparticles from 5.0 to 7.5 wt.%, The sorption capacity for transmission oil increased from  $3.5 \pm 0.1$  to  $3.8 \pm 0.2$  g/g. With an increase in the concentration of nanoparticles to 20 wt.% Sorption capacity decreased to  $2.6 \pm 0.1$  g/g. Thus, the optimal polymer structure of magnetic nanoparticles for a composite material for sorption of petroleum products is 7.5-10.0 wt.%.*

**Keywords:** porous sorbent, biodegradable material, oil spill remove, cross-linked collagen, magnetic nanoparticles.

Актуальной для нефтегазовой промышленности является проблема разливов нефти на водных объектах во время ее добычи и транспортировки. Существует несколько способов ликвидации разливов: механический, физико-химический, термический и биологический. Механический основан на ограждении и сборе нефти. Физико-химический – на сборе нефти при помощи сорбции. Термический – на её сжигании. Биологический заключается в использовании биологических объектов, разлагающих нефтепродукты до безопасных для окружающей среды компонентов. Наиболее эффективным методом для очистки от тонких пленок нефтепродуктов является метод сорбции полимерными материалами, которые благодаря пористой структуре хорошо впитывают нефть. Использование биоразлагаемых полимеров является преимуществом перед остальными ввиду отсутствия вреда окружающей среде при правильной утилизации. В качестве источника для получения таких сорбентов может быть использован природный органический полимер – коллаген [1, 2].

Дисперсия нановолокон коллагена, на основе которой получен сорбционный материал, была выделена из предварительно очищенной шкуры крупного рогатого скота. Сшитый коллаген был

получен по методике, описанной в патенте [3]. На основе подобных полимеров могут быть получены композитные материалы, где в качестве наполнителя выступают магнитные наночастицы. Сорбенты с магнитными свойствами могут быть более эффективными, так как после окончания процесса сорбции они могут быть удалены с места разлива с помощью магнитного поля, что позволит избежать вторичного загрязнения. Магнитные частицы оксидов железа универсальны, просто синтезируются, биосовместимы. В данной работе было изучено влияние концентрации магнитных частиц  $Fe_3O_4$  и метода их внедрения в матрицу пористого материала на основе сшитого коллагена на его сорбционные свойства.

Для иммобилизации магнитных частиц в полимерный материал на основе сшитого коллагена в качестве среды для его получения из дисперсии волокон методом криотропного гелеобразования был использован раствор хлоридов железа. Раствор содержал ионы железа  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в мольном соотношении 1:2 из расчета концентрации получаемых частиц  $Fe_3O_4$  от 5 до 20 мас.% от массы волокон коллагена. В ходе криотропного гелеобразования образовывалась пористая структура из волокон коллагена, которую потом высушивали. Затем

пористый материал пропитывали водным раствором аммиака, что приводило к синтезу магнитных наночастиц.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла пористым полимером на основе сшитого коллагена с иммобилизованными магнитными наночастицами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

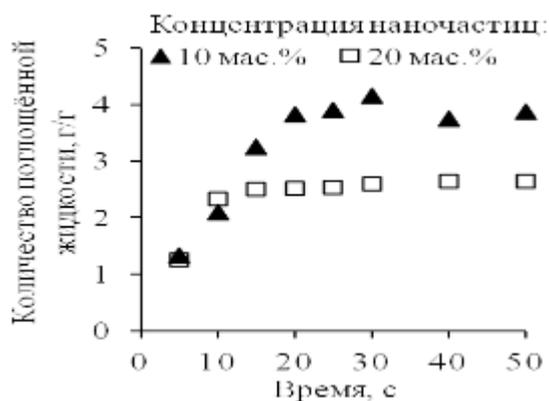


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла пористым полимером на основе сшитого коллагена с иммобилизованными магнитными наночастицами

Видно, что при уменьшении количества магнитных наночастиц от 20 до 10 мас.% сорбционная ёмкость по трансмиссионному маслу пористого композиционного материала на основе сшитого коллагена возрастает от  $2,6 \pm 0,2$  г/г до  $3,8 \pm 0,2$  г/г. На рисунке 2 представлена сорбционная ёмкость по трансмиссионному маслу для образцов пористого материала на основе сшитого коллагена с концентрацией магнитных наночастиц от 5 до 20 мас.%.

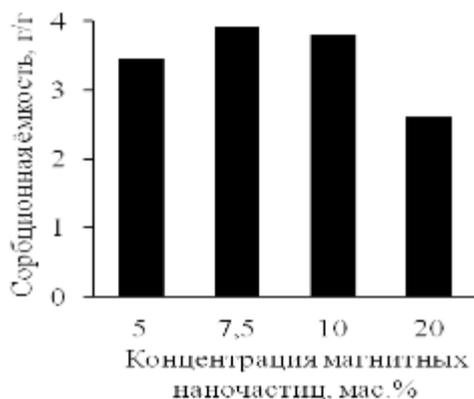


Рис. 2. Сорбционная ёмкость по трансмиссионному маслу пористых материалов с различным содержанием магнитных наночастиц

Как видно из рисунка 2, при уменьшении количества иммобилизованных магнитных наночастиц от 20 до 10 мас.% заметно возрастает сорбционная ёмкость от  $2,6 \pm 0,2$  г/г до  $3,8 \pm 0,2$  г/г. При дальнейшем уменьшении количества наночастиц оксида железа до 7,5 мас.% сорбционная ёмкость не изменяется ( $3,9 \pm 0,2$  г/г), а до 5 мас.% незначительно уменьшается до  $3,5 \pm 0,2$  г/г.

Также, для сравнения были получены образцы высокопористого биоразлагаемого полимера с магнитными наночастицами оксида железа, предварительно полученными по методике, описанной

в работе [4]. Готовые наночастицы были добавлены в образец до замораживания в количестве, составляющем 10 мас.% от дисперсной фазы. На рисунке 3 представлены кинетические кривые сорбции масла двумя образцами композиционных материалов с наполнителем в виде предварительно полученных магнитных наночастиц и магнитных наночастиц, полученных *in situ*.

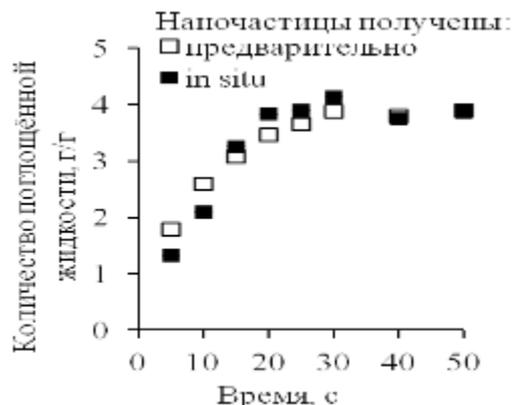


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла пористым полимером на основе сшитого коллагена с предварительно полученными магнитными частицами и частицами, полученными *in situ*

Сорбционная ёмкость полученных композиционных материалов по трансмиссионному маслу составила  $3,8 \pm 0,2$  г/г как в случае предварительно полученных наночастиц, так и в случае наночастиц, полученных непосредственно в матрице полимерного материала. Таким образом, возможно получение композиционных материалов в виде магнитных наночастиц железа непосредственно в матрице сшитого коллагена в количестве 10 мас.% от массы дисперсной фазы без изменения сорбционных свойств для получения сорбента нефтепродуктов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (договор № 15091ГУ/2020)

#### Список литературы

1. Широких С.А., Загоскин П.С., Вайнерман Е.С., Королёва М.Ю. Биоразлагаемый пористый материал для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 10(220). – С. 62-63.
2. Минаков Г.С., Широких С.А., Королева М.Ю., Вайнерман Е.С., Юртов Е.В. Наноструктурированные полимерные материалы на основе сшитого коллагена для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. – 2020. – С. 38-39.
3. Vainerman E.S., Portnaya I.B. Porous polymer material and process for production thereof: Pat. 5494939 USA. – 1996.
4. Wang N., Zhu L., Wang D., Wang M., Lin Z., Tang H. Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with  $\text{H}_2\text{O}_2$  // Ultrasonics Sonochemistry. – 2010. – Vol. 17. – P. 526-533

УДК 544.032.53

Вертаева Д.А., Абдурахмонов О.Э., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$ 

Вертаева Дарья Алексеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: verda1408@muctr.ru.

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурадова Айтан Галандаровна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич – д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН.

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

Представлены результаты синтеза наноразмерных частиц  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$  химическим путем с использованием солей железа и неодима, а также последующее покрытие их оболочкой с помощью модифицированного метода Штобера. Размер полученных наночастиц варьировался от 35 до 125 нм, средний размер составил 65 нм.

Ключевые слова: наночастицы неодим-железо-бор, магнитные наночастицы, структура ядро оболочка,  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$

SYNTHESIS OF MODIFIED NANOPARTICLES  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$ 

Vertaeva D.A., Abdurakhmonov O.E., Muradova A.G., Yurtov E.V.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The chemical synthesis of  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$  nanoparticles using iron and neodymium salts, followed by coating with the shell using the modified Stöber method. The size of the obtained nanoparticles varied from 35 to 125 nm; the average size was 65 nm.

Key words: neodymium-iron-boron nanoparticles, magnetic nanoparticles, core-shell structure,  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$

Постоянные магниты играют важную роль в сфере науки и технологии. Ученые продолжают открывать все новые соединения, обладающие улучшенными магнитными характеристиками и физическими свойствами. Главной движущей силой при разработке и поиске необычных решений в области магнитов является улучшение производительности и энергоэффективности приборов с использованием магнитов.

Современные технологии требуют одновременную минимизацию объема магнитов с

увеличением магнитных характеристик. Одним из представителей малогабаритных сильных магнитов является магнит на основе Nd-Fe-B, при одинаковой энергии он имеет объем в несколько раз меньше по сравнению с другими магнитными материалами (рис.1). Среди всех магнитов  $Nd_2Fe_{14}B$  имеют максимальную энергию продукта 56 кЭ ( $\sim 445,7$  кДж/м<sup>3</sup>) с остаточной силой  $\sim 14$  кГс (1,4 Тл) и собственной коэрцитивной силой  $\sim 10$  кЭ (796 кА/м) [1-3].

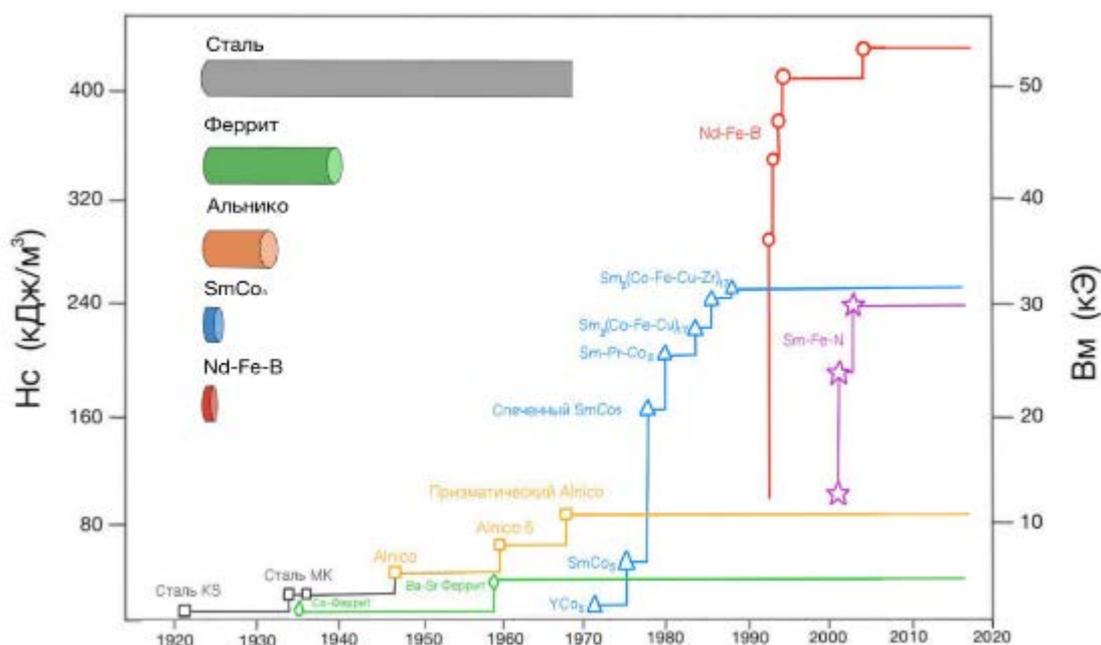


Рис. 1. Историческое развитие магнитных материалов. Требуемые размеры для получения магнитов с одинаковой энергией

На сегодняшний день основными методами получения магнитов системы  $Nd_2Fe_{14}B$  являются металлургические методы: дуговая плавка, механохимическое измельчение, механическое легирование и быстрая закалка. Однако у металлургических методов много недостатков, такие как: широкий гранулометрический состав, сложность получения наноразмерных частиц, широкий диапазон распределения частиц по размерам, длительное время обработки и т.д. Все недостатки в конечном итоге приводят к ухудшению магнитных свойств и увеличению стоимости продукта. Были предприняты попытки применения химических методов синтеза для получения магнитов системы  $Nd_2Fe_{14}B$ . Их использование для получения постоянных магнитов  $Nd_2Fe_{14}B$  имеет множество преимуществ, заключающихся в однородной морфологии частиц, контролируемом размере частиц, уменьшении энергопотребления процесса, сокращении времени синтеза и более низкой стоимости [3].

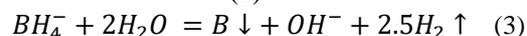
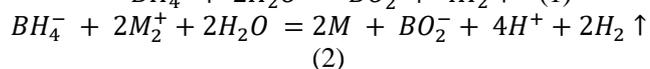
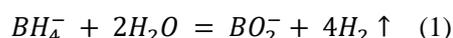
В данной работе рассматривается синтез наноразмерных частиц  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$  химическим путем с использованием солей железа и неодима и последующим покрытием оболочкой с помощью модифицированного метода Штобера.

На первом этапе синтеза был использован метод восстановления солей железа и неодима борогидридом натрия. Во время синтеза происходила агрегация наночастиц. Поэтому для получения одинарных наночастиц проводилась ультразвуковая обработка. Размер синтезированных наночастиц находился в диапазоне от 30 до 100 нм. Так как при воздействии кислорода воздуха могло происходить окисление поверхности наночастиц, поэтому полученные наночастицы пассивировали в непрерывном потоке азота на протяжении 12 ч. Для дополнительной стабилизации на поверхность наночастиц наносили оболочку из оксида кремния с помощью модифицированного метода Штобера. Перед нанесением оболочки поверхность наночастиц

системы  $Nd-Fe-B$  модифицировали 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТМС).

В данной работе было проведено исследование синтезированных наночастиц  $Nd_2Fe_{14}B$  с оболочкой и без оболочки с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

В процессе соосаждения происходило образование наночастиц системы  $Nd-Fe-B$ , а также их последующий рост и агрегация. На состав и размер синтезируемых частиц влияет несколько факторов, например концентрации солей железа и неодима, соотношение ионов металлов  $Nd^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и  $BH_4^-$ . Кроме того, хорошо известно, что бор при диффузионной реакции насыщает металлы. В зависимости от концентрации борогидрида натрия процесс соосаждения может идти по следующим реакциям [4]:



Данная методика синтеза имеет преимущество ряд преимуществ при синтезе частиц нанометрового размера. При использовании данного метода можно контролировать кинетику зародышеобразования и дальнейший рост наночастиц, варьируя концентрации борогидрида натрия. Синтез сплава на основе  $Nd$  и  $Fe$  методом соосаждения также имеет преимущество с точки зрения увеличения скорости реакции восстановления-диффузии для образование тройного сплава  $Nd-Fe-B$ .

Наночастицы  $Nd-Fe-B$ , синтезированные методом соосаждения (рис. 2а), агрегировали из-за высокой поверхностной энергии и диполь-дипольного взаимодействия между отдельными наночастицами. Размер агрегатов достигал одного микрометра.

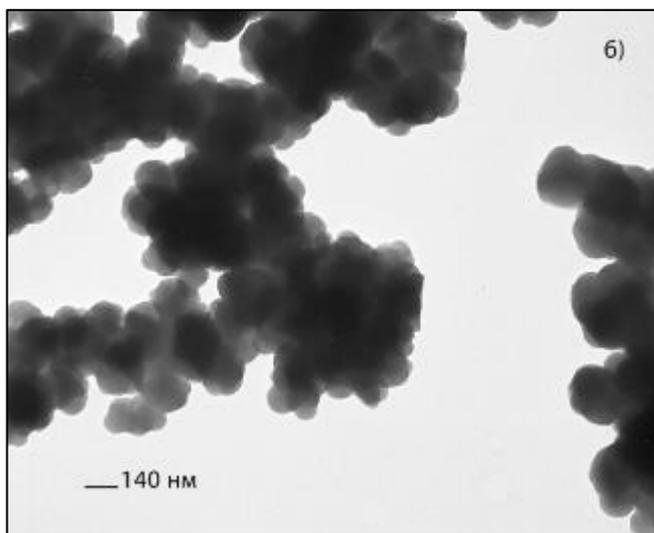
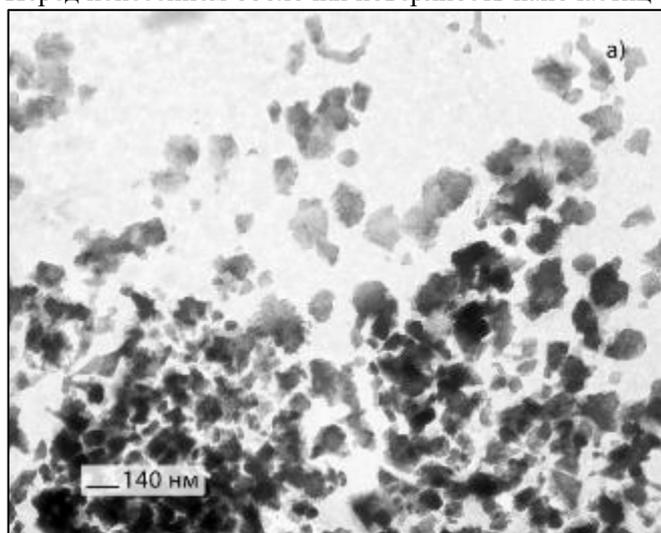


Рис 2. ПЭМ-микротографии наночастиц  $Nd-Fe-B$  (а) и наночастиц со структурой ядро/оболочка  $Nd_2Fe_{14}B@SiO_2$  (б)

Для разрушения агрегатов перед нанесением оболочки  $\text{SiO}_2$  водную суспензию подвергали ультразвуковому воздействию. Затем поверхность модифицировали с помощью АПТМС, так как при нанесении оболочки без модификации поверхности наночастиц Nd–Fe–B может происходить нуклеация

оксида кремния и образование частиц  $\text{SiO}_2$  [5]. Это может происходить из-за низкого сродства тетраэтоксисилана (ТЭОС) к поверхности наночастиц Nd–Fe–B. Схема процесса нанесения оболочки на синтезированные наночастицы представлена на рисунке 3.

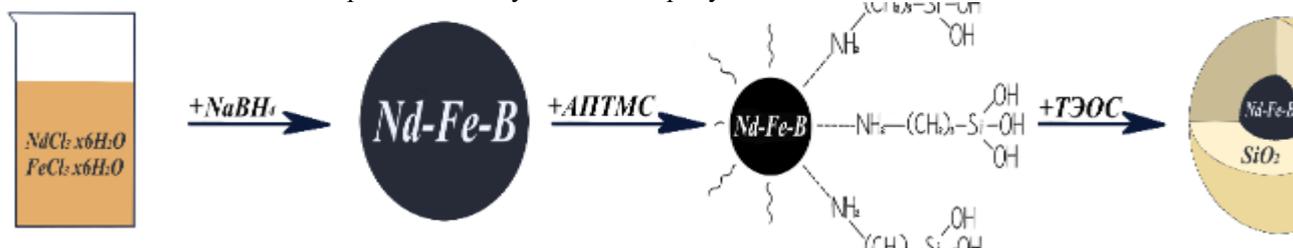


Рис 3. Схема нанесения оболочки из оксида кремния и образования наночастиц  $\text{SiO}_2 \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} @ \text{SiO}_2$

Полярные аминогруппы в АПТМС адсорбируются на поверхности наночастиц Nd–Fe–B. Это не только улучшает сродство ТЭОС к поверхности наночастиц Nd–Fe–B, но и способствует образованию однородной оболочки из  $\text{SiO}_2$ .

На ПЭМ-изображении (рис 26) показаны наночастицы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , покрытые оксидом кремния. На микрофотографии видно, что наночастицы покрыты оболочкой, но они агрегированы. Возможно, что агрегация происходила во время подготовки образца. Размер частиц с оболочкой Nd–Fe–B@ $\text{SiO}_2$  находился в диапазоне от 35 нм до 125 нм. Средний размер наночастиц составил 67 нм, толщина оболочки была приблизительно равна 8–15 нм.

Таким образом, были синтезированы наночастицы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} @ \text{SiO}_2$ , ядро которых, состоящее из Nd–Fe–B, было синтезировано методом соосаждения, а оболочка оксида кремния нанесена с использованием модифицированного метода Штобера.

### Список литературы

1. Abdurakhmonov O.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Chemical synthesis and research

nanopowder of magnetic hard alloy  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$  // Journal of Physics: Conference Series. VII All-Russian Conference on Nanomaterials (NANO), 2020, Vol.1688

2. Алисултанов М.Э., Абдурахмонов О.Э., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Савченко Е.С. Механохимический синтез и исследование магнитных нанопорошков  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Том XXXIV, № 8 (231). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева 2020. с. 60–62.

3. Coey, J. M. D. Perspective and Prospects for Rare Earth Permanent Magnets. Engineering, 2020, Vol. 6(2), p.119-131.

4. Km C. W., Km Y. H., Cha H. G., Kang Y. S. Study on synthesis and magnetic properties of Nd–Fe–B alloy via reduction–diffusion process. Physica Scripta, 2007, 129, p.321–325.

5. Li L., Chen Q., Gao Z., Ge Y., Yi J.  $\text{Fe} @ \text{SiO}_2 @ (\text{MnZn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  soft magnetic composites with enhanced permeability and low core loss for high-frequency applications. Journal of Alloys and Compounds, 2019, Vol.805, p.609–616.

УДК 544.421.42:536.755

Глебова О.В., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ИХ РАЗМЕР И СТАБИЛЬНОСТЬ

Глебова Олеся Владленовна, бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

e-mail: olesya.glebova99@mail.ru

Широких Анастасия Дмитриевна, аспирант 2 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Россия, Москва 125047, Миусская площадь, д. 9

*В данной работе исследовано влияние концентрации дисперсий твердых липидных наночастиц, полученных методом температурной инверсии фаз, и концентрации ПАВ на их размер и стабильность. Показано, что увеличение концентрации ПАВ в составе твердых липидных наночастиц от 12,5 до 15,0 мас.% приводило к увеличению их среднего размера от  $50 \pm 20$  до  $220 \pm 45$  нм и уменьшению времени до начала отслаивания водной фазы с 11 до 1 сут.*

*Ключевые слова: твердые липидные наночастицы, стеариновая кислота, стеарат алюминия, устойчивость к агрегации, устойчивость к обратной седиментации.*

## INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF SOLID LIPID NANOPARTICLES ON THEIR SIZE AND STABILITY

Glebova O.V., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*In this work, we investigated the effect of the concentrations of suspensions of solid lipid nanoparticles prepared by the temperature phase inversion method and the surfactant concentration on their size and stability. Obtained results indicated shown that an increase in the surfactant concentration in the composition of solid lipid nanoparticles from 12.5 to 15.0 wt% led to an increase in their average size from  $50 \pm 20$  to  $220 \pm 45$  nm and a decrease in the time of the onset of the aqueous phase separation from 11 to 1 day.*

*Key words: solid lipid nanoparticles, stearic acid, aluminum stearate, aggregation, creaming*

Твердые липидные наночастицы (ТЛН) представляют интерес как перспективные носители лекарственных соединений [1, 2]. Это сферические частицы размером менее 100 нм, состоящие из твердых при комнатной температуре липидов и стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Благодаря своей биосовместимости, одной из наиболее популярных липидных матриц ТЛН является стеариновая кислота. Для получения таких систем отдают предпочтение неионогенным ПАВ из-за их нетоксичности [3, 4]. Добавление в состав ТЛН в качестве ПАВ стеарата алюминия влияет на их агрегативную и кинетическую устойчивость [5].

В данной работе было изучено влияние концентрации дисперсной фазы и ПАВ на размеры ТЛН и стабильность их дисперсий. В качестве ПАВ использовали смесь Tween 60 и Span 60 в массовом соотношении 2,3:1,0, суммарная концентрация 12,5 или 15,0 мас.%. Дополнительно в качестве ПАВ добавляли 1,7 мас.% стеарата алюминия. Концентрацию дисперсной фазы варьировали от 7 до 37 мас.%. Дисперсионной средой являлся 0,15 М водный раствор NaCl.

Дисперсии ТЛН получали методом температурной инверсии фаз. Исследование размеров ТЛН производили методом динамического светорассеяния (Zeta SizerNano, Malvern). Изучение стабильности с течением времени получаемых суспензий ТЛН проводили путем анализа светопропускания и обратного светорассеяния монохромного излучения на приборе Multiscan MS 20 (DataPhysics).

Полученные дисперсии ТЛН с 12,5 мас.% ПАВ имели бимодальное распределение частиц по размерам. Диаметр ТЛН с 12,5 мас.% ПАВ и концентрацией дисперсной фазы 7 мас.% составлял  $106 \pm 25$  нм, через 15 сут наблюдалась агрегация частиц до  $300 \pm 48$  нм (рис. 1А). При увеличении концентрации дисперсной фазы до 37 мас.% размер частиц оставался неизменным на протяжении всего времени эксперимента: диаметр одиночных частиц составлял  $68 \pm 8$  нм, агрегатов -  $425 \pm 45$  нм (рис. 1Б).

При увеличении ПАВ до 15 мас.% распределение частиц по размерам оставалось бимодальным. При концентрации дисперсной фазы 7 мас.% средний диаметр наночастиц составлял  $40 \pm 12$  нм сразу после

получения. На 15 сутки сохранялся пик на  $78 \pm 8$  нм и появлялись агрегаты размером  $292 \pm 70$  нм (рис. 1В). При повышении концентрации дисперсий до 37 мас.% размер одиночных частиц оставался

неизменным -  $28 \pm 7$  нм, и наблюдалось увеличение диаметра агрегатов с  $220 \pm 55$  до  $308 \pm 68$  нм через 15 сут (рис. 1Г).

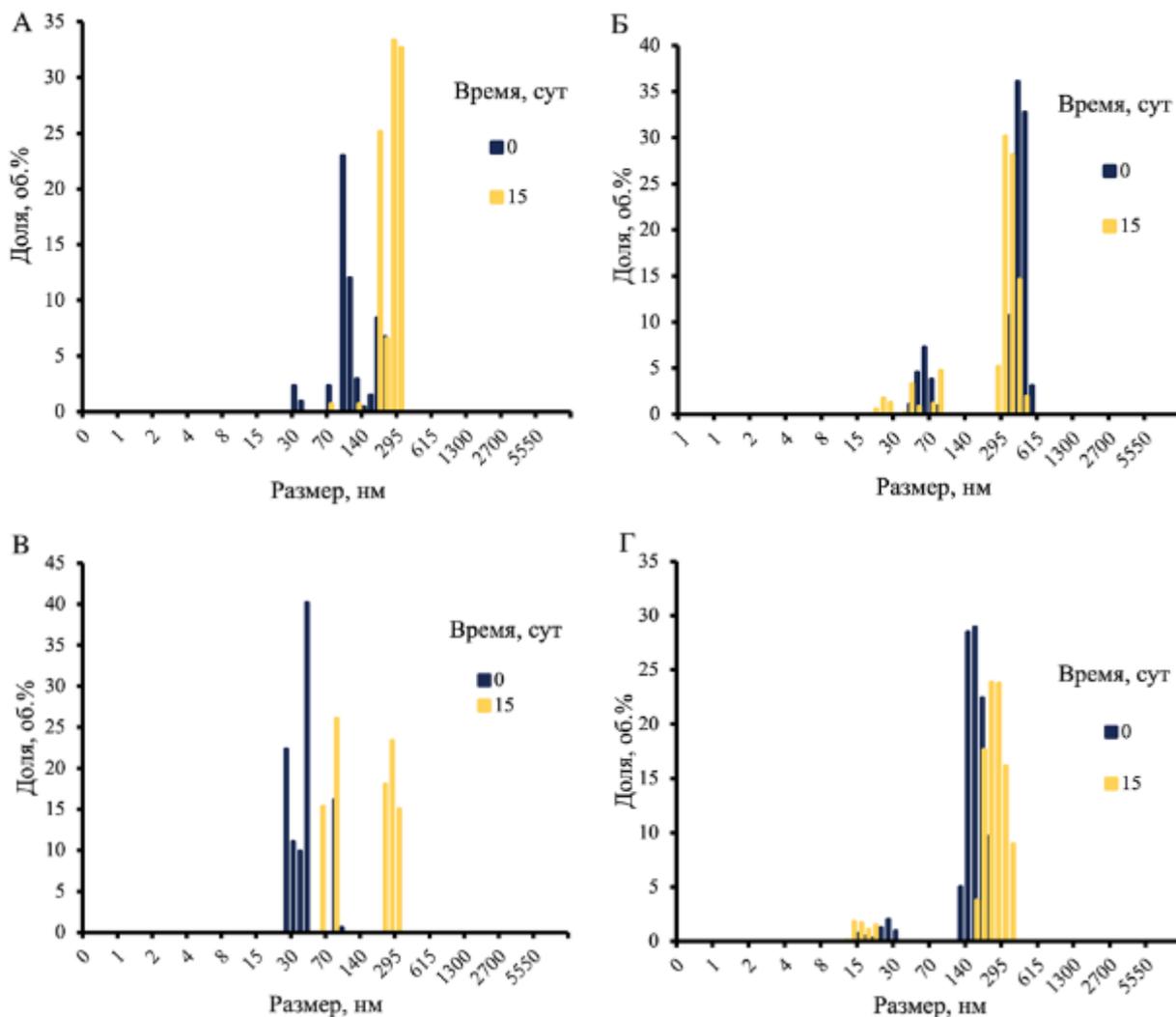


Рис. 1. Распределение по размерам ТЛН в дисперсиях с концентрациями 7 (А, В) и 37 (Б, Г) мас.% при 12,5 (А, Б) и 15,0 мас.% ПАВ (В, Г)

Суспензии ТЛН с концентрацией ПАВ 12,5 мас.% и концентрацией дисперсионной фазы 7 мас.% были кинетически устойчивы до 2 сут, в то время как увеличение их концентрации до 37 мас.% приводило к отслаиванию водной фазы на 11 сут (рис. 2).

При увеличении ПАВ до 15 мас.% наблюдалось снижение устойчивости во всех системах: расслоение происходило меньше, чем через сутки. В суспензиях с концентрацией дисперсионной фазы 7 и 12 мас.% отслаивание водной фазы начиналось через 15 и 19 ч, соответственно. При 37 мас.% дисперсия расслаивалась через 23 ч (рис. 2).

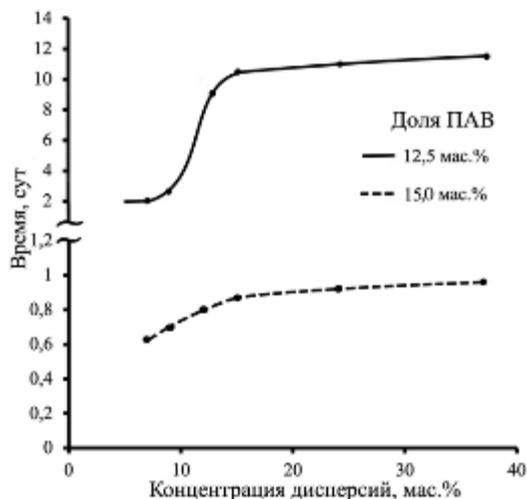


Рис. 2. Зависимость времени начала расслаивания дисперсий ТЛН с концентрацией ПАВ 12,5 и 15,0 мас.%

Таким образом, увеличение содержания ПАВ в ТЛН на основе стеариновой кислоты и уменьшение концентрации дисперсной фазы приводило к снижению кинетической устойчивости суспензий. В системах с концентрацией дисперсной фазы 12-37 мас.% размер частиц оставался неизменным на протяжении 15 сут, в то время как при 7-9 мас.% наблюдалась постепенная агрегация частиц с течением времени.

#### Список литературы

1. Широких А.Д., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Влияние стеарата алюминия на стабильность твердых липидных наночастиц на основе стеариновой кислоты // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. – 2020. – С. 57-58.

2. Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Сапач А.Ю., Курбанова Л. А., Марквичева Е. А., Королёва М. Ю. Липидные нано-и микрочастицы для доставки

противораковых лекарственных соединений // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2019. – Т. 33. - № 10. - С. 32-34.

3. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 10369-10377.

4. Королева М.Ю., Наговицына Т.Ю., Быданов Д.А., Юртов Е.В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т. 38, № 4. — С. 119–125.

5. Глебова О.В., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Влияние концентрации дисперсий твердых липидных наночастиц с добавкой стеарата алюминия на их стабильность // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации: тезисы докладов I Школы молодых ученых – 2021. – С. 54.

УДК 544.77

Дронова Е.К., Мурашова Н.М.

## ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКИСЛЕННОГО КОБАЛЬТ-МЕДНОГО КОНЦЕНТРАТА С ПОМОЩЬЮ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ ЭКСТРАГЕНТ

**Дронова Екатерина Константиновна** – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, kate-dronova@ya.ru.

**Мурашова Наталья Михайловна** – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, namur\_home@mail.ru

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

*В статье рассмотрено применение микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для микроэмульсионного выщелачивания металлов из окисленного кобальт-медного концентрата. В качестве экстрагентов для извлечения металлов выбрали Д2ЭГФК и капроновую кислоту.*

*Ключевые слова: микроэмульсия, выщелачивания, экстракция*

## LEACHING METALS FROM OXIDIZED COBALT-COPPER CONCENTRATE USING MICROEMULSIONS OF SODIUM DODECYL SULFATE CONTAINING EXTRAGENT

Dronova E.K.<sup>1</sup>, Murashova N.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*The article discusses the use of a microemulsion in the system SDS - butanol-1 - extractant - kerosene - water for microemulsion leaching of metals from oxidized cobalt-copper concentrate. D2EHPA and caproic acid were chosen as extractants for the extraction of metals.*

*Key words: microemulsion, leaching, extraction*

В последние десятилетия большой интерес уделяется применению наноматериалов и наноструктур в химической технологии, в том числе для извлечения и разделения веществ [1]. Наноструктурированные жидкие среды (жидкие кристаллы, микроэмульсии, мицеллы) являются перспективными системами для химии и химической технологии. Микроэмульсии представляют собой термодинамически стабильные изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д. И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из различных видов техногенного сырья с помощью микроэмульсий, которые могут образовываться в экстракционных системах и содержать экстрагенты [2,3]. Данный метод предполагает извлечение металлов из частиц твердой фазы путём их обработки жидким наноструктурированным реагентом — экстрагент-содержащей микроэмульсией, что позволяет объединить стадии выщелачивания и экстракции в одном процессе. Метод микроэмульсионного выщелачивания может применяться для извлечения цветных, редких и редкоземельных металлов из первичного (руды и концентраты) и вторичного (шламы, золы, пыли) сырья. Микроэмульсии для выщелачивания должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент

в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов, содержать дешёвые, промышленно производимые ПАВ и растворители. Данным требованиям может соответствовать микроэмульсия SDS, имеющая широкую область существования в присутствии соПАВ – алифатических спиртов, например, бутанола-1. При исследовании микроэмульсионного выщелачивания на модельной системе с CuO было предложено использовать обратные микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия (ДСН) — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, где в качестве экстрагентов применялись ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и капроновая кислота [4].

Целью данной работы было оценка возможности применения микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для микроэмульсионного выщелачивания металлов из окисленного кобальт-медного концентрата. В качестве экстрагентов для извлечения металлов выбрали Д2ЭГФК и капроновую кислоту. На основе проведенных ранее исследований [4] были выбраны следующие составы микроэмульсий, которые приведены в таблицах 1,2.

На начальном этапе было определено содержание металлов в окисленном кобальт-медном концентрате. Для этого проба была предварительно измельчена до

размера частиц – 0,08 мм. Далее навеску анализируемой пробы массой 0,5 г поместили в термостойкую пластиковую пробирку вместимостью 15 см<sup>3</sup>, с помощью пипетки приливали 1 см<sup>3</sup> концентрированной царской водки. Вращательными движениями колбы осторожно перемешивали. Пробирку закрывали пластиковой крышкой и выдерживали 1,5 часа. Далее пробирку поставили на электроплитку при температуре 180 °С. Через 1 час пробу сняли с плиты и охлаждали до комнатной температуры. Полученный раствор довели до объема 10 см<sup>3</sup> деионизированной водой и хорошо перемешали. Затем определяли содержание металлов с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Agilent 5900. Результаты представлены в Таблице 3.

Таблица 1. Состав микроэмульсии Д2ЭГФК— бутанол— I — экстрагент — керосин — вода

Реагенты	С, М	V, мл	m, г
Д2ЭГФК	0,25	6,64	
н-бутанол	2,95	21,56	
SDS	0,32		7,3728
Вода	6,4	9,22	
Керосин		42,48	

Таблица 2. Состав микроэмульсии капроновая кислота— бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода

Реагенты	С, М	V, мл	m, г
Д2ЭГФК	0,25	2,52	
н-бутанол	2,95	21,56	
SDS	0,32		7,3728
Вода	12,8	18,43	
Керосин		37,49	

Таблица 3. Концентрация металлов в окисленном кобальт-медном концентрате

	Co, мМоль/л	Cu, мМоль/л	Fe, мМоль/л	Mn, мМоль/л	Ni, мМоль/л
Кобальт-медный концентрат	1548,32	187,05	2039,48	88,31	74,89

Выщелачивание с Д2ЭГФК проводили в закрытой колбе при температуре 80 °С при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1:50 (объем жидкой фазы составлял 80 мл) при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин<sup>-1</sup> на магнитной мешалке ICT Basic и ультразвуковом воздействии мощностью 26.2 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22. В ходе выщелачивания отбирали пробы микроэмульсии объемом 2 мл, в которых определяли содержание металлов. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы микроэмульсии центрифугировали со скоростью 8000 об·мин<sup>-1</sup> в течение 15 мин в центрифуге ОПН-8. Металлы реэкстрагировали из микроэмульсии путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 мас%-ного раствора азотной кислоты. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз

образцы выдерживали не менее 1 сут при комнатной температуре. Далее водную фазу разбавляли в 10 раз дистиллированной водой и определяли содержание металлов с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) Agilent 5900. Выщелачивание проводилось два раза, в первый раз 1 час и пробы отбирались каждые 15 минут, во второй – 5 часов – пробы отбирались каждый час. Результаты измерений представлены в таблице 4. Были рассчитаны степени извлечения металлов, которые приведены в таблице 5.

По этим данным можно сделать вывод, что активное выщелачивание идет первые два часа. Остальное время концентрация металлов в микроэмульсии практически не изменяется или изменяется незначительно.

Таблица 4. Концентрация металлов после выщелачивания микроэмульсией с Д2ЭГФК

	Co, мМоль/л	Cu, мМоль/л	Fe, мМоль/л	Mn, мМоль/л	Ni, мМоль/л
15 минут	93,04	45,70	215,81	53,80	5,19
30 минут	155,82	58,11	214,70	73,59	7,71
45 минут	196,34	66,46	214,52	83,88	9,33
60 минут	221,17	71,17	215,05	76,52	10,67
120 минут	294,05	104,90	215,58	67,52	20,98
180 минут	346,13	110,60	216,10	68,24	23,13
240 минут	315,79	120,54	216,63	80,05	27,83
300 минут	336,44	111,81	217,16	71,37	27,62

Таблица 5. Степень извлечения металлов после выщелачивания микроэмульсией с Д2ЭГФК

	Co, %	Cu, %	Fe, %	Mn, %	Ni, %
15 минут	6,01	24,43	10,58	60,92	6,93
30 минут	10,06	31,07	10,53	83,32	10,29
45 минут	12,68	35,53	10,52	94,98	12,46
60 минут	14,28	38,05	10,54	86,65	14,25
120 минут	18,99	56,08	10,57	76,45	28,02
180 минут	22,36	59,13	10,60	77,27	30,89
240 минут	20,40	64,44	10,62	90,65	37,17
300 минут	21,73	59,78	10,65	80,81	36,88

Выщелачивание с капроновой кислотой проводили по той же методике, что и с Д2ЭГФК. Результаты представлены в таблице 6 и 7.

По степеням извлечения металлы распределяются следующим образом: Mn > Cu > Ni > Co > Fe для обеих

микроэмульсий. Более высокое извлечение марганца и меньшее извлечение железа достигается для 5 ч выщелачивания микроэмульсией, содержащей Д2ЭГФК.

Таблица 6. Концентрация металлов после выщелачивания микроэмульсией с капроновой кислотой

	Co, мМоль/л	Cu, мМоль/л	Fe, мМоль/л	Mn, мМоль/л	Ni, мМоль/л
15 минут	52,65	14,28	26,67	21,38	3,20
30 минут	79,40	17,88	34,60	25,35	3,46
45 минут	82,92	17,12	33,04	24,52	4,72
60 минут	80,70	16,88	29,61	23,94	3,92

Таблица 7. Степень извлечения металлов после выщелачивания микроэмульсией с капроновой кислотой

	Co, %	Cu, %	Fe, %	Mn, %	Ni, %
15 минут	3,40	7,63	1,31	24,21	4,27
30 минут	5,13	9,56	1,70	28,71	4,62
45 минут	5,36	9,15	1,62	27,77	6,30
60 минут	5,21	9,02	1,45	27,11	5,23

Степени извлечения для микроэмульсии с капроновой кислотой составляют менее 5% для кобальта, железа и никеля, и менее 10 % для меди. Концентрации металлов в течение часа практически не изменяются. Поэтому можно сделать вывод, что использование капроновой кислоты в микроэмульсиях для выщелачивания металлов из окисленного кобальт-медного концентрата неэффективно.

Таким образом, микроэмульсия микроэмульсии в системе ДСН — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, содержащие в качестве экстрагента 0,25 М Д2ЭГФК, может применяться для выщелачивания цветных металлов из окисленного кобальт-медного концентрата и их селективного отделения от железа. В таком процессе происходит сочетание выщелачивания и экстракции, что свидетельствует о его перспективности для разработки новых энерго- и ресурсосберегающих технологий в гидрометаллургии.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. №6. с. 64-69.
2. Е.В.Юртов, Н.М.Мурашова. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Химическая технология. 2006. № 6. с.26-31.
3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология. 2011. № 7. с.405-410.
4. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. 2020. Т.93. №2. с. 249-256.

УДК 544.77

Иванова Я.О., Костромичева М.М., Воронина К.Л., Королёва М.Ю.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ I-КАРРАГИНАН И ОБЛЕПИХОВОЕ МАСЛО

Иванова Яна Олеговна – аспирант 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; yana.emris@gmail.com;  
Костромичева Марина Михайловна – магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
Воронина Ксения Леонидовна – магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9

*В данной работе рассмотрено получение наноэмульсий облепихового масла, содержащих в дисперсионной среде i-каррагинан. Показано, что в отсутствие i-каррагинана эмульсия обладает низкой устойчивостью к процессам флокуляции и коалесценции. При добавлении i-каррагинана в концентрации 2 мас.% наноэмульсия становится устойчивой к флокуляции и коалесценции из-за образования геля в дисперсионной среде. При этом в наноэмульсии присутствуют капли диаметром ~70 нм и ~1000 нм. При добавлении 5 мас.% i-каррагинана в наноэмульсии присутствуют капли ~60 нм и флокулы нанокнопель.*

*Ключевые слова: наноэмульсия, каррагинан, облепиховое масло, полисахариды*

## PREPARATION AND ANALYSIS OF NANOEMULSIONS, CONTAINING I-CARRAGEENAN AND SEA BUCKTHORN OIL

Ivanova I.O., Kostromicheva M.M., Voronina K.L., Koroleva M.Yu.  
Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

*In this work, the preparation of nanoemulsions of sea buckthorn oil containing i-carrageenan in the oil phase is considered. It was shown that, in the absence of i-carrageenan, the nanoemulsion has low resistance to the flocculation and coalescence. If i-carrageenan is added at a concentration of 2 wt. %, the nanoemulsion is resistant to coalescence and flocculation due to the formation of a gel in the aqueous phase. This nanoemulsion contains droplets of ~70 nm and ~1000 nm. With the addition of 5 wt.% i-carrageenan, droplets with sizes of ~60 nm and nanodroplet flocs are present in the nanoemulsion.*

*Key words: nanoemulsion, carrageenan, sea buckthorn oil, polysaccharides*

В настоящее время значительное внимание уделяется доставке лекарственных соединений. Наноэмульсии представляют интерес для использования в этой динамично развивающейся области науки, так как способны инкапсулировать различные лекарственные соединения [1-3]. Как известно, большинство лекарственных соединений являются гидрофобными молекулами, в связи с чем возникает множество проблем при их растворимости в различных биологических жидкостях – и, как следствие, продвижении к органу-мишени. Дисперсная фаза наноэмульсии может состоять из инертного масла, например, углеводородного, и при этом включать в себя лекарственное средство, или же сама дисперсная фаза наноэмульсии может состоять из растительного масла, представляющего собой смесь биологически активных веществ. В частности, облепиховое масло используют как средство для восстановления ожоговых ран. Недостатком прямого использования растительных масел является потенциальная аллергенность, особенно в больших количествах, резкий запах и т.д. Использование растительного масла в составе наноэмульсии способно нивелировать эти недостатки.

Каррагинаны – линейные сульфатные полисахариды, содержащиеся в некоторых видах красных морских водорослей и состоящие из остатков D-галактозы и 3,6 – ангидрогалактозы. В зависимости от числа сульфо-групп на два остатка моносахарида различают разные виды каррагинанов –  $\kappa$ ,  $\iota$  и  $\lambda$  – с 1, 2 и 3-мя сульфо-группами соответственно. Данные полисахариды обладают различными биологически-активными свойствами, например, антикоагулянтной и противораковой активностью [4,5].

В данной работе были получены наноэмульсии методом температурной инверсии фаз. В качестве поверхностно-активных веществ была использована смесь Tween 80 и Span 80 концентрацией 12,5 об.%, в качестве дисперсной фазы – облепиховое масло концентрацией 25 об.%, а дисперсионной среды – водный раствор хлорида натрия с концентрацией ~0,9 мас.%. Полученные эмульсии данного состава были неустойчивы к процессам флокуляции и последующей коалесценции. На рис 1 показаны микрофотографии эмульсии, сделанные с помощью оптического микроскопа. На микрофотографии видны флокулы, которые образовались в течение получаса с момента получения (рис. 1а). В таких

эмульсиях быстро протекала коалесценция, размер капель быстро увеличивался до 5-10 мкм и более (рис. 1б).

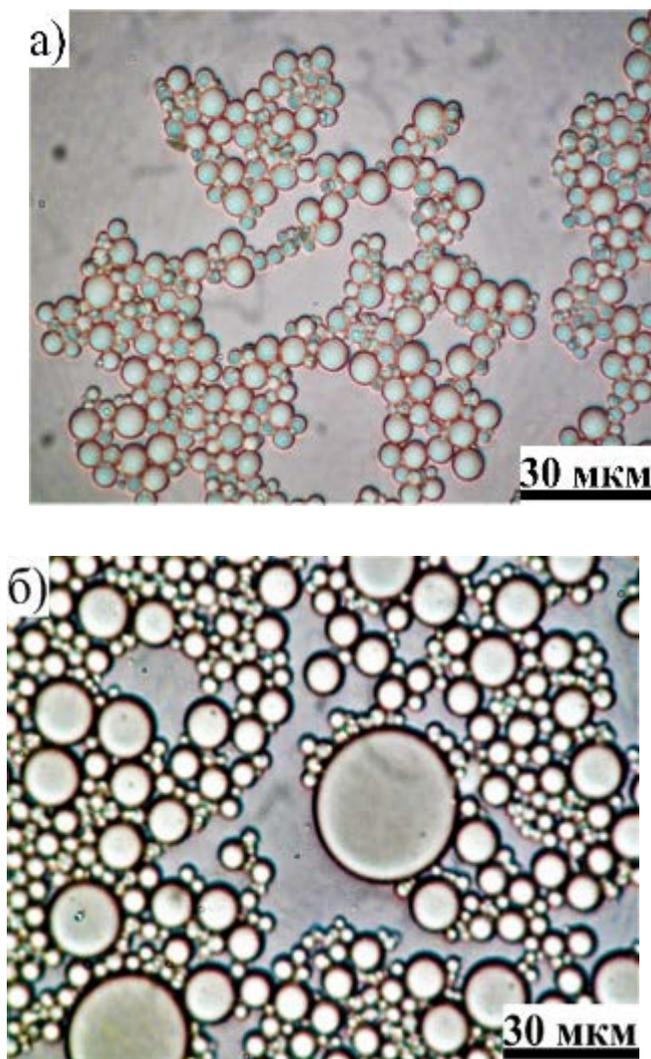


Рис. 1. Микрофотографии эмульсии облепихового масла через 0,5 ч после получения

Для увеличения устойчивости в дисперсионную среду наноэмульсий добавляли ι-каррагинан который образует эластичные гели, обладающие тиксотропностью.

На рис. 2а приведена микрофотография эмульсии, содержащей в дисперсионной среде 2 мас.% ι-каррагинана. Данная эмульсия была более устойчивой к коалесценции, так как сетка геля, образованного ι-каррагинаном, замедляла процесс сближения капель. Однако гель был недостаточно прочным, чтобы полностью предотвратить сближение капель. Как видно на гистограмме, приведенной на рис. 2б, в эмульсии были как капли диаметром ~70 нм, так и более крупные ~1 мкм.

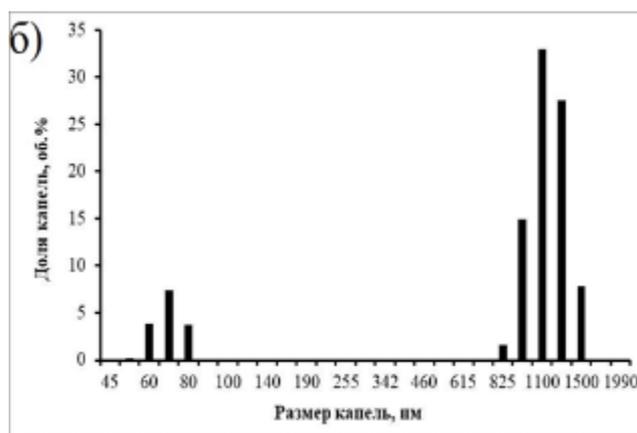
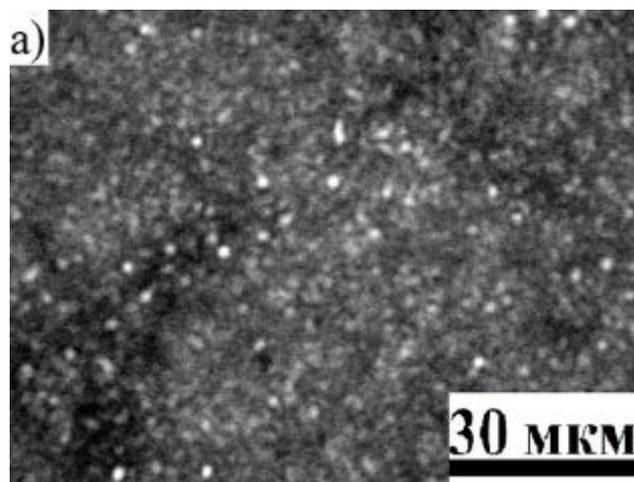


Рис. 2. Микрофотография эмульсии облепихового масла, содержащей 2 мас.% ι-каррагинана (а) и распределение по размерам капель и флоккул (б)

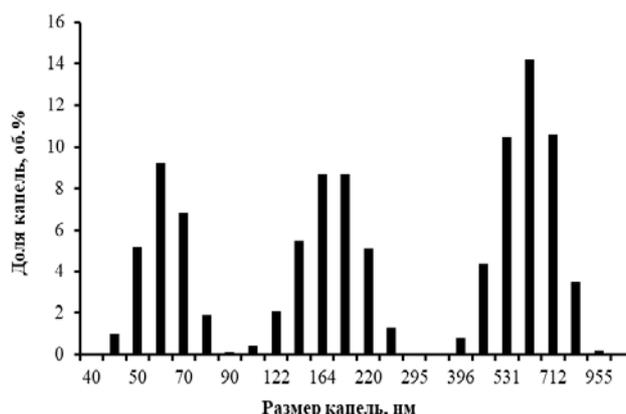


Рис. 3. Распределение по размерам капель в наноэмульсии облепихового масла, содержащей 5 мас.% ι-каррагинана

Как показало исследование наноэмульсий облепихового масла, содержащий 5 мас.% ι-каррагинана, с помощью оптического микроскопа, в образце отсутствовали крупные капли. При этом исследования методом динамического

светорассеяние показали, что в образце присутствуют капли диаметром ~60 нм и более крупные образования размером ~180 нм и ~615 нм (рис.3). Так как с помощью оптической микроскопии не удалось визуализировать капли дисперсной фазы в таких наноэмульсиях, то наиболее вероятно, что более крупными образованиями являются флоккулы нанокапель и скопления клубков полисахарида, поэтому необходимы дальнейшие исследования подобных дисперсных систем. За счет образования прочного геля в дисперсионной среде сближение капель удалось предотвратить, поэтому водная фаза в таких наноэмульсиях не отслаивалась более 30 дней.

Таким образом, в данной работе были получены наноэмульсии, содержащие в дисперсионной среде ι-каррагинан. Показано, что эмульсия облепихового масла без ι-каррагинана обладает низкой устойчивостью, и в ней интенсивно протекают процессы флокуляции и коалесценции. При добавлении полисахарида в дисперсионную среду эмульсий значительно возрастает ее устойчивость к процессам флокуляции и коалесценции, так как образование геля в дисперсионной среде препятствует сближению капель дисперсной фазы.

#### Список литературы

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano-and microcapsules as drug-delivery systems // *Resource-Efficient technologies*. – 2016. – Vol. 2(4). – P. 233-239.
2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // *Mendeleev Communications*. – 2015. – Vol. 25(5). – P. 389-390.
3. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – P. 10369-10377.
4. Li, L., Rui N., Yang S., Shirui M. Carrageenan and its applications in drug delivery // *Carbohydrate Polymers*. – 2014. – Vol. 103. – P. 1-11.
5. Yue D., Zihao W., Changhu. X. Recent advances in carrageenan-based delivery systems for bioactive ingredients: A review // *Trends in Food Science & Technology*. – Vol. 112. – P. 348-361.

УДК 546.723-31

Кагане Д.Д., Шарапаев А.И., Норенко А.Н., Мурадова А.Г.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ НАНОПОРОШКОВ  
ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) ПРИ СИНТЕЗЕ В ОПАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦАХ**

Кагане Дениза Денисовна, студент 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

e-mail: d.kagane@yandex.ru

Шарапаев Александр Игоревич, старший преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

e-mail: a.sharapaev@gmail.com.

Норенко Анастасия Николаевна, магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

e-mail: norenko\_anastasiya@mail.ru;

Мурадова Айтан Галандар кызы, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

e-mail: aytanmuradova@gmail.com

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

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

*В статье рассмотрено получение  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разложением нитрата железа (III) в пустотах опалоподобных матриц диоксида кремния. Исследовано влияние условий термической обработки на структуру получаемых нанопорошков. Установлено, что энергия активации процесса спекания наночастиц оксида железа составляет 133 кДж/моль (предэкспоненциальный множитель – 1,07·10<sup>3</sup>). Наибольшее содержание  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигается при прокаливании при 1000 °С в течение 2 – 4 часов. Доля  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси модификаций оксида железа составляет ~90 %, что подтверждено методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.*

*Ключевые слова:*  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, диоксид кремния, оксиды железа, коллоидный кристалл, темплатный синтез.

**INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT CONDITIONS ON THE STRUCTURE OF IRON (III) OXIDE  
NANOPOWDERS DURING SYNTHESIS IN OPAL-LIKE MATRICES**

Kagane D.D., Sharapaev A.I., Norenko A.N., Muradova A.G.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

*The article discusses synthesis of  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders by decomposition of iron (III) nitrate in voids of opal-like silica matrices. Influence of thermal treatment conditions on the structure of obtained nanopowders was studied. The activation energy of the iron oxide nanoparticles sintering is 133 kJ / mol (the preexponential factor is 1,07·10<sup>3</sup>). The highest content of  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is achieved by calcination at 1000 °C for 2 - 4 hours. The content of  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the mixture of iron oxide modifications is ~ 90%, which is confirmed by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy.*

*Key words:*  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silica, iron oxides, colloid crystal, template synthesis

**Введение**

Нанопорошки и наноструктуры оксидов железа играют важную роль в химической технологии, медицине, электронике и космической технике [1, 2]. Характеристики наноструктурированных оксидов железа и, как следствие, возможности их применения напрямую зависят от их химического состава и кристаллической структуры. Особый интерес представляет  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, благодаря её выдающимся магнитным свойствам (коэрцитивная сила ~20 кЭ), сильному магнитоэлектрическому эффекту при комнатной температуре и фотокаталитической активности. Однако для использования выдающихся характеристик  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> необходима разработка методов, обеспечивающих получение такой модификации без значительных примесей других фаз.

Для нанопорошков Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерна сильная зависимость фазового состава от размера и формы наночастиц, образующих данный нанопорошок [3]. Общепринято считать, что при размере наночастиц менее 20 нм преобладает  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а размер более 50-100 нм способствует формированию  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наночастицы менее 50 нм могут состоять из  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Более широкий анализ литературных данных показывает, что хотя размер наночастиц и оказывает

ключевое влияние на фазовый состав, точные границы размерных областей стабильности полиморфных модификаций оксида железа (III) существенно зависят от параметров процесса получения и химического «окружения» наночастиц оксида железа (III) [4]. Таким образом, выявление и уточнение размерных границ необходимо при любом значимом изменении методики получения.

Как было установлено в ходе предыдущих работ, при синтезе в опалоподобных матрицах на основе наночастиц диоксида кремния вследствие пространственного ограничения фазовый состав нанопорошка оксида железа сильно зависит от размера частиц матрицы. Критический размер наночастиц оксида железа, соответствующий переходу  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→ $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляет 10±2 нм. Размер, соответствующий переходу  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляет 28±3 нм [5,6].

Разброс получаемых критических значений размера определяется погрешностью определения содержания  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ввиду малого размера наночастиц данной модификации, большим содержанием аморфной фазы и возможным влиянием условий термической обработки и очистки образцов после синтеза.

В настоящей работе исследовано влияние термической обработки на структуру и фазовый

состав нанопорошков оксида железа. В качестве темплата были выбраны плотноупакованные (опалоподобные) матрицы диоксида кремния, поскольку такие матрицы относительно просты в получении, инертны и стабильны при высокой температуре в условиях термообработки (до 1100 °С).

#### Экспериментальная часть

Опалоподобные матрицы были получены высушиванием дисперсии монодисперсных частиц SiO<sub>2</sub> на горизонтальной подложке. Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) структуры, формируемой наночастицами SiO<sub>2</sub>, представлены на рис. 1а. Видно, что даже структура,

полученная при высыхании капли дисперсии, характеризуется высокой упорядоченностью. Полученные матрицы пропитывались раствором Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Пропитанные матрицы высушивались при 120 °С и прокаливались при 800 – 1100 °С в течение 0 – 8 часов. После прокаливания матрица SiO<sub>2</sub> удалялась растворением в 5М растворе NaOH. Подробно получение монодисперсных наночастиц SiO<sub>2</sub>, плотноупакованных матриц и наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в них описано ранее [5, 6]. Получаемые при этом наночастицы преимущественно имеют эллиптическую форму характерную для орторомбических нанокристаллов ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1б).

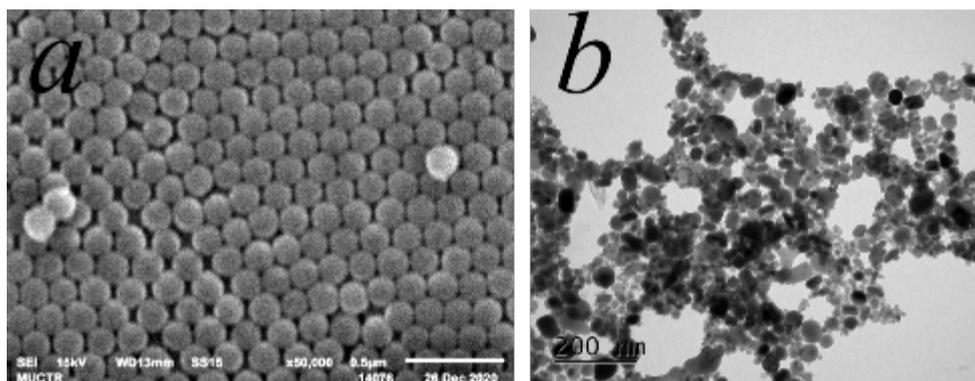


Рис.1 СЭМ-изображение опалоподобной матрицы из наночастиц диоксида кремния (а) и ПЭМ-изображение наночастиц оксида железа (III), полученных в такой матрице (б)

Поровая структура опалоподобных матриц была исследована методом азотной порометрии. Установлено, что матрицы обладают высокой площадью удельной поверхности (20 – 45 м<sup>2</sup>/г). Изотермы адсорбции соответствуют IV типу по номенклатуре ИЮПАК, что характерно для материалов с подобной структурой.

Преобладающими (по объему) являются мезопоры с размерами в диапазоне 30 – 70 нм, такие поры можно связать с октаэдрическими пустотами опалоподобной структуры (Рис. 2а). На распределении пор по размерам также наблюдается меньший максимум в районе 20 нм, соответствующий тетраэдрическим пустотам опалоподобной структуры.

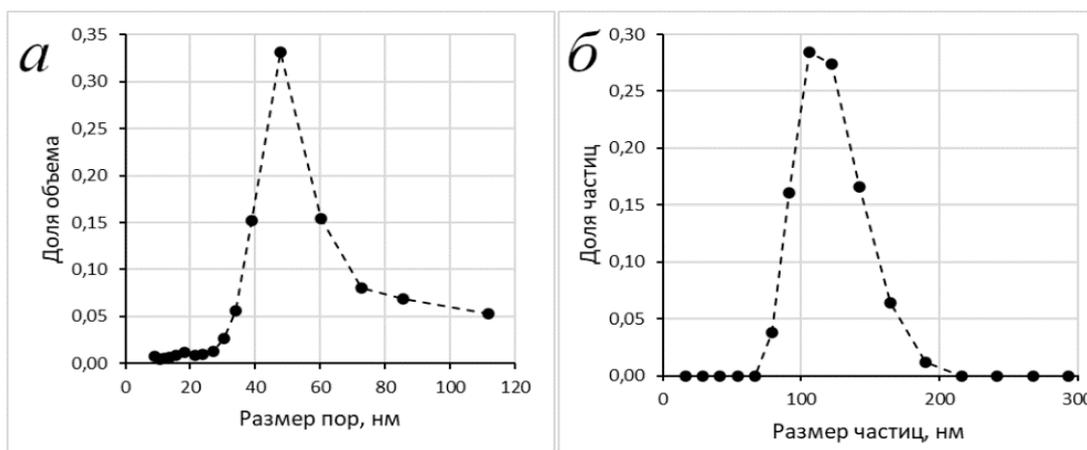


Рис.2 Распределение по объему пор опалоподобной структуры (а) и распределение по размерам наночастиц диоксида кремния, образующих структуру (б)

Наночастицы диоксида кремния, формирующие матрицу характеризуются логарифмически нормальным распределением по размерам (рис. 2б). Для оценки влияния полидисперсности таких частиц на распределение пустот было проведено моделирование с использованием формулы Соди (1):

$$\frac{1}{r_v} = \frac{1}{2} \cdot \left[ \sum \left( \frac{1}{r_i} \right) + \sqrt{3} \cdot \left[ \left( \sum \left( \frac{1}{r_i} \right) \right)^2 - 2 \cdot \sum \left( \frac{1}{r_i} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1)$$

где,  $r_v$  – радиус сферы, которую можно поместить в тетраэдрическую пустоту, а  $r_i$  – радиусы сфер, образующих тетрадр.

Результаты моделирования хорошо согласуются с данными азотной порометрии. При этом полидисперсность частиц диоксида кремния вызывает полидисперсность распределения объема пор и приводит к небольшому снижению их среднего размера. Учитывая распределение пор по размерам и критические значения размера частиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , соответствующие различным полиморфным модификациям, для максимизации доли  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  были использованы матрицы на основе частиц оксида кремния размером 110 нм.

Анализ ПЭМ-изображений наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученных в таких матрицах показывает быстрый рост размера частиц от 9 нм по большой оси эллипсоида при 800 °С до 30 нм при 1050 °С. Увеличение времени прокаливания оказывает аналогичное влияние. Так, увеличение продолжительности прокаливания от 3 до 16 часов при температуре 1000 °С приводит к росту размера большой оси эллиптических частиц от 23 до 31 нм. При этом не зависимо от продолжительности и температуры термической обработки форма частиц остается постоянной и характеризуется отношением осей эллипсоида – ~1,4 (эксцентриситет ~0,63).

По результатам рентгенодифракционного анализа во всех полученных образцах  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  является преобладающей модификацией. Увеличение температуры и продолжительности прокаливания приводит к росту доли  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и уменьшению содержания  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . При этом максимальное содержание  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (до 90%) достигается при температуре 950 – 1050 °С и продолжительности прокаливания не более 8 часов. Данные результаты были подтверждены методом мессбауэровской спектроскопии. При этом установлено отсутствие суперпарамагнитного/парамагнитного дублета, наблюдаемая же сложная структура может быть представлена совокупностью подрешеток  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Фазе  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  соответствует площадь 90 % площади спектра.

Для описания процессов, происходящих в ходе термической обработки, был проведен синхронный термический анализ пропитанных матриц. На СТА-кривых наблюдается три пика при 230 – 240, 290 – 310 и 970 – 1050 °С (диапазон получен для различных скоростей нагрева). Первые два пика сопровождаются потерей массы и соответствуют стадиям разложения нитрата железа. Потеря массы в области третьего пика на ДСК-кривой отсутствует, данный пик соответствует спеканию и росту наночастиц.

Методом Киссинджера были определены кинетические параметры наблюдаемых реакций. Брутто-энергия активации реакций соответствует 153, 124 и 133 кДж/моль для первого, второго и третьего пика соответственно. Предэкспоненциальные множители равны –  $2,29 \cdot 10^{13}$ ,  $2,70 \cdot 10^9$  и  $1,07 \cdot 10^3$ . Таким образом первичное разложение нитрата железа протекает уже при высушивании при 120 °С.

Полученные кинетические параметры были использованы для расчета кинетики реакций. Наиболее медленная третья стадия протекает с

заметной скоростью при температурах выше 800 °С, что хорошо согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа. Прокаливание в течение 3 часов при температуре 1000 °С приводит к завершению процесса спекания наночастиц на ~98%. Таким образом оптимальными условиями получения наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в опалоподобных матрицах являются температура прокаливания 1000 °С и продолжительность 2 – 4 часа.

#### Заключение

Использование опалоподобных структур диоксида кремния в качестве темплата для синтеза наночастиц оксида железа (III) позволяет эффективно контролировать фазовый состав получаемых нанопорошков. Максимальное содержание  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  достигается при размере частиц матрицы равном 100–110 нм.

Оптимальными условиями получения наночастиц  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в опалоподобных матрицах являются температура прокаливания 1000 °С и продолжительность 2 – 4 часа. Доля  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в смеси модификаций оксида железа составляет ~90 %, что подтверждается методами рентгеновской дифракции и мессбауэровской спектроскопии.

Полученные результаты позволяют предсказывать фазовый состав нанопорошков получаемых по данной методике и могут быть использованы для получения наноструктурированных, в том числе опалоподобных, материалов на основе  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00668.*

*Исследования методом сканирующей электронной микроскопии и азотной порометрии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева*

#### Список литературы

1. Наноструктурированные оксиды железа / Мурадова А.Г. [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 1. – С. 77-78.
2. Effect of magnetite nanoparticles' modification on optical properties of solar absorber coatings / Strapolova V.N. [и др.] // Journal of Spacecraft and Rockets. – 2018. – Т. 55. – № 1. – С. 49-53.
3. Size-Dependent Phase Map and Phase Transformation Kinetics for Nanometric Iron (III) Oxides ( $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$  Pathway) / Lee S., Xu H. // J. Phys. Chem. C. – 2016. – Т. 120. – С. 13316-13322.
4. Polymorphous transformations of nanometric iron (III) oxide: A review / MacHala L., Tuček J., Zbořil R. // Chem. Mater. – 2011. – Т. 23. – С. 3255-3272.
5. Размерные области стабильности полиморфных модификаций оксида железа (III), получаемых в матрице плотноупакованных наночастиц диоксида кремния / Скорикова А.В. [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 8. – С. 107-109.
6. Production of  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles in Matrices Constituted by Closely Packed Silica Spheres / Sharapaev A.I. [и др.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – Т. 66. – №5. – С. 740-746.

УДК 544.77

Королева Е.А., Мурашова Н. М.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН – СМЕСЬ МАСЕЛ – ВОДА НА ИХ ВЯЗКОСТЬ

Королева Елизавета Алексеевна – студентка 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; [lisakorolevaa@mail.ru](mailto:lisakorolevaa@mail.ru)

Мурашова Наталья Михайловна - кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

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

*В работе было изучено влияние изменения концентрации лецитина, изменения pH водной фазы лецитина, добавок масел и витаминов на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода. Полученные данные позволяют предлагать жидкие кристаллы для создания носителей для трансдермальной доставки биологически активных веществ с необходимой вязкостью.*

*Ключевые слова: лецитин, лиотропные жидкие кристаллы, вязкость, наноструктурированный носитель лекарственных веществ, трансдермальная доставка.*

## THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF LIQUID CRYSTALS IN THE LECITHIN – MIXTURE OF OILS – WATER SYSTEM ON THEIR VISCOSITY

Koroleva E. A.<sup>1</sup>, Murashova N. M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the effect of changes in the concentration of lecithin, changes in the pH of the aqueous phase of lecithin, additives of oils and vitamins on the viscosity of liquid crystals in the system lecithin - fatty vegetable oil - essential oil - water. The data obtained make it possible to propose liquid crystals for the creation of carriers for transdermal delivery of biologically active substances with the required viscosity.*

*Key words: lecithin, lyotropic liquid crystals, viscosity, drug nanocarrier, transdermal delivery.*

### Введение

Лецитин – фосфолипид (фосфатидилхолин), входящий в состав многих биологических мембран. К уникальным свойствам лецитина, как поверхностно-активного вещества, относят биосовместимость и нетоксичность. Лиотропные жидкие кристаллы на основе лецитина позволяют солюбилизовать сравнимое количество как гидрофильных, так и липофильных лекарственных веществ, а благодаря термодинамической устойчивости они обладают такими достоинствами, как простота методов получения и длительность сроков хранения [1].

Ранее на кафедре НМНТ РХТУ им. Д. И. Менделеева были предложены лиотропные жидкие кристаллы лецитина в системе лецитин – масло – вода, как носители для трансдермальной доставки биологически активных веществ [2]. Данные наноструктурированные композиции могут применяться для создания препаратов пролонгированного действия с возможностью замедленного высвобождения лекарственных веществ [1]. Было показано, что разработанные жидкие кристаллы с добавлением в качестве действующего вещества метилурацила или белково-пептидного экстракта из органов иммунной системы свиньи оказывают ранозаживляющее действие [3]. Однако, в ходе экспериментов *in vivo* обнаружено, что предложенные жидкие кристаллы трудно наносятся на поврежденную ткань из-за их высокой вязкости, таким образом, необходимо найти способы варьирования вязкости разработанной

жидкокристаллической композиции за счет изменения ее состава.

Целью работы является исследование влияния изменения концентрации лецитина и pH водного раствора, добавляемого в образец, добавок различных масел и витаминов на вязкость жидкокристаллической композиции в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода.

### Экспериментальная часть

Получение образцов жидких кристаллов проводили путем смешивания компонентов в необходимых количествах, согласно методике [2]. Контрольный образец содержит (мас. %): лецитин – 70, масло авокадо – 10, масло чайного дерева – 5, вода – 15. Исследование с помощью метода поляризационной микроскопии подтверждают ламеллярную структуру полученных образцов жидких кристаллов. Анализирование динамической вязкости происходило при 25°C и 37°C в диапазоне скоростей сдвига 0,01-1,00 с<sup>-1</sup> при помощи реометра Haake Viscotester IQ, измерительное устройство коаксильные цилиндры, при увеличении скорости сдвига. Кривые течения были построены, как среднее по 3-м измерениям.

В ходе работы было определено, что кривые течения полученных образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям, их вязкость снижается в сотни раз с увеличением скорости сдвига.

Для исследования влияния концентрации лецитина на вязкость жидких кристаллов были приготовлены образцы, содержащие от 50 до 70 мас.% лецитина. Из рис.1 видно, что при 25°C для образца с содержанием лецитина 50 мас.% вязкость снизилась в 8,84 раз в сравнении с контрольным образцом, а для образца, содержащего 60 мас.% - 3,12 раза. Были получены аналогичные кривые течения жидких кристаллов при 37°C. При повышении температуры до 37°C для образца, содержащего 50 мас.% лецитина, наблюдалось расслоение фаз на жидкий кристалл и микроэмульсию и вязкость жидкокристаллических композиций с содержанием 50 и 60 мас.% уменьшается в сравнении с контрольным образцом в 8,22 и 9,72 раз.

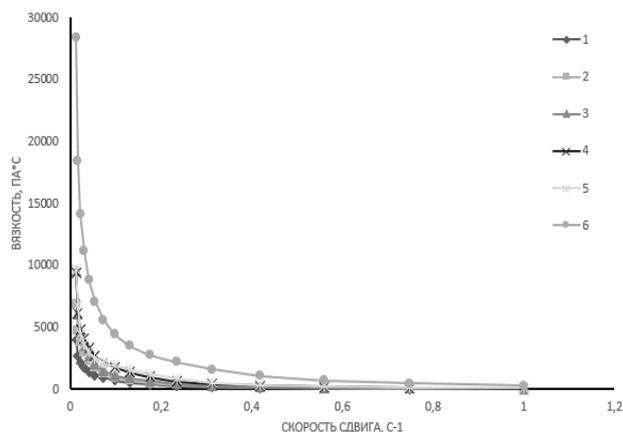


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости образцов от скорости сдвига при 25°C, где 1- образец, содержащий 50 мас.% лецитина; 2- образец, содержащий 52 мас.% лецитина; 3- образец, содержащий 55 мас.% лецитина; 4 - образец, содержащий 60 мас.% лецитина; 5- образец, содержащий 65 мас.% лецитина; 6- контрольный образец.

Для изучения влияния pH водной фазы были приготовлены образцы жидких кристаллов, содержащих водные растворы NaOH и HCl со значениями pH: 1, 3, 9 и 11. Из графика на рис.2 установлено, что при 25°C введение растворов с pH 1 и 3 увеличивают вязкость композиций в 3,233 и 1,452 раз, а 9 и 11 уменьшают в 1,577 и 1,095 раз соответственно. При 37°C вязкость образца, содержащего водный раствор HCl, с pH=1, увеличивается в 5,036 раз, а с добавлением водных растворов с pH=3; 9; 11 уменьшается в 2,273; 1,949 и 2,674 раз соответственно.

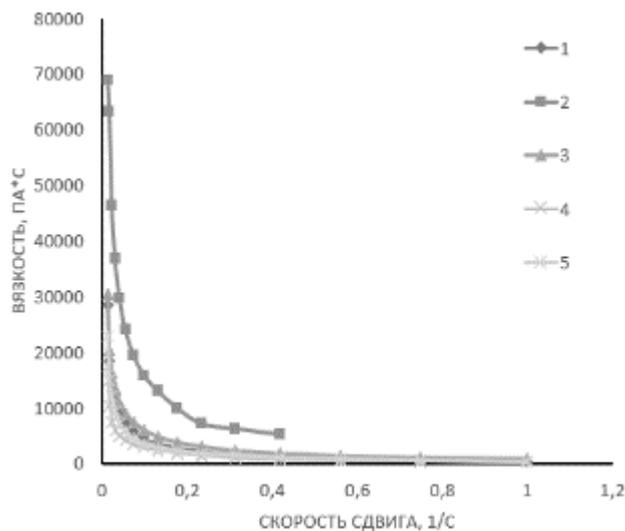


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости образцов от скорости сдвига при 25°C, где 1- контрольный образец; 2- образец, содержащий водный раствор HCl, pH=1; 3- образец, содержащий водный раствор HCl, pH=3; 4 - образец, содержащий водный раствор NaOH, pH=9; 5- образец, содержащий водный раствор NaOH, pH=11.

Было изучено влияние витаминов E и C на вязкость жидких кристаллов. Была исследована динамическая вязкость жидких кристаллов следующего состава (мас. %): лецитин – 70, масло авокадо – 5, масло чайного дерева – 5, витамин E – 5, вода – 15 и лецитин – 70, масло авокадо – 10, масло чайного дерева – 5, витамин C (50 мг/мл) – 15. В результате эксперимента обнаружено, что при добавлении 5 мас.% витамина E и 15 мас.% витамина C (50 мг/мл) вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода увеличивается по сравнению с контрольным образцом в 6,885 и 1,035 раз при 25°C (рис. 3). Установлено, что при 37°C вязкость образца, содержащего витамин E, увеличивается в 6,062 раз. При добавлении в образец водного раствора витамина C фосфолипидный концентрат окислялся, о чем свидетельствует изменение окраски полученного жидкого кристалла на более темную. Окисление лецитина приводит к изменению биологических свойств полученной композиции, что нежелательно.

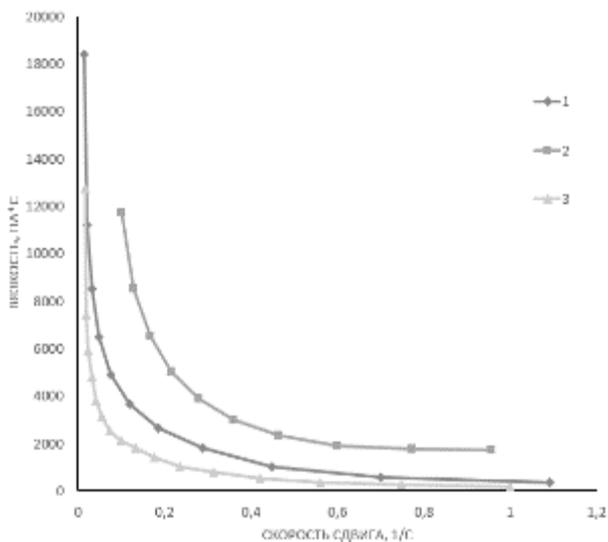


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости образцов от скорости сдвига при 25°C, где 1- образец с содержанием витамина С; 2- образец с содержанием витамина Е; 3- контрольный образец.

Для изучения влияния добавок различных масел были приготовлены образцы жидких кристаллов следующего состава (мас. %): лецитин – 70, масло авокадо – 5, масло чайного дерева – 5, рыбий жир/облепиховое масло – 5, вода – 15. Установлено, что при добавлении 5 мас.% облепихового масла и рыбьего жира вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода увеличивается по сравнению с контрольным образцом в 8,07 и 5,43 раз при 37°C, а при 25°C – в 3,27 и 3,36 соответственно.

#### Заключение

Во всем исследованном диапазоне скоростей сдвига вязкость жидких кристаллов лецитина увеличивается при введении 5 мас.% облепихового масла, рыбьего жира, и витаминов С и Е в сравнении с контрольным образцом вне зависимости от

температуры, при которой проводится измерение. Введение водных растворов с кислой и щелочной средой увеличивает и уменьшает динамическую вязкость при 25°C, однако, при 37°C вязкость образца, содержащего водный раствор HCl, с pH=1, увеличивается, а с добавлением водных растворов HCl и NaOH, с pH=3; 9; 11, - уменьшается. Обнаружено, что вязкость снижается в несколько раз при уменьшении содержания лецитина в образцах жидких кристаллов.

Таким образом, с помощью введения различных добавок и изменения концентрации лецитина можно регулировать вязкость лиотропных жидких кристаллов лецитина, предназначенных для трансдермальной доставки лекарственных веществ. Полученные в работе данные позволят разрабатывать составы жидкокристаллических носителей для доставки лекарственных веществ, обладающих требуемой вязкостью.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. - 2019. - Т.14, № 1–2. - С.69–75.
2. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ // Патент RU. – 2017. - №.2623210
3. Л. В. Федулова, Н. М. Мурашова, Е. Р. Василевская, В. А. Пчелкина, А. А. Новикова, Е. В. Юртов. Лиотропные жидкие кристаллы лецитина как система доставки биомолекул животного происхождения // Биофармацевтический журнал. – 2019. - Т.11, №5. - С. 19-23

УДК 544.421.42:536.755

Кочетков А.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СО СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И УГЛЕВОДОРОДНЫМ МАСЛОМ НА ИХ ДИСПЕРСНОСТЬ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кочетков Алексей Андреевич, бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева;

e-mail: Alexey.kochetkov.99@mail.ru

Широких Анастасия Дмитриевна, аспирант 2 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

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

Россия, Москва 125047, Миусская площадь, д. 9

*В данной работе исследовано влияние соотношения стеариновой кислоты и углеводородного масла на размер частиц и вязкость дисперсий наноструктурированных липидных частиц, полученных методом температурной инверсии фаз. Показано, что включение жидкого липида в состав твердых липидных наночастиц приводило к увеличению среднего размера частиц от  $48 \pm 5$  до  $93 \pm 10$  нм. При этом динамическая вязкость уменьшалась.*

*Ключевые слова: наноструктурированные липидные частицы, стеариновая кислота, углеводородное масло, устойчивость к агрегации, вязкость*

## EFFECT OF THE COMPOSITION OF NANOSTRUCTURED LIPID CARRIERS WITH STEARIC ACID AND PARAFFIN OIL ON THE DISPERSION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES

Kochetkov A.A., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*In this work, we investigated the effect of the ratio of stearic acid and paraffin oil on the particle size and viscosity of dispersions of nanostructured lipid carriers obtained by the method of temperature phase inversion. It was shown that the addition of liquid lipid to the composition of solid lipid nanoparticles led to an increase in the average particle size from  $48 \pm 5$  to  $93 \pm 10$  nm and decrease in the dynamic viscosity.*

*Keywords: nanostructured lipid carriers, stearic acid, paraffin oil, aggregation, viscosity*

Липидные наноразмерные системы, такие как твёрдые липидные наночастицы (ТЛН) и наноэмульсии (НЭ) являются перспективными носителями активных соединений для лечения и диагностики различных заболеваний [1]. Для получения ТЛН часто применяют стеариновую кислоту из-за низкой токсичности [2]. Степень инкапсулирования гидрофобных лекарственных веществ зависит от кристаллической структуры липидных частиц. Кроме того, ТЛН характеризуются неравномерным высвобождением лекарственных веществ из-за процессов перекристаллизации и постепенного упорядочивания кристаллической структуры липидов [3]. НЭ «масло-в-воде» позволяют не только инкапсулировать гидрофобные активные соединения, но и достигать более эффективного проникновения лекарственных веществ. Однако такие дисперсные системы могут быть неустойчивы к коалесценции, Оствальдову созреванию и обратной седиментации, которые приводят к расслаиванию НЭ [4, 5].

Альтернативой являются наноструктурированные липидные носители (НЛН), представляющие собой наночастицы, которые

состоят из твёрдой липидной матрицы и жидкого липида, что способствует лучшей инкапсуляции гидрофобных лекарственных соединений. При этом благодаря наличию твердой липидной матрицы они не склонны к процессам оствальдова созревания и коалесценции [6]. Для стабилизации систем медицинского назначения важно использование нетоксичных соединений, поэтому для стабилизации таких дисперсных отдают предпочтение неионогенным ПАВ [7].

В данной работе было изучено влияние соотношения твердого при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  липида - стеариновой кислоты (СК) и жидкого липида - углеводородного масла (УМ) на дисперсность и реологические свойства дисперсий НЛН. В качестве ПАВ использовали смесь Tween 60 и Span 60.

Дисперсии НЛН получали методом температурной инверсии фаз. Исследование размеров НЛН проводили методом динамического светорассеяния (Zeta SizerNano, Malvern) Динамическую вязкость определяли путём реологического анализа дисперсий ТЛН, НЛН и НЭ (Rheotest RV2.1).

Полученные дисперсии ТЛН и НЛН имели узкое мономодальное распределение частиц по размерам (рис. 1А и 1Б). Для наноземulsion характерно присутствие трех пиков, соответствующих одиночным каплям и их агрегатам (рис. 1В). С течением времени распределение частиц оставалось мономодальным для ТЛН, НЛН и тримодальным для НЭ.

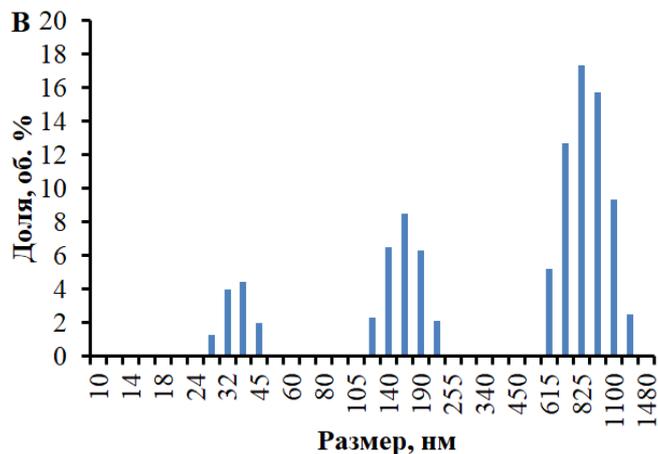
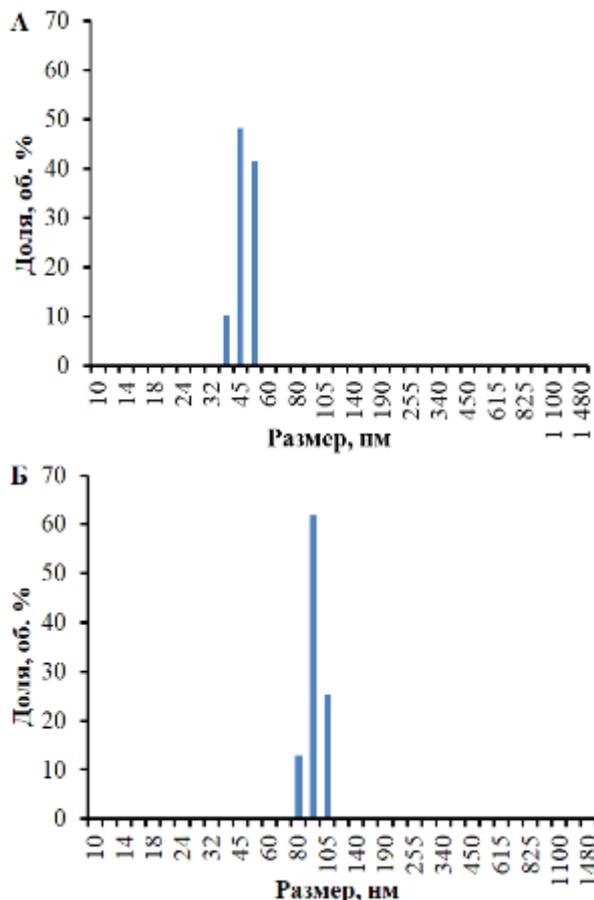


Рис. 1. Распределения по размерам липидных частиц и агрегатов в системах с различной долей УМ в липидной матрице: 0 (А), 0,6 (Б) и 1,0 (В)

Средний размер ТЛН (доля УМ в липидной части - 0) составлял  $48 \pm 5$  нм (рис. 1А). Увеличение концентрации жидкого липида в системе приводило к укрупнению частиц: размер частиц НЛН с долей УМ в липидной части: 0,4 и 0,6 составил  $54 \pm 5$  и  $93 \pm 10$  нм (рис. 1Б), соответственно. Размер капель НЭ был равен  $37 \pm 5$  нм, но в системе также присутствовали агрегаты со средними размерами  $170 \pm 50$  и  $950 \pm 300$  нм (рис. 1В).

Вязкость дисперсии ТЛН при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$  составляла  $33,9 \pm 2,5$  Па·с. Включение в состав липидных частиц жидкого липида приводило к уменьшению вязкости до  $10,9 \pm 2,5$  Па·с при той же скорости сдвига (табл. 1).

Динамическая вязкость дисперсий липидных наночастиц снижалась при увеличении скорости сдвига (рис. 2). С увеличением доли УМ в липидных частицах вязкость дисперсий частиц также снижалась. Причем наиболее резкое снижение вязкости происходило при росте доли УМ от 0 до 0,6. Дальнейшее увеличение доли УМ также сопровождалось снижением вязкости дисперсий при всех скоростях сдвига, но в меньшей степени.

Таблица 1. Динамическая вязкость дисперсий НЛН с различной долей УМ в липидной части

Скорость сдвига, $\text{с}^{-1}$	Динамическая вязкость дисперсий, Па·с						
	Доля УМ в липидной части	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
10		$33,9 \pm 2,5$	$10,9 \pm 2,5$	$12,2 \pm 2,5$	$11,8 \pm 2,5$	$10,9 \pm 2,5$	$13,1 \pm 2,5$
300		$0,85 \pm 0,05$	$0,67 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,05$	$0,46 \pm 0,05$
4560		$0,08 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$

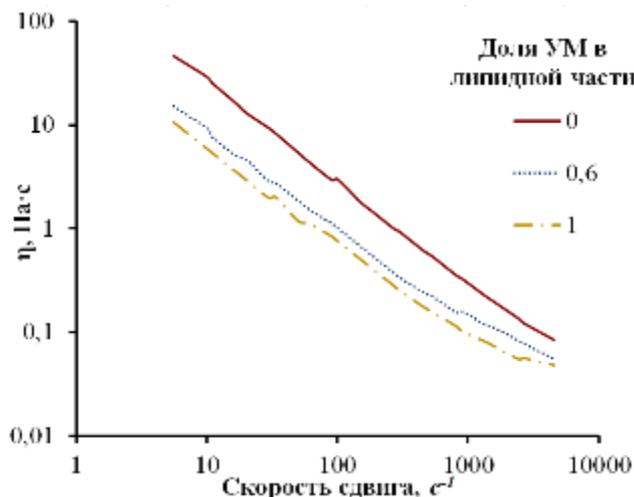


Рис. 2. Зависимости динамической вязкости дисперсий ТЛН, НЛН и НЭ от скорости сдвига

Таким образом, включение в состав ТЛН жидкого липида приводило к увеличению среднего размера частиц на основе стеариновой кислоты и углеводородного масла, стабилизированных Tween 60 и Span 60. Вне зависимости от состава системы проявляли свойства, характерные для псевдопластичных жидкостей: увеличение доли жидкого липида сопровождалось снижением динамической вязкости дисперсий липидных частиц.

#### Список литературы

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. — 2016. — Vol. 2. — P. 233–239.

2. Широких А.Д., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Влияние стеарата алюминия на стабильность твердых липидных наночастиц на основе стеариновой кислоты // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. – 2020. – С. 57-58.

3. Мищенко Е.В., Гилева А.М., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Исследование проникновения наноэмульсий в раковые клетки методом конфокальной микроскопии // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – №. 10. – С. 36-37.

4. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, № 1. — С. 21–43.

5. Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Влияние стеарата алюминия на стабильность наноэмульсий на основе углеводородного масла с Tween 60 и Span 60 // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – 2020. – Т. 34. – С. 115-117.

6. Araujo V. H. S., Silva B. P., Szlachetka O. The influence of NLC composition on curcumin loading under a physicochemical perspective and in vitro evaluation // Colloids and Surfaces A. – 2020. – Vol. 602. – P. 2-6.

7. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2018. — Vol. 20. — P. 10369–10377.

УДК 544.35+539.21

Крылов Д.И., Аракчеев А.В., Кашевский С.В., Минаков Г.С., Королёва М.Ю.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ДИСПЕРСИИ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СШИТОГО КОЛЛАГЕНА, НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Крылов Даниил Игоревич**, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: da.krylov228@yandex.ru

**Аракчеев Андрей Владимирович**, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии

**Кашевский Сергей Владимирович**, студент 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

**Минаков Глеб Сергеевич**, магистрант 2 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

**Королёва Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

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

125047 Москва, Миусская пл., д. 9

*В выполненной работе была исследована емкость при сорбции трансмиссионного масла и воды биоразлагаемого пористого материала на основе сшитого коллагена. Пористый коллаген получали методом криотропного гелеобразования на основе дисперсии волокон коллагена с использованием глутарового альдегида с концентрацией от 0,1 до 5,0 мас.% в качестве сшивающего агента. Для получения пористого материала на основе сшитого коллагена полученный криогель высушивали при температуре 20 и 65 °С. Сорбционная емкость по трансмиссионному маслу при температуре высушивания образца 65 °С увеличилась от  $3,8 \pm 0,1$  г/г до  $5,3 \pm 0,1$  г/г, а при 20 °С увеличилась от  $1,1 \pm 0,1$  г/г до  $5,5 \pm 0,2$  г/г.*

**Ключевые слова:** пористый сорбент, биоразлагаемый материал, сорбция нефтепродуктов, сшитый коллаген

## INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE DISPERSION USED TO OBTAIN POROUS MATERIAL ON ITS SORPTION PROPERTIES

Krylov D.I., Arakcheev A.V., Kashevsky S.V., Minakov G.S., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*In this work, the capacity for the sorption of transmission oil and water of a biodiversity material based on cross-linked collagen was investigated. Porous collagen was prepared from collagen fiber dispersion by a cryotropic gelation method using glutaraldehyde with a concentration of 0.1 to 5.0 wt.% as a crosslinking agent. The obtained cryogel was dried at a temperature of 20 and 65 °C to prepare a porous material based on cross-linked collagen. The sorption capacity for transmission oil when the sample was kept at 65 °C increased from  $3.8 \pm 0.1$  g/g to  $5.3 \pm 0.1$  g/g, and at 20 °C it increased from  $1.1 \pm 0.1$  g/g up to  $5.5 \pm 0.2$  g/g.*

**Keywords:** porous sorbent, biodegradable material, sorption of petroleum products, cross-linked collagen

В настоящее время одной из важнейших экологических проблем являются разливы нефтепродуктов на водных объектах, связанные с их добычей и транспортировкой. Наиболее эффективным способом удаления тонких пленок таких разливов является сорбционный метод.

Для использования этого метода необходимо использовать сорбционный материал, который будет обладать такими свойствами, как гидрофобность, плавучесть, высокая сорбционная ёмкость. Также функциями такого сорбента должны являться возможность его повторного использования и утилизации без вреда окружающей среде. Не менее важны его экономические показатели.

Описанными выше качествами обладают материалы на основе сшитого коллагена [1, 2]. Коллагеновое волокно получают при обработке отходов кожевенного и рыбного производства, что делает их доступными. Изменение состава образца влияет на сорбционные свойства [3, 4]. В данной работе была исследована зависимость сорбционных свойств материала на основе сшитого коллагена от

концентрации глутарового альдегида в исходной дисперсии коллагеновых волокон, используемой для получения такого материала методом криотропного гелеобразования.

Пористый сорбент на основе сшитого коллагена, исследуемый в работе, был получен на основе методики, описанной в патенте [5]. Концентрация волокон коллагена в исходной дисперсии составляла 5 мас.%, массовое соотношение кожевенного и рыбного коллагенового волокна было равно 1:1. В качестве дисперсионной среды использовался водный раствор уксусной кислоты с концентрацией 1 М. Далее смесь диспергировали до однородного состояния, добавляли глутаровый альдегид (ГА) в качестве сшивающего агента в количестве, чтобы его концентрация в дисперсии волокон коллагена варьировалась от 0,1 до 5,0 мас.%, затем систему замораживали. Полученный материал сушили при температурах 20 и 65 °С. Типичная структура, характерная для образцов подобного типа, описана в работе [2].

На рисунках 1 и 2 приведены кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла (вязкость 670 мПа·с) и бидистиллированной воды образцами с различной концентрацией глутарового альдегида. Данные, приведенные на рисунке 1, были получены при использовании образцов, высушенных при 65 °С, а на рисунке 2 - при 20 °С.

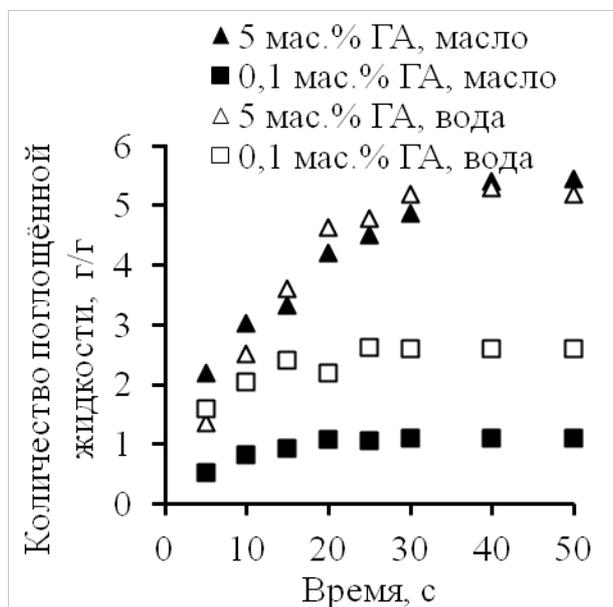


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла и воды пористым материалом на основе сшитого коллагена, полученным при добавлении глутарового альдегида в разной концентрации. Температура сушки образцов 65 °С

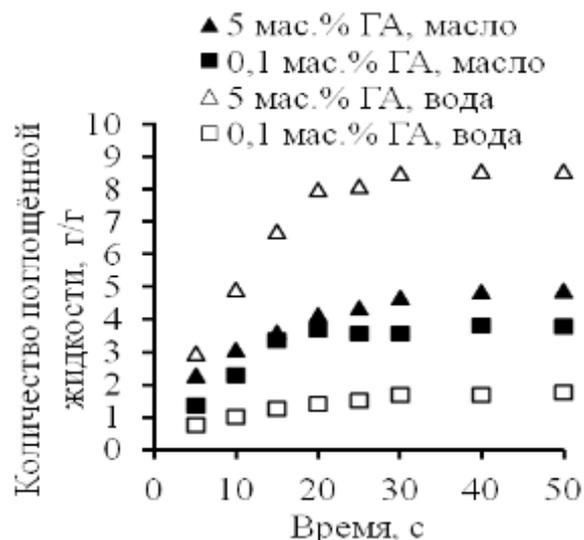


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции трансмиссионного масла и воды пористым материалом на основе сшитого коллагена, полученным при добавлении глутарового альдегида в разной концентрации. Температура сушки образцов 20 °С

Из приведенных кинетических кривых видно, что при увеличении концентрации глутарового альдегида от 0,1 до 5,0 мас.% в исходной дисперсии, использованной для получения сорбентов, время достижения сорбционной ёмкости по трансмиссионному маслу и воде пористыми материалами на основе сшитого коллагена возрастает от 20 до 40 с для всех исследуемых образцов. В таблице 1 представлены сорбционные ёмкости по трансмиссионному маслу и воде образцов, полученных при различной концентрации глутарового альдегида и высушенных при температурах 20 до 65 °С.

Таблица 1. Сорбционные емкости по трансмиссионному маслу и бидистиллированной воде пористых материалов на основе сшитого коллагена, полученных при различных концентрациях глутарового альдегида и высушенных при различных температурах

Сорбируемая жидкость	Температура сушки, °С	Концентрация ГА, мас.%	Сорбционная емкость, г/г
Трансмиссионное масло	65	5,0	4,9 ± 0,1
		2,0	5,3 ± 0,1
		1,0	3,8 ± 0,1
		0,1	3,8 ± 0,1
	20	5,0	5,5 ± 0,2
		2,0	4,7 ± 0,1
		1,0	4,6 ± 0,1
		0,1	1,1 ± 0,1
Вода	65	5,0	8,6 ± 0,2
		2,0	6,1 ± 0,2
		1,0	5,8 ± 0,2
		0,1	2,0 ± 0,1
	20	5,0	5,3 ± 0,2
		2,0	6,6 ± 0,3
		1,0	5,9 ± 0,2
		0,1	2,6 ± 0,1

Из полученных данных видно, что при увеличении концентрации глутарового альдегида в исходной дисперсии от 0,1 до 5,0 мас.% сорбционная емкость образцов пористого материала на основе сшитого коллагена возрастала. Наибольшей сорбционной емкостью по трансмиссионному маслу, равной  $5,3 \pm 0,1$  г/г, в случае сушки образцов при 65 °С обладал сорбент, полученный на основе дисперсии волокон коллагена, содержание глутарового альдегида в которой составило 2 мас.%. При температуре сушки 20 °С максимальное значение сорбционной емкости составило  $5,5 \pm 0,2$  г/г для сорбента, полученного при концентрации глутарового альдегида 5 мас.%. Однако необходимо отметить, что при увеличении концентрации глутарового альдегида от 0,1 до 5,0 мас.% сорбционная емкость по воде также значительно увеличивалась от  $2,0 \pm 0,1$  до  $8,6 \pm 0,2$  г/г у образцов, высушенных при 65 °С, и от  $2,6 \pm 0,1$  до  $6,6 \pm 0,3$  г/г при сушке при 20 °С.

Таким образом, при увеличении концентрации глутарового альдегида от 0,1 до 5,0 мас.% при получении пористого материала на основе сшитого коллагена сорбционная емкость возрастает как по трансмиссионному маслу, так и по воде. Наиболее целесообразно для сорбции нефтепродуктов использовать образцы пористого полимерного материала на основе сшитого коллагена, полученные с использованием глутарового альдегида в качестве сшивающего агента с концентрацией 2-5 мас.% и высушивать образцы при 20 °С. Однако требуется

дополнительная модификация поверхности данного сорбента для увеличения его гидрофобности.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (договор № 15091ГУ/2020).*

#### Список литературы

1. Широких С.А., Загоскин П.С., Вайнерман Е.С., Королёва М.Ю. Биоразлагаемый пористый материал для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 10(220). – С. 62-63
2. Минаков Г.С., Широких С.А., Королева М.Ю., Вайнерман Е.С., Юртов Е.В. Наноструктурированные полимерные материалы на основе сшитого коллагена для сорбции нефтепродуктов с поверхности воды // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. – 2020. – С. 38-39
3. Широких С.А., Крылов Д.И., Загоскин П.С., Королёва М.Ю. Изучение влияния размера вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34, № 12. – С. 118-120
4. Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. Controlling pore sizes in highly porous poly(styrene-divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 77, 105931.
5. Vainerman E. S., Portnaya I. B. Porous polymer material and process for production thereof: Pat. 5494939 USA. – 1996

УДК 536.6

Мищенко Е.В., Королёва М.Ю., Portnaya I., Danino D.

## ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В НАНОЭМУЛЬСИЯХ И ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Мищенко Екатерина Валерьевна - аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, mishchenkoek@list.ru;

Королёва Марина Юрьевна - д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., д. 9;

Portnaya Irina - Ph.D. Chemistry, senior researcher at the Faculty of Biotechnology and Food Engineering at Technion-Israel Institute of Technology;

Danino Dganit - Ph.D. Chemistry, Professor at the Faculty of Biotechnology and Food Engineering at Technion-Israel Institute of Technology, Technion City, Haifa, 32000, Israel.

*В данной работе исследованы характеристики фазовых переходов в жидких и твердых липидных наночастицах. Были исследованы наноэмульсии с каплями дисперсной фазы из углеводородного масла и твердые липидные наночастицы с ядром из стеариновой кислоты. В качестве стабилизаторов были использованы поверхностно-активные вещества Tween 60 и Span 60. На основании данных о температурах плавления твердой оболочки и липидного ядра и энтальпиях плавления была предложена структура липидных наночастиц.*

*Ключевые слова: наноэмульсия, твердые липидные наночастицы, ДСК, фазовые переходы, энтальпия плавления*

## STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN NANOEMULSIONS AND SOLID LIPID NANOPARTICLES USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Mishchenko E.V.<sup>1</sup>, Koroleva M.Yu.<sup>1</sup>, Portnaya I.<sup>2</sup>, Danino D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

*The work investigates the parameters of phase transitions in liquid and solid lipid nanoparticles. Nanoemulsions with droplets of paraffin oil and solid lipid nanoparticles with a stearic acid core were investigated. The surfactants Tween 60 and Span 60 were used as stabilizers. Analyzing the data on the melting temperatures of the solid shell and lipid core of lipid nanoparticles and the melting enthalpies, the structure of lipid nanoparticles was proposed.*

*Key words: nanoemulsion, solid lipid nanoparticles, DSC, phase transitions, melting enthalpy*

Разработка нано- и микрокапсул в качестве систем доставки лекарственных соединений (ЛС) является актуальной задачей в последние десятилетия [1-5]. Благодаря использованию твердых липидных наночастиц (ТЛН) и наноэмульсий (НЭ) возможно адресно доставлять труднорастворимые в воде биологически активные вещества. Липидные наночастицы должны состоять из биосовместимых соединений и быть устойчивыми при изменении температур.

Жидкие липиды способны растворят большее количество гидрофобных ЛС, с другой стороны, плотность твердых липидов обычно выше, чем у жидких, что уменьшает вероятность седиментационного разделения системы. Повышение стабильности липидных частиц и снижение инкапсуляции ЛС в зависимости от состояния липидного ядра наблюдается в следующей последовательности:  $\alpha$ -модификация;  $\beta'$ -модификация;  $\beta$ -модификация липида. Если ТЛН получают методом горячей гомогенизации, липидное

ядро может иметь  $\alpha$ -модификацию, т.е. быть переохлажденным расплавом, и не подвергаться полиморфному переходу в течение нескольких месяцев. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), используемые для стабилизации липидных частиц, также могут влиять на поведение твердой фазы и влиять на скорость и температуру кристаллизации липидов и полиморфных превращений.

При хранении ТЛН могут протекать явления перекристаллизации, которые могут значительно повлиять на свойства и стабильность продукта, а также привести к преждевременному высвобождению ЛС при переходе состояния липида из одной модификации в другую. Перекристаллизация липидов часто приводит к изменению формы сферических частиц в пластинчатую и иглообразную. Поверхность частиц увеличивается, и концентрация ПАВ на поверхности снижается, что может привести к агрегации частиц. Таким образом, тип кристаллической модификации липида, и скорость перехода к более стабильному

состоянию важны для физической стабильности частиц и загрузки ЛС.

В данной работе исследовались ТЛН и НЭ методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии (ДСК). ТЛН состояли из стеариновой кислоты, а НЭ - углеводородного масла. В качестве ПАВ были использованы Tween 60 и Span 60. Липидные наночастицы получали методом температурной инверсии фаз [6].

ДСК анализ был проведён на микрокалориметре VP-DSC (MicroCal Inc., Northampton, MA) в ячейках из сплава тантала. Сканирование при нагревании и охлаждении образцов проводили со скоростью 60 °С/ч. Для каждого образца были проведены следующие эксперименты - два цикла: нагрев-охлаждение от 5 до 60 °С, затем был проведен третий нагрев образца от 5 °С до 95 °С.

Температура плавления углеводородного масла в ядре НЭ <5 °С, поэтому на термограммах (рис. 1а)

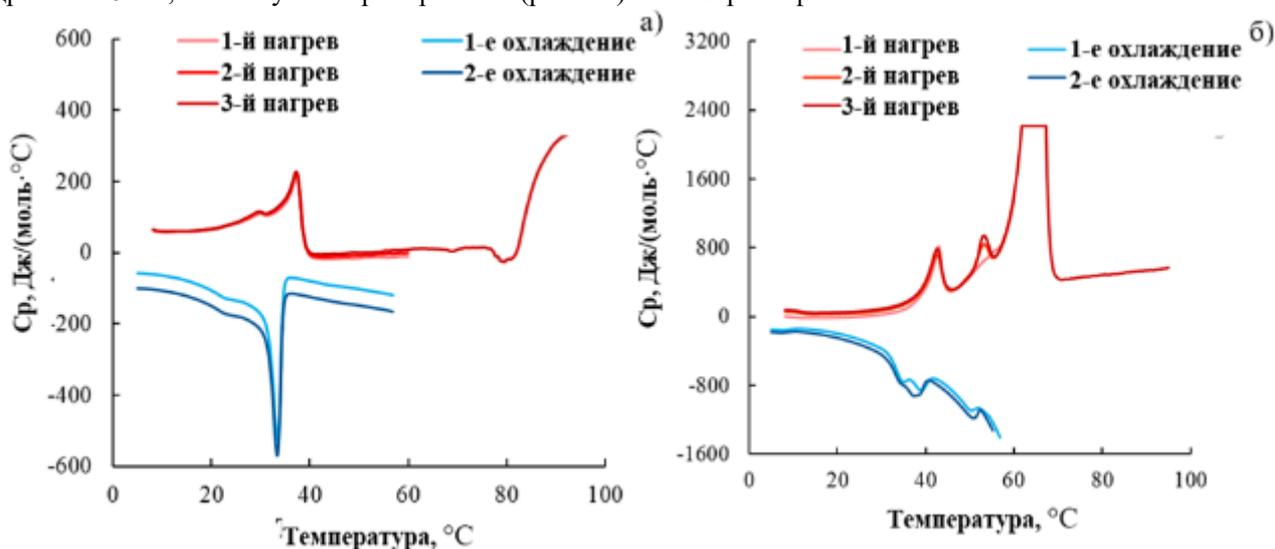


Рис. 1. Термограмма, полученная при двух циклах нагревание-охлаждение НЭ (а) и ТЛЧ (б) в диапазоне 5-60 °С и третьем нагревании до 95 °С. Скорость нагрева и охлаждения 60 °С/ч.

Кривая первого нагрева ТЛН (рис. 1б) характеризуется только одним четким эндотермическим пиком при ~43 °С. На этой кривой также присутствует небольшой пик при 52-55 °С. Кривые, соответствующие второму и третьему нагреву, характеризуются двумя эндотермическими пиками при ~42,5 °С и ~53 °С. Первая и вторая кривые охлаждения ТЛН имеют экзотермический пик при 50,4-50,7 °С. На этой кривой также присутствует второй экзотермический пик ~37 °С.

Пики при ~43° С на кривых нагрева соответствуют температуре плавления смешанного слоя молекул ПАВ на поверхности ТЛН. Эта температура немного выше, чем у НЭ (37 °С, рис. 1а), поскольку амфифильные молекулы стеариновой кислоты могут встраиваться в поверхностный слой. Температура плавления стеариновой кислоты выше, чем у используемых ПАВ, поэтому температура

присутствуют пики плавления только твёрдых ПАВ. Во всех циклах нагревания на кривых присутствуют слабовыраженный эндотермический пик при ~30 °С и явно выраженный пик при ~37 °С. На кривых охлаждения экзотермические пики смещаются: ~23 °С и ~33 °С. Вероятнее всего, молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности капель, образуют смешанный слой с температурой плавления 37 °С (33 °С температура затвердевания соответственно). Слабовыраженный пик наиболее вероятно принадлежит областям с повышенным содержанием Tween 60, который имеет более низкую температуру плавления 30 °С (23 °С температура затвердевания). Во всех циклах нагревания и охлаждения положения пиков практически совпадало, что говорит об устойчивости НЭ в данном диапазоне температур. При нагревании НЭ от 5 до 95 °С имеется резкий подъём при температуре ~82 °С, который относится к инверсии фаз.

плавления поверхностного слоя выше. Следовательно, пики в этом диапазоне температур во время охлаждения соответствуют затвердеванию оболочки ПАВ. Ступенчатое увеличение теплоёмкости при 52-55 °С при первом нагреве соответствует структурному переходу стеариновой кислоты в ядре ТЛН. Причиной плавного перехода может быть то, что ТЛН резко охлаждались на ледяной бане во время приготовления, и кристаллическая структура полностью не сформировалась. Наиболее вероятно, что стеариновая кислота в ядре частицы находилась в состоянии переохлажденного расплава ( $\alpha$ -модификация) после получения ТЛН. Это явление типично для липидных эмульсий: медленное охлаждение способствует образованию стабильных кристаллических структур, в то время как высокие скорости охлаждения

приводят к образованию менее стабильных кристаллических структур.

Последующее охлаждение происходило со скоростью 60 °С/ч, т.е. достаточно медленно, поэтому стеариновая кислота частично кристаллизовалась в ядре частиц. Соответственно, резкий эндотермический пик при ~53 °С во время второго и третьего нагревания появляется из-за плавления ядра стеариновой кислоты. Температура этого фазового перехода практически совпадает с температурой

плавления объемной переохлажденной стеариновой кислоты, равной ~52 °С. Таким образом, пик при более низких температурах связан с плавлением или кристаллизацией оболочки ПАВ, а пик при более высоких температурах связан с плавлением или затвердеванием стеариновой кислоты. Резкое увеличение теплоемкости при 65 °С на третьей кривой нагрева от 5 до 95 °С можно объяснить инверсией фаз в суспензии ТЛН.

Таблица 1. Энтальпии (Дж/моль) фазовых переходов в НЭ и ТЛН и их компонентах

Вещество \ Состояние	Объемное состояние	Переохлажденное объемное состояние	Липидные наночастицы
Стеариновая кислота	61,9±1,5	23,7±1,1	ТЛН
			0,9±0,1
Tween 60/Span 60	16,3±0,8	13,0±0,8	ТЛН
			8,4±0,5
			НЭ
			11,8±0,8

В таблице 1 показаны энтальпии, полученные для циклов нагрева и охлаждения НЭ и ТЛН. Энтальпия плавления стеариновой кислоты в диспергированном состоянии была намного ниже, чем в объемном переохлажденном и объемном состоянии. Такие низкие значения указывают на то, что структура стеариновой кислоты в ядре ТЛН плохо упорядочена. Кроме того, такие низкие значения энтальпии можно объяснить наноразмером частиц.

Энтальпия плавления поверхностного смеси ПАВ в переохлажденном состоянии немного ниже по сравнению с объемным. Теплоты плавления поверхностного слоя ПАВ в НЭ и ТЛН были ниже, чем в переохлажденном состоянии, но для НЭ разброс (11,8÷16,3) не превышал погрешности измерения. Это свидетельствует о том, что в процессе получения образцов на поверхностях капель НЭ и ТЛН сформировалась твердая оболочка ПАВ. Твердая оболочка расплавлялась при повышении температуры, но снова затвердевала после охлаждения до температуры ниже температуры плавления.

Предположено, что НЭ состоят из жидкого ядра углеводородного масла и твердой оболочки, образованной ПАВ Tween 60 и Span 60. После получения ТЛН состоят из липидного ядра, образованного переохлажденным расплавом стеариновой кислоты и покрыты твердым ПАВ с небольшими включениями стеариновой кислоты.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МНТИ в рамках научных проектов № 19-53-06014 и 3-16496.

#### Список литературы

- Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies, 2016, V. 2. P. 233-239.
- Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Курбанова Л.А., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю. Исследование свойств твёрдых липидных наночастиц на основе стеариновой кислоты // Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации, 2021, С. 61.
- Mischenko E., Portnaya I., Danino D., Koroleva M. Thermal properties of solid lipid nanoparticles // Супрамолекулярные стратегии в химии, биологии и медицине: фундаментальные проблемы и перспективы, 2020, С. 54.
- Королёва М.Ю., Юртов Е.В., Наноземulsion: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии, 2012, Т. 81, С. 21-43.
- Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, V. 20, P. 10369-10377.
- Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications, 2015, V. 25, P. 389-390

УДК 544.774.4

Мищенко Е.В., Паламарчук Н.П., Королёва М.Ю., Inbal A.I., Danino D.

## МОДИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ЛИПИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ КОЛЛОИДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ SiO<sub>2</sub>

Мищенко Екатерина Валерьевна – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9  
mishchenkoek@list.ru.

Паламарчук Наталья Павловна – студентка 4 курса бакалавриата, кафедра наноматериалов и нанотехнологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Inbal Abutbul Ionita- Ph.D. Chemistry, senior researcher at the Faculty of Biotechnology and Food Engineering at Technion-Israel Institute of Technology;

Danino Dganit - Ph.D. Chemistry, Professor at the Faculty of Biotechnology and Food Engineering at Technion-Israel Institute of Technology, Technion City, Haifa, 32000, Israel.

*В данной работе рассмотрены условия получения твердых липидных наночастиц с поверхностью, модифицированной наночастицами SiO<sub>2</sub>. Изучена стабильность таких гибридных частиц к коагуляции в зависимости от степени заполнения поверхности наночастицами SiO<sub>2</sub>.*

*Ключевые слова: твердые липидные наночастицы, наночастицы оксида кремния, коагуляция*

### MODIFICATION OF SOLID LIPID NANOPARTICLES WITH SILICA PARTICLES

Mishchenko E.V.<sup>1</sup>, Palamarchuk N.P.<sup>1</sup>, Koroleva M.Y.<sup>1</sup>, Inbal A.I.<sup>2</sup>, Danino D.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia.

<sup>2</sup> Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel

*In this paper, the production of solid lipid nanoparticles with a modified surface with SiO<sub>2</sub> nanoparticles was considered. The influence of the surface coverage with SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the stability of these hybrid particles was studied.*

*Keywords: solid lipid nanoparticles, silica nanoparticles, flocculation*

В настоящее время в качестве систем доставки лекарственных соединений широко исследуются коллоидные системы на основе липидов [1-3]. Преимуществами систем на основе липидов являются их биосовместимость и низкая токсичность, что делает их перспективными переносчиками биологически активных соединений. В качестве таких липидных систем могут быть использованы липидные наночастицы, матрица которых является твердой при температуре окружающей среды [2-4]. Липидную основу ТЛН обычно составляют такие липиды, как триглицериды, частичные глицериды или жирные кислоты. Для стабилизации ТЛН обычно используют неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Из-за низкого поверхностного заряда ТЛН, как правило нестабильны к коагуляции. Устойчивость липидных наночастиц с низким поверхностным зарядом может быть увеличена при создании оболочки из наночастиц оксида кремния.

В данной работе были исследованы ТЛН, липидное ядро которых состояло из стеариновой кислоты. Для стабилизации использовались неионные ПАВ группы Tween и Span. ТЛН были получены методом температурной инверсии фаз. Для увеличения поверхностного заряда ТЛН в их состав включались катионное ПАВ -

цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) или анионное ПАВ - додецилсульфат натрия (ДСН). Для создания оболочки на поверхности липидных наночастиц были использованы наночастицы оксида кремния Ludox HS-30 (LHS), имеющие отрицательный поверхностный заряд в нейтральной среде, или наночастицы Ludox CL (LCL) с положительным поверхностным зарядом в нейтральной среде.

Размер ТЛН определяли с помощью метода динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 1а приведена микрофотография ТЛН, стабилизированных только неионами ПАВ. На рис. 1б приведены распределения по размерам ТЛН с добавками ионных ПАВ. Средний размер ТЛН с ЦТАБ составил 50±4 нм, ТЛН с ДСН - 68±5 нм.

Для нанесения оболочки на поверхность ТЛН золи LHS и LCL разбавляли до требуемой концентрации и смешивали с суспензией ТЛН при интенсивном диспергировании. В дальнейшем под степенью заполнения поверхности ТЛН наночастицами SiO<sub>2</sub> подразумевается условная величина, полученная из расчета, что все добавленные в систему наночастицы оксида кремния адсорбировались на поверхности ТЛН.

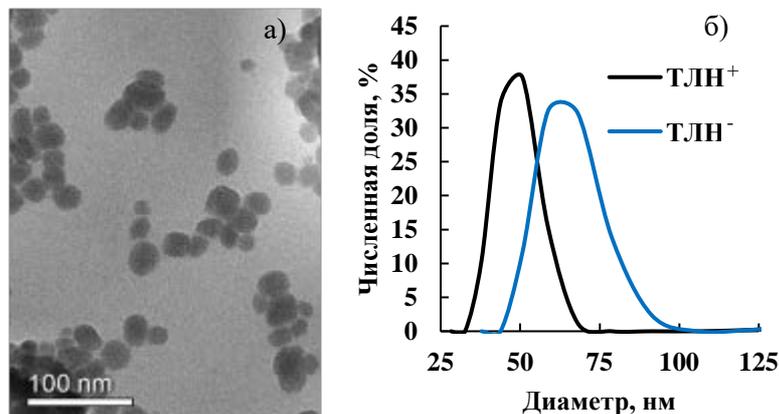


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография (а) и распределения по размерам ТЛН с ЦТАБ (ТЛН<sup>+</sup>) и ТЛН с ДСН (ТЛН<sup>-</sup>)

Как видно из рис. 2а, при добавлении в суспензию ТЛН наночастиц оксида кремния средний размер гибридных частиц увеличился. Это косвенно свидетельствует об осаждении наночастиц SiO<sub>2</sub> на поверхности ТЛН. При заполнении поверхности ТЛН на 15% средний размер гибридных частиц ТЛН<sup>+</sup>@LHS увеличился от 50 до 80 нм. При заполнении поверхности на 40% - до ~95 нм. Через 1

сут размер гибридных частиц практически не изменился при 15% заполнении поверхности (рис. 2б). При степени заполнения поверхности на 40% средний размер гибридных частиц вырос до ~105 нм, что наиболее вероятно, обусловлено дальнейшей адсорбцией отрицательно заряженных наночастиц SiO<sub>2</sub> на поверхности ТЛН.

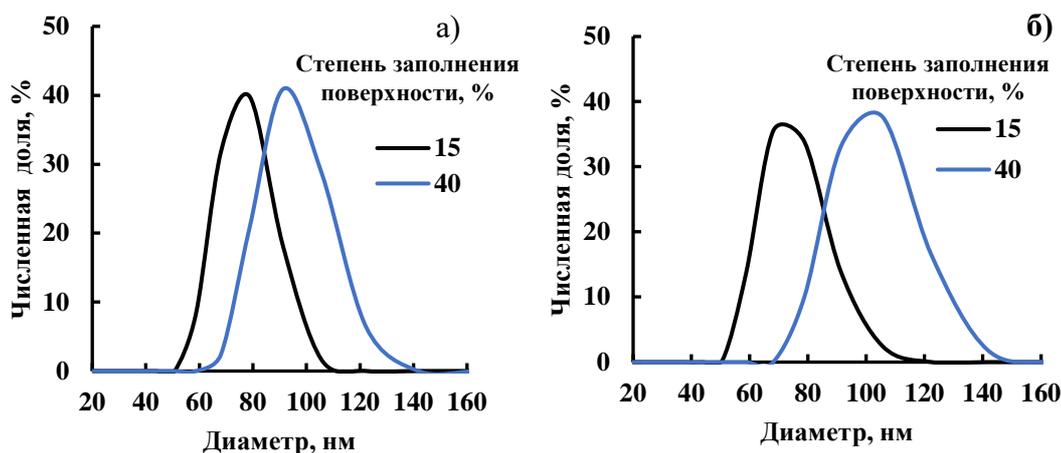


Рис. 2. Распределения по размерам гибридных частиц ТЛН<sup>+</sup>@LHS в зависимости от степени заполнения поверхности наночастицами оксида кремния после получения (а) и через 1 сут (б)

При модификации поверхности ТЛН наночастицами LCL средний размер гибридных частиц ТЛН<sup>-</sup>@LCL резко вырос (рис. 3а). Причем при степени заполнения 80 и 100% размер гибридных частиц составлял ~120 нм, что приблизительно соответствует размеру ТЛН с монослойной оболочкой из наночастиц оксида кремния. При степени заполнения 15 и 30% размер гибридных частиц был больше, что может быть обусловлено адсорбцией небольших агрегатов наночастиц SiO<sub>2</sub>. Через 1 сут размер гибридных частиц с 100% заполнением поверхности изменился незначительно (рис. 3б). Размеры частиц с меньшим заполнением поверхности увеличились, по-видимому, из-за агрегации как ТЛН, так и наночастиц оксида кремния.

На рис. 4 показаны зависимости  $\zeta$ -потенциала гибридных частиц от степени заполнения их поверхности наночастицами SiO<sub>2</sub>. До нанесения оболочки из наночастиц оксида кремния  $\zeta$ -потенциал ТЛН<sup>+</sup> и ТЛН<sup>-</sup> был равен +70 мВ и -68 мВ соответственно. При степени заполнения более 10% происходила перезарядка поверхности ТЛН, исходные ТЛН<sup>-</sup> с оболочкой из LCL становились положительно заряженными, а ТЛН<sup>+</sup> с оболочкой из LHS приобретали отрицательный заряд. При степени заполнения поверхности >30%  $\zeta$ -потенциал гибридных частиц практически не изменялся и был равен ~50 мВ у ТЛН<sup>-</sup>@LCL и около -60 мВ у ТЛН<sup>+</sup>@LHS.

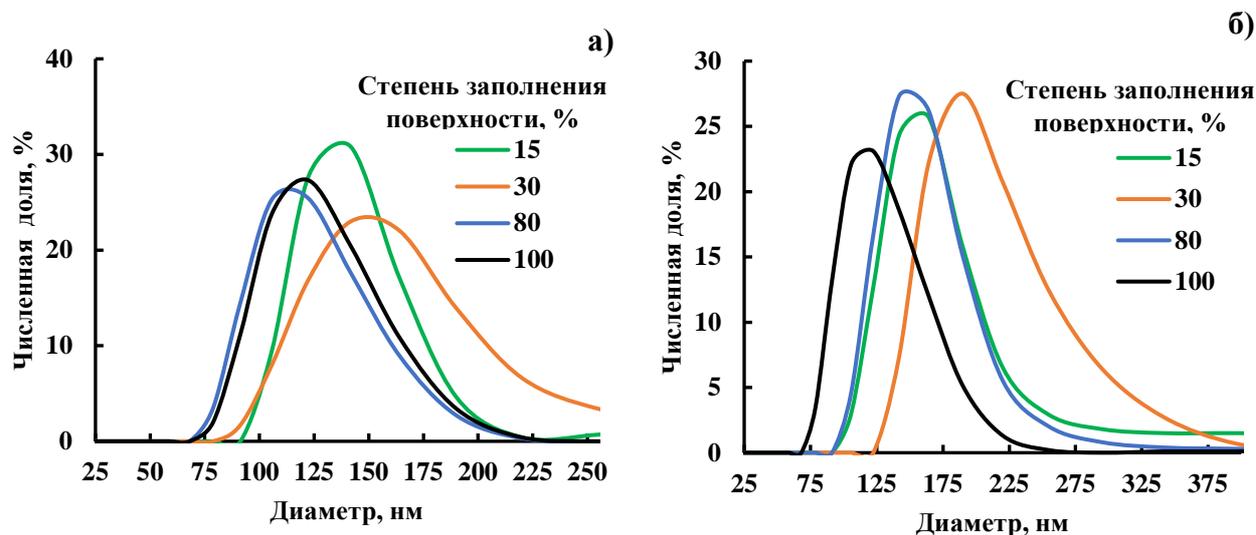


Рис. 3. Распределения по размерам гибридных частиц ТЛН@LCL в зависимости от степени заполнения поверхности наночастицами оксида кремния после получения (а) и через 1 сут (б)

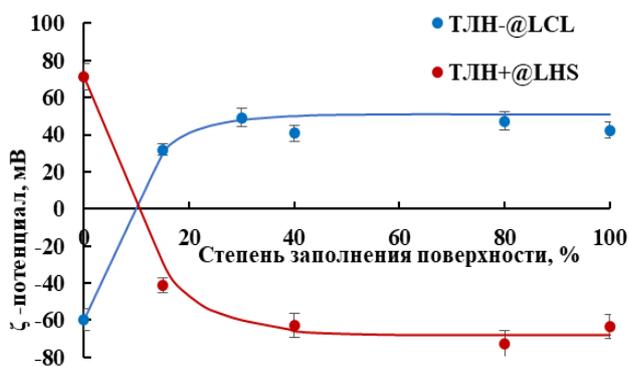


Рис. 4. Зависимость  $\zeta$ -потенциала гибридных частиц от степени заполнения их поверхности наночастицами оксида кремния

Возможно, что при высоких степенях заполнения наночастицы оксида кремния агрегировали на поверхности ТЛН. При этом на поверхности ТЛН оставались значительные участки без адсорбированных наночастиц оксида кремния, однако для более точного определения структуры слоя наночастиц SiO<sub>2</sub> на поверхности липидных частиц требуется дальнейшее их исследование.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и МНТИ в рамках научных проектов № 19-53-06014 и 3-16496.

#### Список литературы

1. Королева М.Ю., Юртов Е.В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. - 2012. - Т. 81, № 1. - С. 21-43.
2. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with SiO<sub>2</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanoparticles as carriers for lipophilic drug delivery // Materials Chemistry and Physics. - 2017. - V. 202. P. 1-6.
3. Королева М.Ю., Горбачевский О.С., Юртов Е.В. Парафиновые эмульсии, стабилизированные полимером, ПАВ и наночастицами // Теоретические основы химической технологии. - 2017. - Т. 51, № 1. - С. 118-126.
4. Мищенко Е.В., Гилёва А.М., Сапач А.Ю., Курбанова Л.А., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю. Липидные нано- и микрочастицы для доставки противораковых лекарственных соединений // Успехи в химии и химической технологии. - 2019. Т. 33, № 10 (220). - С. 32-34.

УДК 544.77

Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М.

## МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА С МАСЛОМ КУРКУМЫ

**Нгуен Хю Тунг**, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии;  
**Мурашова Наталья Михайловна**, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: namur\_home@mail.ru;

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

*В работе описано образование микроэмульсий лецитина, содержащих олеиновую кислоту и масло куркумы. В микроэмульсию, содержащую масло куркумы, можно ввести до 5 мас.% воды, максимальное содержание воды наблюдается при мольном соотношении [олеиновая кислота]:[лецитин], равном 0,94.*

**Ключевые слова:** лецитин, микроэмульсии, масло куркумы, наноматериалы для медицины.

## MICROEMULSIONS OF LECITHIN WITH TURMERIC OIL

Nguyen H. T., Murashova N. M.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*The work describes the formation of lecithin microemulsions containing oleic acid and turmeric oil. Up to 5 mass.% water can be added to a microemulsion containing turmeric oil, the maximum water content is observed at a [oleic acid]: [lecithin] molar ratio of 0.94.*

**Key words:** lecithin, microemulsions, turmeric oil, nanomaterials for medicine.

Разработка систем адресной доставки лекарственных веществ - одно из перспективных направлений применения наноструктурированных материалов в медицине, в последние годы наблюдается экспоненциальный рост ежегодного числа публикаций по этой тематике [1]. В качестве преимущества микроэмульсий как средства адресной доставки выделяют возможность включения (солюбилизации) широкого спектра биологически активных веществ с различными физико-химическими свойствами. Наличие капель размером единицы и десятки нанометров обеспечивает высокую удельную поверхность границы раздела масло-вода, что значительно ускоряет диффузию лекарственных веществ из капель микроэмульсии по сравнению с традиционными эмульсиями. Микроэмульсии имеют гораздо больший внутренний объем капель по сравнению с мицеллярными системами, что обеспечивает большую солюбилизирующую способность таких систем.

Наноструктурированные среды на основе лецитина, содержащие биосовместимые компоненты,

такие как обратные микроэмульсии в системе лецитин — олеиновая кислота — вазелиновое масло — масло авокадо — эфирное масло чайного дерева — вода, являются перспективными системами для трансдермальной доставки лекарственных веществ [2]. Эфирное масло чайного дерева в составе микроэмульсии можно заменить другими эфирными маслами, например маслом куркумы.

Порошок из корневища куркумы длинной *Curcuma longa* используется в качестве специй в странах Ближнего Востока и Азии. Куркумин — вещество из класса полифенолов, которое получают из куркумы, обладает противовоспалительными и антиоксидантными свойствами, что дает возможность рассматривать его при разработке стратегий профилактики и лечения рака и других заболеваний [3]. Куркумин вместе с другими терпенами входит в состав масла куркумы. Состав эфирного масла куркумы, производимого во Вьетнаме, представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав масла куркумы [по данным производителя HA NOI NATURAL ESSENTIAL OIL, JSC, Вьетнам]

№	Вещество	Масс. доля, %	№	Вещество	Масс. доля, %
1	$\beta$ -Caryophyllene	1,2	7	<i>Ar-Turmerone</i>	45,7
2	$\beta$ -Himachalene	1,0	8	<i>Turmerone</i>	22,3
3	$\alpha$ -Curcumene	5,6	9	Curlone	7,3
4	Zingiberence	3,7	10	X <sub>1</sub>	1,7
5	$\alpha$ -Himachalene	2,6	11	X <sub>2</sub>	4,3
6	$\beta$ -Sesquiphellandrene	2,4	12	X <sub>3</sub>	2,2

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>- неизвестные компоненты

Эфирное масло куркумы, которое можно получить из куркумы простым экстрагированием легким бензином, содержит сесквитерпен, называемый *Ar-Turmerone*. Было показано, что это терпеноид-бисаболан со структурой, соответствующей рис. 1-а. Другой сесквитерпен также был получен из масла куркумы и назван *Turmerone*, для него были предложены пять альтернативных структур, включая формулу, соответствующую рис. 1-б и 1-в [4]. На этом же рисунке приведена структурная формула куркумина (рис.1-г).

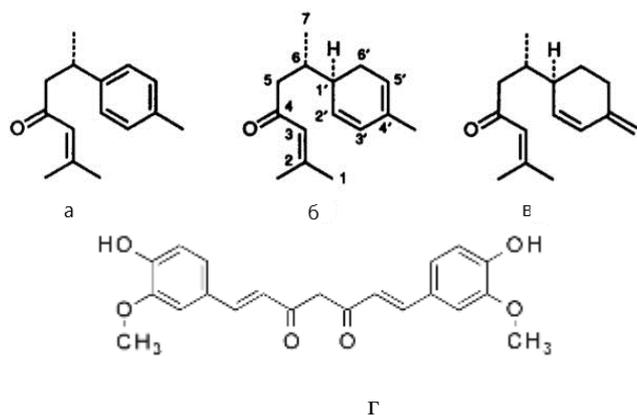


Рис. 1. Молекулярная структура некоторых компонентов эфирного масла куркумы

В работе была изучена возможность получения обратной микроэмульсии на основе лецитина, содержащие масло куркумы.

На рис. 2 показано влияние масла куркумы и, для сравнения, масла чайного дерева (содержание их в микроэмульсиях одинаковое) на сольubilизационную емкость по воде микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло авокадо – эфирное масло – вода. При введении масла куркумы максимальное мольное соотношение воды и лецитина  $W_{кр}$  выше, чем при введении эфирного масла чайного дерева в области мольных отношений олеиновой кислоты и лецитина больше 0,8 (рис.2-а). Когда это отношение меньше 0,8, то значения  $W_{кр}$  у микроэмульсии с маслом чайного дерева больше, чем у микроэмульсии с маслом куркумы, однако эта разница невелика. В целом, в микроэмульсию лецитина, содержащую масло куркумы, можно ввести до 5 мас.% воды (рис. 2-б), максимальное содержание воды наблюдается при мольном соотношении [олеиновая кислота]:[лецитин], равном 0,94.

Наличие наноструктуры и размер капель микроэмульсии определяли методом динамического светорассеяния. Капли микронного размера в образцах отсутствовали, были только капли диаметром 16-19 нм. Составы образцов и гидродинамический диаметр капель микроэмульсии представлены в таблице 2 и рис. 3.

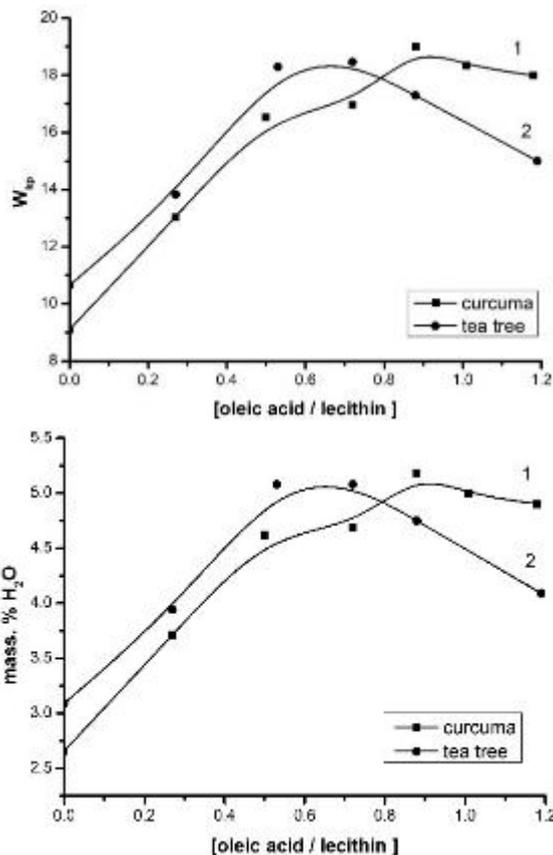


Рис. 2. Сольubilизационная емкость микроэмульсий в системе: 1 – лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло авокадо – масло куркумы – вода; 2 – лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло авокадо – масло чайного дерева – вода

Таблица 2. Составы образцов и гидродинамический диаметр капель микроэмульсий, полученных с различными эфирными маслами

Состав образца	d капель, нм
ФЛК «Мослецитин» - 1,0 г (11,6 масс. %) Масло вазелиновое - 3,29 г (38,3 масс. %) Масло авокадо - 3,29 г (38,3 масс. %) Масло куркумы – 0,42 г (4,9 масс. %) Олеиновая кислота – 0,34 г (4,0 масс. %) Вода – 0,25 г (2,9 масс. %)	19 ± 2
ФЛК «Мослецитин» - 1,0 г (11,6 масс. %) Масло вазелиновое - 3,29 г (38,3 масс. %) Масло авокадо - 3,29 г (38,3 масс. %) Масло чайного дерева – 0,42 г (4,9 масс. %) Олеиновая кислота – 0,34 г (4,0 масс. %) Вода – 0,25 г (2,9 масс. %)	16 ± 2

Из данных таблицы 2 видно, что гидродинамический диаметр капель обратных микроэмульсий в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло авокадо – эфирное масло – вода, содержащих эфирные масла куркумы и чайного дерева, при одинаковом содержании воды и других компонентов, отличается незначительно. Внешний вид полученных микроэмульсий также похож.

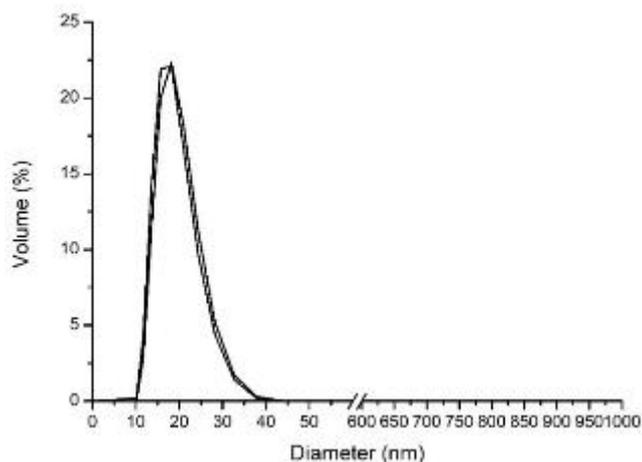


Рис. 3. Распределение капель по размеру для микроэмульсии с маслом куркумы.

Таким образом, установлено, что для получения обратной микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло авокадо – эфирное масло – вода с размером капель порядка 20 нм можно использовать эфирное масло куркумы. Микроэмульсия, содержащая биосовместимые компоненты, а также куркумин и

другие биологически активные терпены из масла куркумы, может применяться в медицине для разработки препаратов с противовоспалительным и антиоксидантным действием.

### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. – 2019. – Т.12, № 1 (87). – С. 24-38.
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т.14, № 1–2. – С. 69-75.
3. Tayyem R.F., Heath D.D., Al-Delaimy W.K., Rock C.L. Curcumin content of turmeric and curry powders // Nutrition and Cancer. – 2006. – V. 55. – №2 – P. 126-131.
4. Bernard T. G., Pombo-Villar E. Structures of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Turmerone // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1. – 1992. – №12. – P. 1519-1524.

УДК 544.77

Овчинникова Е.А., Шулаев С.В., Мурашова Н.М.

## ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ РАЗЛИЧНОГО РАЗМЕРА НА ВЯЗКОСТЬ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ЛЕЦИТИН – СМЕСЬ МАСЕЛ - ВОДА

Овчинникова Елизавета Алексеевна, студент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: kotsh.work@yandex.ru

Шулаев Сергей Валерьевич, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: shulaev\_sv@mail.ru; Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент, преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии, email: namur\_home@mail.ru;

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

*Изучено влияние частиц оксида меди (II) со средним размером 34,6, 0,9 и 0,4 мкм на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода. С помощью расчета по уравнению Стокса показано, что время оседания частиц CuO микронных размеров внутри изученной жидкокристаллической матрицы будет порядка 1000 лет, что подтверждает целесообразность использования жидких кристаллов как носителей для лекарственных веществ в виде твердых частиц микронного и субмикронного размера.*

*Ключевые слова: жидкие кристаллы, оксид меди (II), наночастицы оксидов металлов, нанокомпозит*

## WHAT IS THE EFFECT OF COPPER OXIDE PARTICLES OF VARIOUS SIZES ON THE VISCOSITY OF LIQUID CRYSTALS IN THE LECITHIN – OIL - WATER SYSTEM

Ovchinnikova E.A., Shulaev S.V., Murashova N.M.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*The influence of copper (II) oxide particles with an average size of 34.6, 0.9, and 0.4 microns on the viscosity of liquid crystals in the lecithin – avocado oil – tea tree oil – water system was studied. Using the Stokes equation calculation, it is shown that the settling time of CuO particles of micron sizes inside the studied liquid crystal matrix will be about 1000 years, which confirms the feasibility of using liquid crystals as carriers for medicinal substances in the form of solid particles of micron and submicron sizes.*

*Keywords: liquid crystals, copper (II) oxide, metal oxide nanoparticles, nanocomposite*

Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы представляют собой термодинамически стабильные наносистемы, которые не требуют разработки специальных или сложных технологий. Они характеризуются простотой получения, в том числе при крупномасштабном производстве, и обладают высокой стабильностью при хранении. Мицеллярные системы, микроэмульсии и жидкие кристаллы, образованные различными типами поверхностно-активных веществ, предлагаются для процессов разделения веществ, как среды для полимеризации и темплатного синтеза наночастиц, как носители для адресной доставки лекарственных веществ [1]. Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ, в том числе лиотропные жидкие кристаллы, обладают огромным потенциалом в качестве систем трансдермальной доставки лекарственных веществ, их исследование вызывают растущий интерес ученых [2].

Жидкие кристаллы являются многофункциональными, универсальными и превосходными носителями активных веществ. Они менее токсичны, обладают повышенной проницаемостью и обеспечивают защиту лекарственного средства в течение более длительного времени по сравнению с другими лекарственными формами [3].

Ранее была разработана композиция на основе жидкого кристалла в системе лецитин – жирное

растительное масло – эфирное масло – вода для трансдермальной доставки лекарственных веществ [4]. Перспективным подходом является применение лиотропных жидких кристаллов в качестве носителя для нано- и субмикронных частиц оксидов металлов. Наночастицы оксидов металлов, по сравнению с их микронными аналогами, более стабильны в экстремальных условиях, проявляют антимикробную активность при низких концентрациях и имеют низкую токсичность или отсутствие токсичности для человека [5].

Целью данной работы являлось изучение влияния субмикронных частиц оксида меди (II) на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода, предназначенных для адресной доставки лекарственных веществ.

Жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода получали в соответствии с разработанной ранее методикой [4]. Также была разработана методика получения самих частиц CuO со средним размером 0,9 мкм. В эксперименте был использован порошок оксида меди (II) квалификации «ч». Для получения применялся механический способ измельчения, в ходе чего использовалась планетарная микромельница модели Pulverisette 7 (Fritsch GmbH). Измельчение проводили в водной среде.

Были исследованы кривые течения с помощью вискозиметра Haake Viscotester iQ при температуре 25 °С в режиме контролируемой вязкости сдвига в интервале скоростей сдвига 0,01-1 с<sup>-1</sup>. На рис. 1 приведена зависимость вязкости от скорости сдвига для образцов, содержащих разный массовый процент частиц оксида меди со средним размером 0,9 мкм. На графике наблюдается одинаковый вид кривых течения - при увеличении скорости сдвига вязкость снижается в сотни раз. При повышении концентрации частиц от 0 до 0,3 мас. % вязкость жидких кристаллов падает. Кривые течения и зависимость вязкости от концентрации частиц, полученные при 37 °С, имеют аналогичный вид. Снижение вязкости жидких кристаллов при введении частиц со средним размером 0,9 мкм возможно объясняется тем, что частицы данного размера плохо встраиваются в пространственную структуру жидких кристаллов и не укрепляют ее.

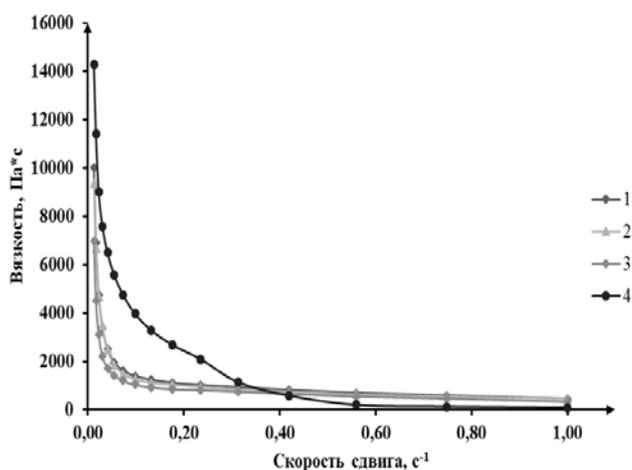


Рис. 1. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы SiO<sub>2</sub> со средним размером 1 мкм. Концентрация SiO<sub>2</sub>, мас. %: 1 – 0,01; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 - контрольный образец, без частиц SiO<sub>2</sub>; T=25°C

На рис. 2 показана зависимость кривых течения от скорости сдвига образцов, которые в своем составе содержали частицы оксида меди различного размера в количестве 0,1 мас.%. Результат эксперимента показал, что при уменьшении размера частиц оксида меди (П) в несколько раз, вязкость жидких кристаллов, содержащих одинаковый массовый процент твердого вещества в составе, возрастает при 25 °С, что указывает на то, что данные частицы хорошо встраиваются в пространственную структуру жидких кристаллов. Аналогичные результаты – повышение вязкости жидких кристаллов в системе лецитин – вазелиновое масло - вода при введении наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, были показаны в работе [6].

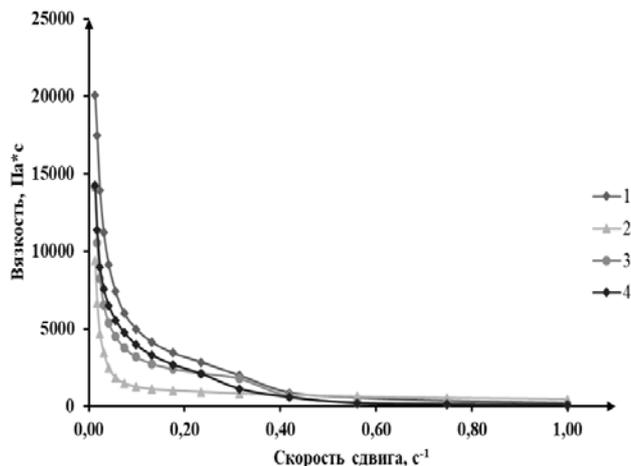


Рис. 2. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы SiO<sub>2</sub> с различным размером. Размер SiO<sub>2</sub>, нм: 1 – 0,4 мкм; 2 – 0,9 мкм; 3 – 34,6; 4 - контрольный образец, без частиц SiO<sub>2</sub>; T=25°C

При добавлении крупных частиц (средний размер 34,6 мкм) вязкость жидких кристаллов имеет одинаковые значения с контрольным образцом. Предположительно это происходит из-за того, что при сохранении одного значения массового процента во всех образцах, количество крупных частиц в жидкокристаллическом композите меньше и их влияние проявляется слабее. Кроме того, более крупные частицы могут неравномерно распределяться в образце.

Также была рассчитана возможность седиментации частиц оксида меди ( $\rho=6,31$  г/см<sup>3</sup>) внутри жидкокристаллической матрицы с вязкостью 6882 Па·с (экспериментальные данные для контрольного образца) по уравнению Стокса (1) для сферических частиц.

$$S_{\text{сед}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta} \quad (1)$$

где,  $r$  – радиус частицы,  
 $\rho$  – плотность частицы,  
 $\rho_0$  – плотность жидкости,  
 $\eta$  – динамическая вязкость.

В ходе вычислений было выявлено, что если частицы имеют радиус в диапазоне 10-1000 нм, то время седиментации достигает очень большие значений из-за больших показателей вязкости. В таблице 1 приведены расчеты скорости и времени седиментации сферических частиц SiO<sub>2</sub> в жидких кристаллах в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода. Время оседания частицы рассчитано на 1 см.

Таблица 1. Скорость седиментации сферических частиц CuO в жидком кристалле

Радиус частицы, нм	Скорость седиментации, нм/с	Время оседания частицы на 1 см
10	$1,78 \cdot 10^{-15}$	$5,61 \cdot 10^{14}$ с
100	$1,78 \cdot 10^{-13}$	$5,61 \cdot 10^{12}$ с
1000	$1,78 \cdot 10^{-11}$	$5,61 \cdot 10^{10}$ с

Из значений, полученных в ходе расчета оседания частиц в жидком кристалле, можно сделать вывод, что частицы внутри структуры композита будут оседать чрезвычайно долго. 1 год - это примерно  $3,15 \cdot 10^7$  с, а для частиц в 1000 нм получены значения порядка  $5,6 \cdot 10^{10}$  с, т.е. даже микронные частицы оседать будут в течение 1000 лет.

Полученные данные свидетельствуют о возможности включения частиц CuO различных размеров в жидкие кристаллы в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное растительное масло – вода с целью создания композиции, обладающей бактерицидными свойствами. Это подтверждает целесообразность использования жидких кристаллов лецитина как носителей для лекарственных веществ в виде твердых частиц микронного и субмикронного размера.

## Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. №6. с. 64-69
2. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. 2019. Т.12. № 1 (87). С. 24-38
3. T. Madheswaran, M. Kandasamy, R.J. Bose, V. Karuppagounder. Current potential and challenges in the advances of liquid crystalline nanoparticles as drug delivery systems // Drug Discov. Today, 24 (2019), pp. 1405-1412.
4. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016.
5. A. Krol, P. Pomastowski, K. Rafinska, V. Railean-Plugaru, B. Buszewski. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism // Adv. Colloid Interf. Sci., 249 (2017), pp. 37-52.
6. Мурашова Н.М., Дамбиева А.А., Юртов Е.В. Влияние нано- и микрочастиц оксида железа (III) на вязкость ламеллярных жидких кристаллов лецитина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. Вып. 5. с. 41-46.

УДК 541.182

Степанова У.А., Ульященко А.А., Аль-Майяхи Х.А., Зайцев В.Б., Мурадова А.Г.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОВСКИТНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I)

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana\_stepanova@mail.ru;

Ульященко Анастасия Андреевна – бакалавр 4 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, asulka81@gmail.com;

Аль-Майяхи Хайдер Али Насер – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, gackwile@gmail.com;

Мурадова Айтан Галандар Кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Зайцев Владимир Борисович – кандидат физико-математических наук., доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники; vzaitsev@phys.msu.ru;

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Россия, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

*Перовскитные неорганические квантовые точки имеют потенциал применения в лазерных технологиях, солнечных батареях и дисплеях. В настоящей работе были получены перовскитные квантовые точки состава CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br и I) методом горячей инъекции. Для данных нанокристаллов исследовались структурные и оптические свойства, исследовалась зависимость свойств от их стехиометрического состава.*

*Ключевые слова: перовскит, квантовые точки, фотолюминесценция.*

OBTAINING CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) PEROVSKITE QUANTUM DOTSStepanova U.A.<sup>1</sup>, Uliashchenko A.A.<sup>1</sup>, Al-Mayyahi H.A.<sup>1</sup>, Muradova A.G.<sup>1</sup>, Zaytsev V.B.<sup>2</sup><sup>1</sup> Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

*Perovskite inorganic quantum dots have potential applications in laser technologies, solar cells, and displays. In this work, perovskite quantum dots of the composition CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, and I) were obtained by hot injection method. The structural and optical properties were investigated for these nanocrystals, and the dependence of the properties on their stoichiometric composition was investigated.*

*Key words: perovskite, quantum dots, photoluminescence.*

**Введение**

На сегодняшний день квантовые точки (КТ) CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) с перовскитной структурой имеют огромный потенциал применения во многих областях благодаря своим уникальным фотолюминесцентным свойствам. Перовскитные нанокристаллы на основе галогенидов цезия и свинца имеют высокие значения квантового выхода более 90%, в чём могут составить конкуренцию другим полупроводниковым наночастицам [1]. Квантовые точки CsPbX<sub>3</sub> могут применяться в лазерных технологиях [2], в сфере альтернативной энергетики для замены нестабильных гибридных перовскитных нанокристаллов в солнечных батареях [3], а также для применения в дисплеях следующего поколения [4].

Нанокристаллы CsPbX<sub>3</sub> демонстрируют узкую ширину спектра флуоресценции, разнообразие цветовой палитры фотолюминесценции, способность к оптическому усилению и относительно высокую стабильность. Свойства данных нанокристаллов зависят не так от размера, что характерно для полупроводниковых квантовых точек, как от галогенидного состава. Поэтому спектр

флуоресценции можно регулировать не дополнительным наложением квантовых ограничений, а, например, посредством анионного обмена, изменяя состав нанокристаллов [5].

К настоящему времени предложены различные методы коллоидного синтеза полностью неорганических перовскитных нанокристаллов CsPbX<sub>3</sub>, такие как метод осаждения, сольвотермический метод, с использованием микроволнового излучения или ультразвука. Наиболее привлекательным является метод горячей инъекции, так как он является наиболее изученным, а также позволяет получать нанокристаллы с эффективными показателями КПД [6].

Таким образом, целью данной работы является получение монодисперсных квантовых точек CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) со структурой перовскита и исследование их фотолюминесцентных свойств.

**Экспериментальная часть**

Синтез квантовых точек CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) проводили в несколько этапов. На первом этапе получали прекурсор цезия путем смешивания Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

и олеиновой кислоты в октаэдрене при 150 °С в атмосфере N<sub>2</sub>. На следующем этапе соль PbX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) или смесь солей галогенидов свинца в различных соотношениях растворяли в октаэдрене, затем последовательно вводили олеиновую кислоту и олеиламин (стабилизатор) и нагревали до 160°С. После достижения требуемой температуры в реакционную смесь вводили прекурсор цезия. Затем полученный раствор, содержащий перовскитные квантовые точки, быстро охлаждали до комнатной температуры.

Для очистки полученных КТ CsPbX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) к раствору, содержащему данные нанокристаллы, добавляли изопропиловый спирт и осаждали центрифугированием в течение 60 мин при 1500 об/мин. Затем повторно диспергировали в толуоле или н-гептане.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50, спектры фотолюминесценции снимались с использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55, ПЭМ-изображения были

получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F.

### Результаты и обсуждение

Для оценки размеров полученных квантовых точек использовали просвечивающую электронную микроскопию. На рис.1(А) представлено ПЭМ-изображение образца КТ CsPbBr<sub>3</sub>, растворённого в толуоле. Как видно из полученных данных, перовскитные КТ CsPbBr<sub>3</sub> представляют собой нанокристаллы кубической формы со средним размером 10,9 нм. По гистограмме распределения наночастиц (рис. 1В) можно судить о достаточно высокой монодисперсности полученных перовскитных нанокристаллов.

Для КТ CsPbX<sub>3</sub> смешанного состава также были получены ПЭМ-изображения (рис. 2). Для нанокристаллов CsPbCl<sub>1,5</sub>Br<sub>1,5</sub> (рис. 2А) и CsPbBr<sub>1,5</sub>I<sub>1,5</sub> (рис. 2В) наблюдается сильный разброс по размерам от 5 до 12 нм и от 7 до 14 нм соответственно. Также помимо кубической формы нанокристаллов присутствуют частицы сферической и игольчатой форм.

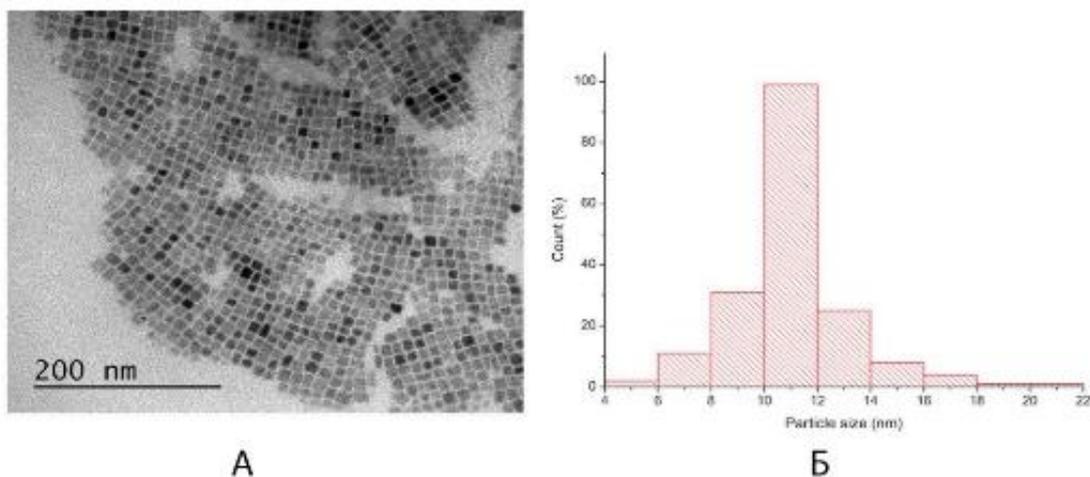


Рис.1 ПЭМ-изображение (А) и гистограмма распределения по размер (Б) для образца перовскитных квантовых точек CsPbBr<sub>3</sub>, растворенных в толуоле

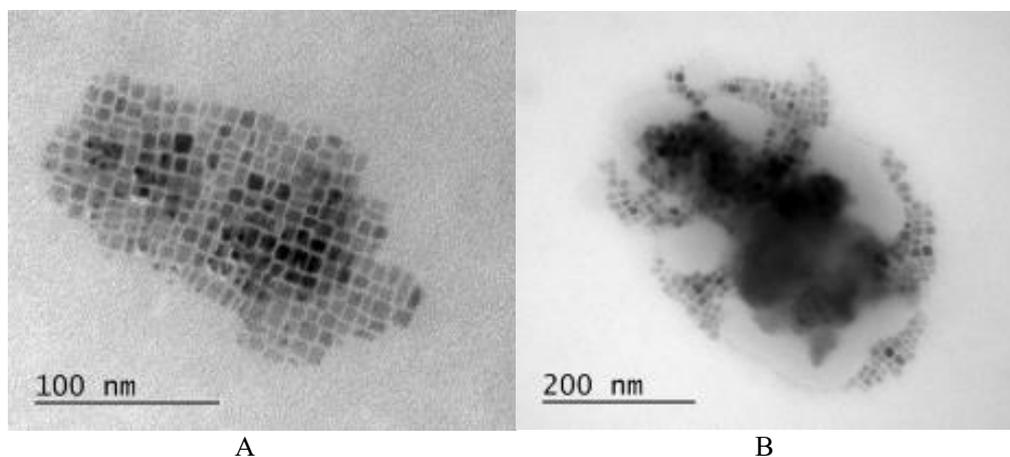


Рис. 2 ПЭМ-изображение перовскитных квантовых точек CsPbCl<sub>1,5</sub>Br<sub>1,5</sub> (А) и CsPbBr<sub>1,5</sub>I<sub>1,5</sub> (В), растворенных в толуоле

Для всех образцов были сняты спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях (рис. 3). При переходе от полностью хлорид-ионов к йодид-ионам в структуре перовскита спектр поглощения смещается в более длинноволновую область.

Анализ спектров флуоресценции для  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) показал, что в зависимости от состава нанокристалла можно получить флуоресценцию во всей видимой области спектра в пределах от 400 нм до 650 нм. Для данных нанокристаллов характерен узкий эмиссионный пик с высокой интенсивностью фотolumинесценции.

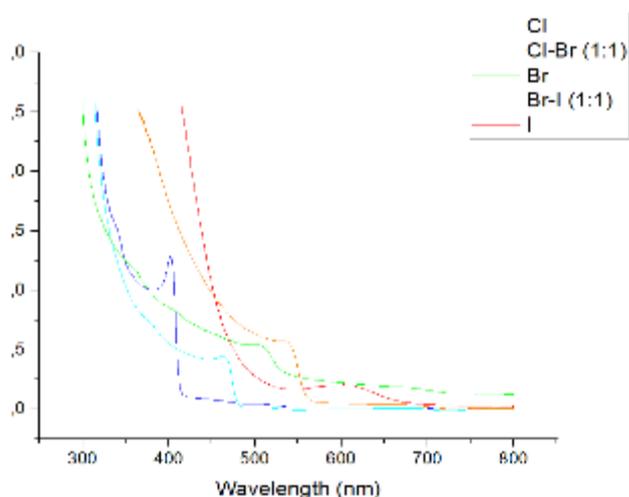


Рис.3 Спектры поглощения для линейки образцов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

### Заключение

В данной работе были получены перовскитные квантовые точки состава  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) методом горячей инъекции. Для нанокристаллов  $\text{CsPbBr}_3$  характерна высокая степень монодисперсности в отличие от частиц смешанного состава.

Для квантовых точек  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) наблюдается взаимосвязь оптических свойств от их стехиометрического состава. В зависимости от состава перовскитные нанокристаллы с высокой эффективностью флуоресцировали в диапазоне от 400 до 650 нм.

### Список литературы

1. M.V. Kovalenko, L. Protesescu, M.I. Bodnarchuk, Properties and potential optoelectronic applications of lead halide perovskite nanocrystals. *Science* 358, 745–750 (2017).
2. L. Protesescu, S. Yakunin, M.I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C.H. Hendon, R.X. Yang, A. Walsh, M.V. Kovalenko, Nanocrystals of cesium lead halide perovskites ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ , and  $\text{I}$ ): novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Lett.* 15, 3692 (2015).
3. Kang Wang, Zhiwen Jin, Lei Liang, Hui Bian, Dongliang Bai, Haoran Wang, Jingru Zhang, Qian Wang & Shengzhong Liu, All-inorganic cesium lead iodide perovskite solar cells with stabilized efficiency beyond 15%. *Nature Communications* volume 9, Article number: 4544 (2018)
4. Liu, H., Liu, Z., Xu, W., Yang, L., Liu, Y., Yao, D., ... Yang, B. (2019). Engineering the Photoluminescence of  $\text{CsPbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ , and  $\text{I}$ ) Perovskite Nanocrystals across the Full Visible Spectra with the Interval of 1 nm. *ACS Applied Materials & Interfaces*. doi:10.1021/acsami.9b01930
5. Soosaimanickam Ananthakumar, Jeyagopal Ram Kumar, Sridharan Moorthy Babu, "Cesium lead halide ( $\text{CsPbX}_3$ ,  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) perovskite quantum dots-synthesis, properties, and applications: a review of their present status," *J. Photon. Energy* 6(4), 042001 (2016)
6. Ye Zhou, Yan Wang, "Perovskite Quantum Dots. Synthesis, Properties and Applications", *Springer Series in Materials Science* 303 (2020)

УДК 544.720

Тюлягин П.Е., Морозова Я.А., Мурашова Н.М., Насакина Е.О.

## ТРАВЛЕНИЕ ТИТАНА С ПОМОЩЬЮ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ, СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Тюлягин Петр Егорович – аспирант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; sos687www@gmail.com.

Мурашова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

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

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

Морозова Ярославна Анатольевна; Насакина Елена Олеговна - старший научный сотрудник;

ФГБУ Н «Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова- РАН»,

Россия, Москва, 119334, Ленинский пр-т., 49

*В статье рассматривается применение микроэмульсий додецилсульфата натрия для химического травления титана. Изучены составы обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор смеси кислот HF – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Показана возможность применения данных составов микроэмульсий для химического травления титана. Предложен состав микроэмульсии для дальнейшей разработки метода травления титана и его сплавов.*

*Ключевые слова: обратная микроэмульсия, титан, додецилсульфат натрия, химическое травление, микроэмульсионное травление, наноструктурированная среда, травление титана, рельеф поверхности*

### ETCHING OF TITANIUM WITH REVERSE MICROEMULSIONS OF SODIUM DODECYLSULFATE CONTAINING INORGANIC ACIDS

Tyulagin P.E.<sup>1</sup>, Morozova Ya.<sup>2</sup>, Murashova N.M.<sup>1</sup>, Nasakina E.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> A.A. Baikov IMET RAS, Moscow, Russian Federation

*The article discusses the use of sodium dodecyl sulfate microemulsions for chemical etching of titanium. Compositions of reverse microemulsions in the system sodium dodecyl sulfate (SDS) - butanol-1 - kerosene - aqueous solution of a mixture of acids HF - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> have been studied. The possibility of using these compositions of microemulsions for chemical etching of titanium is shown. The composition of the microemulsion is proposed for the further development of the method of etching titanium and its alloys using microemulsion.*

*Key words: reverse microemulsion, titanium, sodium dodecylsulfate, chemical polishing, microemulsion polishing, nanostructured media, etching of titanium, surface topography*

#### Введение

Микроэмульсионное травление металлов – это метод изменения шероховатости поверхности с помощью микроэмульсии, содержащей реагенты, растворяющие металл. Оно является разновидностью химического травления. Частным случаем такого травления является химическое полирование, которое относится к методам финишной обработки поверхности металлов, например, при пробоподготовке металлических изделий для анализа их структуры на оптическом микроскопе или других приборах. Микроэмульсионное полирование обладает рядом положительных характеристик: обработка деталей не требует сложного оборудования, имеется возможность обработки сложнопрофильных деталей с достижением качественного полирования на всей поверхности, возможность тонко регулировать качество получаемой поверхности, небольшая продолжительность процесса. Этот метод может служить как дополнением к механической полировке, так и основным методом обработки поверхностей

сложной формы, которые невозможно отполировать механически.

Часто в качестве реагента для химического полирования применяют смеси концентрированных кислот с небольшим количеством воды. При этом результат полирования улучшается при наличии вязкого диффузионного слоя рядом с поверхностью металла, который способствует растворению выступов на поверхности и затрудняет доступ реагента к углублениям [1]. Снизить суммарную концентрацию реагента в полирующей жидкости, а также добиться лучшего эффекта полирования за счет диффузионных ограничений можно благодаря использованию обратной микроэмульсии. Микроэмульсии – это термодинамически устойчивые изотропные дисперсии неполярной органической и водной фаз, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Для полирования рекомендуется использовать обратные микроэмульсии, в которых реагент для полирования (кислота) будет локализован внутри капель водной фазы. Диаметр капель обратной микроэмульсии

составляет от нескольких нанометров до десятков нанометров [2, 3].

Для полирования поверхности металлов была предложена микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор кислоты. Было показано, что такая микроэмульсия, содержащая фосфорную кислоту, за 15 минут полирования алюминиевой фольги позволяет получить относительное сглаживание поверхности относительно начальной средней шероховатости  $\Delta R_a = 16,3\%$ , а относительное сглаживание поверхности относительно средней высоты неровностей профиля по десяти точкам  $\Delta R_z = 20,6\%$  [3].

Изготовление медицинских изделий из материалов с эффектом памяти после химической полировки поверхности позволяет существенно увеличить коррозионную стойкость и биосовместимость с человеческим организмом [4]. В медицине для подготовки титановых изделий в основном используют пескоструйную обработку и/или напыление тонкого переходного слоя. Однако данными методами не всегда удается получить поверхность титана требуемого качества [5].

Целью данной работы было исследование возможности полирования или травления титана с помощью обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор смеси кислот HF – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### Экспериментальная часть

Для химического полирования были выбраны микроэмульсии (МЭ1 и МЭ2), для которых массовая доля керосина в смеси керосина и водной фазы составляла 0,74 и 0,9 соответственно, а молярное соотношение бутанола-1 и ДСН *S* составляло 5. Методом титрования смеси, содержащей рассчитанные количества воды, бутанола-1 и ДСН, керосином при температуре 25°C было определено, что микроэмульсия МЭ1 способна включать одновременно до 0,9 и 0,5 моль/л HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в составе водной фазы соответственно, а микроэмульсия МЭ2 – до 0,5 и 0,9 моль/л HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в составе водной фазы соответственно.

Исследуемый лист титана марки БТ1-0 толщиной 0,3 мм был разрезан на пластинки размером 0,5x0,5см.

Химическое полирование (травление) проводили в открытом сосуде при температуре 60°C в течение 5 минут. После полирования поверхность металла очищали от адсорбированных поверхностно-активных веществ тщательным промыванием пластинки в смеси этанол – бутанол-1 (1 мин), а затем в растворе HNO<sub>3</sub> с концентрацией 8 моль/л (5 сек), после промывали дистиллированной водой. Результаты травления сравнивали с контрольным образцом – пластинкой, последовательно промытой в смеси этанол – бутанол-1 (1 мин), в растворе HNO<sub>3</sub> с концентрацией 8 моль/л (5 сек) и в дистиллированной воде.

Поверхность металла после травления микроэмульсией анализировали на микроинтерферометре МИИ-4. Исследуемый образец облучался красным монохроматическим светом с длиной волны 635 нм. Фотографическим методом получали десять профилограмм поверхности образца с базовыми длинами измерения 0,175 мм. Для каждой профилограммы была определена средняя арифметическая шероховатость по стандарту ISO 4287-1:1984, по которой рассчитывали средневзвешенное значение шероховатости по всей длине измерения.

#### Обсуждение результатов

Профилограммы поверхности титановых пластинок дои после обработки микроэмульсиями МЭ1 и МЭ2 показаны на рис. 1. Результаты измерения шероховатости поверхности образцов представлены в таблице 1. Были определены параметры Ra и Rz:

$$R_a = \frac{\sum_{i=1}^n R_{ai}}{n},$$

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 (R_{MAXi} + |R_{MINi}|)}{10}.$$

Как видно из табл. 1, высота измеряемых неровностей, определяемых по 10 основным точкам после обработки металла микроэмульсиями МЭ1 и МЭ2, увеличивается более чем 20%, то есть происходит не процесс полирования, а процесс травления. О каком-либо различии между двумя способами травления по данному показателю судить нельзя, так как величина погрешности выше данного различия.

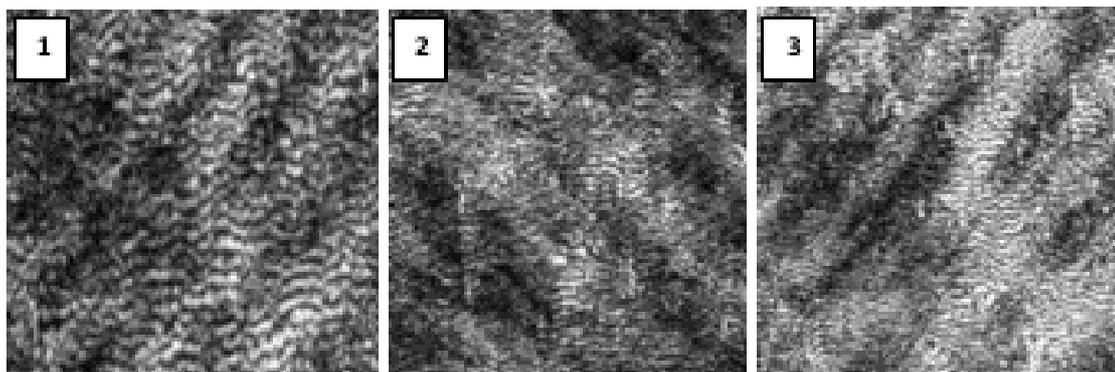


Рисунок 1. Интерферограммы поверхности титана: 1 – до травления; 2 – после травления микроэмульсией МЭ1; 3 – после травления микроэмульсией МЭ2.

Таблица 1. Оценка эффективности травления микроэмульсиями, содержащими кислоты

Параметры шероховатости	МЭ1	МЭ2	контроль
Ra, нм	214±11	166±8	146±7
Rz, нм	1584±79	1482±74	1226±61

Изменение средней шероховатость поверхности титана, после травления микроэмульсией МЭ1 более чем в три раза выше, чем при травлении МЭ2, что говорит о том, что при травлении микроэмульсией МЭ1 растравливанию подвергаются не только крупные впадины, но и мелкие неровности поверхности металла (рис.2).

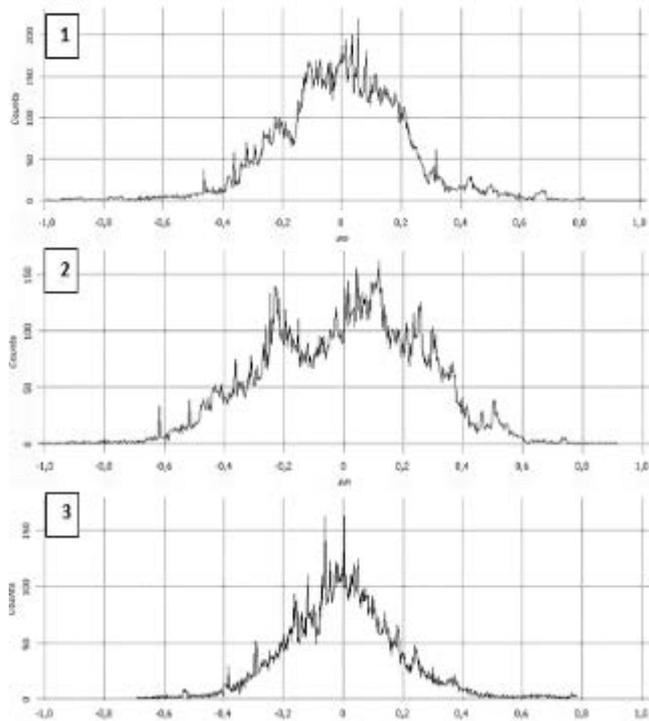
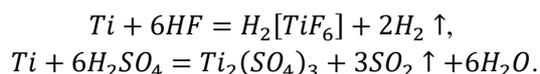


Рисунок 2. Гистограммы распределения высот неровностей поверхности титана: 1 – до травления; 2 – после травления микроэмульсией МЭ1; 3 – после травления микроэмульсией МЭ2.

Так же, стоит отметить, что во время травления наблюдалось бурное выделение газа на поверхности металла, которая была погружена в микроэмульсию. После травления почернела обработанная поверхность титана. Предположительно, при этом происходили следующие химические реакции:



### Заключение

Была продемонстрирована возможность травления титана микроэмульсией, содержащей плавиковую и серную кислоту в низких концентрациях (менее 1,0 моль/л в водной фазе микроэмульсии). Показано, что обработка микроэмульсией, содержащей 0,9 и 0,5 моль/л HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в составе водной фазы, смогла увеличить среднюю шероховатость титана почти в два раза. Это говорит о том, что такая микроэмульсия перспективна для дальнейшей разработки метода травления титана с помощью микроэмульсий, позволяющего регулировать толщину стравленного слоя и формировать рельеф на поверхности с необходимой шероховатостью.

### Список литературы

1. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.
2. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56, № 3. С.309–316.
3. Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Мурашова Н.М. Кинетика химического полирования алюминия с помощью обратной микроэмульсии, содержащей фосфорную кислоту // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, № 10 (220). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. С. 41-43.
4. Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А., Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойства никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С. 47-59.
5. Гузеева Л.А., Леонова А.С, Крикуненко А.С. Модификация поверхности и свойств титана медицинского назначения химическим травлением // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2011. – №. 1 (1). С. 120-124

УДК 541.182

Хакимов К.Т., Аль-Майяхи Х.А., Степанова У.А., Горбунов И.С., Тельминов Е.Н., Мурадова А.Г.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТОЛЩИНЫ ОБОЛОЧКИ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdSe/CdS

Хакимов Карим Тимурович – магистр 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, karim.khakimov@gmail.com;

Аль-Майяхи Хайдер Али Насер – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, gackwile@gmail.com;

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana\_stepanova@mail.ru;

Горбунов Иван Сергеевич – бакалавр 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; iamivangorbunov@gmail.com;

Мурадова Айтан Галандар кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com.

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Тельминов Евгений Николаевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и фотоники; telminov@ngs.ru;

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, д. 36.

*В настоящей работе были получены полупроводниковые квантовые точки состава CdSe/CdS типа ядро/оболочка одностадийным методом. Для данных нанокристаллов исследовались структурные и оптические свойства, а также зависимость свойств от толщины оболочки CdS.*

*Ключевые слова: ядро/оболочка, квантовые точки, фотолюминесценция, квантовый выход.*

## STUDY OF THE EFFECT OF THE SHELL THICKNESS ON THE PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF CdSe / CdS QUANTUM DOTS

Khakimov K.T.<sup>1</sup>, Al-Mayyahi H.A.<sup>1</sup>, Stepanova U.A.<sup>1</sup>, Gorbunov I.S.<sup>1</sup>, Telminov E.N.<sup>2</sup>, Muradova A.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

*In the present work, semiconductor quantum dots CdSe/CdS of the core / shell type were obtained by a one-pot synthesis method. For these nanocrystals, the structural and optical properties as well as the dependence of the properties on the thickness of the CdS shell was investigated.*

*Key words: core/shell, quantum dots, photoluminescence, quantum yield.*

### Введение

Коллоидные квантовые точки (КТ) вызывают большой интерес ученых ввиду своих уникальных свойств, в первую очередь оптических. КТ на основе халькогенидов металлов являются одними из наиболее распространенных и исследуемых нанокристаллов, которые уже находят применение в различных областях науки и техники. Однако в случае КТ только из неорганического ядра, покрытыми молекулами поверхностно-активных веществ, квантовый выход не превышает 10 %. Это связано с тем, что из-за столь малых размеров нанокристаллов на их поверхности находятся множество оборванных связей, которые являются ловушками фото- и электрогенерированных носителей. Для пассивации поверхностных

состояний КТ необходима модификация нанокристаллов неорганической оболочкой.

Квантовые точки (КТ) со структурой ядро-оболочка стали значительным достижением в области фотолюминесценции, при этом особый интерес уделяется гетероструктурам типа I, где возбужденные носители заряда заключены в ядре. В таких нанокристаллах ядро покрыто оболочкой из другого полупроводника с большей шириной запрещенной зоны, наиболее яркими примерами структур типа I являются CdSe/CdS, CdSe/ZnS и т. д. [1]. Создание неорганической оболочки с подобной кристаллической структурой является наиболее распространенной стратегией пассивирования поверхностных дефектов КТ. Такая неорганическая пассивирующая оболочка с большей шириной запрещенной зоны пространственно разделяет

электронные и дырочные волновые функции, находящиеся в ядре, от состояний ловушки на поверхности, что приводит к повышению эффективности люминесценции, фотохимической стабильности КТ, увеличению квантового выхода фотолюминесценции (КВ ФЛ) [2]. По этим и другим причинам исследователи нашли широкое применение данных наноструктур в области биосенсоров, светодиодов, фотодетекторов, солнечных батарей и лазеров [1].

Существует достаточное количество исследований, доказывающих целесообразность покрытия квантовых точек оболочкой, такие точки обычно демонстрируют исключительные оптические свойства, включая подавление мерцания флуоресценции [3, 4] и увеличение яркости из-за больших коэффициентов молярной экстинкции. Также модификация поверхности КТ неорганической оболочкой позволяет снизить эффект фотообесцвечивания и выровнять яркость флуоресценции [3, 5]. Но среди подобных исследований очень мало таких, которые исследуют зависимость люминесцентных свойств от толщины создаваемой оболочки. Поэтому для нашего исследования были выбраны КТ типа ядро/оболочка CdSe/CdS, как хорошо зарекомендовавшие себя стабильные гетероструктуры, которые тем не менее требуют дальнейшего изучения.

Таким образом, целью данной работы является исследование зависимости флуоресцентных свойств квантовых точек CdSe/CdS со структурой ядро/оболочка от толщины создаваемого покрытия из CdS.

### Экспериментальная часть

Синтез квантовых точек CdSe и CdSe/CdS проводили в глицерине при температуре 140°C. Глицерин использовался в качестве растворителя/реакционной среды. Синтез включал в себя инъекцию водного раствора Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub> в нагретую реакционную смесь, содержащую прекурсор кадмия Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, гидроксид натрия и олеиновую кислоту. Реакционная смесь выдерживалась при требуемой температуре в течение 15 минут для получения «ядра» требуемого размера.

Для исследования влияния толщины оболочки на свойства квантовых точек раствор, содержащий квантовые точки типа «ядро», разделяли на пять частей. Нарращивание оболочки CdS проводилось путём добавления водного раствора тиацетамида различной концентрации по каплям в течение 45 минут при 75°C к каждой из частей. Полученные нанокристаллы экстрагировались н-гептаном. Очистка включала в себя переосаждение этанолом и рекстракцию.

Спектры поглощения образцов снимались с использованием спектрофотометра Varian Cary 50, спектры фотолюминесценции снимались с

использованием люминесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55.

### Результаты и обсуждение

Для всех образцов КТ CdSe, CdSe/CdS были получены спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области (рис. 1). По полученным спектрам поглощения рассчитывали ширину запрещённой зоны методом Тауца. С увеличением толщины оболочки CdS для КТ CdSe/CdS ширина запрещённой зоны уменьшается с 2,3 эВ для ядер CdSe до 2,2 и 2,1 эВ для КТ CdSe/CdS со структурой ядро-оболочка.

Размер полученных КТ CdSe рассчитывали на основе анализа спектров поглощения с помощью эмпирического уравнения (1):

$$D = (1,6122 \cdot 10^{-9}) \cdot \lambda^4 - (2,6575 \cdot 10^{-6}) \cdot \lambda^3 + (1,6242 \cdot 10^{-3}) \cdot \lambda^2 - 0,4277 \cdot \lambda + 41,57, (1)$$

позволяющее определить средний размер нанокристаллов исходя из положения экситонного пика [6], которые хорошо согласовывались с данными просвечивающей электронной микроскопии. Средний размер полученных КТ составил 2,9 нм для структуры типа «ядро» CdSe, 3,2 нм для CdSe/CdS с толщиной оболочки в 1 монослой и 3,8 нм для КТ с толщиной оболочки в 2 монослоя. Монослой в данной работе – это оболочка из CdS размером 3 Å.

Исходя из полученных данных, было установлено, что при увеличении толщины оболочки (количества монослоёв) происходит смещение пиков поглощения в длинноволновую область спектра из-за частичной утечки экситона в матрицу CdS, что можно наблюдать на рис. 1.

Для квантовых точек CdSe, CdSe/CdS исследовались фотолюминесцентные свойства. Для КТ CdSe, покрытых только молекулами ПАВ, в спектрах флуоресценции наблюдалась незначительная люминесценция дефектов и относительно низкая интенсивность излучения. Пассивация данных нанокристаллов неорганической оболочкой CdS приводила к небольшому смещению пиков флуоресценции в красную область, увеличению интенсивности флуоресценции, а также повышению квантового выхода.

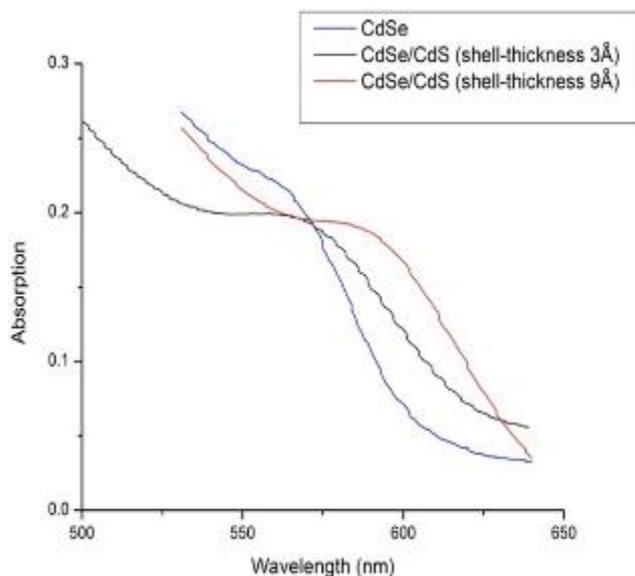


Рис. 1 Спектры поглощения образцов КТ CdSe (синий) и CdSe/CdS с толщиной оболочек в 1,1 (чёрный) и 2,5 (красный) монослоёв

### Заключение

В данной работе были получены полупроводниковые квантовые точки со структурой ядро-оболочка CdSe/CdS одностадийным методом синтеза. Размер квантовых точек CdSe/CdS увеличивается с 2,9 нм для ядра CdSe до 3,3 нм при наращивании оболочки толщиной в один монослой и до 3,8 нм для оболочки в 2 монослоя, при этом ширина запрещенной зоны уменьшается с 2,3 до 2,1 эВ.

Наблюдалось красное смещение длины волны излучения квантовых точек с увеличением толщины оболочки CdS, а также увеличение квантового выхода флуоресценции, что было связано с пассивацией поверхности квантовых точек CdSe.

### Список литературы

1. Purcell-Milton, F., Vishratina, A. K., Kuznetsova, V. A., Ryan, A., Orlova, A. O., & Gun'ko, Y. K. (2017). Impact of Shell Thickness on Photoluminescence and Optical Activity in Chiral CdSe/CdS Core/Shell Quantum Dots. *ACS Nano*, 11(9), 9207–9214. doi:10.1021/acsnano.7b04199.
2. Kim, Y., Chang, J. H., Choi, H., Kim, Y.-H., Bae, W. K., & Jeong, S. (2019). III-V colloidal nanocrystals: control of covalent surfaces. *Chemical Science*. doi:10.1039/c9sc04290c.
3. J. Vela, H. Htoon, Y. Chen, Y. S. Park, Y. Ghosh, P. M. Goodwin, J. H. Werner, N. P. Wells, J. L. Casson and J. A. Hollingsworth, *Journal of Biophotonics*, 2010, 3, 706-717.
4. Y. Ghosh, B. D. Mangum, J. L. Casson, D. J. Williams, H. Htoon and J. A. Hollingsworth, *J Am Chem Soc*, 2012, 134, 9634-9643.
5. S. J. Lim, M. U. Zahid, P. Le, L. Ma, D. Entenberg, A. S. Harney, J. Condeelis and A. M. Smith, *Nature Communications*, 2015, 6, 8210.
6. Yu W.W. et al. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 14. P. 2854–2860.

УДК 544.35+539.21

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

## СОРБЦИЯ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ВЫСОКОПОРИСТЫМ СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА И ДИВИНИЛБЕНЗОЛА

**Широких Сергей Александрович**, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: serega-teo@mail.ru

**Загоскин Павел Станиславович**, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

**Королёва Марина Юрьевна**, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

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

*Было исследовано влияние размера пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола на его сорбционные свойства при поглощении водонефтяной эмульсии с долей дисперсной фазы 50 об.%. Для сорбции были использованы образцы сорбентов с размером пор  $22,7 \pm 0,8$  мкм и  $4,0 \pm 0,3$  мкм. Показано, что скорость сорбции в начальный период времени для обоих образцов составляла  $0,15 \pm 0,05$  кг/(м<sup>2</sup>·с). При этом в образце с размером пор  $4,0 \pm 0,3$  мкм достигалась сорбционная ёмкость, равная  $28,1 \pm 0,5$  г/г, а в образце с размером пор  $22,7 \pm 0,5$  мкм - ёмкость  $12,5 \pm 0,5$  г/г.*

**Ключевые слова:** пористый полимер, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, высококонцентрированная обратная эмульсия, сорбция нефтепродуктов

## SORPTION OF WATER-OIL EMULSION WITH A HIGHLY POROUS COPOLYMER OF STYRENE AND DIVINYLBENZENE

Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*The effect of the pore size of a highly porous styrene-divinylbenzene copolymer on its sorption properties upon absorption of an oil-water emulsion with a dispersed phase fraction of 50 vol.% was investigated. Were used samples of sorbents with a pore size of  $22.7 \pm 0.8$   $\mu\text{m}$  and  $4.0 \pm 0.3$   $\mu\text{m}$ . It was shown that the sorption rate in the initial period of time for both samples was  $0.15 \pm 0.05$  kg/(m<sup>2</sup>·s). In this case, in a sample with a pore size of  $4.0 \pm 0.3$   $\mu\text{m}$ , a sorption capacity of  $28.1 \pm 0.5$  g/g was achieved, and in a sample with a pore size of  $22.7 \pm 0.5$   $\mu\text{m}$ , a capacity of  $12.5 \pm 0.5$  g/g.*

**Keywords:** porous polymer, highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene), highly concentrated W/O emulsion, oil spills sorption

Аварийные разливы нефтепродуктов являются экологической проблемой, масштабы которой увеличиваются вследствие роста промышленного использования нефти. Разливы происходят при добыче, транспортировке и эксплуатации нефтепродуктов на водных объектах и почве. Эффективным методом устранения тонких нефтяных плёнок, остающихся после первичной очистки водных объектов после разливов нефтепродуктов, является использование сорбентов.

Сорбент нефтепродуктов должен обладать плавучестью, гидрофобностью, поглощать значительное количество нефтепродуктов. Таким материалом может стать высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, полученный полимеризацией дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [1-3], или композиционный материал с магнитными наночастицами на его основе [4]. При этом, изменяя размер пор и пористость полимерного материала, можно влиять на его сорбционные свойства, которые также зависят и от свойств сорбируемого нефтепродукта [5, 6].

Необходимо отметить, что при разливах нефтепродуктов на поверхности воды в природных условиях из-за наличия волн могут проходить

процессы самопроизвольного образования водонефтяных эмульсий, стабилизированных находящимися в составе нефти асфальтенами [7]. Поэтому необходимо исследовать сорбционные свойства материалов, используемых для ликвидации аварийных разливов нефтепродуктов, не только при сорбции чистых веществ, но и при поглощении водонефтяных эмульсий, для подтверждения их эффективности.

В выполненной работе было проведено исследование сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с различными размерами пор при сорбции водонефтяной эмульсии.

Водонефтяная эмульсия была получена добавлением бидистиллированной воды к нефти при перемешивании со скоростью 1200 об/мин. Доля дисперсной фазы в полученной эмульсии составляла 50 об.%. На рисунке 1 представлена микрофотография такой эмульсии, полученная с помощью оптического микроскопа, а также распределение капель дисперсной фазы данной эмульсии по размерам. Средний размер капель дисперсной фазы составлял  $2,5 \pm 0,2$  мкм, распределение по размерам было достаточно широким от 1,0 до 16,8 мкм.

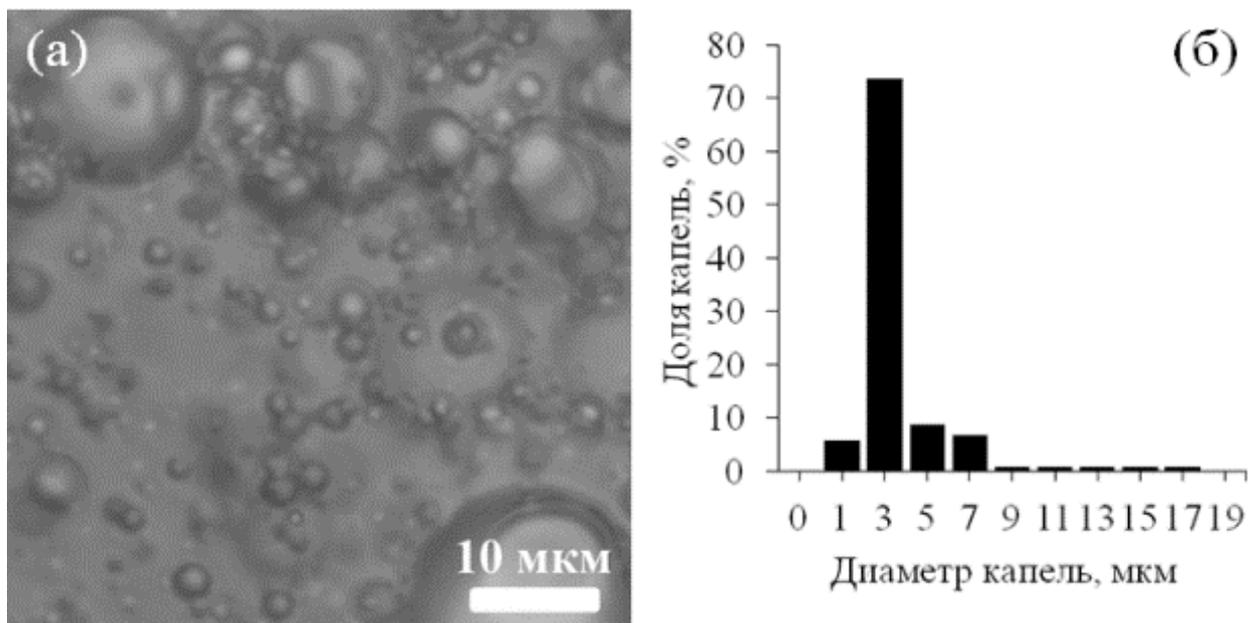


Рис. 1. Микрофотография водонефтяной эмульсии (а) и распределение капель дисперсной фазы по размерам (б)

Для исследования сорбционных свойств в работе было получено два образца высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с различными размерами пор на основе высококонцентрированных обратных эмульсий. В качестве стабилизатора обратной эмульсии использовался сорбитанмоноолеат с концентрацией 10 об.% от объема дисперсионной среды. Размер пор варьировали за счет изменения типа инициатора радикальной полимеризации – маслорастворимого пероксида бензоила и водорастворимого персульфата аммония с концентрацией 3 мас.% от массы сомономеров. Тип инициатора полимеризации влияет на размер пор высокопористых полимерных

материалов. При использовании водорастворимого инициатора создается избыточное осмотическое давление в каплях дисперсной фазы, препятствующее оствальдову созреванию, т.е. увеличению размеров капель до полимеризации [3, 5].

На рисунке 2 показана структура полученных высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Средний диаметр пор составил  $22,7 \pm 0,8$  мкм в случае использования маслорастворимого инициатора полимеризации и  $4,0 \pm 0,3$  мкм в случае использования водорастворимого инициатора.

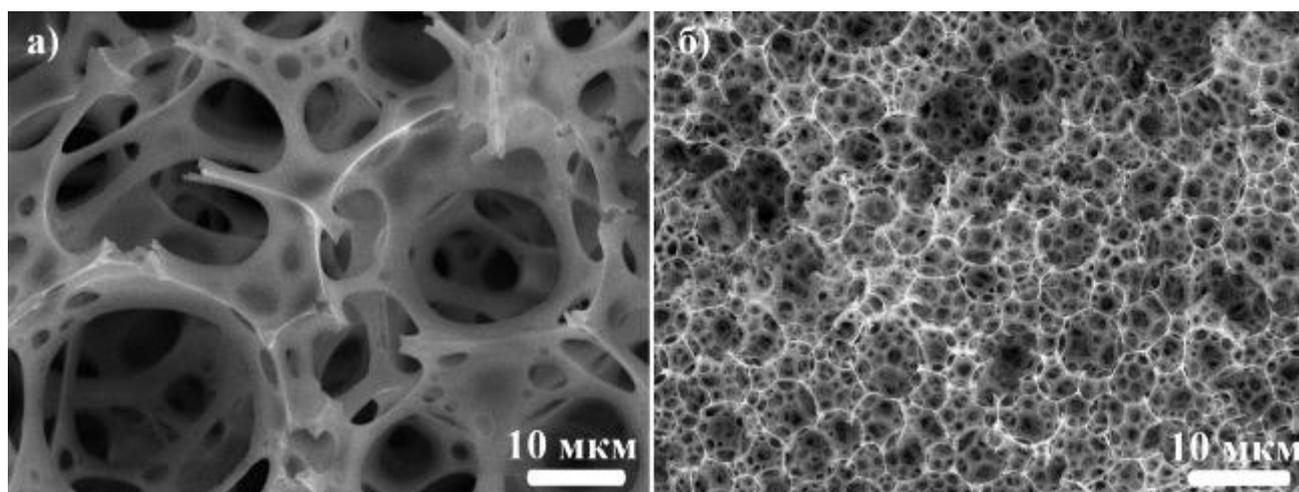


Рис. 2. СЭМ-изображения структуры полимерного материала, полученного с использованием маслорастворимого пероксида бензоила (а) и водорастворимого персульфата аммония (б)

Для определения влияния размера пор на сорбционные свойства сополимеров стирола и дивинилбензола было исследовано поглощение сорбентом водонефтяной эмульсии. Полученные кинетические кривые сорбции водонефтяной эмульсии представлены на рисунке 3.

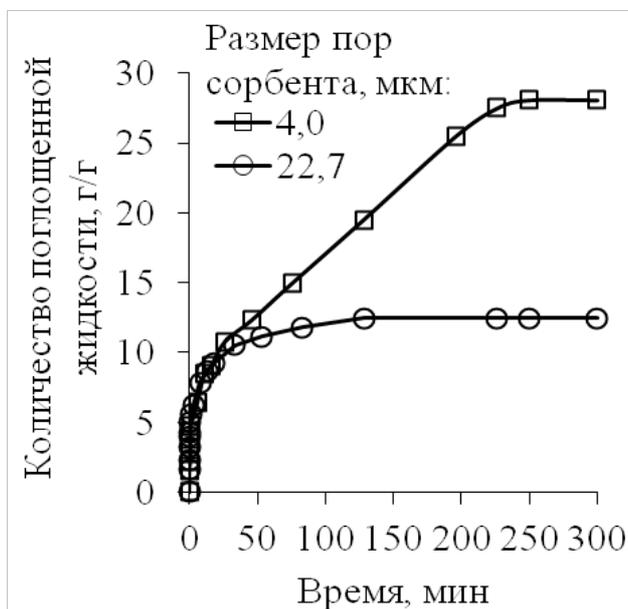


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции водонефтяной эмульсии высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола с разными размерами пор

Из полученных кинетических кривых была рассчитана скорость сорбции в начальный период времени, которая составила  $0,15 \pm 0,05$  кг/(м<sup>2</sup>·с) для обоих образцов. Следует отметить, что образец со средним размером пор 4,0 мкм достигал сорбционной ёмкости в  $28,1 \pm 0,5$  г/г за ~220 мин. Образец со средним размером пор 22,7 мкм достигал равновесия быстрее - за 100-120 мин, но сорбционная ёмкость была ниже -  $12,5 \pm 0,5$  г/г. Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость сорбции в начальный период времени высоковязких жидкостей практически не зависит от размера пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола в диапазоне 4-23 мкм, что согласуется с результатами нашей предыдущей работы [5]. Также полученные данные показывают эффективность получаемых материалов при их

использовании в качестве сорбентов для удаления разливов нефтепродуктов с поверхности воды, способных поглощать как чистые жидкости с различной вязкостью, так и водонефтяные эмульсии.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00397).

#### Список литературы

1. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин А.И., Анисимова Е.Д., Корчагина М.Г., Королёва М.Ю. Изучение влияния концентрации пероксида бензоила на размер пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31, № 13 (194). – С. 26-28.
2. Королева М. Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – №. 3. – С. 290-299
3. Широких С.А., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Влияние устойчивости высококонцентрированных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом на структуру высокопористого сополимера на их основе // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – №. 6. – С. 771-780.
4. Shirokikh S.A., Koroleva M.Y., Montalvan-Estrada A., Yurtov E.V. Highly porous polymeric composite with  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles for oil products sorption // Revista Cubana de Química. – 2020. – Vol. 32(1). – P.104-116.
5. Koroleva M.Y., Shirokikh S.A., Zagoskin P.S., Yurtov E.V. Controlling pore sizes in highly porous Poly (Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption // Polymer Testing. – 2019. – Vol. 77 – P. 105931.
6. Koroleva M.Yu., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Babusenko E.S., Yurtov E.V. Highly porous polymeric sponges for oil sorption // Mendeleev Communications. – 2019. – Vol. 29. – P. 176-177
7. Fingas M., Fieldhouse B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions // Marine pollution bulletin. – 2003. – V. 47(9-12). – P. 369-396.

УДК 544.77

Букина А.В., Полякова А.С., Мурашова Н.М.

## МИКРОЭМУЛЬСИИ ЛЕЦИТИНА КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ «ЗЕЛЁНОЙ» ХИМИИ

Букина Альбина Вячеславовна – студент 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; bkn.alb@yandex.ru.

Полякова Анастасия Сергеевна – аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Мурашова Наталья Михайловна – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

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

*В статье рассмотрены микроэмульсии на основе ПАВ природного происхождения лецитина как перспективные наноструктурированные среды для процессов «зеленой химии». Определены области существования таких микроэмульсий в керосине присутствии бутилового и изопропилового спиртов. Изучена возможность получения микроэмульсий при замене части спирта на экстрагент (ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту, капроновую кислоту).*

*Ключевые слова: микроэмульсия, лецитин, наноструктурированные среды, «зеленая» химия*

## LECITHIN MICROEMULSIONS AS A NANOSTRUCTURED MEDIA FOR “GREEN” CHEMISTRY

Bukina A.V., Polyakova A.S., Murashova N.M.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*This paper describes microemulsions based on surfactant of natural origin lecithin as a prospective nanostructured media for the process of “green” chemistry. Regions of the existence of these microemulsions of kerosene in the presence of butyl and isopropyl alcohols are determined. The possibility to obtain microemulsions by replacing part of the alcohol with an extractant (di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, capronic acid) is studied.*

*Key words: microemulsion, lecithin, nanostructured media, “green” chemistry*

### Введение

Микроэмульсии – это термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Благодаря способности солюбилизировать одновременно водо- и маслорастворимые вещества их используют во многих областях химии и химической технологии – в качестве среды для проведения каталитических реакций, экстракции, синтеза наночастиц, процессов полимеризации и электрохимического осаждения [1]. В таких процессах чаще всего используют микроэмульсии на основе синтетических ПАВ – ионных (таких как Аэрозоль ОТ, цетилтриметиламмоний бромид, додецилсульфат натрия), а также неионных (Тритон X 100, ПАВ группы Твин и Спан). Эти поверхностно-активные вещества позволяют получить микроэмульсии, подходящие для решения определённых технологических задач. Однако, их недостатками зачастую являются токсичность используемого ПАВ, его высокая стоимость и сложность утилизации.

Для замены синтетических ПАВ, указанных выше, может быть использован лецитин. Лецитин – это природное поверхностно-активное вещество, которое относится к классу фосфолипидов, преимущественно содержащее фосфатидилхолин. Благодаря своей структуре лецитин способен

образовывать различные наноструктуры – жидкие кристаллы, липосомы, органогели. В присутствии соПАВ (алифатических спиртов, карбоновых кислот, аминов) могут быть получены микроэмульсии лецитина [2]. Благодаря биосовместимости компонентов микроэмульсии лецитина предлагается использовать в медицине в качестве системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ и при создании косметических средств [3]. Поэтому микроэмульсии на основе лецитина могут служить в качестве наноструктурированных сред для процессов «зеленой» химии.

Представляет интерес разработка составов микроэмульсий лецитина для выделения и разделения веществ, например, для микроэмульсионного выщелачивания металлов. Микроэмульсионное выщелачивание – это процесс извлечения металлов из частиц твёрдого сырья с помощью микроэмульсии, содержащей экстрагент. Ранее была показана возможность извлечения цветных металлов (на примере меди) микроэмульсиями на основе додецилсульфата натрия, содержащими экстрагенты ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (Д2ЭГФК) и капроновую кислоту [4].

Целью данной работы является изучение областей существования микроэмульсии в системе лецитин – алифатический спирт – керосин – вода, не содержащих экстрагенты, а также содержащих Д2ЭГФК и капроновую кислоту.

### Экспериментальная часть

Источником лецитина для получения микроэмульсий был фосфолипидный концентрат «Мослецитин». В качестве алифатических спиртов для получения микроэмульсии выбраны бутанол-1 и изопропанол.

Для приготовления микроэмульсии смешивали рассчитанные количества лецитина, спирта, керосина и, при необходимости, экстрагента. Смешивание компонентов проводилось при комнатной температуре до полного растворения лецитина. Область существования микроэмульсии определяли путем добавления в исходный образец порций дистиллированной воды объемом 20 мкл до появления устойчивого помутнения и последующего расслоения микроэмульсии.

### Обсуждение результатов

*Область существования микроэмульсии в системе лецитин - бутанол-1 - керосин - вода.* Область существования микроэмульсии в системе лецитин - бутанол-1 - керосин - вода определяли при разных концентрациях смеси ПАВ (лецитин + бутанол-1) в органической фазе (от 10 до 80 масс.%). Рассматривали разные массовые соотношения лецитин:спирт в смеси ПАВ – 1:1 и 1:2. Полученные данные приведены на рис. 1.

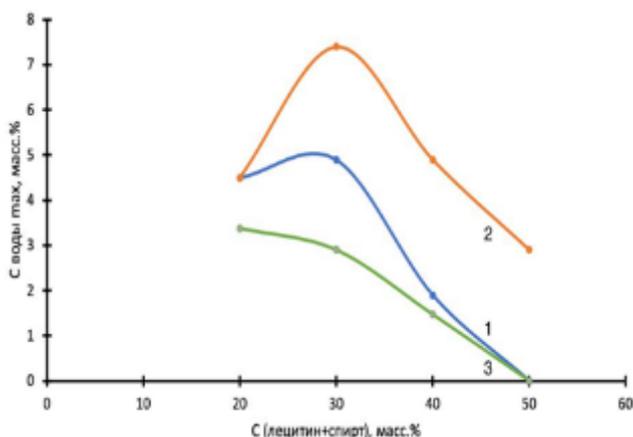


Рис. 1. Зависимость максимального содержания воды в микроэмульсии от концентрации смеси ПАВ (лецитин+спирт) в органической фазе. Органическая смесь ПАВ: 1 – лецитин+бутанол-1 (1:1); 2 – лецитин+бутанол-1 (1:2); 3 – лецитин+изопропанол.

Было обнаружено, что максимальное содержание воды в микроэмульсии уменьшается при повышении концентрации смеси ПАВ в органической фазе. При концентрациях смеси лецитин+бутанол-1 (соотношение 1:1) более 50 масс. % исходные органические растворы получались мутными, лецитин полностью не растворялся даже при нагревании, поэтому изучение этих образцов не проводили. При соотношении лецитин:спирт = 1:2 микроэмульсия способна солубилизовать больше воды, чем при соотношении лецитин:спирт = 1:1. Наиболее широкая область существования по воде была обнаружена для микроэмульсии, содержащей 30

масс.% ПАВ при соотношении лецитин:бутанол-1=1:2 (рис.1). Такая микроэмульсия может содержать не менее 7,5 мас.% воды.

*Область существования микроэмульсии в системе лецитин - изопропанол - керосин - вода.* Область существования микроэмульсии в системе лецитин - изопропанол - керосин - вода также определяли при разных концентрациях смеси ПАВ (лецитин+изопропанол) в органической фазе (от 10 до 80 масс.%). Массовое соотношение лецитин:спирт в смеси ПАВ в данном случае было равно 1:1. Полученные данные приведены на рис.1.

Было определено, что область существования микроэмульсий имеет такую же форму зависимости от концентрации ПАВ, как и в случае с бутанолом: она уменьшается при увеличении концентрации смеси ПАВ в органической фазе. Также при содержании смеси лецитин+изопропанол более 50 масс.% исходные органические растворы получались мутными, лецитин полностью не растворялся даже при нагревании, поэтому титрование этих образцов не проводили. Следует отметить, что микроэмульсии с изопропанолом солубилизируют не более 3,5 масс.% воды. Это меньше, чем солубилизационная ёмкость микроэмульсий с бутанолом-1. Таким образом, микроэмульсии в системе лецитин - изопропанол - керосин - вода не подходят для дальнейшей работы.

*Область существования микроэмульсии в системе лецитин - спирт - экстрагент - керосин - вода.* Для исследования выбрали состав микроэмульсии, в которой была обнаружена наиболее широкая область существования: система лецитин – бутанол-1 – керосин – вода, концентрация смеси ПАВ в органической фазе 30 масс.%, соотношение лецитин:бутанол-1=1:2. Часть спирта в этой системе (от 10 до 50% от массы бутанола-1 заменяли на экстрагент: в первом случае на Д2ЭГФК, во втором - на капроновую кислоту и определяли максимальное содержание воды в микроэмульсии (рис. 2).

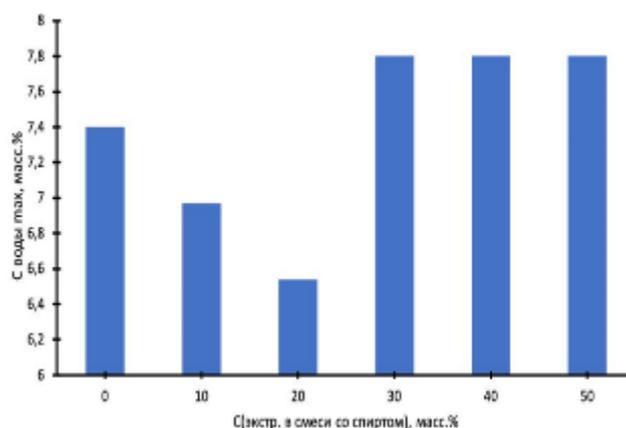


Рис. 2. Зависимость максимального содержания воды от содержания экстрагента (Д2ЭГФК) в смеси со спиртом.

Было определено, что для микроэмульсии в системе лецитин - бутанол-1 - Д2ЭГФК - керосин - вода при замене 10 и 20 масс.% спирта на экстрагент

максимальное содержание воды уменьшилось (6,97% и 6,54% воды соответственно), а при содержании экстрагента от 30 до 50 масс.%, наоборот, увеличилась до 7,8%. При изучении области существования микроэмульсии в системе лецитин - бутанол-1 - капроновая кислота - керосин - вода исходные органические образцы оказались неустойчивые: еще до титрования водой стали мутными и со временем выпал осадок. Поэтому в качестве экстрагента в состав предложенной микроэмульсии может входить Д2ЭГФК, а капроновая кислота не входит для этих целей.

#### Заключение

Таким образом, было показано, что одним из вариантов микроэмульсии для “зелёной” химии может служить образец состава лецитин - бутанол-1 - Д2ЭГФК - керосин - вода, содержащей 30 масс.% ПАВ при соотношении лецитин:бутанол-1=1:2 и массовой долей экстрагента от массы спирта от 30 до 50 масс.%.

Полученные данные служат основой для разработки состава микроэмульсии для выщелачивания металлов, которая с экологической точки зрения является более безопасной, по сравнению с существующими аналогами.

#### Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. – 2019. – Т.6. – С.64-69.
2. Aboofazeli R., Lawrence C.B., Wicks S.R., Lawrence M.J. Investigations into the formation and characterization of phospholipid microemulsions. III. Pseudo-ternary phase and either an alcanoic acid , amine , alkanediol , polyethylene glycol alkyl ether or alcohol as cosurfactant // International Journal of Pharmaceutics. – 1994.– V.111. – P.63-72.
3. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю., Мезина Е.Д., Юртов Е.В. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т.14, № 1-2. – С.69-75.
4. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия-бутанол-1-экстрагент-керосин-вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т.93, № 2. – С.249-256.

УДК 541.18

Давыдов В.В., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Макрушин Н.А.

## СТРУКТУРА НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

**Давыдов Владимир Владимирович**, студент 2 курса энерго-механического факультета;  
**Голубина Елена Николаевна**, д.х.н., профессор кафедры «Фундаментальная химия»;  
**Кизим Николай Федорович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия»;  
e-mail: [nphk@mail.ru](mailto:nphk@mail.ru)  
**Макрушин Николай Анатольевич**, к.х.н., доцент кафедры «Фундаментальная химия».

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

*Показано, что материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов лантаноидов является неоднородным, прослеживаются участки с аморфной и кристаллической структурой. Установлено влияние природы РЗЭ и разбавителя Д2ЭГФК на размер кристаллита и долю кристалличности в материале межфазных образований в системе водный раствор Ln(III) / раствор Д2ЭГФК в разбавителе.*

**Ключевые слова:** межфазный синтез, межфазные образования, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, редкоземельный элемент.

## STRUCTURE OF NANOMATERIALS BASED ON DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHATES OF LANTHANOIDS

Davydov V.V., Golubina E.N., Kizim N.F., Makrushin N.A.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*It has been shown that the material of interfacial formations based on di-(2-ethylhexyl)phosphates of lanthanides is heterogeneous, with areas with an amorphous and crystalline structure traced. The effect of the nature of the REE and diluent of the D2EHPA on the crystallite size and the proportion of crystallinity in the material of interfacial formations in the Ln(III) aqueous solution / D2EHPA solution in the diluent has been established.*

**Key words:** interfacial synthesis, interfacial formations, di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, rare earth element.

Межфазный синтез наноматериалов относится к технологии "снизу-вверх" и основан на протекании химических реакций между двумя веществами, первоначально находящимися в разных фазах, образованных жидкими несмешивающимися растворами. В результате протекания гетерофазной реакции возникают молекулы нового вещества, которые могут седиментировать, распределяться в объеме водной фазы или накапливаться на межфазной поверхности [1-3]. Локализованные на границе раздела молекулы могут образовать наночастицы. Межфазная поверхность жидкость-жидкость способствует самоорганизации и самосборке наночастиц [1, 4-7].

В настоящей работе представлены данные по межфазному синтезу наноматериалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов на межфазной границе жидкость/жидкость.

Объектами исследования являлись гетерогенные системы: водный раствор хлорида редкоземельного элемента (РЗЭ) (Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Er(III), Ho(III) или Yb(III)), рН 5,3 / ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) в разбавителе (гексан, гептан, октан, нонан, декан, толуол, тетрахлорметан). Все реактивы, используемые в работе, имели квалификацию «х.ч.». Д2ЭГФК очищена по обычной методике [8].

Диапазон исследованных концентраций и по экстракционному реагенту, и по извлекаемому элементу одинаков: 0,005 – 0,1 М (при этом соотношение исходных концентраций Д2ЭГФК и РЗЭ (III) изменялось от 0,1 до 10).

ИК - спектры образцов материала межфазных образований Ln(III) регистрировали ИК – Фурье спектрофотометром ФСМ – 1201. Высушенный материал межфазных образований растирали и прессовали в таблетку с бромидом калия.

Образующийся в переходной области ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида может накапливаться, формировать межфазную пленку [1], коагулировать, агрегировать, структурироваться в гель. Межфазные образования наблюдаются визуально (рис. 1-3). При невысокой концентрации РЗЭ (в исходной водной фазе) и концентрации Д2ЭГФК (в исходной органической фазе), в 10 - 15 раз превышающей концентрацию РЗЭ, реакционная зона расширяется в сторону водной фазы, ввиду проникновения в эти слои молекул Д2ЭГФК. В этом случае значительная часть возникающих частиц новой фазы, находящихся вдали от межфазной границы, не «удерживается» в переходной области и седиментирует (рис. 1), т.е. накопление РЗЭ в межфазном слое практически отсутствует. При высоком насыщении органической фазы структурообразование, начинающееся в

межфазном слое, приводит к формированию органогеля (рис. 2). При соизмеримых концентрациях образующаяся соль ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида удерживается в межфазной слое, формируя впоследствии межфазную пленку (рис. 3). Основой конденсационной структуры являются линейные полимеры, в которых грани связаны между собой мостиковыми связями  $\text{Ln}-(\text{O}-\text{P}-\text{O})_3-\text{Ln}$ . На это указывает поглощение при 1180 и 1090  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся соответственно к колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{PO})$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{PO})$  мостиковых алкилфосфатных групп в



Рис. 1. Седиментация ди-(2-этилгексил)фосфата эрбия



Рис. 2. Вид органогеля



Рис. 3. Фрагмент материала межфазных образований, извлеченного из переходного слоя системы

Для определения структуры материала межфазных образований их извлекали из системы, отмывали разбавителем и дистиллированной водой, высушивали на воздухе. Затем регистрировали рентгенограммы на дифрактометре ДРОН-3 с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на отраженном пучке. Для примера на рис 4 показаны рентгенограммы образцов материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноидов.

Средний размер кристаллитов оценивали по уравнению Селякова-Шеррера

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta),$$

где  $K = 0,94$  – коэффициент, зависящий от формы блоков,

$D$  – размер кристаллита,

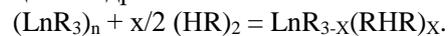
$\Delta$ ,  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте, град,

$\theta$  – положение центра тяжести рефлекса, град.

Анализ рентгенограмм образцов материала межфазных образований позволяет утверждать, что материал является неоднородным; прослеживаются участки с кристаллической и аморфной структурой (рис. 4).

Представленные в таблице данные показывают, что в ряду исследуемых РЗЭ по мере перехода от лантана к лютецию размер кристаллита уменьшается, а доля кристалличности увеличивается.

линейных полимерах [9]. Полоса 1200  $\text{см}^{-1}$  принадлежит колебаниям  $\text{PO}$ -группы в хелатном бианионе ( $\text{RHR}$ ), а полоса 1030  $\text{см}^{-1}$  – деформационных колебаниям  $\text{POH}$ - групп в этой же группировке. Появление полос обусловлено сольватацией полимера  $(\text{LnR}_3)_n$  молекулами Д2ЭГФК ( $\text{HR}$ ) по реакции внедрения



Полосы поглощения 3400 и 1620  $\text{см}^{-1}$  могут указывать наличие свободной или слабосвязанной воды.

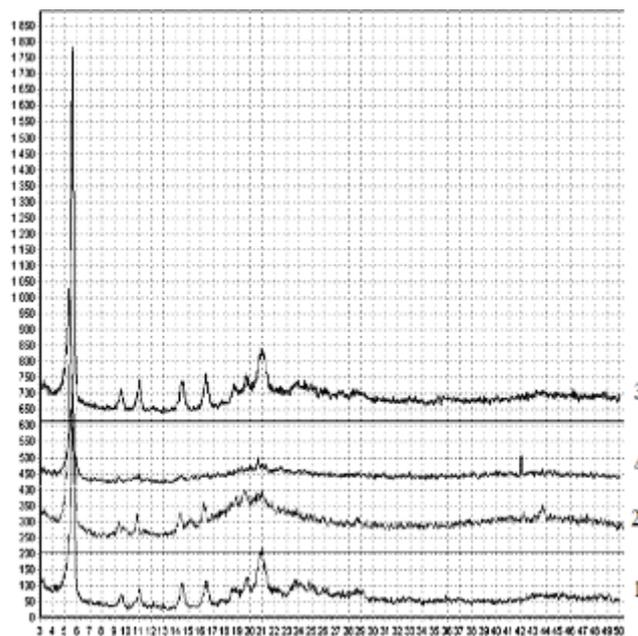


Рис. 4. Рентгенограммы материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида 1 –  $\text{Nd}(\text{III})$ , 2 –  $\text{Gd}(\text{III})$ , 3 –  $\text{Er}(\text{III})$ , 4 –  $\text{Yb}(\text{III})$  в системах с Д2ЭГФК в гептане

Влияние природы разбавителя на размер кристаллита и долю кристалличности связано с различиями в развитии в системе спонтанной поверхностной конвекции, обусловленной градиентами межфазного натяжения и приводящей при высокой интенсивности к проникновению молекул воды и растворителя в состав межфазных образований.

Таблица 1. Размер кристаллита и доля кристалличности материала межфазных образований в системе 0,1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе

Ln(III)	Разбавитель	Размер кристаллита, нм	Доля кристалличности, %
Pr(III)	гептан	40,3 ÷ 64,1	18,7
Eu(III)		27,6 ÷ 36,5	22,7
Gd(III)		20,5 ÷ 29,2	23,5
Ho(III)		21,5 ÷ 27,0	25,8
Yb(III)		18,0 ÷ 18,8	27,3
Ho(III)	гексан	16,2 ÷ 22,9	29,8
	октан	25,5 ÷ 26,0	21,8
	нонан	28,2 ÷ 33,3	18,7
	декан	37,6 ÷ 43,2	13,3
	толуол	28,7 ÷ 33,0	18,9
	тетрахлорметан	42,7 ÷ 54,2	10,7

Примечание: данные относятся ко времени контакта фаз 60 мин

Таким образом, материал межфазных образований, формирующихся при экстракции РЗЭ растворами Д2ЭГФК, представляет собой в основном среднюю соль лантаноидной соли ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и имеет две координации атомов: аморфные границы (характеризующиеся разупорядоченным расположением атомов) и кристаллические границы (упорядоченных областей расстояние между которыми может изменяться).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00194 и гранта Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

### Список литературы

1. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость. // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95, № 4. С. 508-528.
2. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-liquid system // Mendeleev Communication. -2018. – V.28, № 1. – P. 110-112.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Гели, микроэмульсии и жидкие кристаллы в

экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой // Химическая технология. – 2006. – № 6. – С. 26-31.

4. Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interface / Y. Lin, H. Skaff, T. Emrick, A. D. Dinsmore, T. P. Russell // Science. – 2003. – Vol. 299. – P. 226-229.
5. Nanoparticle assembly at fluid interfaces: structure and dynamics / Y. Lin, A. Boker, H. Skaff, D. Cookson, A. D. Dinsmore, T. Emrick, T. P. Russell // Langmuir. – 2005. – Vol. 21. – P. 191-194.
6. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журнал физической химии. – 2013. – Т.87, № 3. – С. 517-522.
7. Rao B.G., Mukherjee D., Reddy B.M. Chapter 1 – Novel approaches for preparation of nanoparticles // Nanostructures for Novel Therapy Synthesis, Characterization and Applications Micro and Nano Technologies. – 2017. – P. 1-36.
8. McDowell WJ, Perdue PT, Case G.N. Purification of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1976. – Vol. 38, № 11. – P. 2127-2129.
9. Трифионов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Сольватация ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ молекулами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Радиохимия. – 1992. – № 3. – С. 138-143.

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

УДК: 546.79:543.544:543.054

Казин В.И., Тюпина Е.А., Захарченко Е.А.

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННЫХ ГРАФЕНОВ В РАСТВОРАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА, СОДЕРЖАЩИХ U, Th И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Казин Владислав Игоревич – студент 5 курса Института материалов современной энергетики;

e-mail: [kazin98@list.ru](mailto:kazin98@list.ru)

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

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

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

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

Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия, 119991,

Москва, ул. Косыгина, д.19

*Представлены результаты изучения сорбционных свойств углеродных наноматериалов на основе окисленных графенов в растворах сложного состава по отношению к редкоземельным элементам, U и Th. Определены условия сорбции, обеспечивающие извлечение целевых компонентов более 90% при pH= 2,2: соотношение объема и массы сорбента и время контакта. Рассчитаны коэффициенты распределения редкоземельных элементов, U и Th при сорбции (~10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>мл/г). Выбран наиболее эффективный сорбент – композит, состоящий из мезопористого углерода и оксиграфена (16%), дополнительно окисленный в процессе синтеза, который может быть использован в схемах определения редкоземельных элементов, U и Th после разложения геологических образцов.*

**Ключевые слова:** углеродные наноматериалы, окисленные графены, редкоземельные элементы, сорбция, анализ геологических образцов.

## STUDY ON THE SORPTION PROPERTIES OF CARBON NANOMATERIALS BASED ON OXIDIZED GRAPHENES IN COMPLEX SOLUTIONS CONTAINING U, TH AND RARE EARTH ELEMENTS

Kazin V.I.<sup>1</sup>, Tyupina E.A.<sup>1</sup>, Zakharchenko E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

<sup>2</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russia

*The results of the study on the sorption properties of carbon nanomaterials based on oxidized graphenes in complex solutions are presented. The sorption conditions for the recovery of rare earth elements, U and Th more than 90% at pH=2,2 was determined (ratio of solution volume and sorbent mass and contact time). Distribution coefficients of rare earth elements, U, Th was calculated (~10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup>mL/g). It was chosen the most effective sorbent which can be used in the schemes of rare earth elements, U, Th determination after decomposition of geological samples – the composite consisting of mesoporous carbon and oxygraphene(16%) additionally oxidized during the synthesis process.*

**Keywords:** carbon nanomaterials, oxidized graphene, rare earth elements, sorption, analysis of geological samples.

### Введение

Одна из важнейших задач радиохимии и аналитической химии - определение низких содержаний редкоземельных элементов (РЗЭ) и актинидов в различных природных и технологических объектах часто требует сложной пробоподготовки, включающей предварительное сорбционное концентрирование аналитов. Углеродные наноструктурные материалы (УНМ) благодаря развитой поверхности, химической устойчивости, наличию в структуре карбоксильных функциональных групп находят все более широкое применение в качестве сорбентов. В ряде работ показаны возможности использования для выделения РЗЭ, U и Th различных типов нанотрубок, наноалмазов, нанопористых углей [1-5]. В качестве потенциальных сорбентов рассматриваются материалы на основе оксида графена [6,7], преимущества использования которых связаны не только с их уникальными свойствами, но и доступностью благодаря совершенствованию технологии получения. В Тамбове

в ООО Нанотехцентр налажен выпуск наноматериалов различного типа, а также разрабатываются многослойный окисленный графен, графены с глубокой степенью окисления, композиты на их основе.

Целью представленной работы является изучение сорбционных свойств новых углеродных наноматериалов на основе окисленных графенов в растворах сложного состава, содержащих U, Th и РЗЭ. Полученные данные позволят сделать вывод о перспективности использования изученных УНМ для сорбционного концентрирования РЗЭ, урана и тория из растворов, полученных после разложения горных пород, и последующего определения методом масс-спектрометрии.

### Экспериментальная часть

Для исследования выбраны углеродные наноматериалы, которые производятся в полупромышленном или лабораторном масштабе в ООО Нанотехцентр (г. Тамбов) (Таблица 1).

Таблица 1. Характеристики исследуемых сорбентов

УНМ	Характеристики материалов
МПУ_030	Композит на основе мезопористого углерода и нанотрубок (15-20%). Удельная поверхность 2400-2600 м <sup>2</sup> /г. Удельный объем пор 1-10 см <sup>3</sup> /г. Размер пор 2,0-2,2 нм.
Аэрогель	Аэрогель на основе восстановленного оксида графена, декорированного наночастицами оксидов железа
Таунит очищенный	УНТ Таунит, дополнительно очищенные в 30% азотной кислоте при 60°, промытые дистиллированной водой до нейтральной pH
МПУ_S043	Композит на основе мезопористого углерода и оксиграфена (16%). Удельная поверхность 2600-4000 м <sup>2</sup> /г. Удельный объем пор 2-2,5 см <sup>3</sup> /г. Размер пор 2-6 нм.
Оксид графена	Продукт глубокого окисления графита. Получен в виде порошка. Содержит около 60% углерода и около 40% кислородных групп.
Таунит-ПАНИ	Композит на основе углеродных нанотрубок и полианилина
G-132	Композит, состоящий из мезопористого углерода и оксиграфена (16%), дополнительно окисленный в процессе синтеза

Растворы для сорбции объемом 50 мл с pH=1,5-4,0 и концентрацией по элементам 0,125 мкг/мл готовили путем смешивания раствора 2% HNO<sub>3</sub>, стандартных растворов для масс-спектрометрии (МЕРК): **A** (Al, As, V, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, Re, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Y, Yb, Zn) и **B** (Ag, Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zr Zn) в 2% HNO<sub>3</sub>, раствора трис-буфера (концентрация 12-27 г/л) и бидистиллированной воды. Сорбцию проводили при добавлении 5-150 мг сухого сорбента к 10 мл раствора с pH=2,2. Сорбент и раствор перемешивали в течение часа на ротационном смесителе. Затем отбирали аликвоту

раствора 1 мл, отделяли от частиц сорбента с использованием бумажного фильтра синяя лента, разбавляли в 10 раз 2% HNO<sub>3</sub> и анализировали полученные растворы методом МС-ИСП.

#### Результаты и обсуждение

Проведен скрининг УНМ различного типа в растворах с pH=2,2, при котором по литературным данным наблюдается высокая сорбция актинидов и РЗЭ при отсутствии гидролиза. Определена их сорбционная способность по отношению к целевым (РЗЭ, U, Th) (Таблица 2) и другим элементам.

Таблица 2. Степень извлечения элементов после сорбции на УНМ (m сорбента = 5 мг, V p-ра = 10 мл)

Элемент	Оксид графена	Таунит+60% ПАНИ	МПУ_030	G-132	МПУ_S043	Таунит очищ.	Аэрогель
РЗЭ	51	0	4	62	39	5	55
Th	96	84	74	98	99	91	87
U	47	38	16	70	56	34	68

Установлено, что максимальную сорбцию обеспечивают оксид графена, композиты на основе мезопористого углерода и оксида графена – МПУ\_S043 и G-132 и аэрогель на основе восстановленного графена, декорированный оксидом железа. Также эти сорбенты могут извлекать Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Mn (до 30%) и Bi (до 90%). Для использования сорбентов в аналитической химии существенно важным является химическая чистота материалов. Поэтому также была определена загрязненность исследуемых УНТ целевыми элементами (РЗЭ, U, Th), а также ионами металлов – катализаторов, используемых при синтезе. Полученные данные показали, что УНТ не загрязнены РЗЭ, U и Th, однако аэрогель на основе графена в значительной степени (до 50,5 мг/г) загрязнен Al, Cr, Cu, Ga, Li, Mn, Ni, Pb и Zn. Поэтому для детального изучения были выбраны наиболее эффективные материалы – оксид графена и композиты на основе мезопористого углерода и оксида графена МПУ\_S043 и G-132.

При исследовании сорбционной способности были получены данные по зависимости степени сорбции от соотношения объема раствора и массы сорбента (рис.1). Выбрано соотношение V/m для каждого сорбента, обеспечивающее извлечение РЗЭ, U, Th более чем на 90%: для G-132 – 500 мл/г (РЗЭ), 333 мл/г (U, Th), для оксида графена - 500 мл/г (РЗЭ), 200 мл/г (U, Th), для МПУ\_S043 – 200 мл/г (РЗЭ, U, Th). Исследована кинетика процесса сорбции в течение времени от 10 минут до 5 суток. Установлено, что равновесие при сорбции на композитах G-132 и МПУ\_S043 достигается за 60 мин, на оксиде графена за 120 мин.

Рассчитаны коэффициенты распределения для РЗЭ, урана и тория в равновесных условиях, при сорбции в течение 1 и 5 суток (Таблица 3). Наиболее эффективным для предварительного концентрирования РЗЭ, урана и тория в растворах сложного состава является сорбент G-132.

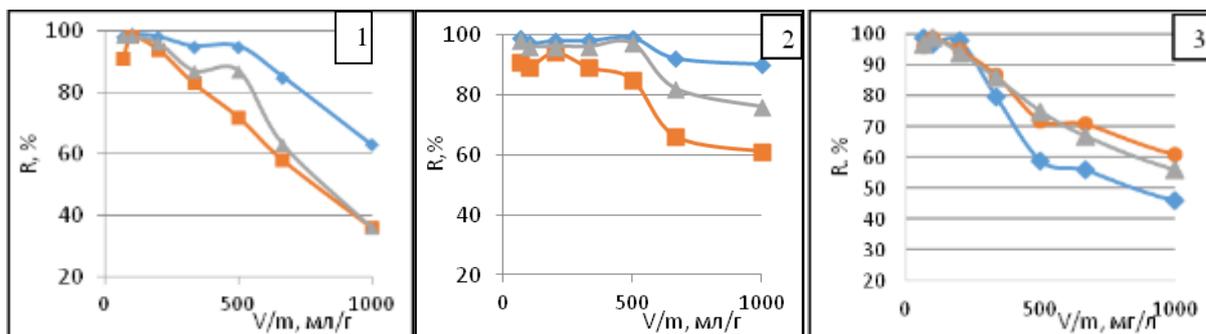


Рис 1. Степень извлечения РЗЭ (♦), U (▲) и Th (■) сорбентами G-132 (1), оксидом графена (2), MIPU\_S043 (3) при разных V/m. V = 10 мл, pH = 2,2, t = 1 час

Таблица 3. Коэффициенты распределения (мл/г) РЗЭ, урана и тория при сорбции на различных сорбентах

Элемент	G-132		Оксид графена		MIPU_S043	
	1 сут	5 сут	1 сут	5 сут	1 сут	5 сут
РЗЭ	$2,2 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^2$	$4,6 \cdot 10^2$
Th	$8,7 \cdot 10^4$	$9,4 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^2$	$6,5 \cdot 10^2$
U	$1,9 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^3$

### Заключение

По результатам проделанной работы для включения в схемы определения РЗЭ, урана, тория в геологических образцах предложен наиболее эффективный УНМ – композит G-132, состоящий из мезопористого углерода и оксида графена (16%), дополнительно окисленный в процессе синтеза, характеризующийся высокими коэффициентами распределения РЗЭ, урана, тория в растворах с pH=2,2 и обеспечивающий их извлечение более чем на 90%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ 19-03-00953.*

### Список литературы

1. Тананаев И.Г., Сарычев Г.А., Мясоедов Б.Ф. Наноматериалы в ядерной технологии и радиозоологии// Российские нанотехнологии, 2016, Т. 11, N. 1–2. С.60-66.
2. Nengsheng Ye, Pengzhi Shi. Applications of Graphene-Based Materials in Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction// Separation & Purification Reviews 2015, 44: 183–198
3. Захарченко Е.А., Маликов Д.А., Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Куляко Ю.М. Сорбционное выделение U(VI), Pu(IV), Am(III) из азотнокислых

растворов твердофазными экстрагентами на основе углеродных нанотрубок Таунит и полистирольных носителей// Радиохимия.- 2014.-Т. 56, № 1.- С. 26–29.

4. Родионова А.А., Захарченко Е.А., Молочникова Н.П., Тюпина Е.А. Изучение сорбционных свойств модифицированных форм углеродных материалов в водных растворах на примере U и Eu// Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 6 (155). С. 92-94.

5. Новичкова А.А., Захарченко Е.А., Тюпина Е.А. Концентрирование урана новыми сорбционными материалами на основе углеродных нанотрубок "Таунит". Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 6 (135). С. 88-91.

6. Xin Wang, Bo Liu, Qipeng Lu, Qishu Qu. Graphene-based materials: Fabrication and application for adsorption in analytical chemistry// Journal of Chromatography A. 2014. V. 1362. P. 1–15

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

УДК 621.039.75

Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А.

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К СТРОНЦИЮ И ЦЕЗИЮ В УСЛОВИЯХ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХРАНИЛИЩ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Прядко Артем Викторович – аспирант 2-го года обучения кафедры химии высоких энергий и радиозологии; arpyadko@muctr.ru.

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

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

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

Закусин Сергей Вячеславович – младший научный сотрудник лаборатории кристаллохимии минералов; ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН),

Россия Москва, 119017, Старомонетный пер., 35

*В статье рассмотрено влияние щелочной модификации, моделирующей взаимодействие с поровыми водами цементов, на сорбционные свойства бентонита месторождения Таганское по отношению к радиоактивным стронцию и цезию. Установлено, что щелочное воздействие не приводит к снижению сорбционных свойств исследованных бентонитов по отношению к этим радионуклидам.*

*Ключевые слова: бентонит, щелочная модификация, сорбция, стронций, цезий*

## SORPTION PROPERTIES OF BENTONITES TOWARDS STRONTIUM AND CESIUM IN CONDITIONS OF SUBSURFACE RADIOACTIVE WASTE DISPOSALS

Pryadko A.V.<sup>1</sup>, Zakusin S.V.<sup>2</sup>, Tyupina E.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry (IGEM) RAS

*The article discusses influence of alkali modification, modelling interaction with cement pore waters, on sorption properties towards radioactive strontium and cesium of bentonite of Taganskoye deposit. Sorption of these radionuclides on investigated bentonites was found not to reduce under alkali impact.*

*Key words: bentonite, alkali treatment, sorption, strontium, cesium*

### Введение

В атомной промышленности бентонит находит применение на различных стадиях обращения с радиоактивными отходами (РАО). Благодаря высоким сорбционным свойствам по отношению к цезию [1, 2], он используется для извлечения радионуклидов Cs, в том числе из отработавших вакуумных масел [3 – 5]. При добавлении в цементную матрицу для иммобилизации РАО, бентонит повышает прочность фиксации радионуклидов [6, 7]. Кроме того большинство концепций хранилищ для РАО включают в себя противомиграционные барьеры, в состав которых входят бентонитовые глины [8 – 10].

Основным минералом бентонитовых глин является монтмориллонит – слоистый алюмосиликат, слой которого состоит из двух сеток кремнекислородных тетраэдров SiO<sub>4</sub>, обращённых вершинами внутрь, и сетки алюмогидроксильных октаэдров Al(OH)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, расположенной между ними. Изоморфные нестехиометрические замещения Al<sup>3+</sup> на Mg<sup>2+</sup> и Fe<sup>2+</sup> в октаэдрических позициях и в меньшей мере Si<sup>4+</sup> на Al<sup>3+</sup> в тетраэдрических обуславливают отрицательный заряд слоя монтмориллонита, который скомпенсирован зарядом катионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и др., расположенных в межслоевом пространстве. Такая структура

определяет высокие способности бентонита к сорбции катионов [10 – 12].

В процессе эксплуатации приповерхностных хранилищ РАО бентонитовые барьеры подвергаются воздействию сильнощелочных сред, создаваемых цементом конструкций и матриц. Щелочная среда может вызывать снижение удельной площади поверхности [13, 14] и ёмкости катионного обмена бентонитов [15], что в свою очередь может привести к снижению сорбционных свойств бентонитов по отношению к катионам радионуклидов. Целью данной работы является исследование влияния щелочной модификации, моделирующей длительное взаимодействие с поровыми водами цементов, на сорбцию радионуклидов стронция и цезия.

### Экспериментальная часть

В работе использовали природный и модифицированный щёлочью бентонит месторождения Таганское (Казахстан). Щелочную модификацию проводили раствором КОН с концентрацией 0,5 М, как описано в работе [16] при постоянном перемешивании, температуре 90°C и соотношении фаз Т:Ж = 1:6 в течение 5 часов. С помощью растрового электронного микроскопа LEO 1450VP была выполнена микроскопия суспензии природного и модифицированного щёлочью бентонита. Сорбцию микроколичеств радионуклидов

$^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  исследовали при комнатной температуре и соотношении фаз Т:Ж = 1:100 в нейтральной (из дистиллированной воды) и щелочной среде (при исходном рН жидкой фазы равном 12, соответствующим рН цементных вод). Раствор с рН=12 получали внесением в дистиллированную воду необходимого количества 0,1М раствора КОН. Во всех случаях проводили три параллельных сорбционных эксперимента. В суспензию бентонита в дистиллированной воде или растворе гидроксида калия вносили метку радионуклида и оставляли пробирки с рабочей средой на сутки на вибрационном стенде до достижения равновесия, после чего взвесь центрифугировали, отбирали пробу жидкой фазы и определяли скорость счёта пробы с помощью радиометра УМФ-2000. Коэффициент межфазного распределения радионуклида  $K_d$  рассчитывали по уравнению (1):

$$K_d = \frac{N}{C} = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{V}{m} \quad (1)$$

где:

$C_0$  – начальная концентрация радионуклида в жидкой фазе, Бк/мл

$C$  – равновесная концентрация радионуклида в жидкой фазе, Бк/мл

$N$  – равновесная концентрация радионуклида в твёрдой фазе, Бк/г

$I_0$  – скорость счёта холостой пробы жидкой фазы, имп./с

$I$  – скорость счёта пробы жидкой фазы после установления равновесия, имп./с

$V$  – объём жидкой фазы, мл

$m$  – масса твёрдой фазы, г

### Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов по сорбции стронция и цезия на природном и модифицированном щёлочью бентоните приведены на рисунке 1.

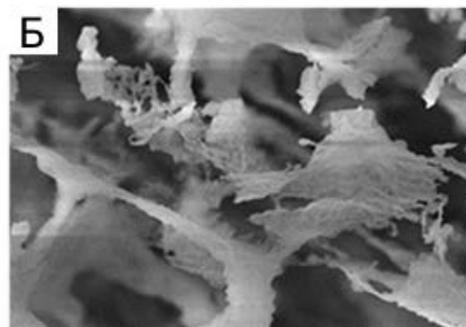
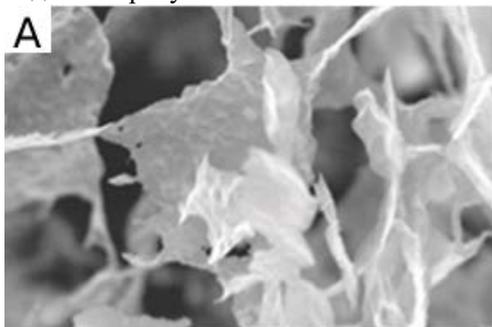


Рис. 2. Суспензия природного (А) и модифицированного щёлочью (Б) бентонита месторождения Таганское

На приведённых фотографиях видно, что при щелочной модификации сохраняется природная форма частиц бентонита, что подтверждает устойчивость его структуры к щелочному воздействию [15] и изменение сорбции стронция и цезия не может быть вызвано разрушением структуры бентонита.

Согласно исследованиям, катионный обмен является основным механизмом сорбции бентонитами стронция [17] и цезия [18, 19]. Сорбция по данному механизму не зависит от рН среды, но снижается при повышении ионной силы, в том числе, при низких и высоких значениях рН вследствие конкуренции с

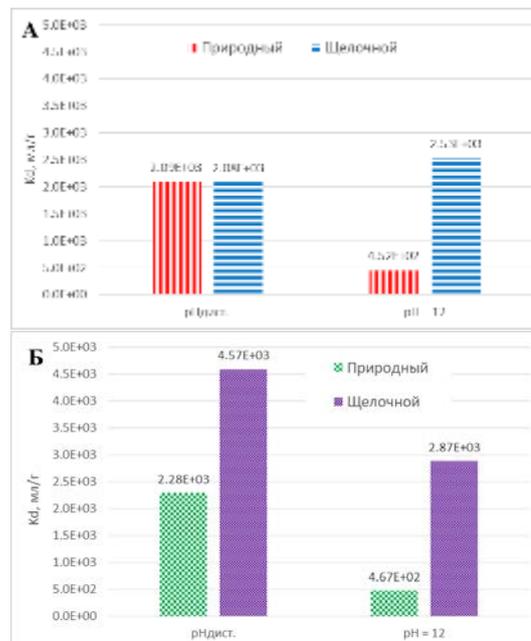


Рис. 1. Коэффициенты межфазного распределения стронция (А) и цезия (Б) на природных и модифицированных щёлочью бентоните месторождения Таганское

Как видно из приведённых данных, во всех случаях достигаются высокие значения  $K_d$  для исследованных радионуклидов, при этом сорбция стронция и цезия природным бентонитом лучше протекает в нейтральной среде. При щелочной модификации сорбция стронция в нейтральной среде практически не меняется и повышается в щелочной среде, в то время как сорбция цезия повышается во всех исследованных условиях.

Микрофотографии суспензий природного и щелочно-модифицированного бентонита приведены на рисунке 2.

другими ионами [15]. И таким образом, то, что природный бентонит лучше сорбирует стронций и цезий в нейтральной среде, подтверждает сорбцию этих радионуклидов по данному механизму. При щелочной модификации меняется состав обменного комплекса и в межслоевом пространстве закрепляет калий [14, 15], вследствие чего доступ стронция в межслоевое пространство оказывается затруднён, и механизм сорбции стронция меняется на связывание с поверхностными гидроксильными группами, имеющими амфотерную природу [17]. В то же время щелочная модификация не приводит к изменению

механизма сорбции цезия ввиду сравнительно высокого сорбционного сродства цезия к бентониту [19], поэтому на щелочно-модифицированном бентоните, как и на природном, сорбция цезия протекает лучше в нейтральной среде. Повышение сорбции цезия при щелочной модификации может быть связано с насыщением межслоевого пространства однозарядными катионами  $K^+$ , которые легче обмениваются с катионами  $Cs^+$ .

#### Заключение

Результаты проведённых исследований позволяют сделать вывод, что щелочное воздействие способно привести к изменению механизма сорбции стронция на бентонитах и не оказывает влияния на механизм сорбции цезия. В условиях контакта с цементными конструкциями сорбционные свойства бентонита к стронцию сохраняются, а к цезию – повышаются. Это позволяет говорить, что бентонитовые барьеры будут надёжно изолировать стронций и цезий в пределах хранилищ радиоактивных отходов, обеспечивая безопасность хранилища радиоактивных отходов для человека и окружающей среды.

#### Список литературы

1. Siroux V., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Applied Geochemistry*. – 2017. – Том 87. – С. 167 – 175.
2. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite // *Science of the Total Environment*. – 2018. – Том 610. – С. 511 – 520.
3. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2010. Т. 24. № 7 (112). – С. 12 – 15.
4. Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от  $^{137}Cs$  // *Перспективные материалы*. – 2010. №8 – С. 329 – 333.
5. Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. Т. 25. № 6 (122). – С. 70 – 74.
6. Abdel Rahman R.O., Zin El Abidin D.H.A., Abou-Shady H., Assessment of strontium immobilization in cement–bentonite matrices // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – Том 228. – С. 772 – 780.
7. Тюпина Е.А., Sazonov A.B., Sergeecheva Ya.V. et al. Application of Thermally Expanded Graphite for the Cementation of Cesium- and Tritium-Containing Waste Oils // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2016. Volume. 7. № 2. – P. 196 – 203.
8. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // *Clay Minerals*. – 2018. – Т. 53. – №. 4. – С. 745-763.
9. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. – 188 с.
10. Крупская В. В., Закусин С. В., Лехов В. А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // *Радиоактивные отходы*. — 2020. № 1 (10). — С. 35 – 55.
11. Guggenheim S., Adams J. M., Bain D. C. et al. Summary of recommendations of nomenclature committees. Relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // *Clays and Clay Minerals*. – 2006. №54 (6). – P. 761 – 772.
12. Wilson M. J. et al. Rock-Forming Minerals, Volume 3C, Sheet Silicates: Clay Minerals // *Geological Society, London*. – 2013.
13. Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2012. Том 26. №6 (135). – С. 92 – 95.
14. Прядко А.В., Тюпина Е.А., Крупская В.В. Влияние pH среды на поверхностные характеристики бентонитов // *Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2019»*. Материалы докладов. – Москва, 2019. – С. 293 – 295.
15. Прядко А. В., Тюпина Е. А., Закусин С. В. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – Том 34. №. 9 (232). – С. 17 – 19.
16. Тюпина Е.А., Крупская В.В., Прядко А.В. Влияние термокислотного воздействия на удельную поверхность бентонитов месторождений Таганское и Дашковское // *Глины и глинистые минералы: V Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2017»*. Материалы докладов. – Москва, 2017. – С. 175 – 179.
17. Mayordomo N., Alonso U., Missana T. Effects of  $\gamma$ -alumina nanoparticles on strontium sorption in smectite: Additive model approach // *Applied Geochemistry*. – 2019. – Том 100. – С. 121 – 130.
18. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твёрдых радиоактивных отходов // *Горный журнал*. – 2016. – №. 2. – С. 79-85.
19. Belousov P., Semenkova A., Zakusin S. et al. Cesium sorption of glauconite, bentonite, zeolite and diatomite // *Minerals*. – 2019. – Том 9. № 10. – 625.

УДК 542.86

Линев П.А., Косторная Д.Р., Магомедбеков Э.П., Фенин А.А.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ ВАРИАНТОВ ФОТОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АМПИЦИЛЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Линев Павел Андреевич**, аспирант 3 года, факультет материалов современной энергетики и нанотехнологии.

e-mail: aregas399327092@gmail.com

**Косторная Дарья Романовна**, студент 4 курса, факультет материалов современной энергетики и нанотехнологии.

**Магомедбеков Эльдар Парпачевич**, к.х.н., доцент, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии.

**Фенин Анатолий Александрович**, старший преподаватель, кафедра химии высоких энергий.

Российская Федерация, Москва, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Миусская площадь, 9

*В данной статье рассматривается воздействие ультрафиолетового излучения на систему ампициллин/ $H_2O_2$ / $H_2O$ . Представлены результаты облучения систем, содержащих различные концентрации перекиси водорода и реактив Фентона, с целью поиска оптимальных условий облучения. В результате установлены зависимости эффективности разложения ампициллина от концентрации компонентов системы. С использованием полученных данных был рассчитан квантовый выход фотохимического разложения ампициллина. Исследовано химическое потребление кислорода водными растворами ампициллина.*

**Ключевые слова:** ампициллин, пероксид водорода, реактив Фентона, очистка.

## COMPARISON OF VARIANTS OF PHOTOCHEMICAL DECOMPOSITION OF AMPICILLIN IN AQUEOUS SOLUTIONS.

Linev Pavel Andreevich, Kostornaya Darya Romanovna, Magomedbekov Eldar Parpachevich, Fenin Anatoliy Aleksandrovich

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

*This article discusses the effect of ultraviolet radiation on the ampicillin/ $H_2O_2$ / $H_2O$  system. The results of irradiation of systems containing different concentrations of hydrogen peroxide and Fenton reagent are presented in order to find optimal irradiation conditions. As a result, the dependence of the efficiency of ampicillin decomposition on the concentration of the system components is established. The quantum yield of the photochemical decomposition of ampicillin was calculated using the obtained data. The chemical oxygen consumption of ampicillin aqueous solutions was studied.*

**Key words:** ampicillin, hydrogen peroxide, Fenton reagent, purification.

### Введение.

В ходе своей деятельности лечебные учреждения и сельскохозяйственные предприятия сбрасывают в сточные воды различные биологически активные вещества. Одни оказывают токсическое воздействие на окружающую среду, другие же, как например антибиотики, повышают резистивность штамма возбудителей инфекции.[1] Исходя из этого необходим безопасный и эффективный способ очистки сточных вод от биологически активных веществ (БАВ). Одним из таких способов является облучение водных систем ультрафиолетовым излучением.[2] Ультрафиолетовое излучение является безопасным и простым способом воздействия на растворы, содержащие БАВ.[3] В настоящее время уже существуют бактерицидные УФ-установки для очистки воздуха.[4,5] Применимость такого метода для очистки воды уже исследована в различных статьях.[6,7] В качестве объекта исследования был выбран ампициллин. Это полусинтетический антибиотик, используемый для

лечения различных инфекционных заболеваний дыхательных путей (пневмония, бронхопневмония, ангина), мочевыводящих путей, печени и желудочно-кишечного тракта.

### Экспериментальная часть.

Был приготовлен водный раствор ампициллина с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л. Так же был добавлен пероксид водорода из расчета объемной концентрации 0,1%. Фотохимическое облучение проводили в кварцевых кюветах на лампе ДРШ-200 (Производство: Россия) без фильтрации светового потока. В результате фотохимической обработки этого раствора на хроматограмме исследуемых растворов, представленной на рисунке 1, происходит снижение пика, относящегося к ампициллину, но при этом каких-либо ярко выраженных продуктов обнаружено не было. Хроматографический анализ проводился на приборе Acquity UPLC фирмы Waters с масс-спектрометрическим детектором TQD. Разделение проводили на колонке Acquity UPLC VEN Phenyl 1,7 nm  $2,1 \times 100$ . В качестве подвижной фазы

использовалась вода с добавкой 0,1% муравьиной кислоты (А) и ацетонитрил (В). Использовалось градиентное элюирование 0 мин 92% А 10 мин 50%. Регенерация 5 минут. Скорость потока 0,3 мл/мин.

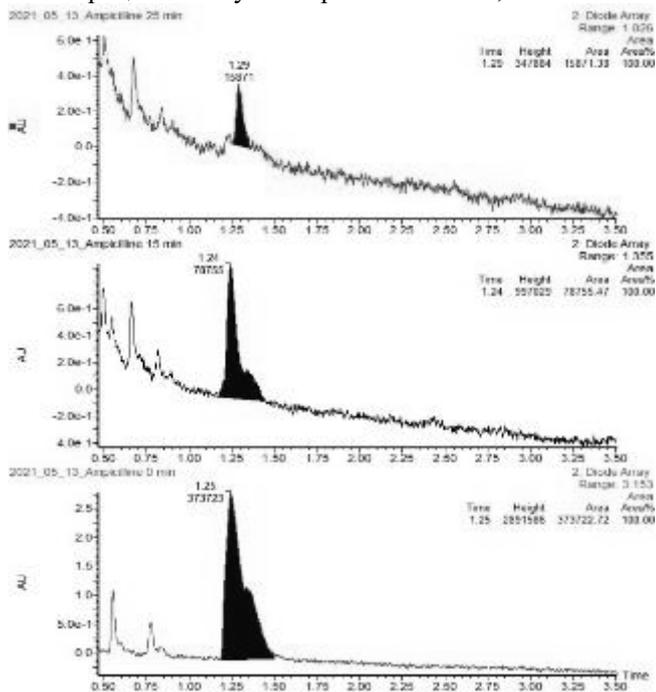


Рис.1. Хроматограмма водного раствора ампицилина с добавлением 0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Далее были приготовлены различные растворы ампицилина в воде с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/л, с различной объемной концентрацией пероксида водорода (0,1% и 1%) и с добавлением сульфата железа (2 мг/л). Произведено фотохимическое облучение и хроматографирование этих растворов. На основании полученных данных построены графики изменения концентрации в зависимости от времени облучения.

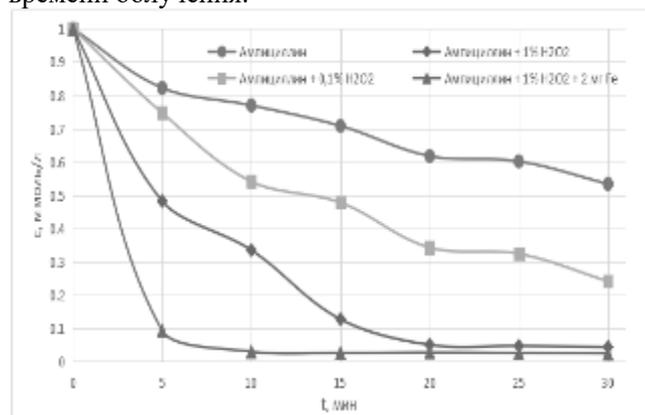


Рис.2 Изменение концентрации ампицилина от времени облучения.

Как видно из рисунка 2, эффективность разложения ампицилина растет с увеличением концентрации пероксида водорода. При добавлении в раствор сульфата железа достигается наибольшая скорость разложения антибиотика.

Для оценки содержания органических примесей в растворе в ходе облучения был использован бихроматный метод определения химического потребления кислорода (ХПК). Для определения ХПК

исследуемых растворов был приготовлен раствор бихромата калия с концентрацией 0,25 н, для этого была взята навеска массой 1,22 г K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 7H<sub>2</sub>O, затем доведена до метки дистиллированной водой в конической колбе на 100 мл. После облучения каждого 5-минутного интервала отбирали 1 мл исследуемого раствора, добавляли к нему 2,5 мл раствора бихромата калия, 7,5 мл концентрированной серной кислоты, охлаждали в течение 10 минут, затем разбавляли дистиллированной водой в 10 раз. Полученный раствор анализировали на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевой кювете толщиной 1 см. Для построения графиков использовался пик оптической плотности при 350 нм.

В начале был проведен холостой эксперимент с водными растворами ампицилина различной концентрации (10<sup>-2</sup>, 5 · 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-3</sup> моль/л).

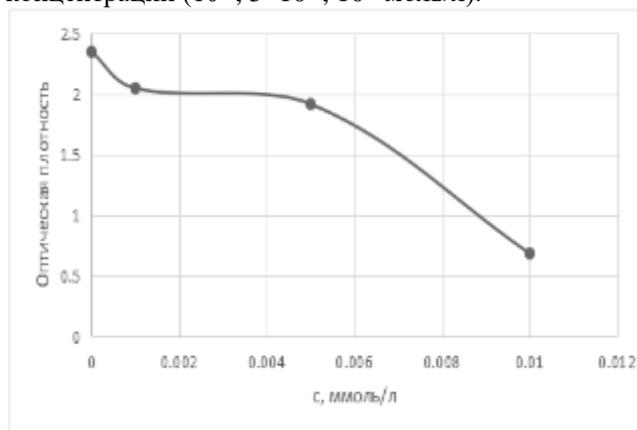


Рис.3 Зависимость оптической плотности раствора от концентрации ампицилина

Как видно из рисунка 3, концентрация бихромата калия падает с ростом концентрации ампицилина, следовательно он расходуется на его окисление.

Далее был исследован раствор ампицилина (10<sup>-3</sup> моль/л) с добавлением 0,1% пероксида водорода. Данные эксперимента представлены на рисунке 4.

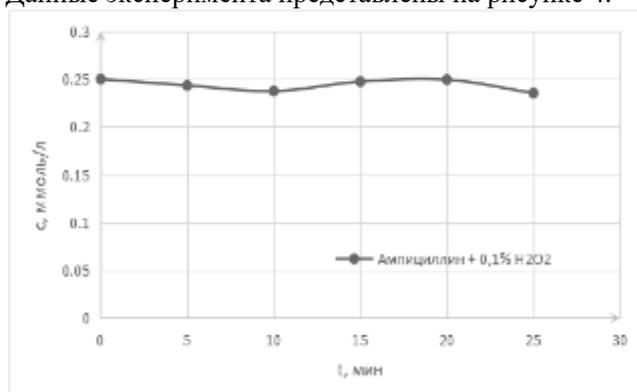


Рис.4 Изменение концентрации бихромата от времени облучения системы Ампициллин+0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Значительных изменений в ХПК не происходило, это может быть связано как с низкой концентрацией ампицилина в растворе, так и с появлением в результате деструкции ампицилина веществ, способных к восстановлению бихромата.

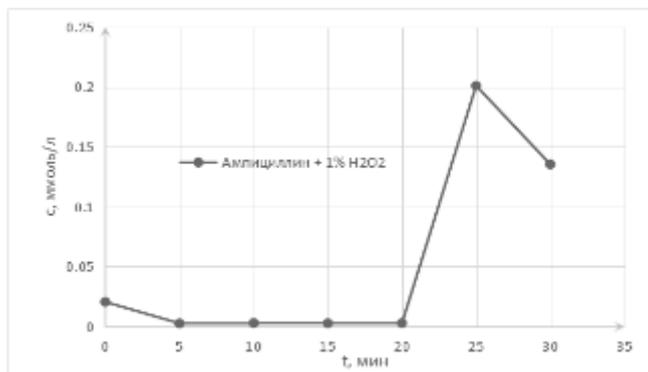


Рис.5 Изменение концентрации бихромата от времени облучения в системе ампициллин+1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Как видно из рисунка 5, добавление 1% перекиси водорода приводила к существенному снижению концентрации бихромата калия. В процессе фотолиза перекись водорода расходуется и на 25 минуте мы видим увеличение концентрации бихромата калия. Исходя из этого мы предположили, что перекись водорода в таких концентрациях будет оказывать влияние на измерение ХПК и провели соответствующих холостой эксперимент, когда ампициллин различных концентраций добавлялся в раствор перекиси водорода. Как видно из рисунка 6, перекись водорода действительно выступает в качестве восстановителя и изменяет концентрацию бихромата.

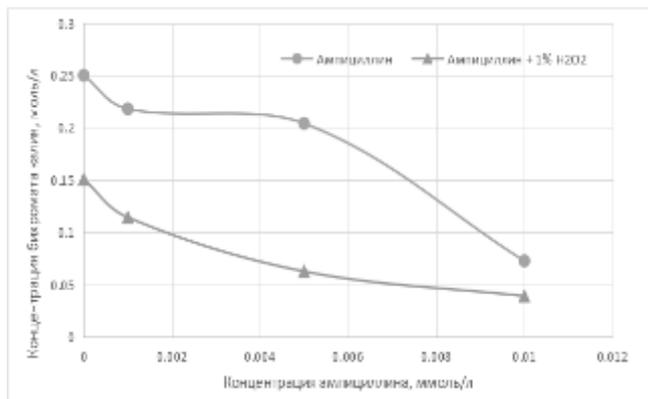


Рис.6 Изменение концентрации бихромата калия от концентрации ампициллина

Так же, как и в случае с высокой концентрацией перекиси водорода, наличие ионов железа приводит к существенному снижению концентрации бихромата и значительных изменений при фотолизе не происходит, как видно на рисунке 7.

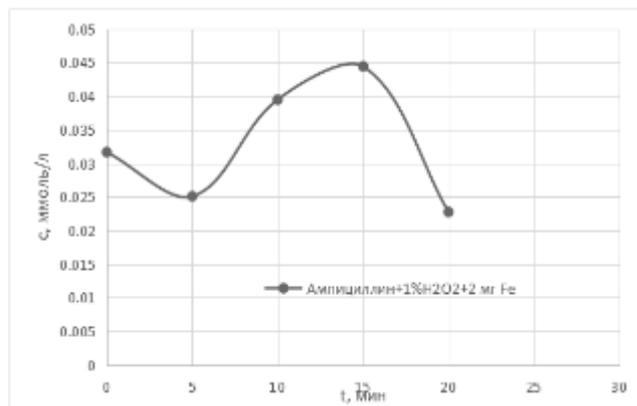


Рис.7. Изменение концентрации бихромата от времени облучения системы Ампициллин+1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Fe 2 мг/л

### Заключение.

Исходя из полученных результатов проведенной работы можно заключить, что под воздействием ультрафиолетового излучения ампициллин разлагается в системах вода/ампициллин/перекись водорода и вода/ампициллин/перекись водорода/железо. Удалось следить за изменением концентрации главного компонента методом ВЭЖХ. Наиболее активно ампициллин разлагается в системе вода/ампициллин/перекись водорода/железо. На измерение ХПК существенную роль оказывает перекись водорода и ионы железа, для получения корректных результатов необходимо производить удаление перекиси водорода и железа до измерения.

### Список литературы.

- [1] Duca G., Skurlatov Vu. 2002 Ecological Chemistry (Chisinau: Chisinau Publishing Center)
- [2] Goncharuk V. V., Soboleva N. M., and Nosonovich A. A. 2009 Photooxidative destruction of organic compounds by hydrogen peroxide in water. (Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine)
- [3] Calwert J. and Pitts J. 1968 Photochemistry.
- [4] "Purge Technology" Мытищинский завод ультрафиолетовых бактерицидных обеззараживателей. URL: <https://purgetech.ru> (Дата обращения: 01.12.2020)
- [5] "Армед" Профессиональное оборудование для медицинских учреждений. URL: <https://www.armed.ru> (Дата обращения: 01.12.2020)
- [6] Krisztina Kovács, Viktoria Mile, Tamás Csay, Erzsébet Takács, László Wojnárovits. Hydroxyl radical-induced degradation of fenuron in pulse and gamma radiolysis: kinetics and product analysis. // Environmental Science and Pollution Research.— 2014.— vol 21.— pp. 12693-12700.
- [7] Xuchun Li1, Jun Ma, Siyang Yue. Efficient Destruction of Chlorophenols by Ultraviolet Irradiation. // Advanced Materials Research.— 2012.— vols 476-478.— pp. 1955-1959.

УДК 541.15

Лукьянов О.О., Антропова И.Г., Магомедбеков Э.П.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА ВОДНО-СПИРТОВЫМИ ЭКСТРАКТАМИ КРАПИВЫ, АННОНЫ, МУРРАЙИ МЕТЕЛЬЧАТОЙ

Лукьянов Олег Олегович – студент IV курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; khromova.lana@mail.ru.

Антропова Ирина Геннадьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Магомедбеков Эльдар Парпачевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии, директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологий;

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

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

*Методом спектрофотометрии исследовано восстановление ионов серебра при использовании водных и водно-спиртовых экстрактов крапивы, анноны, муррайи метельчатой. При воздействии дневного рассеянного света и рентгеновского облучения на водные и водно-спиртовые экстракты растений с нитратом серебра зарегистрированы в спектрах оптического поглощения полосы плазмонного резонанса, образуются наночастицы серебра размером от 24-168 нм.*

*Ключевые слова: «зеленый» синтез, наночастица, экстракт, крапива, аннона, муррайя метельчатая, рентгенолучи*

### **REDUCTION OF SILVER IONS USING AQUEOUS ETHANOLIC EXTRACTS OF URTICA, ANNONA, MURRAYA PANICULATA**

Lukyanov O.O., Antropova I.G., Magomedbekov E.P.

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

*The reduction of silver ions using aqueous and aqueous ethanolic extracts of urtica, annona, and murraya paniculata was investigated by spectrophotometry. When exposed to daylight scattered light and X-ray irradiation on aqueous and aqueous-ethanolic extracts of plants with silver nitrate, plasmon resonance bands are recorded in the optical absorption spectra, and silver nanoparticles with a size of 24-168 nm are formed.*

*Keywords: “green” synthesis, nanoparticle, extract, urtica, annona, murraya paniculata*

#### **Введение**

Способность наночастиц проходить через мембраны клеток живых организмов, благодаря малым размерам (<100 нм), в особенности наночастиц благородных металлов (золото, серебро, платина и др.), в настоящее время все шире применяется в различных отраслях промышленности. В современном мире область нанотехнологий, связанная с получением, изучением и применением частиц чистых элементов и их соединений стремительно растет.

Для получения наночастиц серебра традиционно используются физические и химические методы синтеза наночастиц, требующие значительного количества энергии, использования токсичных веществ, что неотъемлемо рискованно и потенциально опасно для окружающей среды и живых организмов. По этой причине в мировом сообществе возросла потребность в получении наночастиц с помощью альтернативного чистого, нетоксичного метода «зеленой химии» [1-2]. Он заключается в синтезе ионов серебра с использованием экстрактов растений, водорослей, грибов и т.д. Производство наночастиц с использованием растений имеет важные преимущества перед другими биологическими системами. Низкая стоимость выращивания, короткие сроки производства, безопасность и возможность регуляции необходимого объема

продукции делают растения привлекательной платформой для синтеза наночастиц. Надо отметить, что экстракты могут быть получены из различных частей растения (стебли, листья, плоды, семена, корни), компонентный состав которых различен [3].

В работе исследованы экстракты крапивы, анноны, муррайи метельчатой, которые обладают широким спектром терапевтических свойств, которые связывают с содержанием в них биологически-активных веществ. В работе поставлена цель в исследовании процесса восстановления ионов серебра при использовании водных и водно-спиртовых экстрактов крапивы, анноны, муррайи метельчатой при действии рассеянного света и рентгенолучей.

#### **Экспериментальная часть**

В работе использованы сухие образцы растений: крапива из аптечной сети фирмы «Здоровье»; образцы анноны и муррайи метельчатой собраны в ботаническом саду Янгона, Республика Мьянма, нитрат серебра фирмы «ДиаЭМ современная лаборатория», деионизованная вода, очищенная с помощью фильтров Millipore, дистиллированная вода, этанол медицинский квалификации «хч». 1 г (точная навеска) измельченных образцов помещена в колбу, добавлена деионизованная вода объемом 50 мл, далее раствор помещен на водяную баню на 1 ч. Полученный экстракт отфильтрован с помощью складчатого фильтра. Отфильтрованные экстракты

использованы непосредственно в день приготовления. Водно-спиртовые экстракты крапивы 1:50 приготовлены с использованием 20% этанола, через неделю раствор отфильтрован с использованием бумажного складчатого фильтра. Синтез наночастиц серебра осуществлен при использовании 100-300 мкл экстракта растения и 1мМ нитрата серебра. Растворы подвергали воздействию дневного рассеянного света в кварцевых кюветах, облучение растворов рентгенолучами проведено на рентгеновской установке, высоковольтный источник питания Spellman, мощность поглощенной дозы по дозиметру Фрикке равна 3 Гр/с при рабочих параметрах 50 мА, 40 кВ [4]. Спектры оптического поглощения зарегистрированы на спектрофотометре СФ-2000 при длине оптического пути 1 см в кварцевых кюветах, размеры наночастиц измерены на лазерном многоугловом анализаторе наночастиц Photocor.

Зарегистрированы спектры оптического поглощения для систем водных экстрактов из крапивы, анноны и муррайи метельчатой в присутствии и отсутствие ионов серебра (рис. 1, рис. 2). Стоит отметить, что свежеприготовленные образцы бесцветны, после 10 минут воздействия рассеянного света только образец с экстрактом крапивы поменял цвет. Следовательно, процесс восстановления ионов серебра под действием дневного рассеянного света в течение 10 минут идет быстрее при использовании водного экстракта крапивы. Для различных растений в течение трех суток раствор изменил окраску со светло-желтой до красной. В спектрах оптического поглощения выделены полосы плазмонного резонанса в видимой части спектра: для крапивы от 330-600 нм с максимумом при 420 нм и 510 нм, для муррайи – от 350–580 нм с максимумом при 440 нм, для анноны от 350-800 нм с протяженной полосой от 400-550 нм (рис. 1). Тенденция к образованию наночастиц определенной формы и размером, имеющих полосы плазмонного резонанса, может увеличить терапевтический эффект при лечении многих заболеваний и даже раковых.

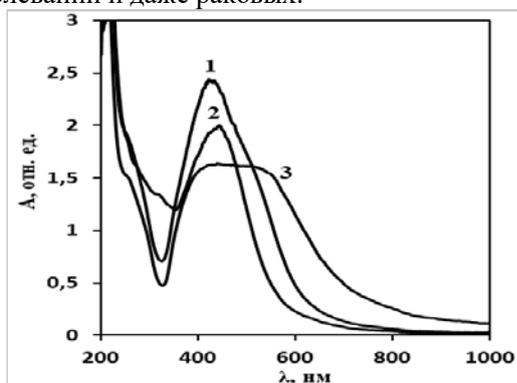


Рис. 1 Спектры оптического поглощения водных экстрактов при воздействии рассеянного света в течении 3 суток в присутствии нитрата серебра: 1 – крапива, 2 – муррайя, 3 – аннона

Содержание растительных метаболитов (сахара, терпеноиды, полифенолы, алкалоиды, фенольные

кислоты, протеины и др.), которые участвуют в восстановлении ионов металла до наночастицы, обеспечивают их стабильность [3].

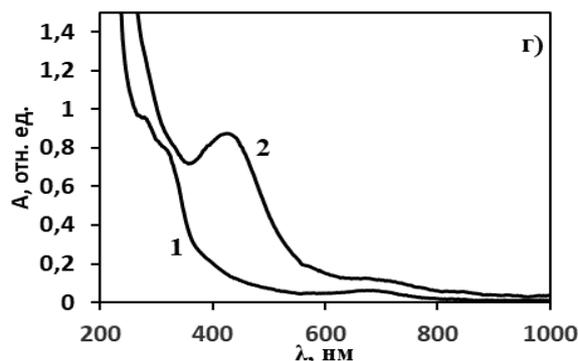
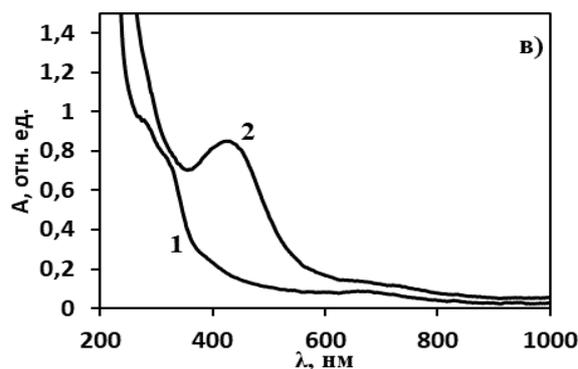
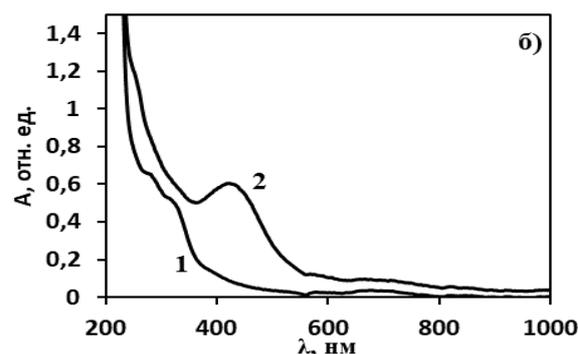
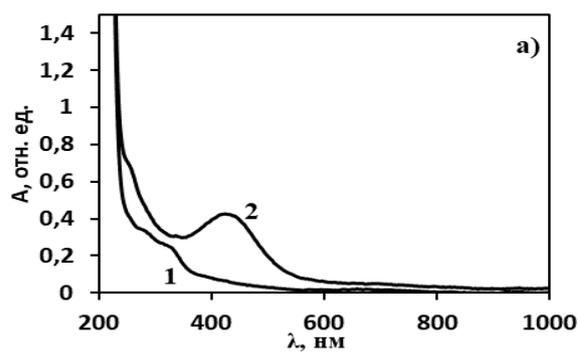
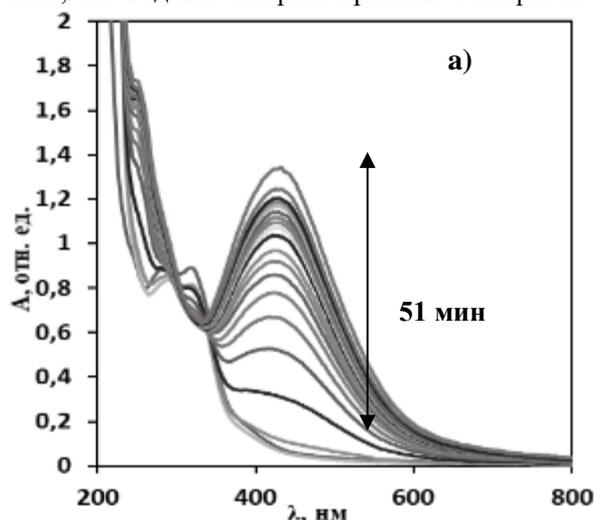


Рис. 2 Спектры оптического поглощения водного экстракта крапивы с нитратом серебра от добавки экстракта: (а) - 100мкл экстракта, (б) 200 мкл экстракта, (в) 250мкл экстракта, (г) 300мкл экстракта для исходного раствора (кривая 1) и после воздействия в дозе 1.8 кГр (кривая 2).

При изучении влияния концентрации экстракта крапивы на скорость восстановления ионов серебра при взаимодействии рентгенолучей (1,8 кГр)

показано (рис. 2), что от концентрации экстракта крапивы значение оптической плотности (ОП) увеличивается в области 330-600 нм. Восстановление ионов серебра протекает за счет сольватированного электрона при радиоллизе водных растворов [4], таким образом, дозой воздействия на систему можно регулировать размер и концентрацию наночастиц.

На рис. 3(а) представлены спектры оптического поглощения водного экстракта крапивы с нитратом серебра, где каждый спектр соответствует определенному времени воздействия дневного рассеянного света на исследуемый раствор. Отмечено, что водный экстракт крапивы с нитратом



серебра под действием рассеянного света меняет окраску раствора от светло-желтой до темно-красной, восстановление ионов серебра идет быстрее, концентрация наночастиц серебра увеличивается, форма наночастиц не меняется. Для водно-спиртового экстракта наблюдается резкое увеличение ОП на 24 минуте при  $\lambda=220$  нм, окраска раствора менялась с прозрачной на светло-красный. В таблице 1 представлены данные размеров наночастиц серебра, синтезированные при использовании экстрактов крапивы, анноны и муррайи метельчатой путем восстановления ионов серебра.

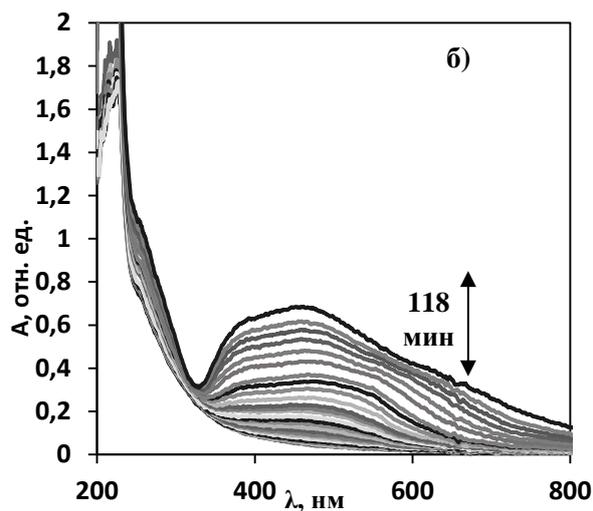


Рис. 3 Спектры оптического поглощения (а) водного экстракта крапивы с нитратом серебра и (б) водно-спиртового экстракта крапивы с нитратом серебра относительно времени воздействия дневного рассеянного света на систему, растворы были в кварцевых кюветках. Длина оптического пути 1 см.

Таблица 1. Размер наночастиц серебра для различных экстрактов при воздействии рассеянного света и рентгенолучей (1,8кГр)

Образец	Размер наночастиц серебра после воздействия рассеянного света	Размер наночастиц серебра после воздействия рентгенолучей
Водный экстракт анноны	24 нм; 168 нм	-
Водный экстракт муррайи	42 нм	-
Водный экстракт крапивы	40 нм	73 нм
Водно-спиртовой экстракт крапивы	58 нм	-

### Выводы

В работе показано, что на процесс восстановления ионов серебра и размер наночастиц влияют компонентный состав растения, экстрагент (вода, спирт), способ воздействия на систему (дневной свет, ионизирующее излучение). Дальнейшие исследования по влиянию спирта (этанол, изопропанол и др.), pH, дозы облучения, кислорода, удаленного из системы и других факторов будут нами продолжены.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 2020-016».

### Список литературы

1. Кузьмина Л.Н. Получение наночастиц серебра методом химического восстановления // Журнал

Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2007. Т. XXX, № 8. С. 7–12.

2. Ito S, Furukawa H, Ishii H, Ishikawa T., Haginiwa J (1990) Химический состав *Murraya paniculata*. Структура пяти новых кумаринов и одного нового алкалоида и стереохимия муррангатины и родственных кумаринов. *J. Chem Soc Perkin Trans 1*: 2047-2055.

3. Salgado, P., Mártire, D. O., & Vidal, G. (2019). Eucalyptus extracts-mediated synthesis of metallic and metal oxide nanoparticles: current status and perspectives. *Materials Research Express*, 6(8), 082006. doi:10.1088/2053-1591/ab254c.

4. Пикаев, А. К. Современная радиационная химия: Радиолит газы и жидкостей/А. К. Пикаев; ред. В. И. Спицын; АН СССР. Институт физической химии. - М.: Наука, 1986. - Кн. 2 - 440 с.

УДК 544.558; 66.088

Шахназарова А.Б., Данилов Е.А., Самойлов В.М., Магомедбеков Э.П., Смолянский А.С.

## ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА, НАПОЛНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ ЦИРКОНАТА ТИТАНАТА СВИНЦА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАБОТКОЙ В ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ

Шахназарова Александра Борисовна – студент 5-го кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; [alexandrash@mail.ru](mailto:alexandrash@mail.ru).

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

Смолянский Александр Сергеевич – кандидат химических наук, доцент, главный программист кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,

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

Данилов Андрей Егорович – начальник лаборатории синтеза и исследования новых материалов;

Самойлов Владимир Маркович – доктор технических наук, начальник управления научно-технического развития, АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», Россия, Москва, 111524, ул. Электродная, д. 2

*Методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения исследованы закономерности изменения содержания кристаллической  $\beta$ -фазы в композитных плёнках поливинилиденфторида, наполненных частицами цирконата титаната свинца (состав 75/25), происходящие в результате обработки в воздушной плазме продолжительностью до 20 минут. Установлено, что на начальной стадии обработки происходит незначительное увеличение степени кристалличности  $\beta$ -фазы полимера. С увеличением времени воздействия воздушной плазмы  $\beta$ -кристалличность поливинилиденфторида снижается. Показано, что изменение содержания кристаллической  $\beta$ -фазы в поверхностных слоях композитных плёнок поливинилиденфторида, наполненных частицами цирконата титаната свинца, в зависимости от продолжительности обработки, может быть описана в рамках уравнения Колмогорова-Ерофеева-Аврами. Кинетика процесса деструкции кристаллической  $\beta$ -фазы рассматриваемых композитных плёнок соответствует нулевому порядку, что свидетельствует о травлении поверхности плёнки при воздействии воздушной плазмы. Определена константа скорости процесса деструкции  $K = (5,759 \pm 0,702) \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .*

*Ключевые слова:* поливинилиденфторид, композит, наполнитель, керамика, поверхность, плазма, кристалличность, распределение частиц по размерам

## INFRARED SPECTROSCOPY OF THE SURFACE OF COMPOSITE FILMS BASED ON POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILLED WITH PARTICLES OF LEAD TITANATE ZIRCONATE MODIFIED BY PROCESSING IN AIR PLASMA

Shakhnazarova A.B.<sup>1</sup>, Danilov E.A.<sup>2</sup>, Samoilov V.M.<sup>2</sup>, Magomedbekov E.P.<sup>1</sup>, Smolyanskii A.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>Stock Company «Research Institute of Graphite – Based Materials «НИИГрафит», Moscow, Russian Federation

*By the method of infrared spectroscopy of the disturbed total internal reflection, the regularities of changes in the content of the crystalline  $\beta$ -phase in composite films of polyvinylidene fluoride filled with particles of lead zirconate titanate (composition 75/25), occurring as a result of treatment in air plasma for up to 20 minutes, have been investigated. It was found that at the initial stage of processing there is a slight increase in the degree of crystallinity of the  $\beta$ -phase of the polymer. With an increase in the time of exposure to air plasma, the  $\beta$ -crystallinity of polyvinylidene fluoride decreases. It is shown that the change in the content of the crystalline  $\beta$ -phase in the surface layers of composite films of polyvinylidene fluoride filled with lead zirconate titanate particles, depending on the duration of treatment, can be described within the framework of the Kolmogorov-Erofeev-Avrami equation. The kinetics of the process of destruction of the crystalline  $\beta$ -phase of the considered composite films corresponds to the zero order, which indicates the etching of the film surface upon exposure to air plasma. The rate constant of the destruction process has been determined as  $K = (5.759 \pm 0.702) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .*

*Keywords:* polyvinylidene fluoride, composite, filler, ceramics, surface, plasma, crystallinity, particle size distribution

### Введение

Широкое применение поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве индикаторной матрицы в различных датчиках и устройствах контроля технологическими процессами стимулирует проведение исследований, направленных на

разработку новых методов физической и химической активации поверхности полимера, в том числе, - поверхностной модификации ПВДФ воздействием низкотемпературной плазмы [1]. В связи с этим приобретает актуальность применение методов колебательной спектроскопии, в частности, -

инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО), - для контроля изменения химического состава и микроструктуры исходного и плазмохимически обработанного полимера [2].

С другой стороны, уменьшение габаритов радиотехнических приборов является одной из современных тенденций развития электроники [3]. Это требует необходимость компактизации и интеграции пассивных компонентов электрических схем приборов, таких как резисторы, конденсаторы и индуктивности, которые содержатся в большом количестве по отношению к активным элементам интегральной схемы и занимают большую площадь электронной платы.

Перспективным подходом для интеграции пассивных элементов электронных схем является изготовление тонких плёнок с высокими значениями диэлектрических постоянных. В частности, пьезоэлектрическая керамика на основе титаната бария  $BaTiO_3$  и титаната циркония-свинца (Pb-Zr-Ti), имеет относительно высокую диэлектрическую постоянную и широко применяется в качестве датчиков [3]. Эти материалы обладают хорошими измерительными и выходными характеристиками, и могут функционировать в широком диапазоне частот. Недостатком пьезоэлектрических керамик следует считать высокую хрупкость и жёсткость, что ограничивает возможности её применения. Имобилизация пьезоэлектрических керамических частиц в полимерную матрицу может решить эту проблему [1-3].

Низкая плотность, высокая технологичность, уникальные диэлектрические свойства и низкая стоимость позволяют рассматривать полимеры как перспективную матрицу для наполнения частицами пьезоэлектрической керамики. Полимер-керамические композиты сочетают в себе достоинства, как полимера, так и керамики, что приводит к более высоким эксплуатационным характеристикам, по сравнению со свойствами каждого из компонентов композита по отдельности. В частности, полимерный композиционный материал на основе ПВДФ, обладающего пьезоэлектрическими свойствами, и наполненного частицами пьезоэлектрической керамики из титаната бария  $BaTiO_3$ , следует рассматривать как перспективный материал для создания индикаторных матриц датчиков и различных электромеханических устройств [3].

Применение плёнок из ПВДФ в качестве датчиков ограничено низкой адгезией металлов, непосредственно нанесённых на плёнку полимера [1]. Фторопласты, в силу наличия в своей структуре достаточно крупного атома фтора, имеют низкую плотность химических связей на единицу поверхности, что приводит к малому поверхностному натяжению, гидрофобности. В частности, это вызывает трудность для обеспечения надёжного контакта между поверхностью пьезоактивных плёнок на основе ПВДФ и нанесёнными на них металлическими электродами. Очевидно, введение на поверхность

кислородсодержащих групп способно улучшить адгезию металла к поверхности и усовершенствовать характеристики получаемой продукции. Для улучшения поверхностных свойств ПВДФ применяют обработку в плазме, коронном разряде, облучение потоками заряженных ионов, что приводит к гидрофилизации поверхности полимера, обеспечивает возможность печати, биосовместимости и т.д. Воздействие плазмы при низких давлениях является хорошо известным методом модификации поверхности полимеров, который имеет следующие преимущества по сравнению с химической обработкой: продолжительность плазменной обработки существенно ниже; можно обрабатывать материалы и изделия сложной геометрической формы; происходит изменение поверхностных свойств, улучшается адгезия, а объёмные характеристики сохраняются [1].

Аналогично, при производстве образцов композитной плёнки ПВДФ, наполненных частицами керамики цирконата титаната свинца (ЦТС керамика), плазмохимическая обработка применяется для активации поверхности плёнок перед нанесением металлического покрытия. Цель настоящего исследования состояла в изучении методом спектроскопии ИК НПВО изменений в химическом составе и морфологии поверхности образцов композитной плёнки ПВДФ, наполненной частицами ЦТС керамики (далее – плёнки ПВДФ/ЦТС) в зависимости от продолжительности обработки в воздушной плазме.

#### Экспериментальная часть

Экспериментальные образцы плёнок ПВДФ/ЦТС состава 75/25 изготавливали посредством смешения в заранее заданных соотношениях порошков ПВДФ марки Ф-2 и ЦТС керамики и последующего сенсibilизированного воздействием ультразвука растворения смеси порошков в ацетоне. Далее заданный объём полученного раствора наливали в чашку Петри, установленной на горизонтальной поверхности, и выдерживали при комнатной температуре на воздухе в течение времени, достаточного для испарения растворителя. После образования композитной плёнки ПВДФ/ЦТС её извлекали из чашки Петри и сушили в вакууме до постоянного веса. Из полученного субстрата вырезали экспериментальные образцы композитной плёнки ПВДФ/ЦТС размером  $5 \times 5$  см<sup>2</sup> и толщиной 1 мм, которые далее использовали в экспериментах.

Поверхностную модификацию плёнок ПВДФ/ЦТС осуществляли с помощью установки плазменной обработки поверхности COVANC-2MPR-RF (производство Femto Science Inc.). Экспериментальные образцы помещали в рабочую камеру, вакуумировали до  $10^{-3}$  мм. рт. ст., включали газовый разряд и обрабатывали поверхность плёнки в течение заранее заданного промежутка времени. Затем плёнки извлекали из установки и проводили регистрацию спектров ИК НПВО на воздухе при комнатной температуре на спектрофотометре ИК-Фурье Alpha Bruker с приставкой ИК НПВО ATR platinum Diamond.

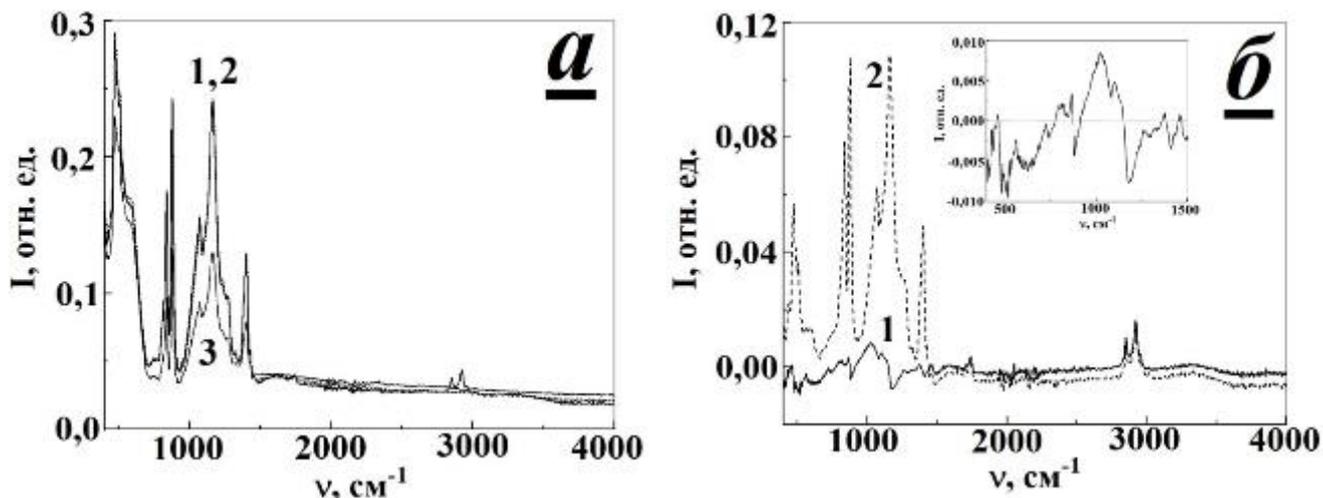


Рис. 1 а) Инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения композитных плёнок поливинилиденфторида с частицами цирконата титаната свинца: 1 – исходная плёнка; 2 – продолжительность обработки в воздушной плазме 5 минут; 3 – 20 минут; б) Разностные инфракрасные спектры нарушенного полного внутреннего отражения композитных плёнок поливинилиденфторида с частицами цирконата титаната свинца, полученные в путём вычитания из спектра исходной плёнки, спектров плёнок, обработанных в воздушной плазме в течение 5 (1) и 20 минут (2). На вставке: фрагмент разностного спектра 1 в области волновых чисел от 400 до 1500  $\text{см}^{-1}$

### Результаты и обсуждение

Воздействие воздушной плазмы на поверхность плёнок ПВДФ/ЦТС в зависимости от времени обработки сопровождается значительными изменениями морфологии поверхности полимера, что находит отражение в зарегистрированных спектрах ИК НПВО (рис. 1, а). На начальных стадиях обработки не наблюдается значительных изменений в спектрах ИК НПВО в области волновых чисел менее  $1500 \text{ см}^{-1}$ , в которой расположены фундаментальные колебательные моды, связанные с колебаниями С-Ф и С-Н, и одинарной С-С связи [4]. При этом в спектральном диапазоне от  $1500$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$  происходит исчезновение колебательных мод, соответствующих колебаниям С-Н связи и наблюдается изменение интенсивности полосы фона (рис. 1, б).

Как следует из анализа приведённых на рис. 1, б разностных спектров, наличие отрицательной оптической плотности в областях спектра от  $400$  до  $800 \text{ см}^{-1}$ , а также  $1150 - 1500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, б, вставка), в которой расположены колебательные моды, связанные с колебаниями межатомных групп в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -кристаллической фазе полимера, может быть обусловлено тем, что на начальных стадиях воздействия плазмы происходят процессы докристаллизации несовершенных кристаллов, принадлежащих всем указанным видам кристаллических модификаций ПВДФ [5]. В результате исчезновения несовершенных кристаллов происходит некоторое увеличение содержания кристаллической фазы (рис. 2, а).

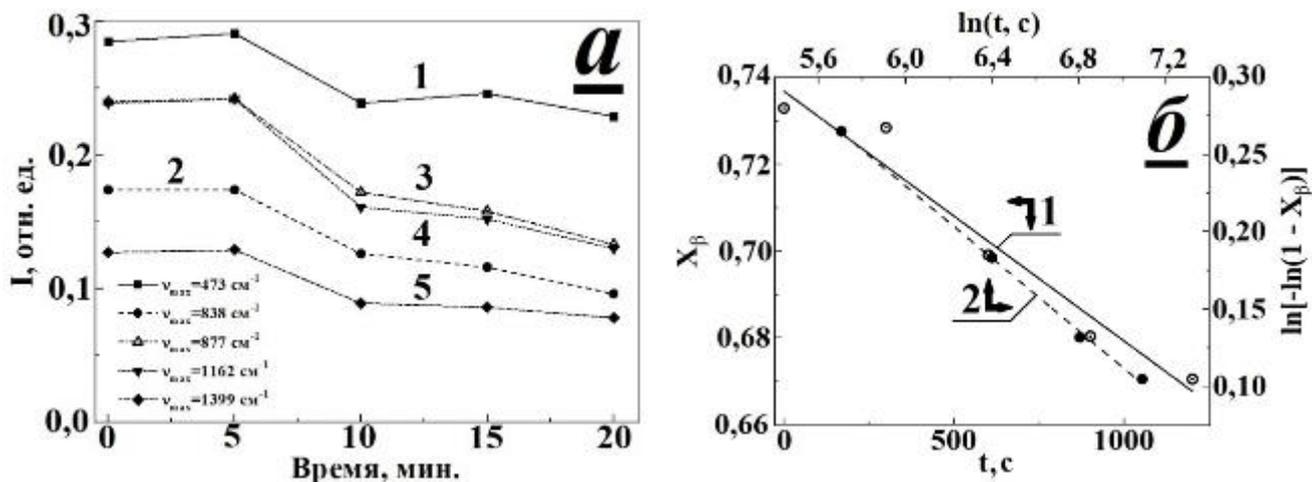


Рис. 2 а) Изменение интенсивности колебательных мод  $473$  (1),  $838$  (2),  $877$  (3),  $1162$  (4) и  $1399 \text{ см}^{-1}$  (5) в инфракрасных спектрах нарушенного полного внутреннего отражения композитных плёнок поливинилиденфторида с частицами цирконата титаната свинца в зависимости от продолжительности плазмохимической обработки; б) Линеаризация зависимости интенсивности колебательной моды  $838 \text{ см}^{-1}$  от времени обработки в воздушной плазме в координатах кинетики нулевого порядка (1) и уравнения Колмогорова – Ерофеева – Аврамы (2). Прямые линии построены методом наименьших квадратов

Увеличение экспозиции от 5 до 20 минут сопровождается значительными изменениями в спектрах ИК НПВО ПВДФ/ЦТС, что свидетельствует о процессах аморфизации и деструкции кристаллической фазы полимера (рис. 1, а). При этом наблюдается снижение интенсивности всех колебательных мод в области волновых чисел до 1500  $\text{см}^{-1}$ , что указывает на то, что обработка плазмой практически одинаково воздействует на кристаллы, принадлежащие  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -модификации кристаллической фазы ПВДФ (рис. 2, а).

В области 1500 – 4000  $\text{см}^{-1}$  увеличение продолжительности обработки в воздушной плазме приводит к изменению интенсивности полосы фона, природа которой связана с поглощением адсорбированных из воздуха молекул воды и углекислого газа, а также с кислородсодержащими группами, возникшими на поверхности полимера в результате окисления продуктов деструкции ПВДФ [6]. Однако концентрация адсорбированных молекул воды, углекислого газа и продуктов окисления ниже предела чувствительности метода спектроскопии ИК, поскольку не наблюдается отчётливо выраженных колебательных мод, принадлежащих этим продуктам плазмохимической обработки поверхности полимера. Также следует обратить внимание на практически

полное исчезновение в спектрах ИК НПВО ПВДФ/ЦТС характеристических колебательных полос, связанных с симметричными и асимметричными растягивающими колебаниями  $\text{CH}_2$  групп, которые расположены в спектральном диапазоне 2840 – 2975  $\text{см}^{-1}$  [6]. Кроме указанных выше колебательных мод, в области волновых чисел 2920 – 3025  $\text{см}^{-1}$  расположены колебательные полосы, обусловленные колебаниями С-Ф связей, возникших в результате присоединения фтора к двойным С=С связям [7].

Рассмотрим кинетические закономерности процесса плазмохимически инициированной деструкции кристаллической фазы ПВДФ путём анализа изменения интенсивности ряда колебательных мод в спектре ИК НПВО ПВДФ (рис. 2, а). В соответствии с выше изложенным, природа полос 473, 838  $\text{см}^{-1}$  может быть связана с  $\beta$ -фазой, 877  $\text{см}^{-1}$  – с аморфной фазой, 1162  $\text{см}^{-1}$  – с  $\alpha$ -фазой; 1399  $\text{см}^{-1}$  – не идентифицирована (возможно, её происхождение связано с частицами наполнителя). Как следует из рис. 2, а, интенсивность всех колебательных полос изменяется практически одинаково с увеличением продолжительности обработки, независимо от фазового состояния.

Таблица 1 Коэффициенты регрессии и корреляции моделей «кинетики нулевого порядка» и Колмогорова-Ерофеева-Аврами, использованных для аппроксимации экспериментальных данных, характеризующих изменение степени кристалличности  $\beta$ -фазы поливинилиденфторида, наполненного частицами цирконата титаната свинца, в зависимости от времени обработки в воздушной плазме

№	Наименование	$A_i$	$B_i$	R
1	Уравнение Колмогорова-Ерофеева-Аврами	$0,934 \pm 0,021$	$-0,117 \pm 0,003$	0,998
2	Кинетика нулевого порядка	$0,737 \pm 0,005$	$-(5,759 \pm 0,702) \cdot 10^{-5}$	0,957

Кинетические закономерности изменения степени кристалличности  $\beta$ -фазы  $X_\beta$  плёнок ПВДФ/ЦТС могут быть описаны с помощью уравнения Колмогорова-Ерофеева-Аврами (КЕА) (рис. 2, б, таблица 1):

$$X_\beta(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

- где  $X_\beta$  – степень кристалличности  $\beta$ -фазы ПВДФ/ЦТС,  $K$ ,  $\text{с}^{-n}$  (или  $A_1$  в таблице 1) – константа скорости процесса кристаллизации,  $n$  – параметр, характеризующий механизм процесса кристаллизации [8].  $X_\beta$  – степень кристалличности  $\beta$ -фазы ПВДФ/ЦТС может быть рассчитана по формуле:

$$X_\beta = \frac{I_{838}}{1,26 \cdot I_{764} + I_{838}} \quad (2)$$

- здесь  $I_{764}$ ,  $I_{838}$  – интенсивности колебательных мод 764 и 838  $\text{см}^{-1}$ , природа которых связана с  $\alpha$ - и  $\beta$ -кристаллическими фазами ПВДФ [9]. К сожалению, аномально низкое и отрицательное значение параметра  $n$  (или  $B_1$  в таблице 1) не позволяет сделать определённые выводы о механизме процессов, протекающих при плазмохимической обработке плёнки ПВДФ/ЦТС. Возможно, показатель степени  $n$

является составной величиной, отражающей вклад нескольких процессов, протекающих при воздействии воздушной плазмы на поверхность плёнки ПВДФ/ЦТС – изменения степени кристалличности и размера центров кристаллизации, деструкции полимера, влияния наполнителя и проч. [10]. Также необходимо отметить, что модель КЕА основана на предположении об изотермическом характере протекания и случайном пространственном распределении центров кристаллизации, что не реализуется в случае плазмохимической обработки [9,10]. Необходимы дополнительные исследования для объяснения природы показателя степени  $n$  в модели КЕА.

Более реалистичным, однако, менее точно описывающим полученные экспериментальные данные (рис. 2, б, таблица 1), является рассмотрение временной зависимости  $X_\beta$  в рамках модели «кинетики нулевого порядка», которая применяется для описания процесса травления полимеров [11]:

$$X_\beta(t) = Kt \quad (3)$$

- где  $K$ ,  $\text{с}^{-1}$  – константа скорости травления поверхности плёнки ПВДФ/ЦТС в воздушной плазме (параметр  $A_2$  в таблице 1). В результате

индуцированной плазмой деструкции полимера и удаления газообразных продуктов происходит уменьшение толщины плёнки, что отражает отрицательное значение параметра  $A_2$ .

Таким образом, при проведении обработки плёнок ПВДФ/ЦТС в воздушной плазме на поверхности полимера протекают одновременно процессы деструкции и кристаллизации полимера и проч. Сложный характер травления полимера, протекающего неизотермически и в условиях пространственно-неоднородного распределения центров кристаллизации, отражает отрицательное значение показателя степени  $n$  в уравнении (1). Кинетика процесса травления удовлетворительно может быть описана в рамках кинетического уравнения нулевого порядка с константой скорости  $K = (5,759 \pm 0,702) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

### Выводы

1. Методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения впервые изучены изменения в структуре поверхности композитных плёнок поливинилиденфторида, наполненных частицами цирконата титаната свинца, в зависимости от времени обработки в воздушной плазме. Обнаружено, что на начальных стадиях плазмохимической обработки содержание  $\beta$ -кристаллической фазы практически не изменяется. Увеличение продолжительности обработки приводит к деградации  $\beta$ -кристаллической фазы поливинилиденфторида, наполненного частицами цирконата титаната свинца.

2. Показано, что обнаруженная зависимость содержания  $\beta$ -кристаллической фазы поливинилиденфторида, наполненного частицами цирконата титаната свинца, от времени плазмохимической обработки может быть охарактеризована в рамках модели Колмогорова-Ерофеева-Аврами.

3. Установлено, что кинетические закономерности изменения содержания  $\beta$ -кристаллической фазы поливинилиденфторида, наполненного частицами цирконата титаната свинца, от времени плазмохимической обработки, подчиняются кинетическому уравнению нулевого порядка, что свидетельствует о травлении поверхности композитных плёнок поливинилиденфторида, наполненного частицами цирконата титаната свинца. Величина константы скорости травления составила  $K = (5,759 \pm 0,702) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

*Настоящее исследование проведено по заказу Министерства высшего образования и науки Российской Федерации (государственное задание от 01.01.2020 тема № FSSM-2020-0004).*

### Список литературы

1. Wertheimer M. R., Moisau M. Processing of electronic materials by microwave plasma // Pure & Applied Chemistry. 1994. V. 66, No. 6. pp. 1343 – 1352.
2. Pascu M., Nicolas D., Poncin-Epalliard F., Vasile C. Surface modification of PVDF by plasma treatment for electroless metallization // Journal of optoelectronics and advanced materials. 2006. V. 8, No. 3. pp. 1062 – 1064.
3. Radwan R. M., Aly S. S., Abd El Aal S. Preparation, Characterization and Effect of Electron Beam Irradiation on the Structure and Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>/PVDF Composite Films // Journal of Radiation Research and Applied Science. 2008. V. 11. pp. 9 – 16.
4. Mohamadi S. Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique. Chapter 10 // in: Infrared Spectroscopy. Materials Science, Engineering and Technology. / ed. by Theophanides Theophile. Intech Open, 2012. pp. 213 – 232. DOI: 10.5772/2055.
5. Tashiro K. Crystal Structure and Phase - Transition of PVDF and Related Copolymer // Ferroelectric Polymers. Chemistry, Physics and Applications. / ed. by Hari Singh Nalwa. New York, NY, USA: Marcel Dekker, 1995. pp. 63 – 181.
6. Adem E., Rickards J., Munoz E., Burillo G., Cota L., Avalos-Borja M. Changes in the physical and chemical properties of PVDF irradiated by 4 MeV protons // Revista Mexicana de Fisica. 2003. V. 49, No. 6. pp. 537 – 541.
7. Silverstein R. M., Bassler C. G., Morrill T. C. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Wiley and Sons, Inc. 1974. p. 99
8. Asai K., Okamoto M., Tashiro K. Real-time investigation of crystallization in poly(vinylidene fluoride)-based nano-composites probed by infrared spectroscopy // Polymer. 2008. V. 49. pp. 5186–5190.
9. Meng N., Mao R., Tu W., Odolczyk K., Zhang Q., Bilotti E., Reece M. J. Crystallization kinetics and enhanced dielectric properties of free standing lead-free PVDF based composite films // Polymer. 2017. V. 121. pp. 88 – 96. DOI: 10.1016/j.polymer.2017.06.009
10. Yang J., McCoy B. J., Madras G. Distribution kinetics of polymer crystallization and the Avrami equation // The Journal of Chemical Physics. 2005. 122, 064901. DOI: 10.1063/1.1844373
11. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. / под. ред. Г.Е. Зайкова. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 422 с.

УДК 66.085.3/.5; 66.018.86; 667.6; 674.816.3

Королёв А.И., Рындя С.М., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Смолянский А.С.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ЭКСТРУЗИОННЫХ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ДЕЙСТВИЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ И ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ТЕЛОМЕРАМИ

Королёв Андрей Ильич - студент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии; [yadaha1@yandex.ru](mailto:yadaha1@yandex.ru).

Смолянский Александр Сергеевич - кандидат химических наук, доцент, главный программист кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии,

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

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

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

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,

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

Куш Павел Прокофьевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории криохимии и радиационной химии,

Кирюхин Дмитрий Павлович – доктор химических наук, заведующий лабораторией криохимии и радиационной химии,

ФГБУН Институт проблем химической физики Российской Академии Наук

Россия, Московская область, 142432, г. Черноголовка, проспект Академика Семёнова, дом 1.

*Методом спектроскопии диффузного отражения исследованы оптические свойства исходных и гамма-облученных дозами от 0,1 до 100 кГр образцов древесно-полимерных композитов. На основании анализа спектров диффузного отражения в рамках теории Кубелки-Мунка, с использованием уравнения Таус, показано, что величина энергии разрешённого прямого электронного перехода не зависит от величины поглощённой дозы, и составляет ~3 эВ. Обнаружено, что оптическое поглощение исследованных образцов древесно-полимерных композитов слабо изменяется с увеличением поглощённой дозы. Нанесение слоя покрытия из фтортеломеров посредством окунания древесно-полимерного композита в коллоидный раствор радиационно-химически синтезированных фтортеломеров в ацетоне, содержащих фтортеломеры с длиной цепи от 9 до 12 звеньев тетрафторэтилена, не оказывает влияния на величину энергии электронного перехода. С другой стороны, нанесение фтортеломерных покрытий на поверхность исходного и гамма-облученных образцов древесно-полимерных изделий приводит к снижению величины коэффициентов диффузного отражения, т.е. фтортеломерные покрытия можно отнести к классу просветляющих покрытий. Обнаруженный эффект слабо зависит от дозы в области поглощённых доз от 0,1 до 100 кГр.*

*Ключевые слова: теломер, тетрафторэтилен, древесно-полимерный композит, поверхность, покрытие, ионизирующее излучение, отражение, свет, оптика*

## DIFFUSE REFLECTION SPECTROSCOPY OF EXTRUSIVE WOOD-POLYMER COMPOSITES SUBJECTED TO GAMMA RADIATION AND SURFACE TREATMENT WITH FLUORINE-CONTAINING BODIES

Korolev A.I.<sup>1</sup>, Ryndya S.M.<sup>2</sup>, Kusch P.P.<sup>3</sup>, Kiryukhin D.P.<sup>3</sup>, Smolyanskii A.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

*The optical properties of the initial and gamma-irradiated samples of wood-polymer composites were investigated by diffuse reflection spectroscopy. Based on the analysis of the diffuse reflection spectra within the framework of the Kubelka-Munk theory, using the Tauc equation, it is shown that the energy of the allowed direct electronic transition does not depend on the absorbed dose and is ~ 3 eV. It was found that the optical absorption of the studied samples of wood-polymer composites changes little with an increase in the absorbed dose. The application of a coating layer of fluorotelomers by dipping a wood-polymer composite into a colloidal solution of radiation-chemically synthesized fluorotelomers in acetone containing substances with a chain length of 9 to 12 tetrafluoroethylene units does not affect the value of the electronic transition energy. On the other hand, the deposition of fluorotelomeric coatings on the surface of the initial and gamma-irradiated wood-polymer composite may lead to a decrease in the values of the diffuse reflection coefficients, i.e. fluorotelomeric coatings can be classified as antireflection coatings. The observed effect weakly depends on the dose in the range of absorbed doses from 0.1 to 100 kGy.*

*Key words: telomere, tetrafluoroethylene, wood-polymer composite, surface, coating, ionizing radiation, reflection, light, optics*

## Введение

Как известно [1], на первом этапе работ по радиационной модификации древесины была реализована технология, включающая стадии предварительной пропитки субстрата и последующей радиационной полимеризации адсорбированного мономера, заполнившего капиллярно-пористую структуру древесины. Второе поколение радиационно-химических технологий (РХТ) модификации древесины было разработано для обработки древесноволокнистых плит и других изделий, созданных из отходов древесины [2]. Разработка технологий изготовления древесно-полимерных композитов (ДПК) методом экструзии стимулировало исследования, направленные на создание РХТ третьего поколения для модификации ДПК, а также изучение структуры и свойств радиационно-модифицированных ДПК [3].

Другим перспективным подходом модификации свойств древесины следует считать нанесение лакокрасочных покрытий [4]. Чаще всего для отделки древесины применяются полиэфирные лаки ПЭ-246 и ПЭ-232. Отличительная особенность этих лаков состоит в том, что в качестве основного растворителя смолы используют реакционно-способные мономеры, которые в процессе плёнообразования почти не испаряются из покрытия, а вступают в реакцию с основным плёнообразующим веществом – полиэфирной смолой, – и таким образом входят в состав покрытия.

В последнее время в России разработаны антикоррозионные фторопластовые лаки (ЛФ-32ЛН-2, ЛФ-42Л) и фторопласто-эпоксидные лаки (ЛФЭ-32ЛНХ и ЛФЭ-42ЛХ), которые представляют собой растворы соответствующих фторполимеров (Ф-32ЛН, Ф-42Л), эпоксидной смолы (для фторопласто-эпоксидных лаков) и отвердителя (добавляется перед употреблением) в смеси органических растворителей [5]. Покрытия из данных лаков сочетают ценные технические свойства фторопластов: высокую химическую, атмосферо- и тропикостойкость, а также эластичность, нагрево- и морозостойкость; хорошие диэлектрические показатели, антифрикционные свойства; высокую адгезию к металлам, стеклопластикам, пластмассам, дереву, резине, стеклу и другим материалам.

Также проводятся исследования, направленные на создание новой технологии нанесения на поверхность целлюлозосодержащих материалов покрытий на основе фтортеломеров, полученных в результате радиационно-химической реакции теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) с молекулами различных органических растворителей [6, 7]. В результате реакции теломеризации могут быть получены коллоидные растворы фтортеломеров с молекулярной массой до 1000, структура которых содержат до 10-12 звеньев ТФЭ и различные химические концевые группы, которые позволяют варьировать в широких пределах поверхностные свойства фтортеломерных плёнок, нанесённых на поверхность целлюлозосодержащих материалов.

Представляется актуальным проведение исследований, направленных на изучение изменений оптических характеристик ДПК, которые являются чувствительными к воздействию ионизирующих излучений [8], в результате объединения существующих подходов модификации свойств древесины – радиационной обработки и нанесения слоя покрытий из радиационно-синтезированных фтортеломеров.

Цель настоящего исследования состояла в изучении закономерностей изменения оптических свойств ДПК в результате радиационной и поверхностной модификации композита слоем фтортеломеров.

## Экспериментальная часть

Исследовали экспериментальные образцы ДПК в виде дисков диаметром 25 мм и толщиной 2 мм, изготовленных из фрагмента доски ДПК размерами 500×100×30 мм, полученной методом экструзии на производстве ООО «Поливуд». Состав ДПК: «древесная мука»/ПЭ/(технологические добавки) – 70:27:3 (% (масс.)).

Радиационную обработку экспериментальных образцов ДПК в количестве 30 штук проводили воздействием гамма-излучения изотопа  $^{60}\text{Co}$  на уникальной научной установке «Гамма-ток» в лаборатории криохимии и радиационной химии ИПХФ РАН (г. Черноголовка, Московская область) [9]. Условия обработки: температура –  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ ; атмосфера – воздух. Экспериментальные образцы ДПК были  $\gamma$ -облучены в интервале поглощённых доз от 0,1 до 100 кГр при мощности дозы  $\sim 3$  Гр/с, которую определяли методом дозиметрии Фрике.

После завершения облучения образцы ДПК разделили на две партии по 15 штук. Первую партию подвергли поверхностной модификации посредством нанесения слоя фтортеломеров методом окунания образца в коллоидный раствор фтортеломера в ацетоне [6,7]. Вторая часть облученных образцов использовалась в качестве контрольных.

Измерение спектров диффузного и зеркального отражения от поверхности обеих партий исследованных образцов:  $\gamma$ -облученного ДПК и поверхностно-модифицированного фтортеломерами  $\gamma$ -облученного ДПК (далее –  $\gamma$ -ДПК и  $\gamma$ -Т-ДПК) проводили в области длин волн 220 – 850 нм на спектрофотометре УФ, видимого и ИК диапазона Shimadzu UV-2600, оборудованного интегрирующей сферой ISR-2600. В качестве эталона использовали пластинку  $\text{BaSO}_4$ .

## Результаты и обсуждение

Одной из основных характеристик отражательных свойств материалов является коэффициент диффузного отражения  $K_{\text{DR}}$ , который можно определить при помощи следующей формулы [10]:

$$K_{\text{DR}} = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

– где  $I_0$ ,  $I$  – интенсивность света, отражённого от поверхности эталона и исследуемого образца, соответственно.

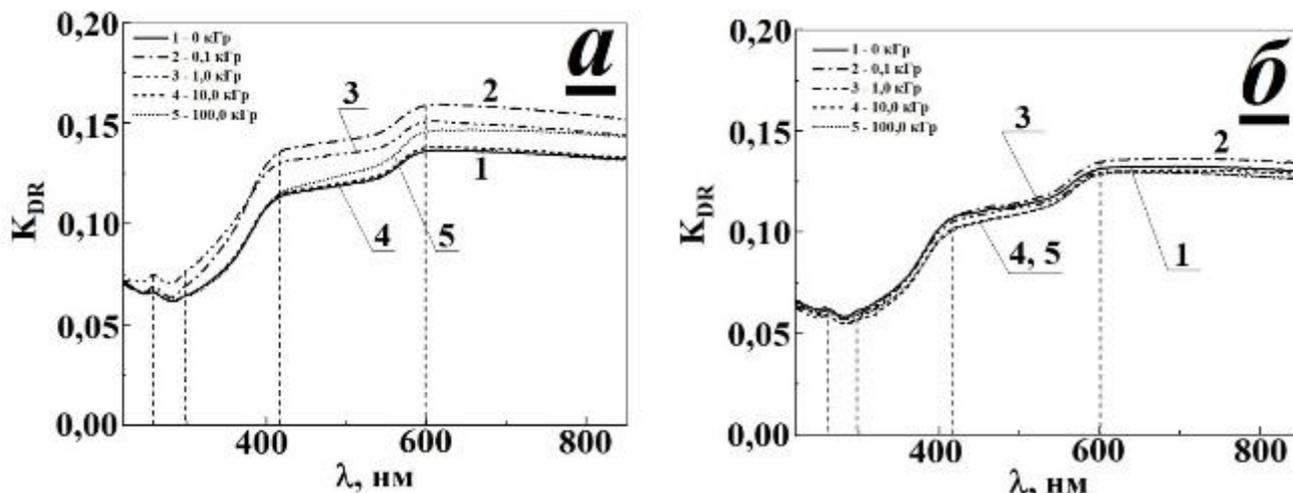


Рис. 1 Спектры диффузного отражения гамма-облученных древесно-полимерных композитов до (а) и после (б) поверхностной модификации слоем фтортеломеров, в зависимости от величины поглощённой дозы: 1 – исходный образец; 2 – 0,1 кГр; 3 – 1,0 кГр; 4 – 10,0 кГр; 5 – 100,0 кГр

Как следует из рис. 1, спектры диффузного отражения исходных и  $\gamma$ -облученных образцов ДПК, как не модифицированных, так и имеющих покрытие из фтортеломеров, содержат ряд полос поглощения с максимумами при 260, 297, 418 и 601 нм. Природа полос поглощения 418 и 601 нм может быть связана с технологическими добавками. Возможно, происхождение полос 260 и 297 нм обусловлено поглощением света С=С связями и карбоксильными группами компонентов древесины (лигнин, целлюлоза) [8]. Наблюдаемые в обоих случаях сравнительно низкие значения  $K_{DR}$  подтверждают факт преимущественного поглощения света технологическими добавками, введёнными в ДПК. Не обнаружено заметной зависимости  $K_{DR}$  от дозы (рис. 1 а, б).

Однако поверхностная модификация ДПК слоем фтортеломеров приводит к уменьшению величины  $K_{DR}$  в рассматриваемой области спектра. Также следует отметить снижение разброса в интенсивности отражённого света для образцов ДПК, облученных до различных доз (рис. 1, б.). Природа обнаруженного эффекта уменьшения величины  $K_{DR}$  может быть связана с разницей в величине показателей преломления покрытия и подложки [4]. Снижение разброса в интенсивности отражённого света свидетельствует в пользу снижения различия в шероховатости поверхности модифицированных фтортеломерами образцов ДПК в результате нанесения покрытия.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что фтортеломерное покрытие обладает признаками «просветляющего» покрытия, которое позволяет уменьшить отражение света от поверхности ДПК как за счёт разницы в величине показателей преломления, так и в результате уменьшения шероховатости поверхности [4].

В наиболее общем случае теория диффузного отражения и пропускания слоёв, рассеивающих и поглощающих свет, была разработана Кубелкой и Мунком [11]. Это уравнение описывает случай бесконечно толстого, непрозрачного слоя, что имеет

место для мелких порошков практически уже при толщине слоя в несколько миллиметров:

$$F(K_{DR}) \equiv \frac{(1-K_{DR})^2}{2K_{DR}} = \frac{K}{S} \quad (2)$$

- где  $F(K_{DR})$  – функция ремиссии; величина  $K$  пропорциональна натуральному коэффициенту экстинкции образца  $\alpha$ , определяемому законом Ламберта:  $\Phi = \Phi_0 \exp(-\alpha d)$ , где  $\Phi$ ,  $\Phi_0$  – интенсивность светового потока на входе и выходе из образца,  $d$  – толщина образца ДПК;  $S$  – коэффициент рассеяния, который сначала предполагается не зависящим от длины волны. Измерение спектральной зависимости диффузного отражения даёт, таким образом, «типичную кривую окраски» ДПК.

Если предполагать, что  $S$  изменяется незначительно в диапазоне длин волн электронного поглощения, то функция ремиссии будет зависеть только от  $K$ . Таким образом, можно извлечь информацию, касающуюся поглощения  $\alpha$ , которая связана с  $K$  посредством функционального соотношения, включающего энергию падающего фотона  $E = h\nu$  и показатель степени  $n$ , зависящий от вида электронного перехода (рис. 2) [12]:

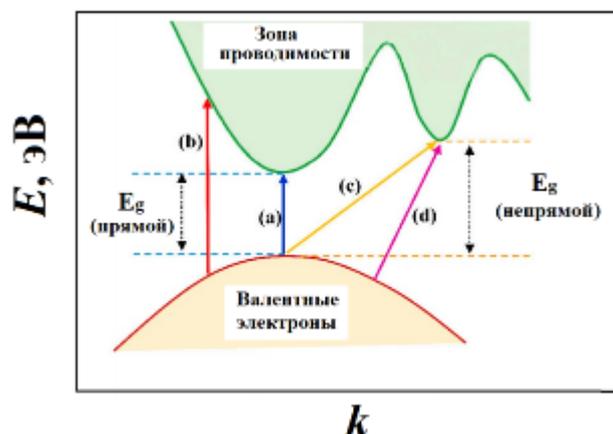


Рис. 2. Схема электронных переходов: (а)  $n = 1/2$  - прямой разрешённый; (б)  $n = 3/2$  - прямой запрещённый; (с)  $n = 2$  - не прямой разрешённый; (д)  $n = 3$  - не прямой запрещённый

$$(F(K_{DR}) \cdot hv)^n \sim (\alpha \cdot hv)^n \quad (3)$$

Аналогично можно охарактеризовать возникновение электронной запрещённой зоны, описываемое коэффициентом поглощения  $\alpha$ , которое в линейной форме может быть представлено следующим образом:

$$\alpha \cdot hv = A_1 (hv - E_g)^n \quad (4)$$

- где  $A_1$  - константа пропорциональности;  $E_g$  - ширина запрещённой зоны. Комбинируя выражения (3) и (4),

получим уравнение, которое связывает ширину запрещённой зоны  $E_g$  с функцией ремиссии [12]:

$$(F(K_{DR}) \cdot hv)^{1/n} = A_2 (hv - E_g) \quad (5)$$

Уравнение (5) также известно как «уравнение Таус» [12], которое позволяет определить ширину запрещённой зоны центров поглощения света.

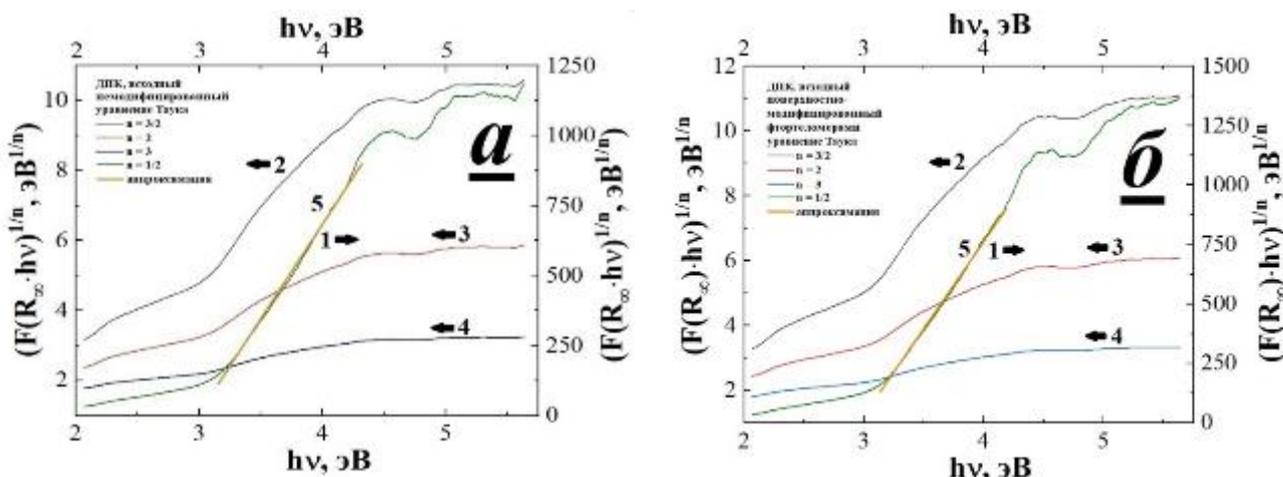


Рис. 3. Спектры диффузного отражения света от поверхности необлученного древесно-полимерного композита, немодифицированного (а) и поверхностно-модифицированного слоем фтортеломеров (б), в координатах уравнения Таус: 1 – фактор  $n = 1/2$ ; 2 –  $n = 3/2$ ; 3 –  $n = 2$ ; 4 –  $n = 3$ . Прямая 5, аппроксимирующая наиболее протяжённый линейный участок спектра, построена методом наименьших квадратов

Пример построения в координатах уравнения Таус для разных значений показателя степени  $n$  для спектров диффузного отражения, зарегистрированных для немодифицированного и поверхностно-модифицированного слоем фтортеломеров образца необлученного ДПК, приведён на рис.3, а, б. Как следует из рис.3, в обоих случаях наиболее протяжённый интервал энергий соответствует прямому разрешённому электронному переходу ( $n = 1/2$ ).

Не обнаружено заметной дозой зависимости величины энергии электронного перехода как в немодифицированных, так и поверхностно-модифицированных фтортеломерами образцах ДПК (рис. 4). Во всех случаях величина энергии запрещённой зоны составила  $\sim 3$  эВ. Обращает внимание несколько более высокий уровень разброса величины  $E_g$  в случае ДПК, на поверхность которого нанесено фтортеломерное покрытие.

Таким образом, можно сделать вывод о высокой радиационной стойкости образцов ДПК в исследованном диапазоне поглощённых доз. Нанесение покрытия из фтортеломеров на поверхность предварительно облученных образцов ДПК не приводит к существенному изменению отражательных свойств этого материала.

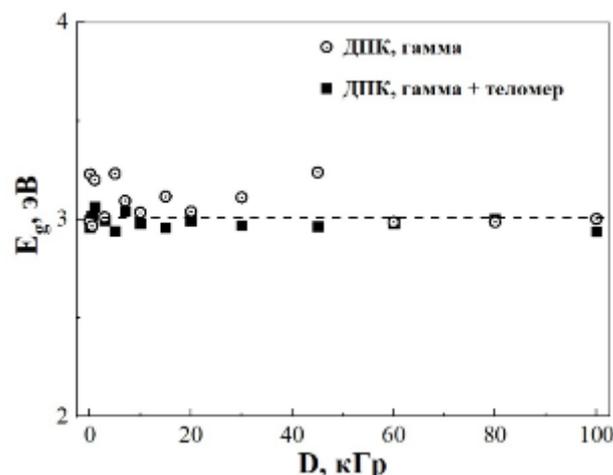


Рис. 4 Зависимость энергии прямого разрешённого электронного перехода в немодифицированных и поверхностно-модифицированных фтортеломерами гамма-облученных древесно-полимерных композитов от поглощённой дозы

Авторы благодарят Токового С.А. за предоставленные для исследований образцы ДПК. Настоящее исследование проведено по заказу Министерства высшего образования и науки Российской Федерации (государственное задание от 01.01.2020 тема № FSSM-2020-0004) с использованием оборудования Центра коллективного

пользования НИЯУ МИФИ «Гетероструктурная СВЧ-электроника и физика широкозонных полупроводников». Работа выполнена с использованием УНУ «Гамма-100» ИПХФ РАН и при финансовой поддержке Государственного задания, ГР № АААА-А19-119041090087-4.

### Список литературы

1. Красовицкая Т.И. Опыт модификации древесины путём полимеризации пропитывающих древесину мономеров под действием  $\gamma$ -лучей // Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 511 – 515.
2. Сулягина С.Е., Глухов В.И., Райчук Ф.З. Полимердревесноволокнистые плиты – новый строительный материал // в кн.: Всесоюзная конференция по теоретической и прикладной радиационной химии. Обнинск, 16 – 18 октября 1984 г. Тезисы докладов. М.: НИИТЭХИМ, 1984. С. 349.
3. Шпейсман В.В., Якушев П.Н., Токовой С.А., Смолянский А.С. Влияние  $\gamma$ -облучения на характеристики деформации высоконаполненного древесно-полимерного композита // Физика твёрдого тела. 2017. Т. 59. № 4. С. 790 – 796. DOI: 10.21883/FTT.2017.04.44284.347
4. Князев В.К. Радиационная стойкость лакокрасочных покрытий. М.: Атомиздат, 1971. 198 с.
5. Фторопластовый лак для покрытий: Патент № 2287000 С1 (RU) МПК C09D 127/18 (2006.01) C08L 27/18 (2006.01). Заявка: 2005110393/04, 2005.04.12. Дата начала отсчёта срока действия патента: 2005.04.12. Дата подачи заявки: 2005.04.12. Опубликовано: 2006.11.10. Авторы: Лукьянов Владимир Васильевич (RU), Ашихмин Сергей Николаевич (RU), Бушков Дмитрий Юрьевич (RU), Михеев Сергей Георгиевич (RU), Ашихмина Светлана Ивановна (RU) Патентообладатели: Лукьянов Владимир Васильевич (RU), Ашихмин Сергей Николаевич (RU), Бушков Дмитрий Юрьевич (RU), Михеев Сергей Георгиевич (RU), Ашихмина Светлана Ивановна (RU)
6. Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М. Теломеризация тетрафторэтилена в ацетоне, инициированная  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  и радикальными инициаторами. Растворимые теломеры // Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 24 А, № 2. С. 307 – 311.
7. Горбачёва Г.А., Иванкина А.Н., Санаева В.Г., Агеева А.К., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бадамшина Е.Р. Поверхностная модификация целлюлозосодержащих материалов растворами теломеров тетрафторэтилена // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90, № 8. С. 1365 – 1371. DOI: 10.1134/S1070427217080286
8. Ванинская Ю. М., Кучук В. С. Окраска древесины при радиационно-химическом модифицировании. Минск: Наука и техника, 1987. 103 с.
9. Кирюхин Д. П., Кичигина Г. А., Аллаяров С. Р., Бадамшина Э. Р. Уникальная научная установка «Гамма-100» // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53, № 3. С. 224 – 234. DOI: 10.1134/S0023119319030082
10. Bock S., Kijatkin C., Berben D., Imlau M. Absorption and Remission Characterization of Pure, Dielectric (Nano-)Powders Using Diffuse Reflectance Spectroscopy: An End-To-End Instruction // Applied Science. 2019. 9, 4933. DOI: 10.3390/app9224933
11. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. // Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физических наук. 1965. Т. 85. № 2. С. 365 – 380.
12. López R., Gómez R. // Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : A comparative study // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2012. V. 61. pp. 1 – 7.

УДК 621.039.7

Матюхина Д.М., Меркушкин А.О., Обручиков А.В.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ КРИПТОНА НА АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ МАРКИ ВСК-5 В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Матюхина Дарья Михайловна – студент 5-го курса кафедры химии высоких энергий и радиозэкологии; Меркушкин Алексей Олегович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиозэкологии, e-mail: [polaz@mail.ru](mailto:polaz@mail.ru);

Обручиков Александр Валерьевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химии высоких энергий и радиозэкологии, e-mail: [alexobruch@mail.ru](mailto:alexobruch@mail.ru);

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

*На анализаторе Quadrasorb SI получены изотермы адсорбции криптона для активированного угля ВСК-5 при различных температурах в статических условиях. Проведено описание изотерм с применением различных теоретических подходов. Установлено, что для описания полученных экспериментальных данных начального участка изотермы наиболее адекватно подходит модель Ленгмюра. Расчетные значения коэффициентов адсорбции позволят оценить минимально необходимый объем исследуемого активированного угля в системе спецгазоочистки атомных электростанций с различными типами реакторов.*

*Ключевые слова: адсорбция газов; изотермы адсорбции; радиоактивные инертные газы; криптон; система спецгазоочистки.*

## STUDY OF CRYPTON ADSORPTION ON ACTIVATED CHARCOAL VSK-5 UNDER STATIC CONDITIONS AT DIFFERENT TEMPERATURES

Matyukhina D.M., Merkuskin A.O., Obruchikov A.V.

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

*Krypton adsorption isotherms for VSK-5 activated charcoal at various temperatures under static conditions were obtained on a Quadrasorb SI analyzer. Isotherms are described using various theoretical approaches. It was found that the Langmuir model is most appropriate for describing the experimental data obtained for the initial section of the isotherm. The calculated adsorption coefficients values will make it possible to estimate the minimum required volume of the activated charcoal in the gas removal and purification system of nuclear power plants with various types of reactors.*

*Keywords: adsorption of gases; isotherms of adsorption; radioactive inert gases; krypton; gas removal and purification system.*

### Введение

Для всех объектов, вовлеченных в сферу деятельности с радиоактивными веществами, характерной особенностью является присутствие источников радиационного риска, обусловленного выбросами и сбросами радиоактивности, которые при определенных условиях могут приводить к негативным воздействиям на человека и окружающую среду. Особое внимание должно уделяться газообразным радионуклидам, как наименее контролируемым [1, 2]. В отдельную группу выделяются инертные радиоактивные газы (ИРГ). Согласно рекомендации МАГАТЭ [3], при эксплуатации атомных станций (АЭС) важным фактором воздействия на окружающую среду следует считать радиоактивные изотопы инертных газов: аргона, криптона и ксенона. Изотопы криптона и ксенона образуются при делении ядерного топлива; радиоактивный изотоп Ar-41 образуется при активации нейтронами стабильного изотопа Ar-40, содержащегося в воздухе и технологических потоках ядерных реакторов.

Функцию очистки радиоактивных технологических газовых сдувок оборудования при эксплуатации АЭС от ИРГ выполняет система

спецгазоочистки (СГО) [4], основным оборудованием которой является фильтр-адсорбер. На нем происходит высокоэффективная очистка газа от изотопов радиоактивных инертных газов (ксенон, криптон, аргон).

Количество сорбента, загружаемое в аппарат должно быть достаточным для удержания ИРГ и распада всех изотопов аргона, ксенона и криптона до допустимого уровня суммарной объёмной активности [5]. Это время (время защитного действия) будет зависеть от природы адсорбтива, температуры, скорости газового потока и свойств адсорбента. Замена адсорбента в адсорберах (например, вследствие перехода на активированный уголь другой марки или другого производителя) потребует расчета коэффициентов адсорбции для обеспечения необходимой степени очистки газового потока от ИРГ.

Целью настоящей работы было получение данных об адсорбции криптона на активированном угле марки ВСК-5 при различных температурах в статических условиях.

### Методика работы

Установка Quadrasorb SI (рис. 1) предназначена для получения данных об адсорбции газа на

различных пористых материалах, а также для измерения площади поверхности, объема микро- и мезопор пор, а также распределения пор по размерам.

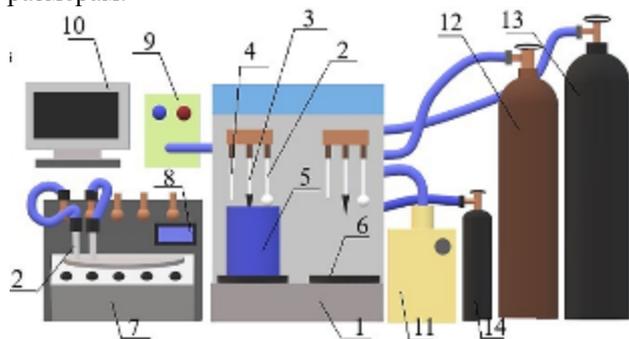


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения адсорбции в статических условиях. 1 - установка *Quadratorb*, 2 - ячейка с образцом угля, 3 - датчик температуры, 4 - датчик погружения, 5 - термостатируемый стакан, 6 - подвижная платформа, 7 - станция дегазации *The FloVac Degasser*, 8 - дисплей, 9 - термостат, 10 - программное обеспечение (ПО), 11 - вакуумный насос, 12 - баллон с гелием, 13 - баллон с азотом, 14 - баллон с криптоном.

В качестве объекта исследования был выбран активированный уголь на основе скорлупы кокосового ореха ВСК-5 производства АО «ЭНПО «Неорганика». Перед проведением сорбционных экспериментов образец угля в ячейке (2) очищали от примесей на станции дегазации угля *The FloVac Degasser* (7) вакуумированием при температуре 350°C в течение 3 часов. После дегазации ячейку (2) закрепляли на одной из станций анализа установки *Quadratorb* (1) и погружали в термостатируемый стакан (5), заполненный водой. Необходимая температура и координата положения сосуда с адсорбентом контролировалась датчиками температуры (3) и погружения (4). При помощи вакуумного насоса (11) и встроенного турбомолекулярного насоса в системе создавалось остаточное давление порядка  $10^{-6}$  мм рт. ст., а затем подавался криптон из баллона (14). В программном обеспечении установки задавали интервал давлений газа для проведения эксперимента и снимали показания равновесной величины адсорбции криптона при этом давлении.

При достижении адсорбционного равновесия справедливо соотношение:  $-\Delta G = RT \ln K$

где  $\Delta G$  – стандартное изменение энергии Гиббса при адсорбции,  $K$  – константа адсорбционного равновесия.

Температурная зависимость константы адсорбции может быть выражена следующим образом:  $K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$ .

Очевидно, что с увеличением  $T$  константа  $K$  будет уменьшаться.

Одна из простейших моделей адсорбции некоторого газообразного вещества на однородной

твердой поверхности – модель Ленгмюра [6]. В основу ее положены следующие допущения:

- поверхность адсорбента представляет собой совокупность энергетически однородных адсорбционных центров; вероятность адсорбции на каждом из них одинакова;
- взаимодействием между соседними адсорбированными молекулами можно пренебречь;
- процесс адсорбции заканчивается образованием на поверхности раздела фаз слоя толщиной в одну молекулу (мономолекулярный адсорбционный слой).

В соответствии с этой теорией, скорость адсорбции из газовой фазы  $V_{ad}$  (т.е. число молекул, адсорбированных за единицу времени) пропорциональна давлению газа и числу свободных центров на поверхности твердого тела. Если общее число центров  $A_0$ , а при адсорбции оказывается занятыми  $A$  центров, то число центров, остающийся свободными равно  $(A_0 - A)$ . Поэтому:  $V_{ad} = k_{ad} \cdot p \cdot (A_0 - A)$ .

Адсорбция динамически уравновешена процессом десорбции. Скорость десорбции пропорциональна числу адсорбированных молекул:  $V_{dec} = k_{dec} \cdot A$

При равновесии  $V_{ad} = V_{dec}$ , а следовательно  $k_{ad} \cdot p \cdot (A_0 - A) = k_{dec} \cdot A$ .

Отношение констант скоростей адсорбции и десорбции – это и есть  $K$  – константа адсорбционного равновесия. Отсюда получаем уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра:  $A = A_0 \frac{K \cdot p}{1 + K \cdot p}$

В области малых давлений газа ( $p \rightarrow 0$ ) оно сводится к известному уравнению Генри:  $A = A_0 \cdot K \cdot p = \Gamma \cdot p$  где  $\Gamma$  – константа уравнения Генри, справедливое для начального (линейного) участка изотермы, имеющая смысл константы адсорбционного равновесия или коэффициента адсорбции.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для описания полученного массива данных нами были использованы модель адсорбции Генри для области малых концентраций, а также модель адсорбции Ленгмюра, охватывающая весь набор экспериментальных точек. Был выполнен поиск решения для нахождения коэффициентов в соответствующих уравнениях с использованием метода наименьших квадратов. Вследствие заметной нелинейности изотерм даже в области малых давлений, расчетное значение коэффициента адсорбции по модели Генри оказалось заметно зависящим от количества обрабатываемых точек. На графике (рис. 2а) представлено описание данных с применением уравнения Ленгмюра. Как видно, все экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на математические кривые.

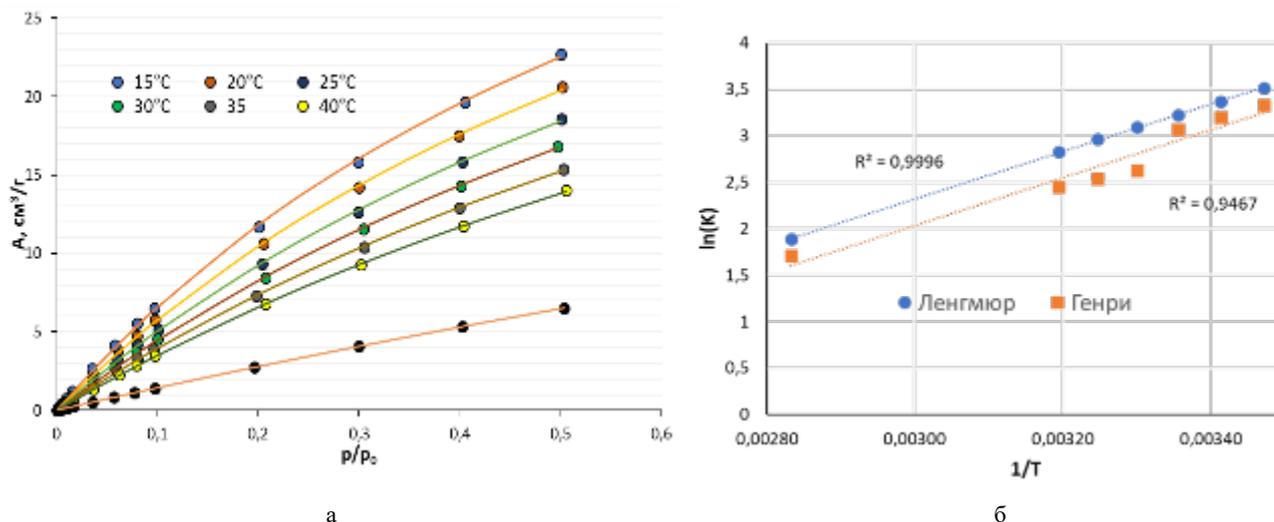


Рис. 2. Описание полученных экспериментальных данных с применением модели Ленгмюра (а) и зависимость логарифма константы Генри от обратной температуры (б)

Тем не менее, для подтверждения адекватности описания опытных данных разными подходами нами были построены зависимости полученных констант от обратной температуры в полулогарифмических координатах (рис. 2б). Из представленных зависимостей видно, что точки, найденные по модели Генри не лежат на прямой линии, а их значения несколько занижены. Поэтому, на наш взгляд, применение модели адсорбции Ленгмюра более адекватно к полученным результатам и позволит наиболее точно провести технологический расчет радиохроматографической системы СГО АЭС. Расчет угольного адсорбера в этой системе сводится к определению объема активированного угля  $V_{\text{сорб}}$ , достаточного для снижения концентрации всех ИРГ за счет времени удержания их в сорбенте и не превышения контрольного суточного выброса с блока атомной станции. На основании данных об условии нормальной эксплуатации системы (скорости потока газа  $Q$  и температуры) проводится расчет времени удержания криптона в угле по формуле  $\tau = \frac{\Gamma \cdot V_{\text{сорб}}}{Q}$  [7] и последующей активности его изотопов на выходе из адсорбера.

### Заключение

По итогам проделанной работы можно сделать следующие выводы: получены изотермы адсорбции криптона для активированного угля ВСК-5 при различных температурах в статических условиях; установлено, что для описания полученных экспериментальных данных начального участка изотермы наиболее адекватно подходит модель Ленгмюра; расчетные значения констант Генри позволят оценить минимально необходимый объем выбранного активированного угля в системе СГО

АЭС. Тем не менее, стоит отметить, что для уточнения сделанных выводов необходимо дополнительно получить данные об адсорбции аргона и ксенона на ВСК-5.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева (проект № 2020-008)*

### Список литературы

1. Sachin U. Nandanwar et al., Adsorption of radioactive iodine and krypton from off-gas stream using continuous flow adsorption column ions // Chemical Engineering Journal. 2017. Vol. 320. P. 222-231.
2. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие / А.В. Обручиков, Е.А. Тюпина – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 188 с.
3. Design of Off-Gas and Air Cleaning Systems at Nuclear Power Plants. Technical Reports Series No. 274. Vienna. International Atomic Energy Agency, 1983, 133 p.
4. АЭС с реактором типа ВВЭР-1000. От физических основ эксплуатации до эволюции проекта / С.А. Андрушечко и др. – М.: Логос, 2010, 604 с.
5. International Basic Safety Standards for Protection Against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. Safety Series No. 115. Vienna. International Atomic Energy Agency, 1996, 48 p.
6. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / Грег С., Синг К. – М.: Мир, 1984, 306 с.
7. О применении активированного угля СКТ-3С для радиохроматографической очистки газообразных радиоактивных отходов / Д.В. Очкин и др. Препринт П1(36) – М.: ЦНИИАтоминформ, 1984, 21 с.

УДК 542.61:661.865.4

Нгуен Тхи Иен Хоа, Бояринцева Е.В., Долгорукова Л.А., Степанов С.И.

СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ  $Gd(NO_3)_3$  ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ АММОНИЕВОЙ СОЛИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И НИТРАТА МЕТИЛТРИ-Н-ОКТИЛАММОНИЯ

Нгуен Тхи Иен Хоа – аспирант 4-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцева Екатерина Валерьевна – заведующий лабораторией, ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; eboyarinceva@muctr.ru.

Долгорукова Людмила Александровна – студент 6-го курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Степанов Сергей Илларионович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

*Методом изомолярных серий изучена синергетная экстракция  $Gd(NO_3)_3$  из низкокислотных нитратных растворов с высаливателем  $NH_4NO_3$  1,0 М изомолярными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония с аммониевой солью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в толуоле. Показано, что во всей области изученных концентраций величина синергетного эффекта больше 1. Установлено, что на синергетной кривой наблюдаются три максимума с синергетными эффектами 34,1, 52,3 и 39,7 отвечающие следующим составам экстрагируемых соединений:  $R_4N[Gd(NO_3)_3A]$ ,  $R_4N[Gd(NO_3)_2(A)_2]$ ,  $(R_4N)[Gd(A)_4]$ , где:  $R_4N$  – четвертичный аммониевый катион метилтри-н-октиламмония  $(CH_3(C_8H_{17})_3N)^+$ ,  $A$  – анион ди-2-этилгексилфосфорной кислоты  $(i-C_8H_{17}O)_2POO^-$ .*

*Ключевые слова: нитрат гадолиния, синергетная экстракция, нитрат метилтри-н-октиламмония, аммониевая соль ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, смеси экстрагентов, нитратные растворы.*

SYNERGETIC EXTRACTION OF  $Gd(NO_3)_3$  FROM NITRATE SOLUTIONS BY MIXTURES OF DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID AMMONIUM SALT AND METHYLTRI-N-OCTYLAMMONIUM NITRATE

Nguyen Thi Yen Hoa, Boyarintseva E.V., Dolgorukova L.A., Stepanov S.I.

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

*The synergistic extraction of  $Gd(NO_3)_3$  from low-acid nitrate solutions with salting out agent  $NH_4NO_3$  with 1.0 M isomolar mixtures of methyltri-n-octylammonium nitrate with ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid in toluene was studied by the isomolar series method. It was shown that in the entire range of studied concentrations the magnitude of the synergistic effect is greater than 1. It was found that the synergistic curve exhibits three maxima with synergistic effects 34.1, 52.3 and 39.7 corresponding to the following compositions of the extracted compounds:  $R_4N[Gd(NO_3)_3A]$ ,  $R_4N[Gd(NO_3)_2(A)_2]$  and  $(R_4N)[Gd(A)_4]$ , where:  $R_4N$  is the quaternary ammonium cation of methyltri-n-octylammonium  $(CH_3(C_8H_{17})_3N)^+$ ,  $A$  is the di-2- anion ethylhexylphosphoric acid  $(i-C_8H_{17}O)_2POO^-$ .*

*Key words: gadolinium nitrate, synergistic extraction, methyltri-n-octylammonium nitrate, di-2-ethylhexylphosphoric acid ammonium salt, extractant mixtures, nitrate solutions.*

**Введение**

Гадолиний традиционно относят к средней группе редкоземельных элементов (РЗЭ), в которую также входят самарий и европий. Следующий за ним тербий относят к тяжелой группе РЗЭ. Поэтому разделение РЗЭ на среднюю и тяжелую группы проводят, как правило, по линии Gd/Tb [1]. Для эффективного разделения Gd и Tb используют фосфорорганические (ФОК) и карбоновые кислоты (КК): ди-2-этилгексилфосфорную (Д2ЭГФК), изо-додецилфосфетановую (ИДДФК), высшие изокарбоновые кислоты (ВИКК-2), Versatic-10 и др.

Разделение из азотнокислых растворов эффективно при использовании экстрагентов в кислотной форме. Однако карбоновые кислоты экстрагируют РЗЭ из азотнокислых растворов с низкими коэффициентами распределения, в отличие от ФОК. Удовлетворительные результаты ФОК и КК могут быть достигнуты при экстракции РЗЭ из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты. При этом органические

кислоты нейтрализуют аммиаком и используют в форме аммониевых солей [2].

Наряду с использованием индивидуальных экстрагентов для экстракционного разделения РЗЭ все более широкое применение находят смеси экстрагентов, особенно проявляющие синергетные свойства по отношению к одному или обоим из разделяемой пары РЗЭ. Примером может служить разделение самария и гадолиния смесями нитрата метилтриалкиламмония (ТАМАН) и три-н-бутилфосфата (ТБФ) из низкокислотных нитратных растворов, осуществленное в промышленном масштабе [3]. Во многих случаях проявление синергетного эффекта смесевыми композициями позволяет достигать более высоких коэффициентов разделения близких по свойствам элементов, что в свою очередь снижает число разделительных ступеней многоступенчатых противоточных каскадов и улучшает экономическую составляющую экстракционного передела. Подбор более эффективных синергетных смесей является актуальным

и для разделения РЗЭ на среднюю и тяжелую группы по линии Gd/Tb. С учетом необходимости снижения кислотности при проведении экстракции РЗЭ из азотнокислых растворов и переходе к нитратным низкокислотным растворам, органические кислоты должны по возможности применяться в форме их аммониевых солей. В качестве второго экстрагента для подбора синергетных смесей, экстрагируемых из нитратных растворов, могут быть использованы соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), которые обладают высокой экстракционной способностью при извлечении целевых компонентов из нейтральных и щелочно-карбонатных растворов.

Целью настоящей работы является изучение синергетной экстракции нитрата гадолиния из низкокислотных нитратных растворов смесями аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (АС-Д2ЭГФК) и нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) в толуоле, а также определение состава экстрагируемых синергетных комплексов методом изомолярных серий.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации «ч», NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, водный раствор NH<sub>3</sub>, толуол – квалификации «хч». В качестве экстрагентов использовали Д2ЭГФК с содержанием основного продукта 92 %, которую очищали от примесей моно-2-этилгексилфосфорной кислоты 3-х кратной обработкой ее 2,0 М толуольных растворов 10%-ным водным раствором аммиака + 20 г/л NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [4], с одновременным переводом кислоты в аммониевую соль; ТОМАН с содержанием основного продукта 99,9 % в пересчете на сухой продукт, синтезированный по оригинальной методике. Водные растворы Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> готовили растворением точной навески Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, взятой с точностью ±0,0001 г. в растворе концентрированной HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор нейтрализовывали до pH~2 и вносили расчетное количество NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, после растворения которого, раствор доводили до метки в мерной колбе на 250 мл.

1,0 М изомолярные растворы смесей экстрагентов в толуоле готовили в мерных колбах на 50 мл внесением рассчитанной точной навески каждого экстрагента (1,96 М ТОМАН и 2,0 М АС-Д2ЭГФК) с последующим доведением объема раствора толуолом до метки. Содержание АС-Д2ЭГФК в органических растворах определяли потенциометрическим титрованием 0,1 М HCl в присутствии стеклянного электрода на pH-метре в среде 50 % об. пропанола + 50 % об. воды. Содержание ТОМАН в растворах определяли потенциометрическим титрованием его йодидной формы 0,1 М раствором AgNO<sub>3</sub> в присутствии йодид-селективного электрода фирмы Radelkis, Венгрия, в среде 50 % об. пропанола + 50 % об. воды.

Экстракцию гадолиния проводили в стеклянных пробирках с притертыми крышками объемом 10-25 мл при комнатной температуре 20±2°C, интенсивном перемешивании, соотношении объемов органической и водной фаз О:В=1:1 (по 5-10 мл), времени контакта фаз 15 мин, времени расслаивания фаз 10-20 мин, после чего проводили отбор аликвоты водной фазы, которую

анализировали на содержание Gd комплексонометрическим титрованием Трилоном Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [5]. Содержание Gd в равновесных органических растворах определяли по разнице между исходной и равновесной концентрациями в водной фазе.

Коэффициенты распределения  $D_{Gd}$  рассчитывали по формуле:  $D_{Gd} = C_{орг}/C_{водн} = (C_{исх} - C_{водн})/C_{водн}$ , где:  $C_{исх}$ ,  $C_{водн}$  и  $C_{орг}$  – исходная концентрация Gd в водной и равновесные концентрации в водной и органической фазах, соответственно. Синергетный эффект  $S_{Gd}$  рассчитывали по уравнению:  $S_{Gd} = D_{см}/(D_1 + D_2)$ , где:  $D_{см}$  – экспериментально определенный коэффициент распределения Gd для раствора смеси экстрагентов;  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты распределения Gd для индивидуального раствора каждого экстрагента при их концентрациях, равных в смешанном растворе. При  $S_{Gd} > 1$  наблюдается синергетный эффект, а при  $S_{Gd} < 1$  – антисинергетный или антагонистический эффект [6, с.135-137].

#### Обсуждение результатов

На рис.1 представлены зависимости коэффициентов распределения гадолиния  $D_{Gd}$  от исходных концентраций АС-Д2ЭГФК, ТОМАН и состава их 1,0 М изомолярных смесей при экстракции из низкокислотного нитратного раствора с высаливателем. Для зависимости  $D_{Gd}$  от концентрации АС-Д2ЭГФК средняя статистическая ошибка определения концентрации Gd в исходном (титрование 3 аликвот) и равновесных водных растворах по 3 точкам при доверительной вероятности 95 % составила 0,97 % и 2,15 % соответственно. Средняя статистическая ошибка в определении величины  $D_{Gd}$  для этой зависимости составила 2,46 %. Для зависимости  $D_{Gd}$  от концентрации ТОМАН средняя ошибка определения равновесной концентрации гадолиния при тех же условиях составила 3,82 %, а для  $D_{Gd} - 5,57$  %.

0,1-1,0 М растворы ТОМАН в толуоле экстрагируют Gd(III) с невысокими  $D_{Gd}$ , не превышающими 1. При переходе к таким же по концентрациям растворам АС-Д2ЭГФК  $D_{Gd}$  возрастают на порядок, в то время как 1,0 М изомолярные смеси этих экстрагентов экстрагируют Gd(III) с величинами  $D_{Gd}$  более 60.

На рис.2 представлена синергетная кривая, рассчитанная по данным о распределении Gd(III), рис.1. Во всей области изменения составов 1,0 М изомолярных смесей АС-Д2ЭГФК–ТОМАН в толуоле наблюдается синергетная экстракция. Минимальный синергетный эффект  $S_{Gd} = 1,77$  соответствует составу 0,05 М АС-Д2ЭГФК–0,95 М ТОМАН, а максимальный  $S_{Gd} = 52,3$  – составу 0,65 М АС-Д2ЭГФК – 0,35 М ТОМАН. Кроме основного максимума с величиной  $S_{Gd} = 52,3$  на синергетной кривой наблюдается еще два максимума с величиной  $S_{Gd} = 34,1$  для состава 0,5 М АС-Д2ЭГФК – 0,5 М ТОМАН и  $S_{Gd} = 39,7$  для состава 0,8 М АС-Д2ЭГФК – 0,2 М ТОМАН. Максимумы на синергетной кривой указывают на экстракцию различных синергетных соединений, состав которых может быть определен по мольным соотношениям Gd:АС-Д2ЭГФК:ТОМАН. Для определения составов экстрагируемых соединений в области проявления максимумов на синергетной кривой с шагом в 0,05 М были проведены расчеты мольных

отношений Gd:АС-Д2ЭГФК:ТОМАН по экспериментально определенным содержаниям гадолиния в органической фазе, представленные в таблице 1.

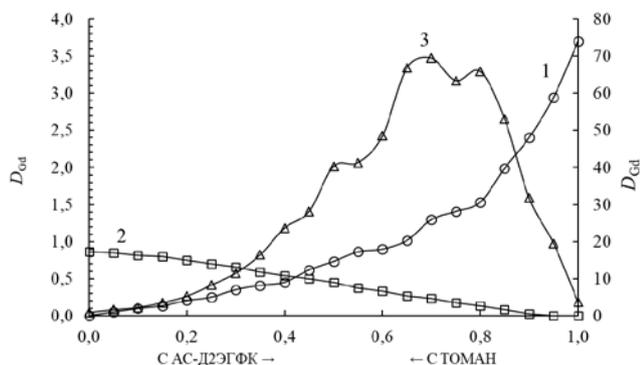


Рис.1. Зависимости  $D_{Gd}$  от концентрации АС-Д2ЭГФК (1), ТОМАН (2), состава смесей АС-Д2ЭГФК +ТОМАН (3) при экстракции гадолиния из раствора, содержащего 0,1 М  $Gd(NO_3)_3$ , 4,0 М  $NH_4NO_3$ , 0,01 М  $HNO_3$

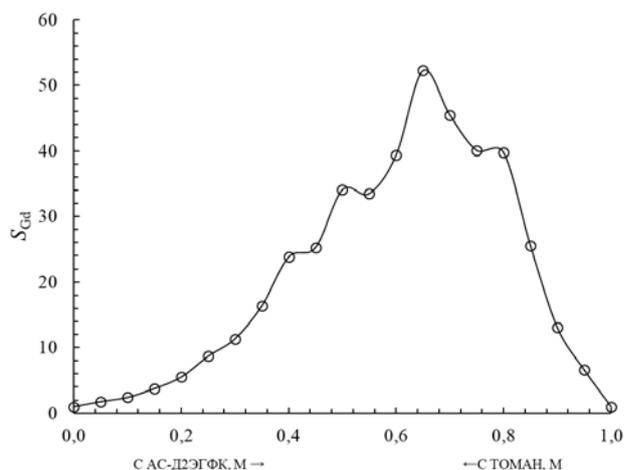
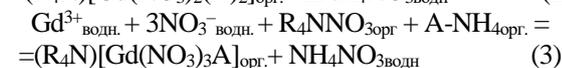
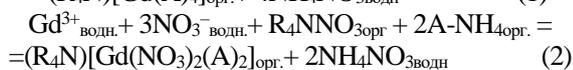
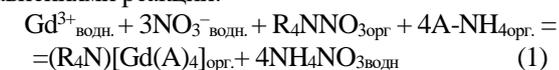


Рис.2. Зависимость  $S_{Gd}$  от состава 1,0 М изомолярных смесей АС-Д2ЭГФК-ТОМАН в толуоле при экстракции  $Gd(III)$  из раствора, содержащего 0,1 М  $Gd(NO_3)_3$ , 4,0 М  $NH_4NO_3$ , 0,01 М  $HNO_3$

Таблица 1. Мольные отношения Gd: АС-Д2ЭГФК : ТОМАН в области максимумов  $S_{Gd}$  на синергетной кривой при экстракции  $Gd(III)$  из нитратных растворов, содержащих 0,1 М  $Gd(NO_3)_3$ , 4,0 М  $NH_4NO_3$  и 0,01 М  $HNO_3$

Компонент	Концентрация компонента, М							
	АС-Д2ЭГФК	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60	0,55	0,5
ТОМАН	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,5	
$Gd(NO_3)_3$ , орг.	0,098	0,098	0,098	0,098	0,097	0,096	0,096	
Мольные отношения								
АС-Д2ЭГФК : ТОМАН	4 : 1	3 : 1	2,3 : 1	1,9 : 1	3 : 2	1,2 : 1	1 : 1	
АС-Д2ЭГФК : $Gd(NO_3)_3$	6,0	5,6	5,2	4,9	4,5	4,1	3,7	
ТОМАН : $Gd(NO_3)_3$	1,5	1,9	2,2	2,6	3,0	3,4	3,8	

На основании данных таблицы 1 могут быть предложены следующие составы экстрагируемых смешанных комплексов  $Gd(III)$  с ТОМАН и АС-Д2ЭГФК, отвечающие трем максимумам на синергетной кривой:  $(R_4N)[Gd(A)_4]$ ,  $R_4N[Gd(NO_3)(A)_3]$ ,  $R_4N[Gd(NO_3)_2(A)_2]$ , где:  $R_4N$  – четвертичный аммониевый катион ТОМАН  $(CH_3(C_8H_{17})_3N)^+$ , А – анион Д2ЭГФК  $(i-C_8H_{17}O)_2POO^-$ . Образование этих смешанных соединений может быть записано следующими уравнениями реакции:



Индексы водн. и орг. – обозначают принадлежность компонента к водной и органической фазам, соответственно.

### Заключение

Методом изомолярных серий изучена синергетная экстракция  $Gd(NO_3)_3$  из низкокислотных растворов с невысокой концентрацией (область далекая от насыщения) в присутствии высаливателя 1,0 М смесями АС-Д2ЭГФК-ТОМАН в толуоле. Установлено, что во всей области составов изученных смесей наблюдается синергетный эффект, максимум которого достигает 52,3 для состава 0,65 М АС-Д2ЭГФК – 0,35 М ТОМАН. На основании мольных соотношений Gd:АС-Д2ЭГФК:ТОМАН, рассчитанных по данным распределения Gd в органическую фазу, предложены

следующие составы экстрагируемых синергетных комплексов: для состава 0,5 М АС-Д2ЭГФК-0,5 ТОМАН комплекс  $(R_4N)[Gd(NO_3)_3A]$ , для 0,65 М АС-Д2ЭГФК – 0,35 М ТОМАН –  $(R_4N)[Gd(NO_3)_2(A)_2]$  и 0,8 М АС-Д2ЭГФК-0,2 М ТОМАН –  $(R_4N)[Gd(A)_4]$ .

### Список литературы

1. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие / Степанов С.И., Чекмарев А.М. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 136 с.
2. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018. 501 с.
3. Вальков А.В., Сергиевский В.В. Смеси фосфорорганических экстрагентов с нитратом метилтриалкиламмония в технологии самария, гадолиния, тербия и эрбия / Тезисы и доклады 1-й Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ»; 26-27 сентября 2011 г. М.: ВНИИХТ. 2011. С.1-7.
4. Дедов В. Б., Калининченко, Трухляев, Косяков В. Н. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК). // Препринт. Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова, 1977. 24 с.
5. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. 432 с.
6. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИзДАТ, 2004. 347 с.

УДК 542.61:661.865.4

Нгуен Тхи Иен Хоа, Е.В. Бояринцева, Долгорукова Л.А., Степанов С.И.

## СИНЕРГЕТНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ $Tb(NO_3)_3$ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ АММОНИЕВОЙ СОЛИ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И НИТРАТА МЕТИЛТРИ-Н-ОКТИЛАММОНИЯ

Нгуен Тхи Иен Хоа – аспирант 4-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Бояринцева Екатерина Валерьевна – заведующий лабораторией, ассистент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; eboyarinseva@muctr.ru.

Долгорукова Людмила Александровна – студент 6-го курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Степанов Сергей Илларионович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

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

*Методом изомолярных серий изучена синергетная экстракция  $Tb(NO_3)_3$  из низкокислотных нитратных растворов с высаливателем  $NH_4NO_3$  1,0 М изомолярными смесями нитрата метилтри-н-октиламмония с аммониевой солью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в толуоле. Показано, что во всей области изученных концентраций величина синергетного эффекта больше 1. Установлено, что на синергетной кривой наблюдаются три максимума с синергетными эффектами 33,3, 46,5 и 31,7 отвечающие следующим составам экстрагируемых соединений:  $R_4N[Tb(NO_3)_3A]$ ,  $(R_4N)_2[Tb(NO_3)_2(A)_3]$ ,  $(R_4N)[Tb(A)_4]$ , где:  $R_4N$  – четвертичный аммониевый катион метилтри-н-октиламмония  $(CH_3(C_8H_{17})_3N)^+$ , А – анион ди-2-этилгексилфосфорной кислоты  $(i-C_8H_{17}O)_2POO^-$ .*

*Ключевые слова: нитрат тербия, синергетная экстракция, нитрат метилтри-н-октиламмония, аммониевая соль ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, смеси экстрагентов, нитратные растворы.*

## SYNERGETIC EXTRACTION OF $Tb(NO_3)_3$ FROM NITRATE SOLUTIONS BY MIXTURES OF DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID AMMONIUM SALT AND METHYLTRI-N-OCTYLAMMONIUM NITRATE

Nguyen Thi Yen Hoa, E.V. Boyarintseva, Dolgorukova L.A., Stepanov S.I.

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

*The synergistic extraction of  $Tb(NO_3)_3$  from low-acid nitrate solutions with salting out agent  $NH_4NO_3$  with 1.0M isomolar mixtures of methyltri-n-octylammonium nitrate with ammonium salt of di-2-ethylhexylphosphoric acid in toluene was studied by the isomolar series method. It was shown that in the entire range of studied concentrations the magnitude of the synergistic effect is greater than 1. It was found that the synergistic curve exhibits three maxima with synergistic effects 33.3, 46.5 and 31.7 corresponding to the following compositions of the extracted compounds:  $R_4N[Tb(NO_3)_3A]$ ,  $(R_4N)_2[Tb(NO_3)_2(A)_3]$  and  $(R_4N)[Tb(A)_4]$ , where:  $R_4N$  is the quaternary ammonium cation of methyltri-n-octylammonium  $(CH_3(C_8H_{17})_3N)^+$ , A is the anion of di-2-ethylhexylphosphoric acid  $(i-C_8H_{17}O)_2POO^-$ .*

*Key words: terbium nitrate, synergistic extraction, methyltri-n-octylammonium nitrate, di-2-ethylhexylphosphoric acid ammonium salt, extractant mixtures, nitrate solutions.*

### Введение

Тербий традиционно относят к тяжелой группе редкоземельных элементов (РЗЭ), в которую также входят все последующие за ним элементы от диспрозия до иттербия. По своему положению в экстракционных рядах в тяжелую группу входит также иттрий, который по экстрагируемости располагается между Dy и Ho. При разделении коллективных концентратов РЗЭ на групповые, отделение легкой группы проводят по линии Nd/Sm. Среднетяжелую группу разделяют на среднюю и тяжелую, как правило, по линии Gd/Tb или Tb/Dy [1]. Для эффективного разделения гадолиния, тербия и диспрозия используют фосфорорганические (ФОК) и карбоновые кислоты (КК): ди-2-этилгексилфосфорную (Д2ЭГФК), изододecilфосфетановую (ИДДФК), высшие изокарбоновые кислоты (ВИКК-2), Versatic-10 и др.

Для выделения тербия из группового концентрата необходимо провести разделение по линиям Gd/Tb и Tb/Dy. Такая схема была реализована при переработке коллективного концентрата РЗЭ, выделенного из руд месторождения «Меловое» [2]. Разделение тербия и диспрозия проводили из азотнокислых растворов с использованием в качестве экстрагента смеси Д2ЭГФК и три-н-бутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе (УВР). Для отделения средней группы РЗЭ от тяжелой по линии Gd/Tb использовали синергетную смесь нитрата метилтриалкиламмония (ТАМАН) с ТБФ в УВР. Экстракционное разделение проводили из водных растворов, содержащих 0,1-0,2 М  $HNO_3$ . При переработке иттрий-эрбиевого концентрата тяжелой группы РЗЭ для отделения тербия от остальных элементов использовали экстракцию 1,2 М раствором

ИДДФК в РЭД-3 из 0,2-0,3 М водных растворов  $\text{HNO}_3$  [3].

Разделение из азотнокислых растворов эффективно при использовании экстрагентов в кислотной форме. Однако карбоновые кислоты экстрагируют РЗЭ из азотнокислых растворов с низкими коэффициентами распределения, в отличие от ФОК. Удовлетворительные результаты ФОК и КК могут быть достигнуты при экстракции РЗЭ из нитратных растворов с низкой концентрацией азотной кислоты. При этом органические кислоты нейтрализуют аммиаком и используют в форме аммониевых солей [2].

В последнее время для экстракционного разделения РЗЭ все более широкое применение находят смеси экстрагентов, особенно проявляющие синергетные свойства по отношению к одному или обоим из разделяемой пары РЗЭ. Это и смеси Д2ЭГФК-ТБФ и ТАМАН-ТБФ, которые нашли применение для разделения РЗЭ в промышленном масштабе [4].

Во многих случаях проявление синергетного эффекта смесевыми композициями позволяет достигать более высоких коэффициентов разделения близких по свойствам элементов, что в свою очередь снижает число разделительных ступеней многоступенчатых противоточных каскадов и улучшает экономическую составляющую экстракционного передела. При использовании ФОК и КК в смесевых композициях для экстракционного разделения РЗЭ из низкокислотных нитратных растворов необходимо переводить органические кислоты в солевую форму, в частности в аммониевую, чтобы не повышать кислотность водных растворов, из которых проводят экстракцию.

Подбор более эффективных синергетных смесей является актуальным и для разделения РЗЭ на среднюю и тяжелую группы по линии Gd/Tb. С учетом необходимости снижения кислотности при проведении экстракции РЗЭ из азотнокислых растворов и переходе к нитратным низкокислотным растворам, органические кислоты должны по возможности применяться в форме их аммониевых солей. В качестве второго экстрагента для подбора синергетных смесей, экстрагируемых из нитратных растворов, могут быть использованы соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), которые обладают высокой экстракционной способностью при извлечении целевых компонентов из нейтральных и щелочно-карбонатных растворов.

Целью настоящей работы является изучение синергетной экстракции нитрата тербия из низкокислотных нитратных растворов смесями аммониевой соли ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (АС-Д2ЭГФК) и нитрата метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) в толуоле, а также определение состава экстрагируемых синергетных комплексов методом изолярических серий.

### Экспериментальная часть

В работе использовали  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  квалификации «ч»,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , водный раствор  $\text{NH}_3$ , толуол – квалификации «хч». В качестве экстрагентов использовали Д2ЭГФК с содержанием основного продукта 92%, которую очищали от примесей моно-2-этилгексилфосфорной кислоты 3-х кратной обработкой ее 2,0 М толуольных растворов 10%-ным водным раствором аммиака + 20 г/л  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [5], с одновременным переводом кислоты в аммониевую соль; ТОМАН с содержанием основного продукта 99,9% в пересчете на сухой продукт, синтезированный по оригинальной методике. Водные растворы  $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$  готовили растворением рассчитанной навески  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ , взятой с точностью  $\pm 0,0001$  г. в растворе концентрированной  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор нейтрализовывали до pH~2 и вносили расчетное количество  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , после растворения которого, объем раствор доводили до метки в мерной колбе на 250 мл.

1,0 М изолярические растворы смесей экстрагентов в толуоле готовили в мерных колбах на 50 мл внесением рассчитанной точной навески каждого экстрагента (1,96 М ТОМАН и 2,0 М АС-Д2ЭГФК) с последующим доведением объема раствора толуолом до метки. Содержание АС-Д2ЭГФК в органических растворах определяли потенциометрическим титрованием 0,1 М  $\text{HCl}$  в присутствии стеклянного электрода на pH-метре в среде 50 % об. пропанола + 50 % об. воды. Содержание ТОМАН в растворах определяли потенциометрическим титрованием его йодидной формы 0,1 М раствором  $\text{AgNO}_3$  в присутствии йодид-селективного электрода фирмы Radelkis, Венгрия, в среде 50 % об. пропанола + 50 % об. воды.

Экстракцию тербия проводили в стеклянных пробирках с притертыми крышками объемом 10-25 мл при комнатной температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , интенсивном перемешивании, соотношении объемов органической и водной фаз  $\text{O}:\text{B}=1:1$  (по 5-10 мл), времени контакта фаз 15 мин, времени расслаивания фаз 10-20 мин, после чего проводили отбор аликвоты водной фазы, которую анализировали на содержание Tb комплексометрическим титрованием Трилоном Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [6]. Содержание Tb в равновесных органических растворах определяли по разнице между исходной и равновесной концентрациями в водной фазе.

Коэффициенты распределения  $D_{\text{Tb}}$  рассчитывали по формуле:  $D_{\text{Tb}} = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}} = (C_{\text{исх}} - C_{\text{водн}})/C_{\text{водн}}$ , где:  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{водн}}$  и  $C_{\text{орг}}$  – исходная концентрация Tb в водной и равновесные концентрации в водной и органической фазах, соответственно. Синергетный эффект  $S_{\text{Tb}}$  рассчитывали по уравнению:  $S_{\text{Tb}} = D_{\text{см}}/(D_1 + D_2)$ , где:  $D_{\text{см}}$  – экспериментально определенный коэффициент распределения Tb для раствора смеси экстрагентов;  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты распределения Tb для индивидуального раствора каждого экстрагента при их концентрациях, равных в смешанном растворе. При  $S_{\text{Tb}} > 1$  наблюдается

синергетный эффект, а при  $S_{Tb} < 1$  – антисинергетный или антагонистический эффект [7, с.135-137].

### Обсуждение результатов

На рис.1 представлены зависимости коэффициентов распределения тербия  $D_{Tb}$  от исходных концентраций АС-Д2ЭГФК, ТОМАН и состава их 1,0 М изомолярных смесей при экстракции из низкокислотного нитратного раствора с высаливателем. Для зависимости  $D_{Tb}$  от концентрации АС-Д2ЭГФК средняя статистическая

ошибка определения концентрации Тб в исходном (титрование 3-х аликвот) и в равновесных водных растворах по 3 точкам при доверительной вероятности 95 % составила 0,028% и 4,7%, соответственно. Средняя статистическая ошибка в определении величины  $D_{Tb}$  для этой зависимости составила 4,73%. Для зависимости  $D_{Tb}$  от концентрации ТОМАН средняя ошибка определения равновесной концентрации тербия при тех же условиях составила 3,82 %, а для  $D_{Tb}$  – 4,9%.

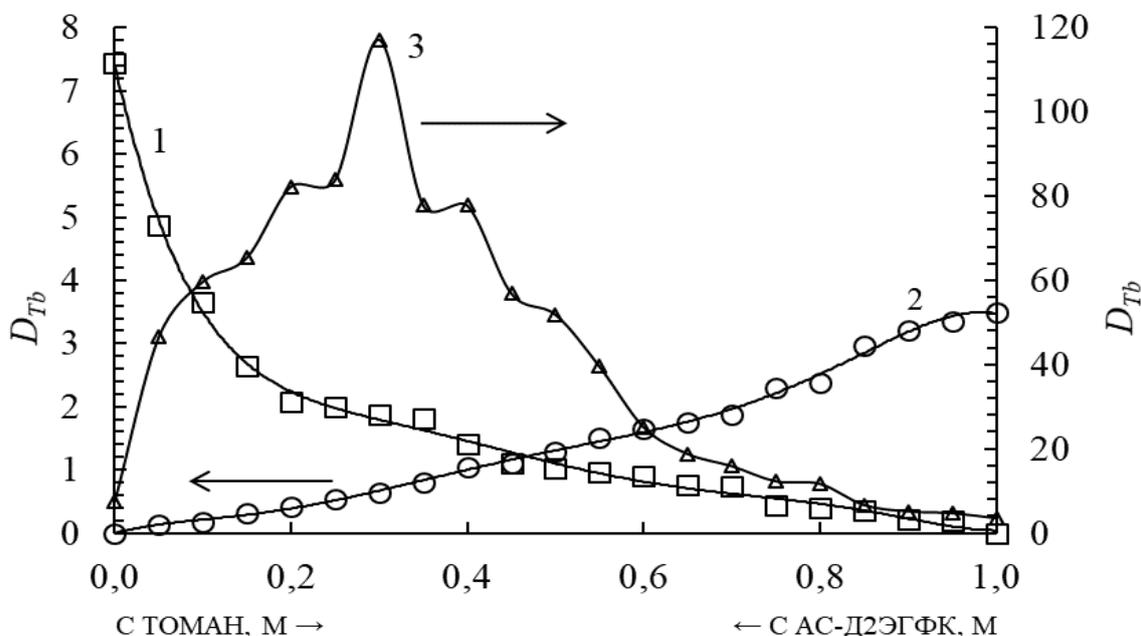


Рис.1. Зависимости  $D_{Tb}$  от концентрации АС-Д2ЭГФК (1), ТОМАН (2), состава смесей АС-Д2ЭГФК +ТОМАН (3) при экстракции гадолия из раствора, содержащего 0,1М  $Tb(NO_3)_3$ , 4,0 М  $NH_4NO_3$ , 0,01 М  $HNO_3$ .

0,1-1,0 М растворы ТОМАН в толуоле экстрагируют Тб(III) с невысокими  $D_{Tb}$ , не превышающими 8. При переходе к таким же по концентрациям растворам АС-Д2ЭГФК  $D_{Tb}$  возрастают на порядок, в то время как 1,0 М изомолярные смеси этих экстрагентов экстрагируют Тб(III) с величинами  $D_{Tb}$  более 100.

На рис. 2 представлена синергетная кривая, рассчитанная по данным о распределении Тб(III), рис. 1. Во всей области изменения составов 1,0 М изомолярных смесей АС-Д2ЭГФК–ТОМАН в толуоле наблюдается синергетная экстракция. Минимальный синергетный эффект  $S_{Tb} = 1,33$  соответствует составу 0,05 М АС-Д2ЭГФК–0,95 М ТОМАН, а максимальный  $S_{Tb} = 46,5$  – составу 0,7 М АС-Д2ЭГФК–0,3 М ТОМАН.

Кроме основного максимума с величиной  $S_{Tb} = 46,5$  на синергетной кривой наблюдается еще два максимума с величиной  $S_{Tb} = 33,3$  для состава 0,8 М АС-Д2ЭГФК–0,2 М ТОМАН и  $S_{Tb} = 31,7$  для состава 0,6 М АС-Д2ЭГФК–0,4 М ТОМАН. Максимумы на синергетной кривой указывают на экстракцию различных синергетных соединений, состав которых может быть определен по мольным соотношениям Тб:АС-Д2ЭГФК:ТОМАН.

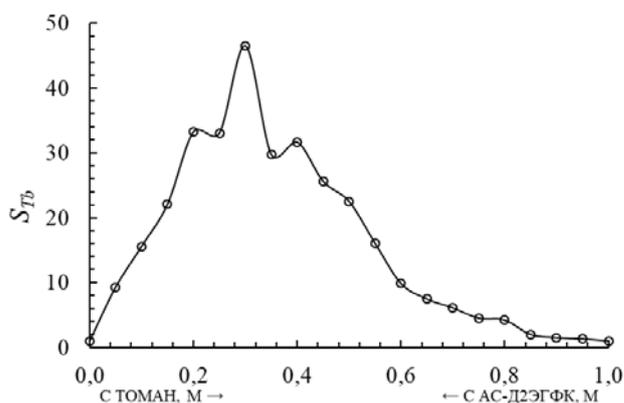


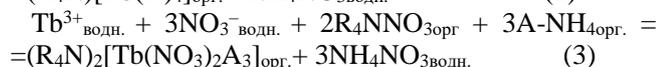
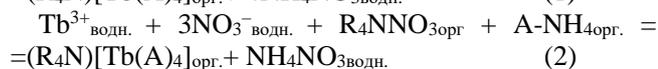
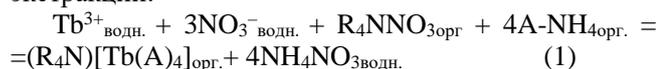
Рис.2. Зависимость  $S_{Tb}$  от состава 1,0 М изомолярных смесей АС-Д2ЭГФК–ТОМАН в толуоле при экстракции Тб(III) из раствора, содержащего 0,1М  $Tb(NO_3)_3$ , 4,0 М  $NH_4NO_3$ , 0,01 М  $HNO_3$ .

Для определения составов экстрагируемых соединений в области проявления максимумов на синергетной кривой с шагом в 0,05 М были проведены расчеты мольных соотношений Тб:АС-Д2ЭГФК:ТОМАН по экспериментально определенным содержаниям тербия в органической фазе, представленные в табл.1.

Таблица 1. Мольные отношения Тб: АС-Д2ЭГФК : ТОМАН в области максимумов  $S_{Тб}$  на синергетной кривой при экстракции Тб(III) из нитратных растворов, содержащих 0,1 М  $Tb(NO_3)_3$ , 4,0 М  $NH_4NO_3$  и 0,01 М  $HNO_3$ 

Компонент	Концентрация компонента, М				
	АС-Д2ЭГФК	0,80	0,75	0,70	0,65
ТОМАН	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
$Tb(NO_3)_3$ , орг.	0,133	0,133	0,134	0,133	0,133
Мольные отношения					
АС-Д2ЭГФК : ТОМАН	4 : 1	3 : 1	2,3 : 1	1,9 : 1	3 : 2
АС-Д2ЭГФК : $Tb(NO_3)_3$	6,0	5,6	5,2	4,9	4,5
ТОМАН : $Tb(NO_3)_3$	1,5	1,9	2,2	2,6	3,0

На основании данных табл. 1 могут быть предложены следующие составы экстрагируемых смешанных комплексов Тб(III) с АС-Д2ЭГФК и ТОМАН, отвечающие трем максимумам на синергетной кривой:  $(R_4N)[Tb(A)_4]$ ,  $R_4N[Tb(NO_3)_2(A)_2]$ ,  $(R_4N)_2[Tb(NO_3)_2(A)_3]$ , где:  $R_4N$  – четвертичный аммониевый катион ТОМАН  $(CH_3(C_8H_{17})_3N)^+$ , А – анион Д2ЭГФК  $(i-C_8H_{17}O)_2POO^-$ . Образование этих смешанных соединений может быть записано следующими уравнениями экстракции:



Индексы водн. и орг. – обозначают принадлежность компонента к водной и органической фазам, соответственно.

### Заключение

Методом изомолярных серий изучена синергетная экстракция  $Tb(NO_3)_3$  из низкокислотных растворов с невысокой концентрацией (область далекая от насыщения) в присутствии высаливателя 1,0 М смесями АС-Д2ЭГФК-ТОМАН в толуоле. Установлено, что во всей области составов изученных смесей наблюдается синергетный эффект, максимум которого достигает 46,5 для состава 0,70 М АС-Д2ЭГФК – 0,30 М ТОМАН. На основании мольных соотношений Тб:АС-Д2ЭГФК:ТОМАН, рассчитанных по данным распределения тербия в органическую фазу, предложены следующие составы экстрагируемых синергетных комплексов: для

состава 0,5 М АС-Д2ЭГФК-0,5 ТОМАН комплекс  $(R_4N)[Tb(NO_3)_3A]$ , для 0,70 М АС-Д2ЭГФК-0,30 М ТОМАН –  $(R_4N)_2[Tb(NO_3)_2(A)_3]$  и 0,8 М АС-Д2ЭГФК-0,2 М ТОМАН –  $(R_4N)[Tb(A)_4]$ .

### Список литературы

1. Коровин С.С., Зими́на Г.В., Резник А.М. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. I // Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. 376 с.
2. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 136 с.
3. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов // М.: Металлургиздат, 2018. 501 с.
4. Вальков А.В., Сергиевский В.В. Смеси фосфорорганических экстрагентов с нитратом метилтриалкиламмония в технологии самария, гадолиния, тербия и эрбия. Тезисы и доклады 1-й Всероссийской научно-практической конференции «Перспективы добычи, производства и применения РЗМ»; 26-27 сентября 2011 г. М.: ВНИИХТ, 2011. С. 1-7.
5. Дедов В.Б., Калиниченко Б.С., Трухляев П.С., Косяков В.Н. Новый эффективный метод очистки ди-2-этилгексилового эфира ортофосфорной кислоты (Д2ЭГФК) // Препринт. Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова, 1977.
6. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов // М.: Химия, 1978. 432 с.
7. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. 347 с.

УДК 621.039.73

Франкив С.О., Скуратова Е.А., Червяков Н.М., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

## ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА УРАНА(VI) ОТ ПРИМЕСЕЙ ИМИТАТОРОВ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Франкив Сергей Олегович – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; [naton\\_frank@mail.ru](mailto:naton_frank@mail.ru).

Скуратова Елена Алексеевна – студент 4-го курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии;

Червяков Никита Михайлович – аспирант 2-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

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

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

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

*В работе представлены результаты по извлечению и очистке урана(VI) от примесей имитаторов некоторых продуктов деления (Cr, Mn, Cu, Sr, Te, Cs, Sn, Sb, Mo, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Re, Al, Y, Nd) из водных растворов карбоната натрия и карбоната аммония методом жидкостной экстракции с использованием карбоната метилтриоктиламмония. На основании полученных данных рассчитаны величины коэффициентов очистки урана(VI) от всех изученных примесей имитаторов продуктов деления.*

*Ключевые слова: уран, имитаторы продуктов деления, карбонатные растворы, жидкостная экстракция, разделение, карбонат метилтриоктиламмония*

## EXTRACTION PURIFICATION OF URANIUM(VI) FROM IMPURITIES OF FISSION PRODUCT SURROGATES IN CARBONATE SOLUTIONS

Frankiv S.O., Skuratova E.A., Chervyakov N.M., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

*The paper presents the results on the extraction and purification of uranium(VI) from impurities of surrogates of some fission products (Cr, Mn, Cu, Sr, Te, Cs, Sn, Sb, Mo, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Re, Al, Y, Nd) from aqueous solutions of sodium carbonate and ammonium carbonate by liquid-liquid extraction using methyltrioctylammonium carbonate. Based on the data, the purification factor of uranium(VI) from all studied impurities of fission product surrogates were calculated.*

*Keywords: uranium, fission products surrogates, carbonate solutions, liquid-liquid extraction, separation, methyltrioctylammonium carbonate.*

### Введение

Жидкостная экстракция является одним из наиболее эффективных способов для извлечения и очистки редких и цветных металлов, в том числе и радиоактивных элементов от примесей из разных сред, включая карбонатные и щелочные растворы. Широко известный метод очистки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) PUREX-процесс базируется на применении метода жидкостной экстракции из азотнокислых сред с применением в качестве экстрагента три-н-бутилфосфата (ТБФ) в углеводородном разбавителе (УВР) [1]. В последнее время, в ведущих научных исследовательских центрах по всему миру разрабатываются гидрометаллургические, альтернативные, не кислотные подходы к переработке ОЯТ [2-5]. Все они базируются на использовании карбонатных сред. Одним из таких способов является КАРБЭКС-процесс (КАРБонатная ЭКСтракция), концепция которого была разработана в РХТУ им. Д.И. Менделеева и впервые опубликована в 2008 г [6]. В КАРБЭКС-процессе, для извлечения урана(VI) из карбонатных растворов и его очистки от всех примесей продуктов деления (ПД) используют жидкостную экстракцию с применением

солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), в частности карбоната метилтриалкиламмония (МТАА) или карбоната метилтриоктиламмония (МТОА) в подходящих УВР. В настоящее время, для разработки эффективного варианта экстракционной переработки карбонатных растворов, образующихся в КАРБЭКС-процессе после стадии окислительного растворения ОЯТ и разработки операционной схемы экстракционных процессов, необходимо проведение дополнительных лабораторных испытаний с моделированием многоступенчатых экстракционных противоточных процессов, а также проведение полного цикла экстракционной переработки многокомпонентных урансодержащих карбонатных растворов в режиме экстракция-промывка-реэкстракция. Поэтому целью работы явилась оптимизация процесса экстракционного выделения и очистки урана от примесей из многокомпонентных карбонатных растворов после окислительного выщелачивания имитатора оксидного уранового отработавшего ядерного топлива с использованием лабораторного многоступенчатого противоточного экстракционного каскада.

### Экспериментальная часть

Карбонат МТОА получали по оригинальной методике, разработанной в РХТУ им. Д.И. Менделеева. В качестве исходного раствора в работе использовали урансодержащий карбонатный раствор, (таблица 1), который получали растворением шихты имитатора оксидного ОЯТ с содержанием основных ПД в пересчете на ОЯТ ВВЭР-1000 с глубиной выгорания 40 МгВТ·т/сутки после 3-х летней компани и последующей выдержки в бассейне охладителе в течении 5 лет.

Таблица 1. Химический состав исходного карбонатного раствора, использованного в работе, в мг/л

U	Cr	Mn	Cu	Sr	Te	Cs	Sn	Sb	Mo
98000	2,5	0,03	1,16	0,01	0,049	2,93	0,115	0,0355	4,42
Ba	La	Ce	Sm	Eu	Re	Al	Y	Nd	
4,45	3,52	57,3	1,17	0,05	0,001	0,06	0,572	0,511	

Эксперименты по экстракции, промывке и реэкстракции проводили при комнатной температуре ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), объемном соотношении органической и водной фаз (О:В) = 1:1 при интенсивном перемешивании. Время контакта фаз, определенное на основании предварительных кинетических экспериментов, составило 15 мин. Перемешивание и разделение водной и органической фаз проводилось в стеклянных делительных воронках объемом 10-50 мл.

В качестве экстрагента использовался 100% карбонат МТОА ( $C(\text{R}_4\text{N}^+) = 1,5\text{M}$ ,  $C(\text{CO}_3^{2-}) = 0,7\text{M}$ )

Концентрацию урана в водных растворах определяли окислительно-восстановительным титрованием ванадатом аммония в присутствии дифениламин-4-сульфоната натрия или фотометрическим методом с Арсеназо-3.

Концентрацию металлов в многокомпонентных растворах и твердых образцах анализировали методом ИСП-МС на приборе iCAP<sup>TM</sup> Q (производства «Thermo Fisher Scientific», США) и Agilent 7500ce (производства «Agilent Technologies», США).

Фазовый состав порошков определяли по дифракционной картине рентгеновского излучения на порошкообразных образцах с использованием D2 PHASER Bruker и электронной библиотеки JCPDS-ICDD.

На основании проведенных ранее исследований по экстракции карбонатных  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_x]^{2-2x}$ , где  $x = 2$  или 3 и смешанных пероксо-карбонатных соединений урана(VI), преимущественно соответствующих общей формуле  $[\text{UO}_2(\text{O}_2)_x(\text{CO}_3)_{3-x}]^{4-}$ , где  $x = 0,1$  или 2 из карбонатных растворов [7], была разработана операционная схема лабораторной экстракционной установки на базе стеклянных делительных воронок, (рис. 1), которую использовали для проведения тестовых испытаний в данной работе.

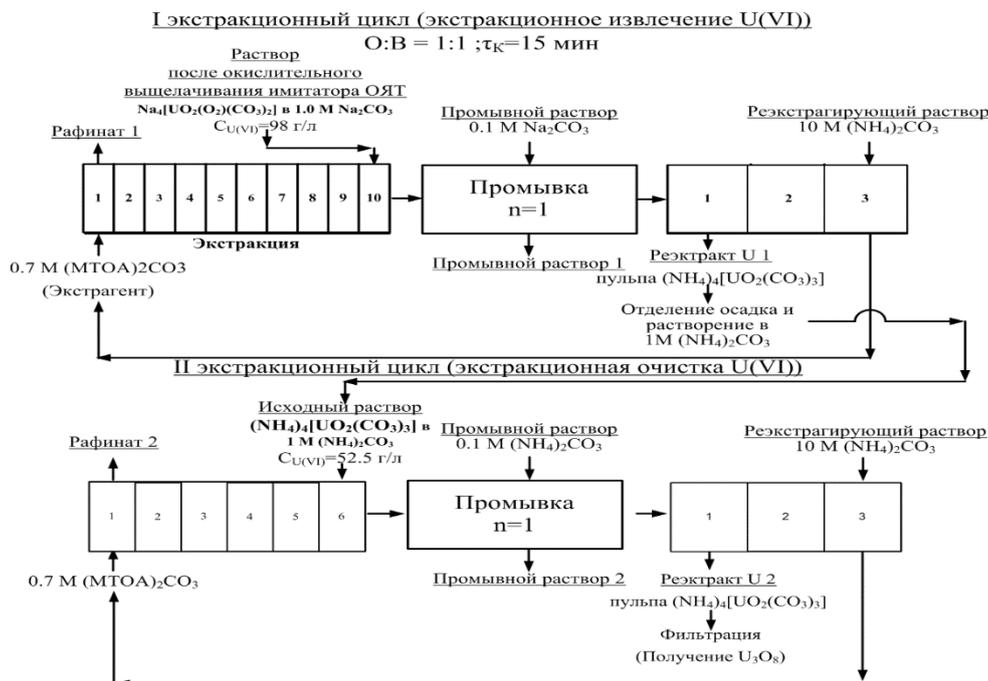


Рис. 1. Операционная схема проведения лабораторных испытаний по переработке карбонатных многокомпонентных растворов в цикле экстракция-промывка-реэкстракция. Второй экстракционный цикл по Варианту 2 (1,0 М  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ).

$n$  - количество ступеней,  $\tau_k$  - время контакта фаз

В процессе разработки экстракционной части КАРБЭКС-процесса было установлено, что необходимо проводить две стадии экстракции. Первая стадия – экстракционное извлечение U(VI) из карбонатных растворов окислительного растворения уранового ОЯТ, в результате которой с U(VI) в

органическую фазу соэкстрагируются примеси ПД. Для достижения высоких степеней очистки U(VI) от всех примесей, удовлетворяющих требованиям к современным методам переработки, при экстракционной переработке карбонатных растворов в КАРБЭКС процессе, требуется проведение

дополнительного (аффинажного) экстракционного цикла.

После запуска, для выхода каскада на рабочий режим проводили два полных цикла экстракция-промывка-реэкстракция переработки с исходным раствором. В таблице 2 представлены величины концентрации U(VI) в водных и органических фазах при выходе на рабочий режим.

Таблица 2. Содержание U(VI) в водных и органических фазах при выходе многоступенчатого экстракционного каскада на рабочий режим (исчерпывающий каскад)

Шифр равновесных водных фаз	$C_{U(VI)}$ , г/л	Шифр равновесных органических фаз	$C_{U(VI)}$ , г/л
V1	0,012	O1	0,005
V2	0,027	O2	0,015
V3	0,035	O3	0,027
V4	0,042	O4	0,031
V5	0,46	O5	0,721
V6	1,15	O6	1,121
V7	1,55	O7	1,571
V8	2,0	O8	4,0
V9	6,0	O9	39,0
V10	45,0	O10	84,0
V11	1,15	O11	83,8
V12	0,0275	O13	0,25
V13	0,0185	O13	0,008
V14	0,004	O14	0,001

Обозначение: V – водная фаза, O – органическая фаза. Цифра после обозначения фазы – номер ступени. Равновесные водные(органические) фазы: V(O)I-10 – в экстракционной части каскада; V(O)II – после промывки; V(O)12-14 – на реэкстракции.

Согласно рис. 1, первый (исчерпывающий) экстракционный каскад включал 10 ступеней экстракции и был предназначен для количественного извлечения U(VI). При этом на 10 ступень подавали исходный урансодержащий карбонатный раствор (98 гU(VI)/л и 1,0 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), а с 1 ступени выводили обедненный рафинат. Концентрация U(VI) в рафинате после экстракционного цикла составила 0,012 г/л (Рафинат 1 на рис. 1), что соответствовало 99,9% извлечению в органическую фазу. Насыщенная по U(VI) органическая фаза (84 гU(VI)/л) из 10 ступени экстракции поступала на промывку (1 ступень), которую проводили 0,1 М раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при O:V = 1:1. Концентрация U(VI) в карбонатном растворе после промывки составили 1,2 г/л, что соответствовало 1,4% потерям. Промытая органическая фаза поступала на 1 ступень реэкстракции. В качестве реэкстрагирующего раствора использовали 10 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Это позволяло на стадии реэкстракции не только количественно реэкстрагировать U(VI), но и получать кристаллический аммоний уранилтрикарбонат (АУТК), (рис. 2), т.н. твердофазная реэкстракция [8]. После первой ступени реэкстракции концентрация U(VI) в

равновесной водной фазе составила 0,03 г/л. Степень извлечения U(VI) в карбонатный осадок из органической фазы составила 99,4%.

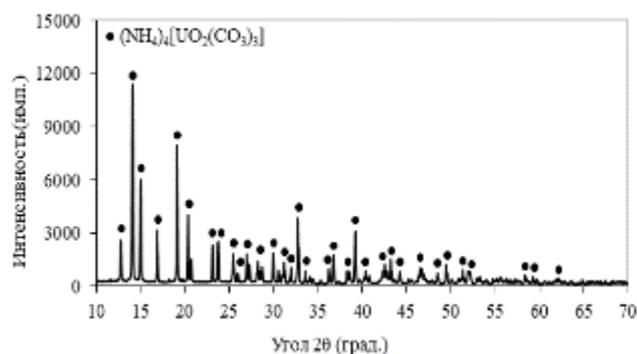


Рис. 2. Рентгенограмма кристаллического осадка, образующегося на стадии реэкстракции

Второй экстракционный цикл переработки проводили из карбонатных растворов, полученных перерастворением твердых карбонатных осадков АУТК в водных растворах 1,0 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 1,0 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Вариант 1) и 1,0 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Вариант 2) при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. В результате был получен карбонатный раствор с содержащий 86 гU(VI)/л (в случае 1,0 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 1,0 М H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), который использовали в качестве исходного раствора на втором (аффинажном) экстракционном каскаде для более глубокой очистки U(VI) от примесей. Второй экстракционный каскад включал 6 ступеней экстракции, (рис. 1). На 6 ступень экстракции подавали исходный карбонатный раствор, а из первой ступени выводили рафинат в котором концентрация U(VI) составляла 0,016 г/л (Рафинат 2 на рис. 1) что соответствовало степени извлечения 99,9%. Насыщенную U(VI) органическую фазу, как и в первом (исчерпывающем) каскаде подавали на промывку. Однако, в качестве промывного раствора в данном случае использовали не 0,1 М Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а 0,1 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для исключения загрязнения натрием конечного уранового продукта. Потери U(VI) за 1 ступень промывки составили 0,25% (при концентрации в карбонатном растворе после промывки 0,245 г/л). Промытую органическую фазу подавали на первую ступень реэкстракции. Степень реэкстракции U(VI) за 3 последовательные ступени составила 99,5%. Степень выделения U(VI) в кристаллы АУТК составила 99,7%. Потери U(VI) на стадии составили 0,5%.

В таблице 3 представлены результаты по величинам коэффициентов очистки ( $K_{Oч}$ ), достигаемых при проведении аффинажной экстракции на смоделированном лабораторном многоступенчатом противоточном каскаде. Аффинажный каскад включал 6 ступеней экстракции, 1 ступень промывки и 3 ступени реэкстракции. Объемное соотношение органической и водной фаз (O/V) на всех частях каскада составляло 1. Время перемешивания и расслаивания фаз составило 15 мин. Промывку проводили 0,1 М водным раствором (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Таблица 3. Величины коэффициентов очистки U(VI) от примесей имитаторов ПД

K <sub>оч</sub> · 10 <sup>6</sup>										
Вариант 1 (1,0 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> – 1,0М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )										
Эл-т	Na	Al	Cr	Mn	Cu	Sr	Y	Zr	Mo	Sn
Исчерпывающий каскад	–	0,001	0,1	0,1	0,04	0,1	0,01	0,1	0,03	0,001
Аффинажный каскад	0,1	0,01	0,1	2,0	0,04	0,4	0,01	0,1	0,1	0,01
Эл-т	Sb	Te	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Re
Исчерпывающий каскад	0,1	0,001	0,001	0,02	0,08	0,01	0,01	0,08	0,01	0,01
Аффинажный каскад	0,8	0,001	0,01	0,4	0,3	0,8	0,2	0,4	0,1	0,03
Вариант 2 (1,0 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )										
Эл-т	Na	Al	Cr	Mn	Cu	Sr	Y	Zr	Mo	Sn
Исчерпывающий каскад	–	0,01	0,07	1,9	0,04	0,04	0,01	0,1	0,07	0,01
Аффинажный каскад	0,01	0,01	0,07	2,0	0,04	0,4	0,01	0,1	0,1	0,01
Эл-т	Sb	Te	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Re
Исчерпывающий каскад	0,07	0,007	0,003	0,1	0,06	0,5	0,1	0,4	0,1	0,01
Аффинажный каскад	0,7	0,007	0,02	0,8	0,6	5,2	1,2	4,4	1,3	0,03

Высокие значения достигаемых величин степеней очистки урана от примесей имитаторов основных ПД, а также от натрия, по данным двух экспериментов составили 10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup>, что является хорошим показателем для экстракционного способа переработки карбонатных растворов с использованием карбоната МТОА в КАРБЭКС процессе. Полученные значения K<sub>оч</sub> сопоставимы с показателями ПУРЕКС процесса. Таким образом, разработанная и оптимизированная схема экстракционной переработки многокомпонентных карбонатных растворов после окислительного выщелачивания имитатора ОЯТ ВВЭР–1000 в лабораторном масштабе показала высокую эффективность метода жидкостной экстракции с использованием карбоната МТОА для фракционирования карбонатных растворов в КАРБЭКС процессе.

#### Список литературы

1. Ровный С.И., Шевцев П.П. Современное состояние и пути совершенствования радиохимической технологии выделения и очистки урана и плутония // Вопросы радиационной безопасности. 2007. № 2. С. 5-13.
2. Tomiyasu H., Asano Y., Environmentally acceptable nuclear fuel cycle development of a new reprocessing

system // Prog. Nucl. Energ. 1998. V. 32. Iss. 3-4. P. 421-427.

3. Goff G.S., Cisneros M.R., Taw F.L., et al. Development of a novel alkaline based process for spent nuclear fuel recycling, in: AIChE Annual Meeting Nuclear Engineering Division, Salt Lake City, United States, November 4-9, 2007.
4. Kim K.W., Kim Y.H., Kim S.M., et al., A study on a process for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel in a high alkaline carbonate media, in: NRC 7, Budapest, Hungary, August 24-29, 2008.
5. Soderquist C.Z., Johnsen A.M., McNamara B.K., et al. Dissolution of irradiated commercial UO<sub>2</sub> fuels in ammonium carbonate and hydrogen peroxide // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 1813-1818.
6. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Концепция переработки отработавшего ядерного топлива // Доклады академии наук. 2008. Т. 423. № 1. С. 69-71.
7. Степанов С.И., Бояринцев А.В., Чехлов А.А., Чекмарев А.М., Цивадзе А.Ю. Химия КАРБЭКС-процесса. Идентификация полос поглощения лигандов в электронных спектрах экстрактов U(VI) с карбонатом метилтриоктиламмония // Доклады Академии наук. 2017. Т. 473. № 3. С. 312-316.
8. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат. 1978. 336 с.

УДК 544.421.032.76: 542.943-92

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

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ДИОКСИДА УРАНА И ОКТАОКСИДА ТРИУРАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРКАРБОНАТА НАТРИЯ

Червяков Никита Михайлович – аспирант 2-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: [hixita@yandex.ru](mailto:hixita@yandex.ru).

Теплов Иван Андреевич – студент 5-го курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии; Франкив Сергей Олегович – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

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

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

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

*В данной статье представлены предварительные результаты исследования кинетики окислительного растворения диоксида урана и октаоксида триурана в присутствии перкарбоната натрия.*

*Ключевые слова: диоксид урана, октаоксид триурана, окислительное растворение, перкарбонат натрия.*

**KINETIC STUDY OF THE OXIDATIVE DISSOLUTION OF URANIUM DIOXIDE AND TRIURANIUM OCTOXIDE IN THE PRESENCE OF SODIUM PERCARBONATE**

Chervyakov N.M., Teplov I.A., Frankiv S.O., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

*In article presents preliminary data on the study of the oxidative dissolution kinetic of uranium dioxide and triuranium octoxide in the aqueous solutions with addition of sodium percarbonate*

*Keywords: uranium dioxide, triuranium octoxide, oxidative dissolution, sodium percarbonate.*

**Введение**

Изучение кинетических закономерностей и понимание химического поведения оксидов урана в процессах окислительного растворения является критически важным как для разработки и совершенствования новых альтернативных карбонатных методов переработки ОЯТ, так и для моделирования процессов коррозии ОЯТ в условиях длительного хранения в геологических формациях. Разработка карбонатных и карбонатно-щелочных методов переработки ОЯТ как альтернативы применяемой в промышленном масштабе технологии ПУРЕКС [1-4] обусловлена в первую очередь, повышением безопасности экстракционного передела, снижением коррозионной активности перерабатываемых сред, снижением потерь минорных актиноидов и вовлечением их в переработку, снижением объема высокоактивных отходов и повышением экономических показателей процесса переработки.

Для окисления U(IV) до U(VI) в карбонатных средах могут быть использованы различные окислители – кислород, озон, пероксид водорода, персульфаты щелочных металлов или аммония, гипохлорит натрия и др., а также процессы анодного окисления. Среди предложенных в литературе химических окислителей наиболее предпочтительным для использования в процессах окислительного растворения ОЯТ является пероксид водорода. Он не только эффективно окисляет основу уранового оксидного ОЯТ -  $UO_2$  или  $U_3O_8$  в составе

волоксидированного ОЯТ, но и участвует в реакциях образования смешанных пероксо-карбонатных соединений U(VI) преимущественно состава  $[UO_2(O_2)_x(CO_3)_y]^{(2-2x-2y)}$  (где  $x = 1-3$ ,  $y = 3-x$ ), которые при увеличении концентрации U(VI) в карбонатном растворе переходят в полиядерные соединения -  $M_4[(UO_2)_2(O_2)_2(CO_3)_2]$  или  $M_6[(UO_2)_3(O_2)_2(CO_3)_4]$ . Растворимость таких соединений более чем в 4 раза выше, по сравнению с хорошо известными карбонатными соединениями U(VI) -  $M_4[UO_2(CO_3)_3]$ . Большим преимуществом пероксида водорода является, то, что его добавление не приводит к усложнению химического состава карбонатных растворов, а также к накоплению в них солей т.к. продуктами его разложения являются газообразный кислород и вода. Кроме того, пероксид водорода образуется в результате радиолиза воды при воздействии  $\alpha$ - и  $\gamma$ -излучения в процессах переработки высокоактивных растворов и при сонолизе воды в условиях ультразвуковой интенсификации процесса окислительного растворения оксидов урана.

В качестве альтернативного карбонатного и окислительного реагента для растворения оксидов урана может быть использован перкарбонат натрия ( $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$ ), который является общедоступным промышленным продуктом. Перкарбонат натрия представляет собой твердую кристаллическую соль, которая в отличие от концентрированных водных растворов  $H_2O_2$  более устойчива при хранении, является более безопасным реагентом и не требует специальных условий хранения. В настоящее время,

нет информации о химическом поведении оксидов урана в растворах в присутствии перкарбоната натрия, поэтому целью работы явилось: изучение кинетики растворения  $UO_2$  и  $U_3O_8$  в водных растворах перкарбоната натрия.

#### Методическая часть

В качестве исходного соединения урана использовали порошок оксида урана(IV), состав

которого по данным РФА (JCPDS–PDF2 № 20–1344) соответствовал  $UO_{2,25}$ . Величина удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) рассчитанная с использованием метода БЭТ образца порошка  $UO_{2,25}$  составляла  $3,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . На рис. 1 представлены микрофотографии исходного образца  $UO_{2,25}$ .

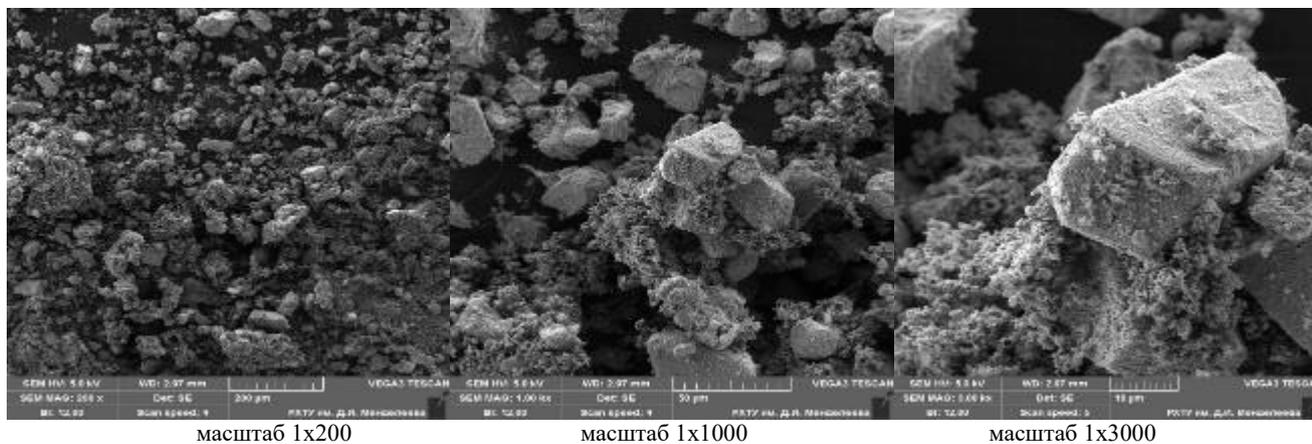


Рис.1. Микрофотографии образца исходного порошка  $UO_{2,25}$  используемого в работе

В качестве окислителя использовали  $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$  марки П-60, навеску которого, взятую с точностью  $\pm 0,0001$  добавляли в нагретую дистиллированную воду через определенные интервалы времени для поддержания постоянной концентрации пероксида водорода. Изучение кинетики растворения оксидов урана проводили в стеклянном реакторе емкостью 100 мл с водяной рубашкой, подключенной к ванне термостата. Температуру процесса поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Перемешивание осуществляли на магнитной мешалке. Для определения скорости протекания процесса через определенные интервалы времени проводили отбор проб объемом 0,2-0,5 мл, которые перед анализом центрифугировали в течение 10 мин при 1500 об/мин для отделения остатков твердой фазы. Концентрацию урана в водных растворах определяли окислительно-восстановительным титрованием ванадатом аммония в присутствии дифениламин-4-сульфоната натрия или фотометрическим методом с Арсенazo-3.

Образцы октаоксида триурана получали при термической обработке исходного порошка  $UO_{2,25}$  в атмосфере воздуха в течение 120 мин. Во всех случаях конечный продукт представлял собой монофазный продукт -  $U_3O_8$  (JCPDS–PDF2 № 76–1850). Удельная поверхность  $S_{уд}$  образца  $U_3O_8$ , полученного при  $480^\circ\text{C}$  составила  $3,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $U_3O_8$ , полученного при  $1200^\circ\text{C}$  –  $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . С ростом температуры обработки, снижается  $S_{уд}$ , что обусловлено увеличением среднего размера частиц, «залечиванием» пор и повышением доли кристаллической фазы.

#### Экспериментальная часть

При изучении кинетики окислительного растворения  $UO_{2,25}$  в водных растворах  $0,05M Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$  при различных температурах среды, было установлено, скорость выхода на равновесие при

$25^\circ\text{C}$  и  $50^\circ\text{C}$  равна 150 мин, в тоже время при  $75^\circ\text{C}$ , скорость выхода на равновесие составила 180 мин. При этом степень растворения диоксида урана составила 78% при  $25^\circ\text{C}$ , 86% при  $50^\circ\text{C}$  и 96% при  $75^\circ\text{C}$ , (рис. 2(A)) соответственно. В случае окислительного растворения образцов порошков  $U_3O_8$ , полученных при  $480^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$  из  $UO_{2,25}$ , было установлено, что повышение температуры получения  $U_3O_8$  приводит к снижению скорости его растворения в растворе  $0,05M Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$  (рис. 2(Б,В)). Для образца порошка  $U_3O_8(480^\circ\text{C})$  для выхода на равновесие потребовалось 90, 120 и 180 мин при 75, 50 и  $25^\circ\text{C}$  соответственно. Доля перешедшего в раствор  $U_3O_8$  составила 90%, 97% и 100% при  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  и  $75^\circ\text{C}$  соответственно. Для образца  $U_3O_8(1200^\circ\text{C})$  для выхода на равновесие потребовалось 150 минут при  $75^\circ\text{C}$ , при меньших температурах равновесие не было достигнуто в условиях данного эксперимента даже за 300 мин. Только проведение растворения при  $75^\circ\text{C}$  была достигнута полнота растворения образца порошка оксида, при  $25^\circ\text{C}$  доля перешедшего в раствор  $U_3O_8$  составила 38%, при  $40^\circ\text{C}$  - 46%, при  $50^\circ\text{C}$  - 67%, при  $60^\circ\text{C}$  - 75%.

Для определения констант скорости и лимитирующей стадии процесса окислительного растворения образцов порошков  $UO_2$  и  $U_3O_8$  проводили математическое моделирование экспериментально полученных зависимостей  $\alpha_{U(VI)}$  от времени с применением кинетических уравнений, которые широко применяются для описания кинетики гетерогенных процессов в системах твердое – газ. Применимость этих уравнений к системам твердое – жидкость может быть подтверждена адекватностью описания экспериментальных данных, которая зависит от степени линейзации кинетических кривых в координатах соответствующего уравнения.

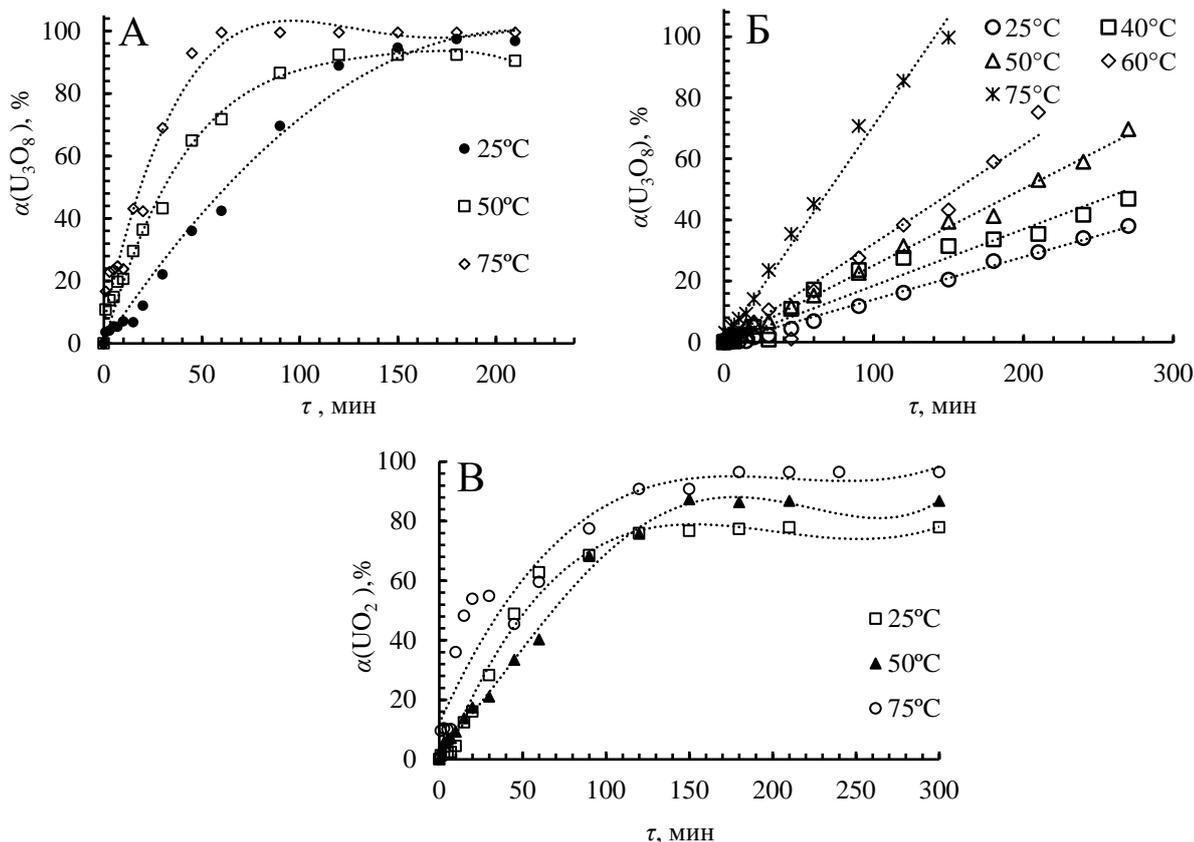


Рис. 2. Кинетические кривые растворения порошков  $U_3O_8$  полученного при  $480^\circ C$  (А),  $U_3O_8$ , полученного при  $1200^\circ C$  (Б) и исходного  $UO_2$  (В) в  $H_2O$  с дробной подачей  $0,05M Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$  при различных температурах среды и  $T:Ж=1:50$

Таблица 1. Величины  $k$  для окислительного растворения  $UO_2$  и  $U_3O_8$  полученного при  $480^\circ C$  и  $1200^\circ C$  в  $0,05M Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$  при различных температурах и  $T:Ж=1:50$ , рассчитанные в координатах уравнения Яндера.  $R$  – коэффициент корреляции.

Образцы $UO_2$								
$t, ^\circ C$	25		50	75				
$k, \text{мин}^{-1}$	0,00706		0,00929	0,01407				
$R$	0,9573		0,8581	0,9211				
Образцы $U_3O_8(480^\circ C)$			Образцы $U_3O_8(1200^\circ C)$					
$t, ^\circ C$	25	50	75	25	40	50	60	75
$k, \text{мин}^{-1}$	0,00739	0,01412	0,01666	0,00139	0,185	0,2513	0,3226	0,7099
$R$	0,7825	0,8245	0,8022	0,996	0,9793	0,9977	0,9798	0,9952

Проведенные расчеты показали, что уравнение Яндера  $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = kt$ , удовлетворительно описывает экспериментальные кинетические кривые и может быть использовано для расчета констант скорости окислительного растворения  $UO_2$  и  $U_3O_8$  в системах  $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2 - H_2O$  при различных условиях. Расчетные величины констант скоростей ( $k$ ) определенные по величинам тангенсов угла наклона на анаморфозах, построенных в координатах уравнения Яндера для начальных участков кинетических кривых представлены в таблице 1.

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

**Список литературы**

1. Asanuma, N., Asano, Yu., Tomiyasu, H. Concept of a new nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous

solutions / RECOD 98. 5 International conference on recycling, conditioning and disposal. Paris (France), SFEN 1998. P. 709-716.  
 2. Goff, G.S., Brodnax, L.F., Cisneros, M.R., et al. Development of a Novel Alkaline Based Process for Spent Nuclear Fuel Recycling / Los Alamos National Lab. AIChE Annual Meeting, 2007, 11-07-07.  
 3. Kim, K.W., Chung, D.Y., Yang, H.B., et al. A conceptual process study for recovery of uranium alone from spent nuclear fuel by using high alkaline carbonate media // Nucl. Technol. 2009. Vol. 166. № 2. P. 170–179.  
 4. Stepanov, S.I., Chekmarev, A.M. Concept of spent nuclear fuel reprocessing // Doklady Chemistry. 2008. V. 423. № 1. P. 276–278.

УДК 542.61

Королева Е.О., Бояринцева Е.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.

## РАЗДЕЛЕНИЕ КОЛЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ЛЕГКУЮ И СРЕДНЕ-ТЯЖЕЛУЮ ГРУППУ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

Королева Елена Олеговна – студент 5-го курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии; [lana-koshka@list.ru](mailto:lana-koshka@list.ru).

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

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

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

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

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

*В статье представлены предварительные результаты исследования извлечения редкоземельных элементов из группового карбонатного концентрата в водных растворах карбоната натрия при различных условиях. Показана принципиальная возможность селективного извлечения иттрия и лантаноидов тяжелой группы в карбонатный раствор и установлены основные факторы, повышающие их извлечение.*

*Ключевые слова: иттрий, лантаноиды, карбонаты редкоземельных элементов, концентрат, карбонат натрия.*

## SEPARATION OF COLLECTIVE CONCENTRATE OF RARE-EARTH ELEMENTS INTO LIGHT AND HEAVY GROUPS IN CARBONATE MEDIA

Koroleva E.O., Boyarintseva E.V., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.

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

*The paper presents preliminary results of the study of rare-earth elements recovery from a group carbonate concentrate in aqueous solutions of sodium carbonate under various conditions. The principal possibility of selective extraction of yttrium and lanthanides of heavy group into carbonate solution is shown and the main factors increasing their extraction are established.*

*Key words: yttrium, lanthanides, rare earth elements carbonates, concentrate, sodium carbonate.*

### Введение

К редкоземельным элементам (РЗЭ) относят химические элементы побочной подгруппы III группы периодической системы Д.И. Менделеева: скандий (Sc), иттрий (Y), лантан (La) и 14 лантаноидов (Ln). Однако Sc не всегда относят к РЗЭ. Одной из основных стадий переработки редкоземельного сырья является его вскрытие минеральными кислотами, дезактивация полученных растворов, если сырье содержит примеси радиоактивных элементов, и выделение из дезактивированных растворов суммарных концентратов РЗЭ осадительными или экстракционными методами. При этом получаемые суммарные концентраты могут содержать весь набор РЗЭ, присутствующих в исходном сырье, или их группы, которые принято подразделять на легкую (La, Ce, Pr, Nd), среднюю (Sm, Eu, Gd) и тяжелую (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, и Lu) [1]. В отличие от Ce, который обладает переменной валентностью, и от La, который в некоторой степени отличается от соседних с ним РЗЭ, отделение Y, который особенно близок по химическим свойствам к Dy, Ho, и Er, представляет собой трудную задачу. Группу РЗЭ, включающую Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, и Lu называют иттриевой. Из-за трудности отделения Y от лантаноидов иттриевой группы обычно задача на начальном этапе

состоит не в количественном выделении целевого компонента в чистом виде и с высоким выходом, а в отделении от него хотя бы основной массы РЗЭ. После этого проводят дальнейшую переработку с получением соединений индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты. Для разделения РЗЭ могут использовать различия в растворимости их соединений, например, карбонатов.

Карбонаты РЗЭ в воде ограниченно растворимы, однако их растворимость возрастает в водных растворах  $M_2CO_3$  и  $MHCO_3$ , где  $M - Na^+$  или  $NH_4^+$ , благодаря образованию анионных карбонатных комплексов различного состава и устойчивости. Растворимость карбонатов РЗЭ в карбонатных растворах повышается с увеличением их порядкового номера [2]. Последовательность выделения карбонатов РЗЭ в осадок из карбонатного раствора происходит в порядке увеличения их растворимости и соответствует ряду Pr, Nd, Sm, La, Gd, Yb, Lu, Y [3]. Это позволяет проводить фракционированное осаждение карбонатов, основанное на их различной растворимости [4]. Благодаря различию в растворимости РЗЭ легкой и тяжелой групп в карбонатных средах, появляется возможность их разделения без использования способа жидкостной экстракции.

Основной целью научного исследования было определение возможности разделения коллективного карбонатного концентрата РЗЭ полученного из редкометалльной руды Томторского месторождения на легкую и средне-тяжелую группы РЗЭ в водных растворах карбоната натрия.

#### Методическая часть

В работе использовали воздушно-сухой карбонатный концентрат РЗЭ с остаточным влажностью ~30%. Данный концентрат был получен после сульфатизации рудного концентрата Томторского месторождения (Якутия). В качестве реагента для вскрытия использовали концентрированную серную кислоту. Процесс проводился при температуре ~200-250°C в результате чего происходило вскрытие исходных минералов с переводом РЗЭ в водорастворимые сульфаты. Продукты процесса сульфатизации поступали на дальнейшее выщелачивание холодной водой, за счёт которого происходил не только перевод сульфатов РЗЭ в водный раствор, но и дезактивация растворов от тория и других радиоактивных элементов, которые оставались в нерастворимом твердом остатке. Щелок направляли на осаждение оксалатов РЗЭ с

последующим фильтрованием, промывкой и прокаливанием осадков до оксидов РЗЭ. Далее оксидный концентрат РЗЭ перерастворяли в соляной кислоте, после чего солянокислые растворы нейтрализовали и проводили осаждение карбонатов РЗЭ карбонатом аммония. Содержание РЗЭ в образце исходного карбонатного концентрата РЗЭ по данным метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) представлено в таблице 1. Согласно данным рентгенофазового анализа образца карбонатного концентрата, основная фаза, которая была идентифицирована соответствовала оксокарбонату Ce(III) состава -  $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$  (карта JCPDS PDF 2 № 43-0602) или его смеси с фазами аналогичных карбонатов La(III) и Pr(III), рефлексы которых на рентгенограмме совпадают (накладываются) с рефлексами фаз оксокарбоната Ce(III). Элементный состав используемого в работе образца концентрата по данным метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ-ЭДС) представлен в таблице 2. Содержание основных РЗЭ (Ce, La, Nd, Pr, Y, и Sm), согласно данным СЭМ-ЭДС варьируется в значительном интервале, что указывает на относительную неоднородность состава карбонатного концентрата.

Таблица 1. Содержание РЗЭ в образце исходного карбонатного концентрата по данным ИСП-МС, в масс. %

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Ho	Tm	Yb	Lu
1,78	14,27	26,99	1,87	6,27	0,44	0,07	0,38	0,01	0,02	0,01	<0,001			

Таблица 2. Элементный анализ образца исходного карбонатного концентрата по данным СЭМ-ЭДС

Точка	Содержание, масс. %										
	O	Ce	La	Nd	Pr	Y	Sm	Cl	F	Ca	Сумма
1	36,5	32,7	17,0	8,0	3,2	1,6	0,7	0,2	0,0	0,1	100
2	32,1	34,0	18,0	8,7	3,5	2,3	0,9	0,2	0,2	0,1	100
3	34,7	33,6	17,9	8,5	3,4	0,8	0,9	0,1	0,0	0,1	100
4	36,6	15,3	8,3	3,7	1,6	33,9	0,1	0,2	0,2	0,1	100

Для приготовления исходных водных карбонатных растворов с концентрацией 0,5-2,0 М, навеску кристаллической соли  $Na_2CO_3$ , квалификации «хч», взятую с точностью  $\pm 0,001$  г растворяли в дистиллированной воде. Изучение кинетических закономерностей процесса извлечения РЗЭ при обработке карбонатного концентрата РЗЭ водными растворами  $Na_2CO_3$  проводили в стеклянной круглодонной двугорлой колбе емкостью 500 мл, помещенной в ванну термостата марки LOIP-112a наполненную водой. Температуру среды поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ C$ . Для предотвращения испарения воды из пульпы при перемешивании в условиях экспериментов при повышенной температуре, использовали обратный холодильник, присоединенный к центральной горловине колбы. Перемешивание осуществляли при помощи якорной раскладной мешалки, которая присоединялась к двигателю перемешивающего устройства ПЭ-8100. Скорость и время перемешивания устанавливали при помощи блока управления с цифровым тахометром, таймером и

секундомером, позволяющего варьировать скорость вращения вала мешалки от 100 до 1000 об/мин. Точность поддержания скорости вращения вала мешалки составляла  $\pm 10$  об/мин. Для определения скорости и времени протекания процесса через определенные интервалы времени проводили отбор проб пульпы объемом 5 мл, которые фильтровали на бумажном фильтре «синяя лента». После чего в фильтрате проводили определение содержания РЗЭ.

Опыты с акустической интенсификацией проводили при использовании ультразвукового титанового волновода стержневого типа, соединенного с генератором ультразвуковых волн и консолью управления аппарата Булава-П УЗАП-3/22-ОП (ОАО «Центр ультразвуковых технологий» г. Бийск). Ультразвуковую обработку (УЗО) проводили при частоте ( $\nu$ )  $22 \pm 1,65$  кГц и интенсивности ( $I$ )  $> 10$  Вт  $cm^{-2}$  в стационарных условиях. В условиях УЗО в стеклянный реактор (ячейка с водоохлаждаемой рубашкой и крышкой) помещали 500 мл раствора  $Na_2CO_3$ , и 100 г образца карбонатного концентрата РЗЭ. Через определенные

интервалы времени, проводили отбор пульпы объемом 5 мл которую центрифугировали в течение 5 мин при 1500 об/мин, а затем в фугатах проводили определение содержания РЗЭ.

Концентрацию РЗЭ в водных растворах определяли при помощи масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой марки XSeries 2 (Thermo Fisher Scientific, США) Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Определение суммы РЗЭ в растворах проводили методом комплексонометрического титрования с использованием 0,05М раствора Трилон Б. Определение концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в растворах проводили методом потенциометрического титрования в присутствии стеклянного электрода с использованием иономера марки Elite 3320.

### Экспериментальная часть

Изучение кинетических зависимостей извлечения РЗЭ из образца карбонатного концентрата РЗЭ водными растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при различных температурах позволило определить, что за 120-150 мин (при 25°C и 40°C) происходит достижение максимального значения извлечения РЗЭ в карбонатный раствор (рис. 1). В тоже время, повышение температуры более 40°C приводило к снижению степени извлечения всех РЗЭ в данных условиях. При 75°C после 30 мин перемешивания карбонатной пульпы наблюдали снижение скорости процесса и снижение концентрации РЗЭ в карбонатном растворе, соответствующее формированию максимума на кинетической кривой (рис. 1).

Снижение концентрации РЗЭ с повышением температуры связано со склонностью к гидролизу карбонатных комплексов РЗЭ, степень которого увеличивается с повышением температуры, продолжительности процесса, радиуса катиона РЗЭ и возрастает в ряду:  $\text{La} < \text{Ce} < \text{Pr} < \text{Nd} \ll \text{Sm} < \text{Eu} < \text{Gd} < \text{Tb} < \text{Dy} < \text{Y} < \text{Tm} < \text{Yb}$  [2]. Как отмечается [2], особенно гидролизу подвержены РЗЭ иттриевой подгруппы. Подавление процесса гидролиза карбонатных комплексов РЗЭ может осуществляться как корректировкой pH, например, насыщением карбонатного раствора газообразным  $\text{CO}_2$ , так и понижением температуры раствора. В условиях проведенных экспериментов, наиболее оптимальная температура составляла 40°C. При данной температуре, достигали максимального извлечения РЗЭ в карбонатный раствор. В тоже время необходимо отметить, что через 5-10 ч во всех случаях происходило образование вторичных осадков в карбонатных маточных растворах после фильтрования пульпы, что также указывает на медленное протекание процессов гидролиза карбонатных комплексов РЗЭ после охлаждения растворов до комнатной температуры.

Суммарное извлечение РЗЭ в карбонатный раствор в условиях проведенных экспериментов составляло около 4,6%. При этом, за одну ступень обработки карбонатного концентрата 2,0М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в

течение 90-105 мин при 40°C и Т:Ж = 1:10, максимальная степень извлечения ( $\alpha$ ) иттрия составила 90,8% (таблица 2). Таким образом наибольший вклад в извлечение РЗЭ из исходного карбонатного концентрата РЗЭ вносит иттрий. Извлечение Dy, Ho, Er, Tm, Tb, и Lu в условиях проведенных экспериментов для всех изученных условий была на порядок выше по сравнению с La, Ce, Pr, и Nd. В тоже время из-за низкого содержания лантаноидов средне-тяжелой группы РЗЭ в исходном концентрате, ошибка определения их концентрации в жидких и твердых образцах может достигать от ~5% (Ho, Er, Tm) до ~15-20% для Yb и Lu.

Таблица 2. Степень извлечения РЗЭ (в масс. %) из карбонатного концентрата при обработке 2,0М раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Условия: 40°C и Т:Ж = 1:10

Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Eu
90,8	0,3	1,3	1,7	2,4	5,6	3,7	7,4
Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb	Lu	Сумма*
9,8	31,1	50,1	12,8	32,6	47,9	33,2	4,6

\* - расчет проведен на основании извлечения суммы РЗЭ в карбонатный раствор с учетом их суммарного содержания в исходном концентрате.

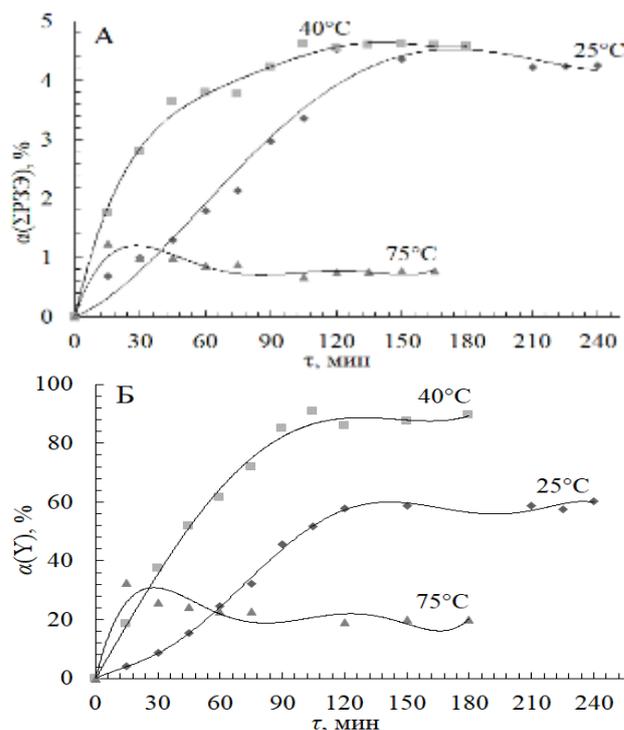


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата 2 М водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при различных температурах и Т:Ж = 1:10.

Относительно низкое извлечение целевых компонентов из карбонатного концентрата РЗЭ в условиях карбонатной обработки требует привлечения различных методов интенсификации, например, ультразвуковой. Непрерывная УЗО карбонатной пульпы концентрата РЗЭ позволяет снизить время достижения максимальных концентрации РЗЭ в растворах с ~125 мин до ~30 мин. Однако значения достигаемых концентрации всех РЗЭ в карбонатном растворе в

условиях УЗО существенно ниже (рис. 2) по сравнению с аналогичными условиями без дополнительной обработки. Кинетические зависимости проходят через максимумы, которые наиболее характерно выражены для более концентрированных по  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  растворов. При этом извлечение РЗЭ в карбонатный раствор повышается с ростом концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходном растворе. Как известно [2] с повышением концентрации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  повышается растворимость карбонатных комплексов РЗЭ.

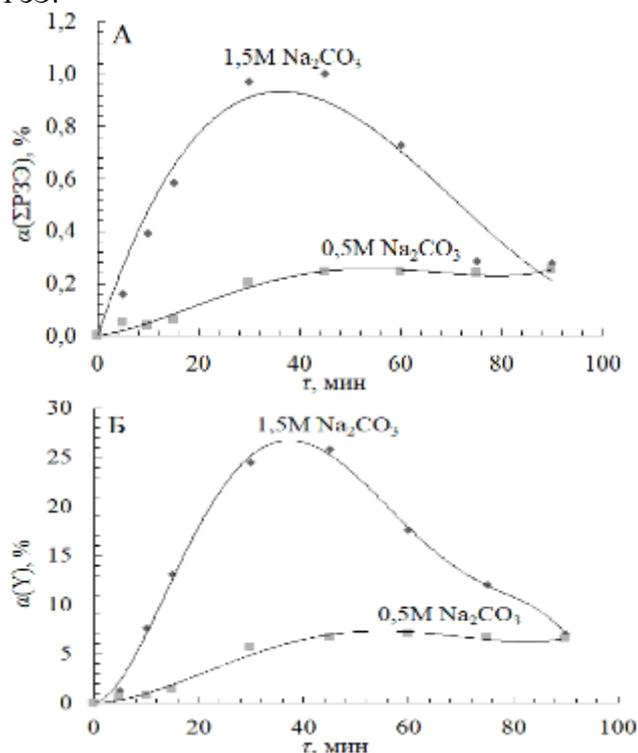


Рис.2. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата водными растворами  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при УЗО ( $v = 22 \pm 1,65$  кГц,  $I > 10$  Вт  $\text{см}^{-2}$ ),  $t = 40^\circ\text{C}$  и  $T:Ж = 1:5$ .

В условиях УЗО обычно происходит интенсификация прямых процессов выщелачивания полезных элементов из различных типов минерального и техногенного сырья [5]. В основном причиной этого является постоянное обновление реакционной поверхности реагирующих частиц твердой фазы пульпы от блокирующих пленок различных минералов и твердых продуктов реакции. Таким образом происходит снижение диффузионного сопротивления и улучшение массообменных процессов в гетерогенных системах. Однако УЗО может приводить и к интенсификации вторичных процессов, например, гидролиза, что особенно отмечается для карбонатных и щелочных систем, в которых многие редкие элементы склонны к гидролизу. Кроме того, из-за измельчения частиц твердой фазы при УЗО, происходит существенное повышение удельной поверхности твердой фазы и образование плохо разделяемых и трудно фильтрующихся иловых пульп, что и наблюдали в условиях проведенных экспериментов. Значительное

измельчение частиц твердой фазы пульпы может приводить к повышению адсорбции целевых компонентов на развитой поверхности. Указанные выше вторичные процессы, спровоцированные воздействием УЗО могут приводить к снижению концентрации РЗЭ в карбонатных растворах и степени их извлечения в раствор.

### Заключение

Проведенные исследования позволили установить, что наибольшая растворимость в растворах карбоната натрия наблюдается для Y, что позволяет за одну ступень извлекать более 90% этого элемента. Также установлено, что совместно с Y в раствор карбоната натрия из коллективного карбонатного концентрата РЗЭ может переходить до 31% Dy, 50% Ho, 13% Er, 33% Tm, 48% Tb и 33% Lu. С учетом низкого содержания этих лантаноидов в исходном концентрате появляется возможность получения иттриевого концентрата с содержанием иттрия до 70-75%. Основная масса РЗЭ средне-тяжелой группы может быть выделена из карбонатного концентрата после отделения иттрия при последующей промывке водным раствором карбоната натрия. При этом карбонаты La, Ce, Pr, Nd из-за низкой растворимости в условиях проведенных экспериментов практически полностью остаются в твердом остатке при обработке карбонатным раствором. Для повышения полноты и селективности выделения иттрия, а также разработки эффективного способа разделения легкой и средне-тяжелой групп РЗЭ, требуется проведение дополнительных исследований по оптимизации условий карбонатной обработки коллективного карбонатного концентрата РЗЭ полученного из руды Томторского месторождения.

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

### Список литературы

1. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов. Учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. 136 с.
2. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
3. Осипова Т.П., Блешинский С.В., Харакоз А.Е. Карбонат натрия как реагент для осаждения редкоземельных элементов. В сб.: Химические свойства редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. с. 27-29.
4. Wakita H. The synthesis of hydrated rare earth carbonate single crystal in gels // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. P. 2879-2881.
5. Mason T.J., Peters D. Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications (Horwood Chemical Science Series), 2nd ed.; Woodhead Publishing, 2003.

УДК 669.849

Тарганов И.Е., Вацура Ф.Я., Трошкина И.Д.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ШЛИФОТХОДОВ РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СУПЕРСПЛАВОВ

Тарганов Игорь Евгеньевич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; itarganov@muctr.ru.

Вацура Фёдор Ярославович – аспирант 3-го года обучения кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; fedotik\_r2s@mail.ru

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

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

*В статье оценена возможность анодного растворения шлифотходов жаропрочного ренийсодержащего сплава второго поколения в растворах соляной кислоты. При температурах 20 и 35 °С сняты анодные поляризационные кривые. Установлено, что повышение температуры раствора электролита позволило увеличить интервал оптимальных значений плотности тока при анодном растворении шлифотходов.*

*Ключевые слова: рений, никель, жаропрочные никелевые сплавы, шлифотходы, растворение.*

## STUDY OF ANODE DISSOLUTION OF RHENIUM-CONTAINING SUPERALLOYS

Targanov I.E., Vatsura F.Ya., Troshkina I.D.

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

*The article assesses the possibility of anodic dissolution of grinding waste heat-resistant rhenium-containing alloy of the second generation in hydrochloric acid solutions. Anodic polarization curves were taken at temperatures of 20 and 35 °C. It was found that an increase in the temperature of the electrolyte solution made it possible to increase the range of optimal values of the current density for the anodic dissolution of grinding waste.*

*Key words: rhenium, nickel, heat-resistant nickel alloys, grinding waste, dissolution.*

**Введение**

Рений является одним из самых редких и ценных элементов земной коры. Он используется только в тех областях, где его нельзя заменить. Около 80 % всего рения в мире используется в производстве сплавов. Рений имеет относительно низкие объемы производства, спрос же на этот металл продолжает расти [1]. В связи с этим разработка наиболее эффективной и простой, с технологической точки зрения, технологии переработки вторичного рениевого сырья является актуальной.

В настоящее время широкое распространение получили электрохимические методы переработки такого вида рениевого сырья [2-4]. Электрохимические методы переработки сплавов

наиболее эффективны как с энергетической точки зрения при сравнении с пирометаллургическими методами, так и с точки зрения экономии реагентов в сравнении с гидрометаллургическими. Однако большая часть доступной информации относится к переработке кусковых отходов жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС), в то время как данные по переработке шлифотходов ЖНС практически отсутствуют.

**Экспериментальная часть**

В работе были использованы шлифотходы ренийсодержащего жаропрочного никелевого сплава второго поколения ЖС32-ВИ. Химический состав этого сплава приведен в таблице:

Таблица. Состав исходного сплава ЖС32-ВИ

Ni	Cr	Co	W	Al	Re	Ta	Nb	C	Mo	B	Ce
60	4,9	9,0	8,5	5,9	4,0	4,0	1,6	0,15	1	0,02	0,025

Содержание рения в используемом сплаве составляло 4 масс. % Основой этого сплава является никель, его содержание не менее 60 масс. %. Основными легирующими примесями являются кобальт, вольфрам, алюминий и хром, содержание этих элементов в сплаве не более 30 масс. %.

Внешний вид, используемых в работе шлифотходов представлен на рис. 1.

В работе использовали фракцию шлифотходов (-0,071 мм) с наибольшей массовой долей (49,2 масс. %).

Для оценки возможности использования электрохимического способа растворения шлифотходов в работе снимали анодные поляризационные кривые, данные которых позволяют получить оптимальные значения плотности тока и напряжения.

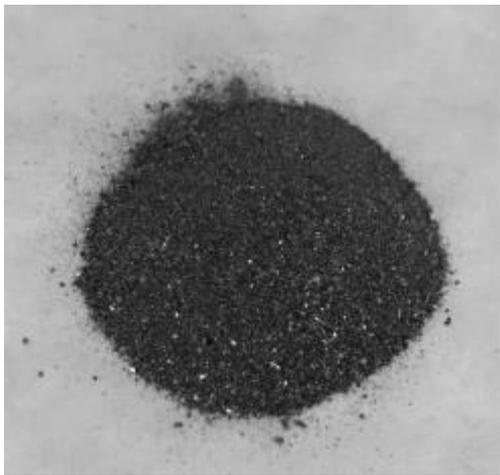


Рис. 1. Внешний вид шлифотходов суперсплава ЖС-32ВИ

Поляризационные кривые были получены с помощью потенциостата IPC Pro L. Кривые снимали в 0,1 н. растворе соляной кислоты. Видимая площадь поверхности порошка (намного меньше реальной) составляла 6,16 см<sup>2</sup>. Противоеlectрод выполнен из платинированного титана, токоподвод для рабочего электрода титановый. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Катодная поляризация порошка происходит в течение 5 минут при плотности тока на видимую поверхность 10,2 мА/см<sup>2</sup>. Температура раствора составляла 20 °С (рис. 1).

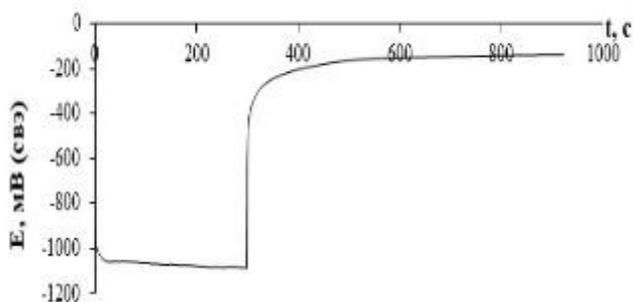


Рис. 1. Катодная поляризационная кривая при плотности тока 10,2 мА/см<sup>2</sup>

При этой же температуре снимали анодную поляризационную кривую (АПК) (прямой ход, обратный, затем снова прямой ход тока) (рис. 2).

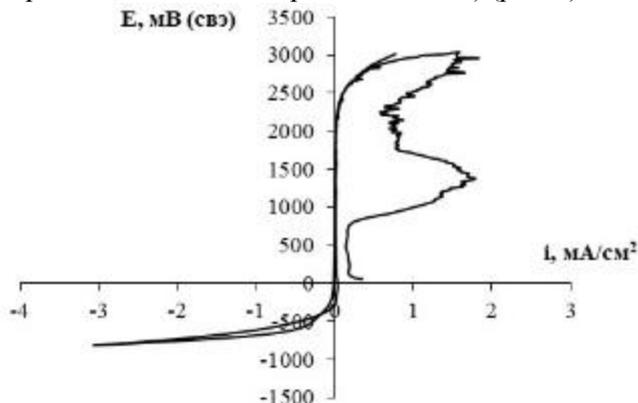


Рис. 2. Прямой и обратный ход поляризационной кривой при температуре раствора 20 °С.

На рис. 3 отражен ход катодной поляризации порошка в течение трех минут в растворе, нагретом примерно до 35 °С.

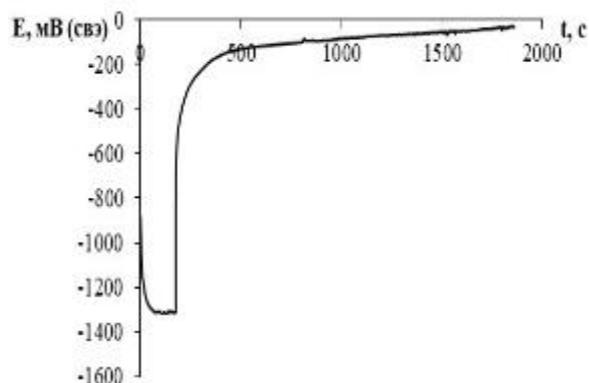


Рис. 3. Катодная поляризационная кривая при температуре 35 °С.

При температуре 35 °С сняты АПК – прямой ход, обратный, затем снова прямой ход тока (рис. 4).

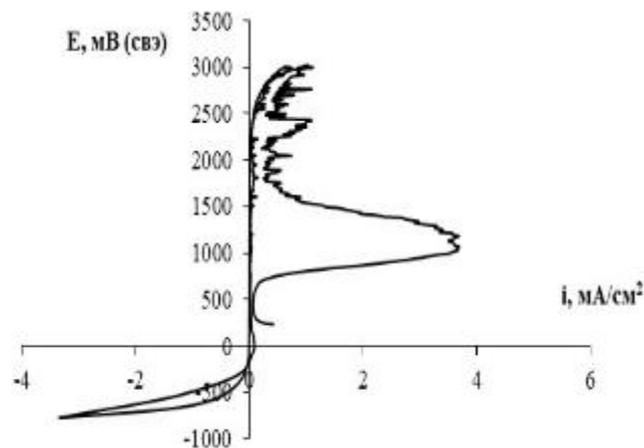


Рис. 4. Анодная поляризационная кривая при прямом и обратном ходу тока (температура – 35 °С).

Обобщенная анодная поляризационная кривая при прямом токе при двух значениях температуры представлена на рис. 5.

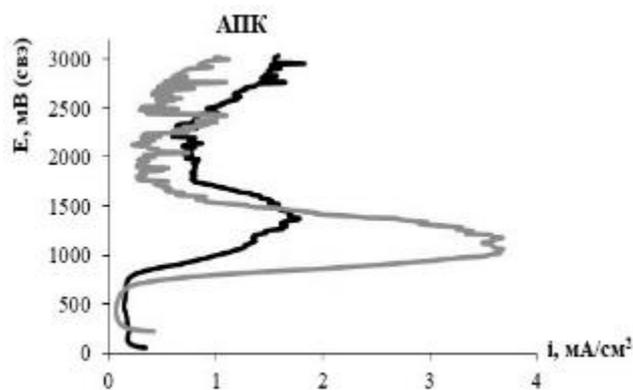


Рис. 5. Анодная поляризационная кривая при прямом токе при разных температурах. Температура, °С: 20 (■), 35 (■),

Исходя из данных, полученных при снятии анодной поляризационной кривой, можно сделать вывод о том, что повышение температуры положительно влияет на растворение шлифотходов, однако относительно низкие значения плотности тока и напряжения указывают на длительное время растворения такого материала.

#### **Заключение**

В результате экспериментального исследования анодного растворения шлифотходов ренийсодержащих никелевых сплавов с фракцией  $-0,071$  мм, имеющей наибольшую массовую долю  $-49,2$  масс. %, сняты анодные поляризационные кривые в  $0,1$  н. растворе соляной кислоты при температурах  $20^\circ\text{C}$  и  $35^\circ\text{C}$ . Определены оптимальные значения напряжения и плотности тока: оптимальные значения плотности тока при температуре  $20^\circ\text{C}$  находятся в интервале  $0,17-1,9$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ , в то время как при температуре  $35^\circ\text{C}$  этот интервал составил  $0,06-3,67$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Таким образом, повышение температуры раствора электролита позволило увеличить интервал оптимальных значений плотности тока при проведении анодного растворения шлифотходов.

*Коллектив авторов выражает благодарность профессору кафедры аналитической химии, доктору химических наук Винокурову Е.Г. за помощь в проведении эксперимента.*

#### **Список литературы**

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-принт», 2015. 329 с.
2. Касиков А.Г., Петрова А.М. Рециклинг рения. М.: РИОР: ИНФРА-М; Научная мысль, 2014. 95 с.
3. Палант А.А., Левчук О.М., Брюквин В.А. Комплексная электрохимическая технология переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений // Цветная металлургия. 2007. № 11. С. 11–12.
4. Агапова Л.Я., Абишева З.С., Килибаева С.К., Яхияева Ж.Е. Электрохимическая переработка техногенных отходов ренийсодержащих жаропрочных никелевых сплавов в сернокислых растворах // Цветные металлы. 2017. № 10. С. 69–74.

УДК 661.834:661.882.27

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

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СМЕСИ КАРБОНАТА ЛИТИЯ И РУТИЛА НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ПЕНТАТИТАНАТА ЛИТИЯ

**Йе Ко Ко Хтун**, аспирант 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

**Жуков Александр Васильевич**, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

e-mail: [a.zhukov@muctr.ru](mailto:a.zhukov@muctr.ru)

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

*Обсуждается влияние механической активации смеси компонентов – карбоната лития и рутила в планетарной мельнице "Pulverisette-5" на свойства порошков пентатитаната лития, синтезированного твердофазным синтезом при разных температурах. Установлены оптимальные условия механообработки смеси, обеспечивающие существенное (в 6-12 раз) по сравнению с литературными данными снижение длительности изотермической выдержки. Показано влияние механической активации на электрохимические свойства порошков.*

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, пентатитанат лития, механическая активация

## EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION OF A MIXTURE OF LITHIUM CARBONATE AND RUTILE ON THE PROPERTIES OF LITHIUM PENTATITANATE POWDERS

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

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

*The effect of mechanical activation of a mixture of components – lithium carbonate and rutile in the Pulverisette-5 planetary mill on the properties of lithium pentatitanate powders synthesized by solid-phase synthesis at different temperatures is discussed. The optimal conditions for the mechanical treatment of the mixture are established, which provide a significant (6-12 times) reduction in the duration of isothermal exposure compared to the literature data. The effect of mechanical activation on the electrochemical properties of powders is shown.*

**Keywords:** lithium-ion battery, lithium pentatitanate, mechanical activation

Пентатитанат лития  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (ПТЛ) – уникальный анодный материал для литиевых источников тока. Обладая высокой мощностью (плотностью) энергии, уникальной обратимостью процессов интеркаляции и деинтеркаляции, малыми объемными изменениями в процессе заряд–разряд, постоянством потенциала в процессе разряда, высокой термостабильностью, длительным сроком службы вследствие практически нулевой деформацией при циклировании – успешно конкурирует с традиционными материалами на основе графита и углерода [1]. Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в портативных электронных устройствах: мобильных телефонах, ноутбуках, компьютерах, в электромобилях.

Основными методами синтеза ПТЛ являются: твердофазный, золь-гель, гидротермальный и их разновидности. Синтез должен обеспечивать компромисс между двумя противоположными требованиями к материалу: высокая зарядная емкость (близкая к теоретической –  $175 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$ ) и циклическая стабильность (свойство хорошо окристаллизованного ПТЛ); высокая скорость заряда/разряда (свойство нанокристаллического ПТЛ, имеющего высокую удельную поверхность частиц) [2].

Одним из наиболее широко используемых на практике методов синтеза порошков ПТЛ является твердофазный метод [3], который требует длительной изотермической выдержки (12-24 ч) при сравнительно невысокой температуре ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ); получаемые порошки обладают низкой удельной поверхностью и широким распределением частиц по размерам [4]. Снизить температуру и/или время изотермической выдержки позволяет использование металлоорганических соединений или наноструктурированных прекурсоров, что достигается механической активацией компонентов в энергонапряженной мельнице [5, 6].

Цель настоящей работы – интенсифицировать путем механической активации смеси исходных компонентов – карбоната лития и рутила в планетарной мельнице Pulverisette-5 процесс твердофазного синтеза монофазного пентатитаната лития, пригодного для изготовления ЛИА.

Смеси карбоната лития и рутила подвергали механической активации в планетарной мельнице Pulverisette-5 (Fritsch) в течение  $1 \div 120$  мин ( $400 \text{ об/мин}$ ), после чего проводили термообработку активированных порошков при температурах  $650\text{-}800^\circ\text{C}$  в течение 2 часа. Образцы исследовали

методами рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker) и электронной микроскопии (Vega 3 Tescan).

На рис. 1 представлены дифрактограммы смесей карбоната лития и рутила после механической активации в течение 1-120 мин ( $\tau_{МА}$ ) и штрихдиаграммы компонентов. Как и следовало ожидать, с увеличением длительности механообработки интенсивность рефлексов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (JCPDS № 22-1141) и рутила (JCPDS № 89-4920) снижается и наблюдается их уширение, что свидетельствует о разупорядочении кристаллических решеток соединений, причем наиболее значительная аморфизация карбоната лития наблюдается в течение первых 5 мин.

На рис. 2 представлены микрофотографии смесей ( $\tau_{МА}$  1-120 мин). Смесь ( $\tau_{МА} = 1$  мин) состоит в основном из фрагментов частиц исходных реагентов размером до 50 мкм, причем около 30% частиц имеют размер менее 5 мкм.

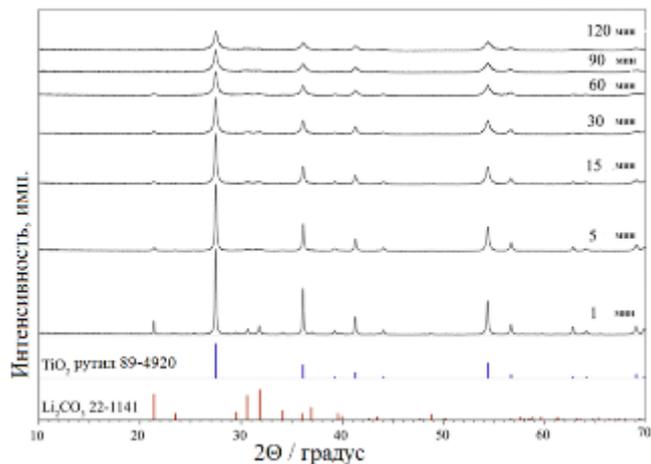


Рис. 1. Дифрактограммы механоактивированных смесей карбоната лития и рутила

Основную часть смеси ( $\tau_{МА} = 5$  мин) составляют частицы исходных компонентов размером до 5 мкм и агрегаты субмикронных частиц. Минимальный размер частиц, слагающих агрегаты, составляет  $\sim 40$  нм. При увеличении  $\tau_{МА} > 5$  мин наблюдается рост размеров агрегатов.

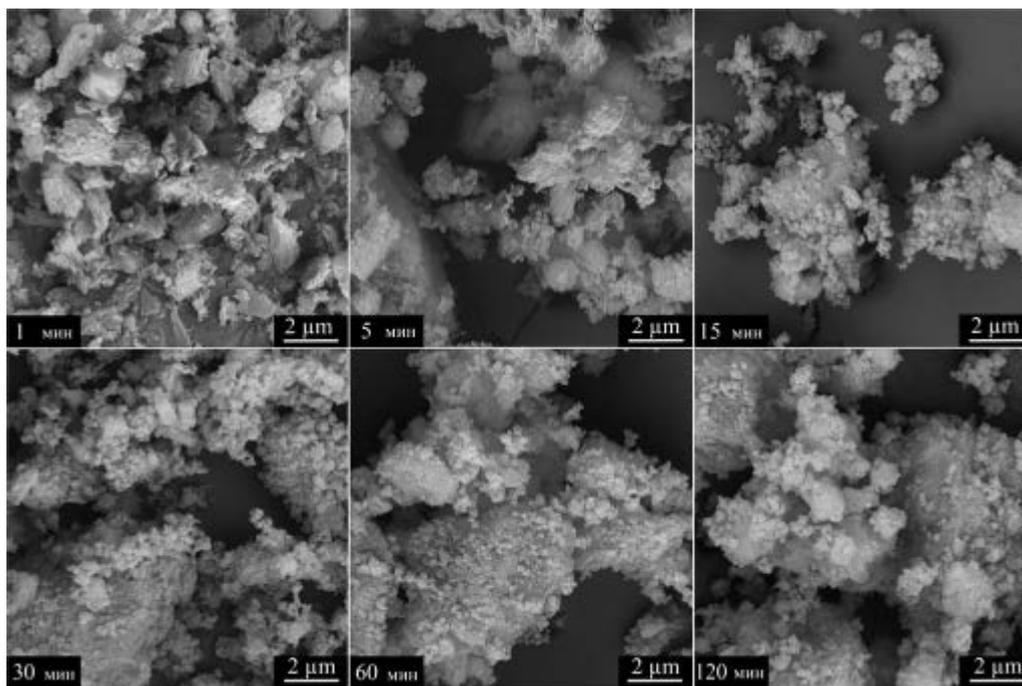


Рис. 2. Влияние длительности механообработки смесей карбоната лития и рутила на морфологию частиц

На рис. 3 представлено влияние длительности механической активации и последующей термообработки образцов при разных температурах (изотермическая выдержка,  $\tau_{ИВ} = 2$  ч) на содержание фазы  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в образцах. Можно видеть, что при температуре  $650^\circ\text{C}$  содержание продукта во всех образцах не превышает 4%. С повышением температуры термообработки активированных смесей до  $700^\circ\text{C}$  содержания фазы ПТЛ увеличивается до 55% ( $\tau_{МА} = 120$  мин). Наиболее заметно влияние механической активации смесей компонентов на фазовый состав продукта для

образцов, синтезированных при  $750^\circ\text{C}$ : с увеличением  $\tau_{МА}$  с 1 до 60 мин содержание  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  возрастает с 35% до 94%. При увеличении  $\tau_{МА}$  до 120 мин содержание  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  повышается до 97%. Практически монофазный ПТЛ получен термообработкой активированных ( $\tau_{МА} = 30-120$  мин) смесей при температуре  $800^\circ\text{C}$ .

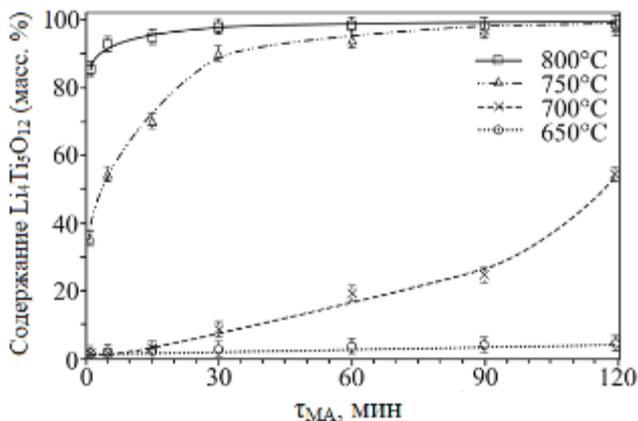


Рис. 3. Влияние длительности механической активации смеси компонентов на содержание  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

На рис. 4 представлены результаты электрохимических испытаний образцов из механоактивированных в течение 1 и 60 мин смесей (сборку электрохимической ячейки осуществляли по методике, аналогичной описанной в [6]).

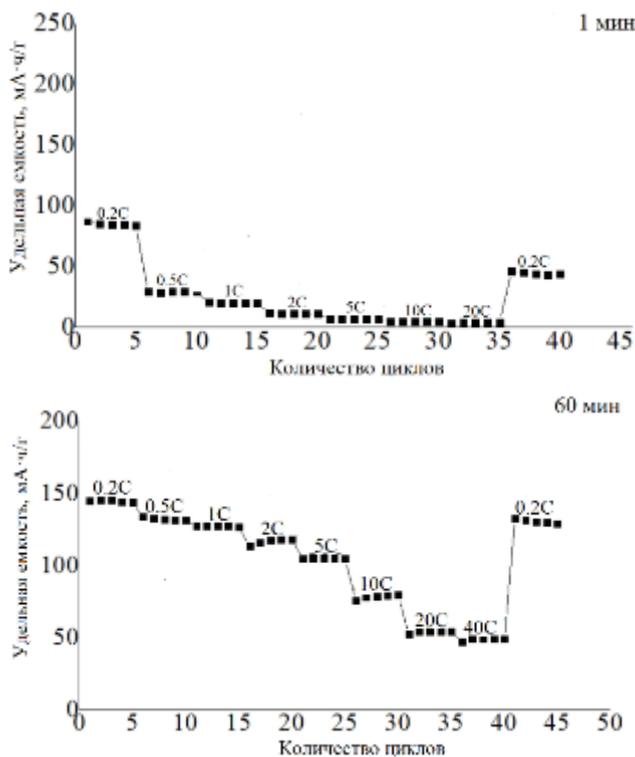


Рис. 4. Циклические характеристики образцов из механоактивированных различное время смесей при разных скоростях циклирования

В отличие от образца ( $\tau_{\text{МА}} = 1$  мин), имевшего низкую удельную емкость – 87  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  при скорости циклирования 0.2C, снижавшуюся до нуля с ее увеличением, образец ( $\tau_{\text{МА}} = 60$  мин) обладал более высокой удельной емкостью – 145  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$  при скорости циклирования 0.2C, которая снижалась при увеличении скорости циклирования, но вплоть до 10C емкость образца была выше 100  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ .

Полученные результаты позволяют заключить, что механическая активация смеси реагентов в течение 60 мин и последующая термообработка при температуре 800°C ( $\tau_{\text{ТОВ}} = 2$  ч) позволяет синтезировать наноструктурированный порошок  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , пригодный для изготовления ЛИА.

### Список литературы

- Xiang Y., Zhang W., Chen B., Jin Z., Zhang H. Nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particles in-situ deposited on compact holey-graphene framework for high volumetric power capability of lithium ion battery anode // *Journal of Power Sources*. 2020. V. 447. 227372. P. 1-12.
- Zukalová M., Fabián M., Klusáčková M. et al. Li insertion into  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel prepared by low temperature solid state route: Charge capability vs surface area // *Electrochimica Acta*. 2018. V. 265. P. 480-487.
- Zhou T.P., Feng X.Y., Guo X., Wu W.W., Cheng S., Xiang H.F., Solid-state synthesis and electrochemical performance of Ce-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 174. P. 369-375.
- Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z., A comprehensive review of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: the latest advancements and future perspectives // *Mater. Sci*. 2015. V. 98. P.1-71.
- Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V., Merkushev A.O., Ye Ko Ko Htun. Kinetic analysis of the second stage of the solid-phase synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from a mechanically activated mixture of rutile and lithium carbonate // *Solid State Ionics*. 2020. V. 357. 115440. P. 1-10.
- Стюф Э.А., Ёе Ко Ко Хтун, Жуков А.В. и др. Влияние легирующих добавок на характеристики порошков пентатитаната лития, синтезированных модифицированным глицин-нитратным методом // *Успехи в химии и хим. технологии*. 2-20. Т.34. № 9. С. 55-57.

УДК 66.021

Мосеева В.С., Охотников Н.С., Петрунина Е.А., Букин А.Н.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКОВ В НАСАДОЧНО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛОННАХ ПО МЕТОДУ СЛУЧАЙНЫХ БЛУЖДАНИЙ

Мосеева Валерия Сергеевна – аспирант 4-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, [blacklee@mail.ru](mailto:blacklee@mail.ru);

Охотников Никита Сергеевич - студент 5 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Петрунина Екатерина Алексеевна - студентка 5 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Букин Алексей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;  
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,  
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Для описания структуры потоков в разделительных колоннах с комбинированным слоем гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки разработана модель случайных блужданий по кубической решетке. В приближении направленных (ориентированных) блужданий получена функция распределения времени пребывания частиц потока в колонне, которая показала хорошую сходимость с экспериментальными данными.*

*Ключевые слова: структура потоков, насадочно-каталитический слой, метод случайных блужданий*

## MODELING OF THE FLOWS STRUCTURE IN PACKING-CATALYTIC COLUMNS BY THE RANDOM-WALK METHOD

Moseeva V.S., Okhotnikov N.S., Petrunina E.A., Bukin A N.

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

*To describe the flows structure in separation columns with a combined hydrophobic catalyst and a hydrophilic packing bed, a random walk model on a cubic lattice has been developed. In the approximation of directed (oriented) walks, the distribution function of the residence time of the flow particles in the column was obtained. This function is in good agreement with the experimental data.*

*Key words: flow structure, packed-catalytic bed, random-walk method*

**Введение**

Основной проблемой при моделировании и эксплуатации разделительных колонн с комбинированным слоем гидрофобного катализатора и гидрофильной насадки является оценка влияния структуры потоков на эффективность массообмена. Чередование гидрофобных и гидрофильных участков в колонне приводит к пульсации потоков и потере разделительной способности. Для описания гидродинамики потоков в насыпных колоннах обычно применяются следующие модели: полуэмпирический анализ на основе критериального подобия лабораторных и промышленных установок, метод случайных блужданий [1-3], теория перколяции [4,5], метод компьютерной вычислительной гидродинамики CFD [6,7].

В рамках настоящей работы в качестве основного инструмента моделирования структуры потока жидкости в насыпных колоннах было предложено использовать метод случайных блужданий. Суть метода заключается в направленном (сверху-вниз) случайном перемещении элемента газа или жидкости по соседним узлам правильной  $n$ -мерной решетки. Направленность перемещения обусловлена действием сил гравитации на жидкостной поток. Для описания противоточной колонны обычно используют простую кубическую или объемно-

центрированную кубическую решетку. Под узлами решетки понимают точки контакта (соприкосновения) между отдельными насадочными элементами, а расстояние между ними берут равным эквивалентному диаметру  $d_{\text{экв}}$ . Среднее число точек контакта для одного насадочного элемента можно оценить по координационному числу рассматриваемой решетки [8] [Seckendor, Hinrichsen, 2020].

Объектом исследования стал насадочная колонна, заполненная смесью гидрофобного катализатора РХТУ-3СМ (диаметр гранулы 0,8-1,2 мм) и гидрофильной спирально-призматической насадки размером 3x3x0,2 мм при их объемном соотношении 1 к 4.

**Методическая часть**

Гидродинамические исследования были проведены на лабораторной колонне, которая представляет собой цилиндрическую трубу внутренним диаметром  $d = 0.046$  м. Колонну в смешанном режиме заполняли гидрофильной спирально-призматической насадкой размером 3x3x0.2 мм и гидрофобным платиновым катализатором РХТУ-3 СМ (носитель СДВБ – сополимер стирола и дивинил бензола – с диаметром гранулы 0.8-1.2 мм) в заданном соотношении. Для экспериментального определения времени

пребывания элементов потока жидкости в разделительной колонне использовали импульсный ввод трассера (0.5 мл 0.1 М раствора NaCl). Кривая отклика на внесенное возмущение определялась сразу на выходе из колонны с помощью проточной кондуктометрической ячейки (RCL-метра). На основе экспериментальных данных рассчитывалась функция распределения времени пребывания частиц трассера в колонне.

Для описания структуры потоков и наглядной демонстрации влияния на нее параметров упаковки (объемной доли катализатора, расположения насадочного элемента, соотношения между статической и динамической задержками) на языке программирования Python была разработана математическая модель «Column» на основе метода случайных направленных блужданий (сверху-вниз) по простой кубической решетке. Каждая ячейка

решетки представляет собой насадочный (смачиваемый) или каталитический (не смачиваемый) элемент. При движении по решетке разрешается переход из любых соседних вышележащих ячеек с насадкой в любые соседние нижележащие ячейки с насадкой. Вероятность перехода потока жидкости между соседними насадочными элементами зависит от их пространственного расположения друг относительно друга, равномерности загрузки разделительной колонны, а также наличия частиц гидрофобного катализатора. Связь между ячейками устанавливается по ребрам, граням и вершинам (рис. 1). Распределение потока жидкости из исходной ячейки между соседними насадочными ячейками считаем равновероятностным. В первом приближении принимаем, что расход жидкости может принимать любое минимальное значение.

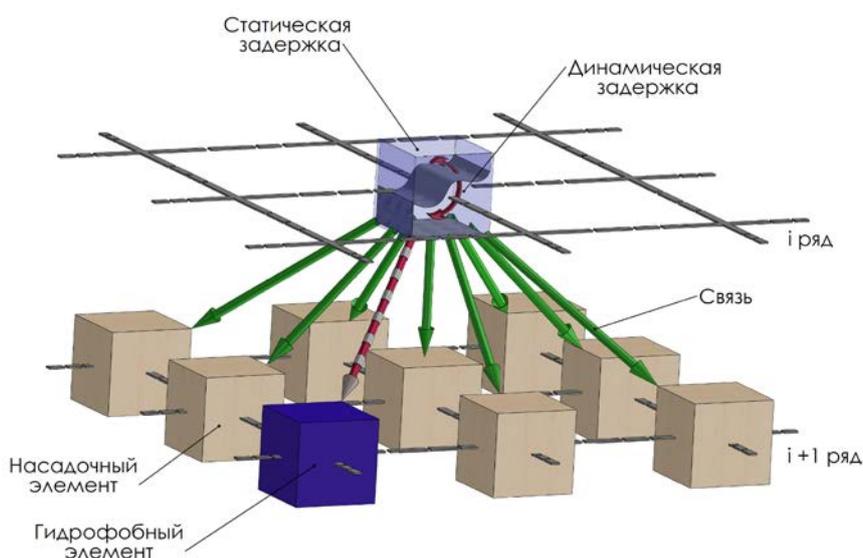


Рис.1 Модель движения потока жидкости по колонне

При расчете времени прохождения потока через ячейку допускаем, что вся задержка по жидкой фазе равномерно распределена между ячейками с насадкой. При этом поток взаимодействует с задержкой в ячейке, вытесняя динамическую задержку и обмениваясь со статической. Т.е. при прохождении трассера через колонну существует вероятность, что трассер (NaCl) покинет ячейку с потоком динамической задержки или останется в ячейке, перейдя в статическую задержку. Тогда вероятность покинуть ячейку ( $e$ ) определяется отношением динамической задержки к статической и рассчитывается по уравнению:

$$e = \frac{\Delta H_{\text{дин}}}{\Delta H_{\text{дин}} + \Delta H_{\text{стат}}} \quad (1)$$

Время пребывания в колонне всех элементов потока, движущихся по разным траекториям через насыпной слой, различается. Для перехода от вероятности нахождения элемента потока в  $i$ -ой ячейке к времени пребывания в ней  $t_i$  можно использовать следующее соотношение:

$$t_i = \frac{\Delta H_i}{L_i} \quad (2)$$

В таком случае суммарная диаграмма пребывания частиц потока в колонне  $E(t)$  будет соответствовать функции распределения времени пребывания частиц трассера при его импульсном вводе в насыпную колонну:

$$E(t) = \frac{e(t)}{\int_0^{\infty} e(t) dt} \quad (3)$$

Подробное описание экспериментального исследования структуры потоков по методу импульсного ввода трассера изложено в работе [9].

#### Экспериментальная часть

На основе полученных экспериментальных данных по количеству и типу задержки по жидкой фазе были проведены расчеты на программе «Column» Сравнение модельной функции распределения времени пребывания частиц трассера в колонне и экспериментальной кривых отклика представлено на рисунке 2.

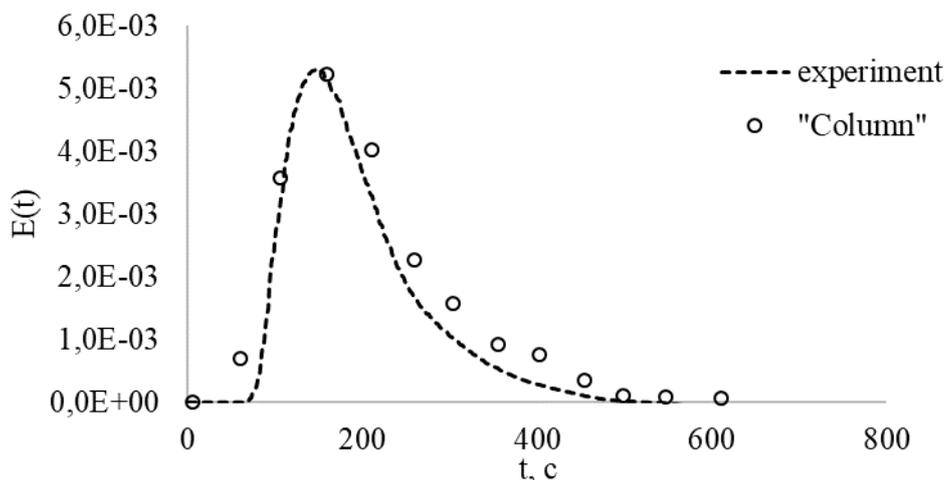


Рис.2 Сравнение модельной функции распределения времени пребывания частиц в колонне и экспериментальной кривой отклика ( $\epsilon_{\text{кам}}=20$  об.%,  $e=0,42$ )

Из представленных на рисунке 2 данных видно, что результаты численного моделирования структуры потоков в колонне с объемной долей гидрофобного катализатора 20% и значением вероятности покинуть трассером ячейку  $e=0,42$  удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями.

На основе проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Метод случайных направленных (ориентированных) блужданий по объемной кубической решетке является удобным и интуитивно понятным способом описания структуры потоков в насадочно-каталитических аппаратах.
2. Данные численного моделирования на разработанной в рамках настоящей работы модели (полный текст математической модели доступен по адресу: <https://github.com/aleksbukin/Percolation-model-of-column>) показали хорошее совпадение с результатами натурных экспериментов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-08-00452 А.

### Список литературы

1. Large V., Model L. Very Large Lattice Model of Liquid Mixing in Trickle Beds Badreddline // Ind. Eng. Chem. Fundam. 1986. V. 25. № 1. P. 108–115.
2. Walk S. R. et. al. A Simple Random Walk on Parallel Axes Moving at Different Rates. Applied Probability Trust Stable // 2016. V. 12. № 3. P. 466–476
3. Daw C. S., Halow J. Random walk model for biomass particle mixing in bubbling fluidized beds // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 41. P. 15836–15844.
4. Platzer B. Hydrodynamics of Trickle-Beds. The Percolation Theory // Chem. React. Des. Technol. 1986. V. 82. № 8. P. 539–578.
5. Krauß T., Hofmann H. Some experiences with the application of the percolation concept for modelling trickle-bed fluid dynamics // Chem. Eng. Process. 1994. V. 33. № 2. P. 67–72.
6. Gorshkova E. и др. Three-phase CFD-model for trickle bed reactors // Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 2012. V. 13. № 6. P. 397–404.
7. Amini Y., Nasr Esfahany M. CFD simulation of the structured packings: A review // Sep. Sci. Technol. 2019. V. 54. № 15. P. 2536–2554.
8. Seckendor J., Hinrichsen O. Review on the Structure of Random Packed-Beds // Can. J. Chem. Eng. 2020. P. 1–73.
9. Levenspiel O. Tracer Technology: Modeling the Flow of Fluids. New York: Springer Science+Business Media, 2011. 96 p.

УДК 621.039.322

Курчева Т.А., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л.

## ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА МЕЖДУ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ И ВОДОЙ НА ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

**Курчева Татьяна Андреевна**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);**Вораксо Иван Андреевич**, аспирант 1 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;**Чеботов Александр Юрьевич**, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;**Растунова Ирина Леонидовна**, д.т.н., профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*В работе представлены результаты экспериментального определения активности цементного катализатора НТК-10-2ФМ в реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды, а также показано влияние материала насадки на процесс изотопного обмена кислорода между углекислым газом и жидкой водой в режиме барботирования в насытителе.*

**Ключевые слова:** гетерогенный катализатор, каталитическая активность, химический изотопный обмен (ХИО), система вода-углекислый газ, контактное устройство мембранного типа (КУМТ).

## ISOTOPE EXCHANGE OF OXYGEN BETWEEN CARBON GAS AND WATER IN A HETEROGENEOUS CATALYST

Kurcheva T.A., Vorakso I.A., Chebotov A.Y., Rastunova I.L.

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

*The paper presents the results of an experimental determination of the activity of the NTK-10-2FM cement catalyst in the reaction of oxygen isotopic exchange between carbon dioxide and water vapor, and also shows the effect of the packing material on the process of oxygen isotopic exchange between carbon dioxide and liquid water in the bubbling mode in a saturator.*

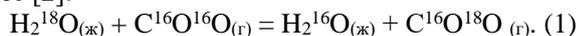
**Key words:** heterogeneous catalyst, catalytic activity, chemical isotope exchange (CIO), water-carbon dioxide system, membrane-type contact device.

**Введение**

Кислород – самый распространённый элемент на Земле. Его стабильные изотопы кислорода ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  и  $^{18}\text{O}$ ) нашли широкое применение в различных областях исследовательской химии, биохимии, а также в медицине и энергетике. Например, из кислорода-18 получают  $\beta^+$  активный  $^{18}\text{F}$ , который применяют в ПЭТ-томографии при диагностики злокачественных опухолей. Поэтому задача получения соединений, содержащих изотопы кислорода (в частности  $^{18}\text{O}$ ), является актуальной.

Основным промышленным методом разделения изотопов кислорода является ректификация воды под вакуумом ( $\alpha = 1,0063$  при  $T = 343\text{K}$  и  $P = 31\text{ кПа}$ ). С точки зрения термодинамики, а также безопасности рабочих веществ наиболее перспективной альтернативой ректификации воды под вакуумом представляется химический изотопный обмен (ХИО) между углекислым газом и водой ( $\alpha = 1,042$  при  $T = 298\text{ K}$ ) [1].

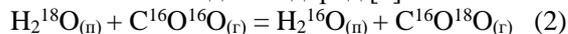
При изотопном обмене между углекислым газом и водой наблюдается аномальный изотопный эффект, т.е. более тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе [2]:



Однако реакция (1) обладает плохой кинетикой ввиду недостаточной растворимости и низкой скорости

гидратации углекислого газа в воде. Для улучшения кинетики реакции (1) было предложено использовать активирующие добавки, улучшающие растворимость и скорость гидратации углекислого газа в воде. При этом возникает проблема, связанная с организацией рецикла добавок. Поэтому данный процесс не нашёл применения в промышленном производстве изотопов кислорода [1].

Провести изотопный обмен между углекислым газом и водой можно и в парогазовой фазе (см. ур. 2), используя гетерогенный катализатор, активные центры которого не должны блокироваться водой. Следовательно, катализатор должен обладать гидрофобной поверхностью или быть пространственно отделен от воды. В литературе пока не предложен гидрофобный катализатор для ХИО между водой и углекислым газом. Однако в работе [3] было предложено проводить изотопный обмен в контактном устройстве мембранного типа (КУМТ), разработанного ранее для осуществления изотопного обмена в системе вода – водород [4].



Ранее работе [5] для стадии каталитического изотопного обмена был подобран катализатор НТК-10-2ФМ (CuO 48,8%, ZnO 22,9%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,7%, CaO 6,3%; активная поверхность – 60 м<sup>2</sup>/г), применяемый

для проведения низкотемпературной реакции гомомолекулярного изотопного обмена CO.

В работе [6] были определены массообменные характеристики процесса изотопного обмена кислорода между углекислым газом и водой в КУМТ с применением катализатора НТК-10-2ФМ.

### Экспериментальная часть

Исследования активности катализатора НТК-10-2ФМ в реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 1.

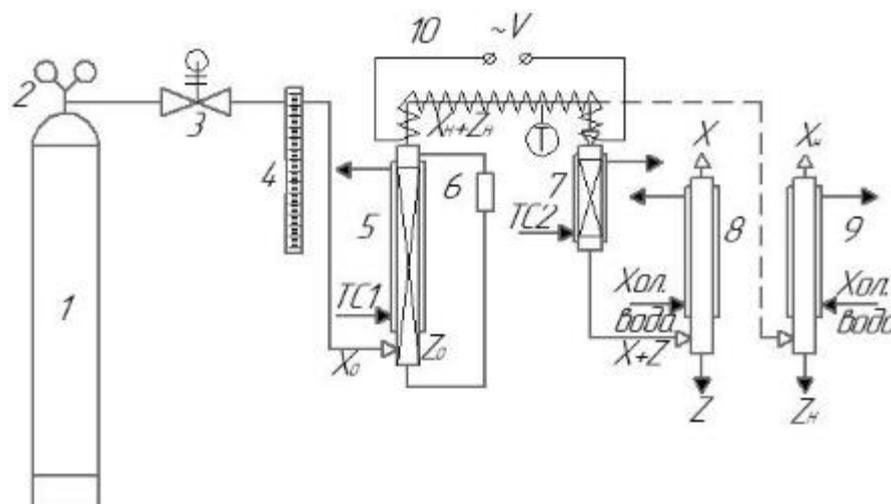


Рисунок 1. Схема установки для изучения активности катализаторов в реакции каталитического изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды

1 – баллон с CO<sub>2</sub>; 2 – редуктор; 3 – вентиль тонкой регулировки; 4 – реометр; 5 – насытительная колонка; 6 – расширительная емкость; 7 – каталитический реактор; 8, 9 – холодильники-сепараторы; 10 – электрообогрев линии между насытителем и каталитическим реактором; TC1, TC2 – термостаты

$x_0$  – концентрация <sup>18</sup>O в углекислом газе из баллона;  $x_n$  – концентрация <sup>18</sup>O в углекислом газе, поступающем в каталитический реактор;  $x$  – концентрация <sup>18</sup>O в углекислом газе, выходящем из каталитического реактора;  $z_0$  – концентрация <sup>18</sup>O в воде в насытителе;  $z_n$  – концентрация <sup>18</sup>O в парах воды, поступающих в каталитический реактор;  $z$  – концентрация <sup>18</sup>O в парах воды, выходящих из каталитического реактора

Углекислый газ природного изотопного состава из баллона поступал в затопленную насытительную колонку, где насыщался парами воды с изменённым по кислороду изотопным составом (около 3 ат. % <sup>18</sup>O). После насытителя парогазовая смесь поступала в каталитический реактор, в который помещался образец цементного катализатора НТК-10-2ФМ, предварительно активированный прокаливанием в токе чистого кислорода.

Масс-спектрометрическим методом определяли концентрации тяжёлого изотопа кислорода в рабочих веществах на выходе из каталитического реактора, а также в воде в насытителе до и после эксперимента. В ходе предварительных экспериментов было выявлено достаточно активное протекание реакции изотопного обмена между углекислым газом и водой в насытителе в режиме барботажа, которым нельзя пренебрегать при определении активности катализаторов. Поэтому концентрацию <sup>18</sup>O в углекислом газе, поступающем в каталитический реактор, рассчитывали из линейной временной зависимости падения концентрации <sup>18</sup>O в воде в насытителе, коэффициента разделения реакции фазового изотопного обмена воды при соответствующей температуре насыщения и степени обмена реакции изотопного обмена в насытителе.

На основании данных о изотопном составе рабочих веществ рассчитывали степень обмена в реакции каталитического изотопного обмена:

$$F = \frac{x - x_n}{x^* - x_n}, \quad (3)$$

где  $x^*$  – концентрация <sup>18</sup>O в углекислом газе, равновесная концентрации <sup>18</sup>O в парах воды, выходящих из каталитического реактора

С использованием уравнения изотопного обмена первого порядка определяли наблюдаемую константу скорости ( $c^{-1}$ ):

$$k = \frac{-\ln(1-F)}{\tau}, \quad (4)$$

где  $\tau$  – время контакта реакционной смеси со слоем катализатора, с.

Далее рассчитывали скорость суммарного изотопного обмена (моль/(м<sup>3</sup>·с)):

$$R_{\text{ИО}} = k \cdot \frac{n \cdot n_A \cdot n_B}{n \cdot n_A + m \cdot n_B}, \quad (5)$$

где  $n$ ,  $m$  – числа обменивающихся атомов в углекислом газе и воде, соответственно;

$n_A$ ,  $n_B$  – концентрация углекислого газа и водяного пара в реакционной смеси (моль/м<sup>3</sup>).

### Результаты и их обсуждение

Первым этапом работы стало определение влияния материала насадки на кинетику реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и жидкой водой в насытителе. Для этого использованы насытительную колонку диаметром 20 мм и высотой 250 мм, в которую помещали различные контактные устройства: СПН из нержавеющей стали 3x3, алюминиевая СПН 6x6 и стеклянные трубки 20x5x1. Эксперименты проводились при температуре

60 °С и потоке углекислого газа 26,6 нл/ч. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

**Таблица 1. Влияние материала насадки на реакцию изотопного обмена кислорода между углекислым газом и водой в насытителной колонке в режиме барботажа**

Контактное устройство	Степень обмена, $F_H$
СПН из нержавеющей стали 3x3	0,206±0,012
Алюминиевая СПН 6x6	0,215±0,013
Стеклянные трубки 20x5x1	0,214±0,013

Как видно из таблицы материал контактного устройства никак не влияет на кинетику реакции изотопного обмена кислорода между углекислым

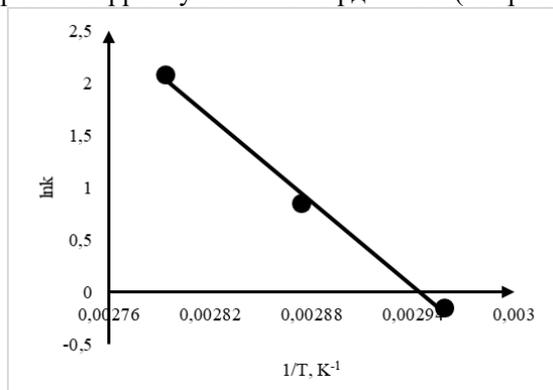
газом и жидкой водой в насытителной колонке в режиме барботажа. Это значит, что само протекание реакции обусловлено исключительно растворимостью и гидратацией молекул  $CO_2$  в воде.

Следующим этапом работы стало определение активности гетерогенного катализатора НТК-10-2ФМ в реакции изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды. Эксперименты проводились при едином режиме насыщения (60 °С) для создания эквимольной реакционной смеси во всех экспериментах, потоке углекислого газа 26,6 нл/ч и температуре в каталитическом реакторе 65, 75 и 85 °С. Результаты экспериментов представлены в таблице 2.

**Таблица 2. Активность катализатора НТК-10-2ФМ в реакции изотопного обмена между углекислым газом и парами воды**

Температура реакции, °С	Температура насыщения, °С	Поток углекислого газа, нл/ч	F	k, с <sup>-1</sup>	R <sub>ио</sub> , моль/(м <sup>3</sup> ·с)
65	60	26,6	0,204±0,020	0,87±0,10	5,46±0,71
75			0,357±0,032	2,35±0,35	14,4±2,2
85			0,698±0,043	8,0±1,2	47,7±7,2

Как видно из таблицы активность катализатора НТК-10-2ФМ резко возрастает с ростом температуры. Для определения наблюдаемой энергии активации процесса изотопного обмена кислорода между углекислым газом и парами воды была построена температурная зависимость наблюдаемой константы скорости в аррениусовских координатах (см. рис. 2).



**Рисунок 2. Температурная зависимость наблюдаемой константы скорости в аррениусовских координатах**

По тангенсу угла наклона прямой определили наблюдаемую энергию активации  $E_A=111\pm 17$  кДж/моль.

#### Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Райтман А.А., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А., Хорошилов А.В. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. - М.:ИздАТ, 2003.- 376с.

2. Андреев Б.М., Гуменюк Т.Д., Зельвенский Я.Д., Мерецкий А.М. Изучение кинетики изотопного обмена кислорода между водой и углекислым газом в присутствии растворимых добавок // Isotopenpraxis – 1971.- v. 7. - № 5.- P. 180-184.

3. Заворина Л.В., Сахаровский Ю.А., Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. Оценка возможности использования контактных устройств мембранного типа для осуществления каталитического изотопного обмена кислорода в системе углекислый газ – вода // 10-я Всероссийская конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», 3 - 7 окт., 2005, Звенигород. Сб. докл. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. - С. 158-162.

4. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2 375 107. Рос. Федерация. / Растунова И.Л., Розенкевич М.Б. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.

5. Третьякова С.Г. Разделение изотопов кислорода методом каталитического изотопного обмена в системе вода – углекислый газ: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2012. 131 с.

6. Вораксо И.А., Шушакова А.А., Курчева Т.А., Чеботов А.Ю., Растунова И.Л. Исследование влияния температуры и скорости парогазового потока на эффективность массообмена между углекислым газом и водой в контактном устройстве мембранного типа // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. №9 (219). С. 75-77.

УДК 621.039.322

Новрузова Д.Д., Мельникова А.В., Вораксо И.А., Чеботов А.Ю., Рагунова И. Л.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН ТИПА "NAFION" В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТОЛЩИНЫ И СОСТОЯНИЯ

**Новрузова Дарья Довлетгелдиевна**, студент 5 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

**Мельникова Арина Васильевна**, студент 4 курса Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИФХ);

**Вораксо Иван Андреевич**, аспирант 1 курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

**Чеботов Александр Юрьевич**, ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: a.u.chobotov@gmail.com;

**Рагунова Ирина Леонидовна**, д.т.н., профессор кафедры технологии изотопов и водородной энергетики. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

*В работе представлены результаты экспериментального определения проницаемости мембран типа Nafion различной толщины и формы, а также определено влияние состояния мембраны на её проницаемость при различных температурах.*

**Ключевые слова:** мембраны Nafion, контактное устройство мембранного типа (КУМТ), проницаемость мембран, детритизация, химический изотопный обмен (ХИО), система вода-водород.

## RESEARCH OF PERMEABILITY OF MEMBRANES TYPE "NAFION" DEPENDING ON THE THICKNESS AND CONDITION

Novruzova D.D., Melnikova A.V., Vorakso I.A., Chebotov A.Y., Rastunova I.L.

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

*The paper presents the results of experimental determination of the permeability of Nafion-type membranes of various thicknesses and shapes, as well as the influence of the state of the membrane on its permeability at different temperatures.*

**Key words:** Nafion membranes, membrane-type contact device (MTCD), membrane permeability, detritisation, chemical isotope exchange (CIO), water-hydrogen system.

### Введение

Отчистка от трития радиоактивных отходов до уровня, позволяющего сбрасывать очищенный поток в окружающую среду, является важной международной экологической задачей. Одним из решений данной задачи является химический изотопный обмен (ХИО) между молекулярным водородом и водой [1, 2].

Для реализации изотопного обмена водорода с водой разработаны контактные устройства мембранного типа (КУМТ), позволяющие осуществлять процесс с использованием негидрофобных катализаторов [3].

В КУМТ используется мембрана, которая обеспечивает транспорт воды из жидкостного пространства в парогазовое для изотопного обмена, вместе с тем предохраняя катализатор от попадания капельной влаги. Эффективность процесса изотопного обмена водорода с водой зависит от свойств мембраны. Наиболее подходящей мембраной является сульфокатионитная перфторированная мембрана Nafion (российский аналог МФ-4СК), которая обладает низкой проницаемостью по газу (не более  $0,2 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$  по водороду при 298 К), высокой механической прочностью (до  $150 \text{ кг/см}^2$ ) и химической устойчивостью. Nafion представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные к

обмену с внешней средой электростатически связанными катионами.

Перспективным представляется использование трубчатых мембранных модулей для реализации изотопного обмена водорода с водой [4].

Для создания новых конструкций мембранных модулей были использованы мембраны ТФ-4СК, которые являются аналогами плоских мембран МФ-4СК, только выполнены в виде трубок. Данные мембраны выпускает предприятие ОАО «Пластполимер». В России это единственное предприятие, выпускающее данные трубки, в ассортименте которого только одно исполнение, поэтому варьирование диаметра трубок невозможно.

Следует отметить, что в разделительных установках с КУМТ в воде возможно содержание различных примесей металлов, появляющихся вследствие коррозии конструкционных материалов. Поскольку мембрана МФ-4СК фактически является ионообменником, то замещение ионов  $\text{H}^+$  в группах  $-\text{SO}_3\text{H}$  на ионы металлов может привести к изменению состояния структуры мембраны и повлиять на величину её проницаемости по воде.

### Экспериментальная часть

Исследование проницаемости мембран по воде проводилось с использованием метода изотопных меток на установке, схема которой представлена на рисунке 1.

Основным элементом установки, является КУМТ (4).  
КУМТ (4).

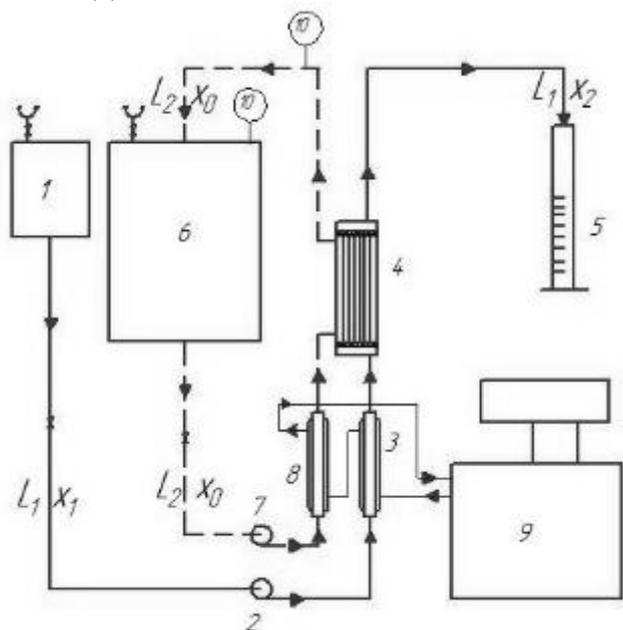


Рисунок 1. Схема установки по изучению проницаемости мембран

————— поток воды природного изотопного состава

----- поток воды с измененным изотопным составом

1, 6 – емкости; 2 – мембранный насос; 3, 8 – теплообменники; 4 - контактное устройство мембранного типа; 5 – мерный цилиндр; 7 – перистальтический насос; 9 – термостат; 10 – термопары

Вода с природным изотопным составом  $L_1$  поступает из емкости (1) в трубное пространство КУМТ с помощью мембранного насоса (2). в межтрубное пространство КУМТ, из емкости (6) при помощи перистальтического насоса (7) подается циркулирующий поток воды с измененным изотопным составом  $L_2$ . Перед подачей в КУМТ оба потока подогреваются в теплообменниках (3) и (8) соответственно. Термостатирование емкости воды с измененным составом (6) и теплообменников (3) и (8) осуществляется при помощи термостата (9). Контроль температурного режима установки осуществляется при помощи термометра (10), установленного на линии  $L_2$ .

Отбор проб жидкой воды осуществляется из потока  $L_1$  на выходе из КУМТ в мерный цилиндр (5), а также из емкости (6).

Для определения экспериментальной константы скорости изотопного обмена ( $k$ ,  $c^{-1}$ ), было использовано уравнение кинетики изотопного обмена первого порядка:

$$k = \frac{-\ln(1-F)}{\tau}, \quad (1)$$

где  $F$  – степень обмена;  $\tau$  - время контакта (с), рассчитываемое как отношение потока  $L_1$  к объему трубного пространства КУМТ  $V_{тр}$ .

Степень обмена рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{x_2 - x_1}{x_0 - x_1}, \quad (2)$$

где  $x_1$  – концентрация дейтерия в потоке  $L_1$  на входе в КУМТ;  $x_2$  – концентрация дейтерия на выходе из КУМТ в потоке  $L_1$ ;  $x_0$  – концентрация трития в потоке  $L_2$ .

С использованием полученных значений экспериментальной константы скорости обмена рассчитывали проницаемость мембраны ( $W_{H_2O}$ ):

$$W_{H_2O} = \frac{k \cdot V_{тр}}{S_M}, \quad (3)$$

где  $V_{тр}$  – объем трубного пространства;  $S_M$  - площадь поверхности мембраны.

### Результаты и их обсуждение

В работе исследованы 2 мембраны: плоская мембрана Nafion 212 (толщиной 50,8 мкм) и трубчатая мембрана ТФ-4СК (толщиной 150 мкм). Эксперименты проводились при температурах от 298 до 343 К. Мембраны изучались как в исходной  $H^+$ -форме, так и после двух циклов модификация-регенерация.

Результаты исследования проницаемости мембраны Nafion 212 представлены в таблице 1.

После первой модификации мембраны её проницаемость снижается вдвое, однако после регенерации мембраны проницаемость становится выше исходной. Повторение цикла модификация-регенерация приводит к увеличению проницаемости более чем в три раза по сравнению с  $H^+$ -формой.

Результаты исследования проницаемости мембраны ТФ-4СК представлены в таблице 2.

Таблица 1. Проницаемость мембраны Nafion 212 в зависимости от состояния и температуры

Т, К	$H^+$ -форма		1 модификация		1 регенерация		2 модификация		2 регенерация	
	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$w \cdot 10^2, \text{моль/м}^2 \text{с}$	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$w \cdot 10^2, \text{моль/м}^2 \text{с}$	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$w \cdot 10^2, \text{моль/м}^2 \text{с}$	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$w \cdot 10^2, \text{моль/м}^2 \text{с}$	$k \cdot 10^4, c^{-1}$	$w \cdot 10^2, \text{моль/м}^2 \text{с}$
298	14,92±0,35	17,33±0,41	7,92±0,32	9,20±0,38	19,99±0,22	23,32±0,26	13,37±0,37	15,53±0,43	51,5±3,7	59,9±4,3
313	18,7±1,1	21,7±1,3	9,82±0,15	11,40±0,17	24,46±0,22	28,42±0,25	16,70±0,49	19,40±0,57	55,53±0,73	64,50±0,85
333	24,0±3,6	27,9±4,2	13,38±0,10	15,54±0,12	30,4±3,8	35,3±4,4	19,77±0,50	22,96±0,59		
343	33,00±0,96	38,4±1,1	14,27±0,17	16,58±0,19	32,4±1,5	37,7±1,8	23,40±0,76	27,18±0,89		

Таблица 2. Проницаемость мембраны ТФ-4СК в зависимости от состояния и температуры

Т, К	Н <sup>+</sup> -форма		1 модификация		1 регенерация		2 модификация		2 регенерация	
	к*10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	w*10 <sup>2</sup> , моль/м <sup>2</sup> с	к*10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	w*10 <sup>2</sup> , моль/м <sup>2</sup> с	к*10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	w*10 <sup>2</sup> , моль/ м <sup>2</sup> с	к*10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	w*10 <sup>2</sup> , моль/м <sup>2</sup> с	к*10 <sup>4</sup> , с <sup>-1</sup>	w*10 <sup>2</sup> , моль/м <sup>2</sup> с
298	10,34± 0,12	1,960± 0,023	6,85± 0,39	1,298± 0,073	12,55± 0,23	2,378± 0,043	6,74± 0,15	1,277± 0,028	12,224± 0,095	2,316± 0,018
313	14,3± 1,2	2,71± 0,24	9,18± 0,37	1,740± 0,070	16,55± 0,57	3,14± 0,11	8,78± 0,13	1,663± 0,025	16,20± 0,13	3,070± 0,024
333	21,19± 0,66	4,02± 0,13	12,45± 0,92	2,36± 0,18	22,71± 0,44	4,303± 0,082	11,567± 0,075	2,192± 0,014	22,39± 0,30	4,242± 0,058
343	25,35± 0,85	4,80± 0,16	13,59± 0,15	2,576± 0,028	27,27± 0,91	5,17± 0,17	13,79± 0,34	2,613± 0,064	26,62± 0,59	5,04± 0,11

Для мембраны ТФ-4СК, аналогично Nafion 212, наблюдается снижение проницаемости мембраны после её модификации, однако регенерация мембраны приводит к возвращению проницаемости на уровень Н<sup>+</sup>-формы. Последующий цикл модификация-регенерация также не приводит к изменению значения проницаемости, что можно предположительно объяснить различием структуры для плоских и трубчатых мембран, связанным с отличающейся методикой формовки.

#### Список литературы

1. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 208 с.

2. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Катальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.

3. Контактное устройство для изотопного обмена водорода или углекислого газа с водой: пат. 2375107 Рос. Федерации. № 2008117569/12; заявл. 06.05.2008; опубл. 10.12.2009.

4. Чеботов А.Ю., Соловьева М.Н., Растунова И.Л. Исследование влияния конструктивных особенностей на эффективность массообмена в контактных устройствах мембранного типа в системе вода-водород // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX. №6 (165) С. 50-52.

УДК 66.661.965

Яснева Т.А., Варезкин А.В.

## РАЗРАБОТКА МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Яснева Татьяна Андреевна – студент 5-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; [tatka0798@gmail.com](mailto:tatka0798@gmail.com).

Варезкин Александр Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; [ale-varezhkin@yandex.ru](mailto:ale-varezhkin@yandex.ru)

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

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

*В статье рассмотрены основные факторы, влияющие на технические характеристики мембранного волокна. Показано влияние времени пребывания волокна в воздушном промежутке на селективный слой мембраны. Приведены результаты расчетов формовочной системы ПЭИ-растворитель-нерастворитель.*

*Ключевые слова: мембранное газоразделение, мембраны в виде полого волокна, формовочная система.*

### ARTICLE TITLE

Yasneva T.A., Varezhkin A.V.

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

*The article discusses the main factors affecting on the technical characteristics of the hollow fiber membrane were described. The influence of the residence time of the fiber in the air gap on the selective layer of the membrane was shown. In addition, we showed the results of the calculation of the spinning system PEI - solvent - non-solvent.*

*Key words: membrane gas separation, hollow fiber membranes, spinning system.*

### Введение

Водород широко применяется во многих отраслях народного хозяйства, в основном при производстве таких важнейших химических продуктов, как аммиак и метанол, на которые приходится 80 % от общего объема его потребления. В нефтепереработке водород активно используют при гидроочистке для удаления серосодержащих соединений и гидрокрекинге для повышения глубины переработки нефти, увеличения спектра получаемых нефтепродуктов и их качества. Он также находит применение в автомобильном транспорте, пищевой промышленности, в качестве ракетного топлива, при сварочных работах и в ряде других областей [1].

В последние годы значительно активизировались исследования, направленные на поиск альтернативных видов топлива и выбор наиболее перспективных направлений на использование водорода как топлива будущего [2-5].

В России задача по развитию водородной энергетики закреплена в ключевом отраслевом документе стратегического планирования – актуализированной Энергетической стратегии Российской Федерации. Распоряжением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2020 г. № 2634-р утвержден план мероприятий по развитию водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года, направленный на увеличение производства и расширение сферы применения водорода в качестве экологически чистого энергоносителя, а также вхождение страны в число мировых лидеров по его производству и экспорту.

Водород можно получать на основе различных источников сырья, применяя для этого самые разнообразные технологии. Около половины производимого в настоящее время водорода получают

риформингом (конверсией) природного газа (метана, попутного нефтяного газа), 30 % – риформингом нефти и жидких нефтепродуктов, 18 % – газификацией угля и 4 % – электролизом воды. В разработке находятся также новые способы получения водорода, включая биохимические методы [6], термохимическое расщепление воды энергией солнца [7], высокотемпературный электролиз [8] и другие [9-12].

Наиболее распространенным в промышленности процессом получения водорода товарного качества является метод паровой конверсии метана. Это многоступенчатый технологический процесс, который включает в себя, как минимум, четыре стадии [13-15]:

- 1) конверсия метана;
- 2) выделение водорода из продуктов конверсии;
- 3) дополнительная конверсия с целью выведения  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ ;
- 4) очистка водорода до качества ГОСТ 3022-80 «Водород технический»: 99,5 – 99,9 %.

Предполагаемый компонентный состав смеси на выходе из реактора конверсии метана:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , но концентрации компонентов сильно зависят эффективности работы конкретного каталитического реактора паровой конверсии.

Стадия 2 может быть реализована различными методами и, в частности, мембранным газовым разделением на основе полимерной асимметричной мембраны с плотным селективным слоем.

Поскольку в РФ нет промышленного производства мембран данного типа, то необходимо разработать формовочную систему, которая позволила бы изготовить мембрану необходимого качества в промышленном масштабе. Под формовочной системой понимается сам формовочный полимерный

раствор и оптимальный набор параметров формования мембраны из этого раствора.

Целью представленного исследования является отработка элементов формовочной системы для изготовления ассиметричной мембраны в виде полого волокна.

### Экспериментальная часть

Исходной точкой для выбора формовочной системы является полимер.

В качестве материала мембраны с учетом комплекса свойств полимера и соображений коммерческой доступности выбран полиэфиримид (ПЭИ)-  $(C_{37}H_{24}O_6N_2)_n$  (рис. 1).

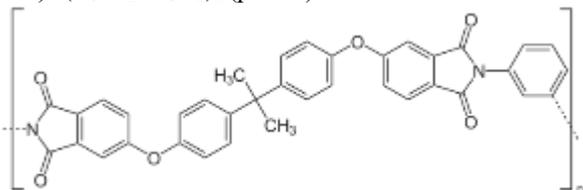


Рис.1 Структурная формула полиэфиримида

Принципиально разработка формовочной системы на макроуровне включает в себя 2 момента: сначала нужно найти условия максимальной совместимости полимера и растворителя, для перевода полимера в вязкотекучее состояние с целью придания ему геометрической формы мембраны, а затем найти условия полной несовместимости полимера и растворителя, то есть перевести полимер из вязкотекучего в твердое состояние и зафиксировать геометрическую форму мембраны.

Выбор растворителя произведен расчётным путем на основании уравнения Гильдебранда - Скотчарда:

$$\Delta H_{см} = V_{см} \times \left( \sqrt{\Delta E_1 \times V_p} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_p}} \right)^2 \times v_p \times v_p \quad (1)$$

где,  $V_{см}$  - общий объем смеси,

$\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  - энергии испарения растворителя и разрыва межмолекулярных связей соответственно,

$V_p$  и  $V_{п}$  - молярные объемные доли растворителя и полимера соответственно,

$v_p$  и  $v_{п}$  - объемные доли растворителя и полимера в растворе.

Отношение  $E_i/V_i$  называется плотностью энергии когезии и представляет собой меру количества энергии, необходимой для преодоления всех межмолекулярных сил в  $1 \text{ см}^3$  вещества. Параметр растворимости Гильдебранда  $\delta$ :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}} \quad (2)$$

и, следовательно,

$$\Delta H_{см} = V_{см} \times (\delta_p - \delta_{п})^2 \times v_p \times v_{п} \quad (3)$$

где,  $\delta_p$  и  $\delta_{п}$  - параметры растворимости растворителя и полимера.

Растворитель и полимер образуют идеальный раствор если их параметры растворимости равны. На практике считается, что самопроизвольное растворение полимера в данном растворителе произойдет, если величина  $(\delta_p - \delta_{п})$  находится в

диапазоне  $\pm 2,0$  [ $\text{в} (\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$ ]. Соответственно нерастворитель находится за пределами этого диапазона.

Параметры растворимости могут быть рассчитаны различными методами [16-17].

В Таблице 1 приведены результаты расчетов параметров растворимости по методу Гильдебранда-Смолла [16], при котором параметр растворимости полимера рассчитывается как:

$$\delta_p = \frac{\rho_p \times \sum Y}{M_p} \quad (4)$$

где,  $\rho_p$  - плотность полимера,

$\sum Y$  - сумма молярных констант взаимодействия атомных группировок, входящих в состав мономерного звена,

$M_p$  - молекулярная масса мономерного (составного) звена.

Параметр растворимости растворителя:

$$\delta_p = \sqrt{\frac{L_e - R \times T}{V_{см}}} \quad (5)$$

где,  $L_e$  - скрытая теплота парообразования,  $V_{см}$  - общий объем смеси.

А также по методу Аскадского, где параметр растворимости рассчитывается как:

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \times \sum \Delta V_i} \quad (6)$$

где,  $\Delta E_i^*$  - вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в  $\Delta E^*$  - энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсов объем молекулы меньше молярного объема,

$N_A$  - число Авогадро,

$\Delta V_i$  - ван-дер-ваальсовы объемы атомов  $i$ -го вида.

Таблица 1. Параметры растворимости полимера и растворителей

Вещество	$\delta$ , $(\text{кал}/\text{см}^3)^{0,5}$
Полиэфиримид	11,01
N-метилпирролидон	11,5
Диметилформамид	11,8
Диметилсульфоксид	13,3
Вода	21,4

В качестве растворителя выбран N-метилпирролидон, нерастворителя – вода. Исходная концентрация полимерного раствора – 30 мас.%.

Для изготовления мембраны использовали метод фазовой инверсии в варианте двойной коагуляционной ванны [18-19].

Формование проводилось при температуре 65,5°C. В качестве первого приближения температура процесса формования выбиралась на основании визуальных наблюдений за вязкостью полимерного раствора при его продавливании через отверстие фильеры площадью  $1,57 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2$ .

Схема процесса сухо-мокрого формования показана на рис.2.

Вязкий, отфильтрованный полимерный раствор из емкости 6 прокачивается через фильеру 4. Внутренний

нерастворитель из емкости 3 поступает через внутреннюю трубку фильеры. На выходе из фильеры полимерный раствор приобретает форму полого цилиндра. После короткого времени пребывания на воздухе волокно погружается в ванну с нерастворителем, где происходит коагуляция и отверждение полимерного раствора. Сформировавшееся волокно с помощью ведущего валика 14 поступает через промывочную ванну 15 в приемник 13 (наматывается на ведущую бобину).

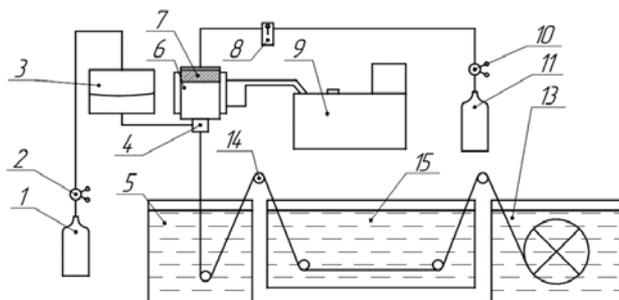


Рис.2 Актуальная схема формовочной установки: 1, 11 – баллон с азотом; 2, 10 –редуктор; 3- ёмкость с опорным давлением для подачи нерастворителя во внутреннее пространство фильеры; 4 – фильера; 5 – фиксирующая ванна; 6 – емкость дозирования полимера; 7 – поршень; 8 – пневмо-распределитель; 9 – термостат; 12, 14 – валик; 13 – намоточный узел с электродвигателем; 15 – промывочная ванна.

Основными параметрами процесса формирования волокна являются: скорость экструзии раствора полимера; давление жидкости внутреннего нерастворителя; «скорость разрыва сплошности»; время пребывания в воздушном зазоре; размер фильеры. Эти параметры связаны с параметрами формирования структуры мембраны, такими, как состав раствора полимера, состав раствора в коагуляционной ванне и его температура.

Асимметричная газоразделительная мембрана представляет собой структуру, которая сочетает в себе плотный слой, который обеспечивает селективность разделения, и пористый слой, обеспечивающий механическую прочность и низкое сопротивление трансмембранного переноса вещества. Соотношение толщин этих слоев находится в диапазоне 1: (50-200).

Принцип создания асимметрии заключается в создании различной плотности полимерного раствора по толщине стенки его полой струи на выходе из фильеры. В приведенной схеме концентрирование

полимерного раствора происходит за счет испарения растворителя с наружной поверхности волокна при прохождении воздушного промежутка между выходом из фильеры 4 и поверхностью жидкости фиксирующей ванны 5.

Стандартная тактика изготовления мембраны предполагает сначала получение бездефектного плотного слоя. Поскольку плотность полимерного раствора со стороны внешней поверхности увеличивается по мере увеличения времени пребывания волокна в воздушном промежутке, то фактически процесс получения бездефектного слоя, при прочих равных условиях, сводится к определению оптимального времени пребывания волокна в воздушном промежутке.

Полученные мембраны тестировались на проницаемость воздуха при его подаче внутрь полого волокна под давлением 0,3 МПа. Результаты представлены в Таблице 2.

Анализ полученных данных показывает, что даже минимальный поток воздуха через мембрану 042723-3 (поток пермеата) не соответствует плотной структуре полимера на поверхности, то есть полноценный селективный слой на внешней поверхности мембраны в данных условиях формирования не образовался.

Это подтверждается результатами электронной микроскопии, которая была проведена в Центре коллективного пользования им. Д.И.Менделеева.

Пример структуры стенки мембраны 042723-3 представлен на рис.3.

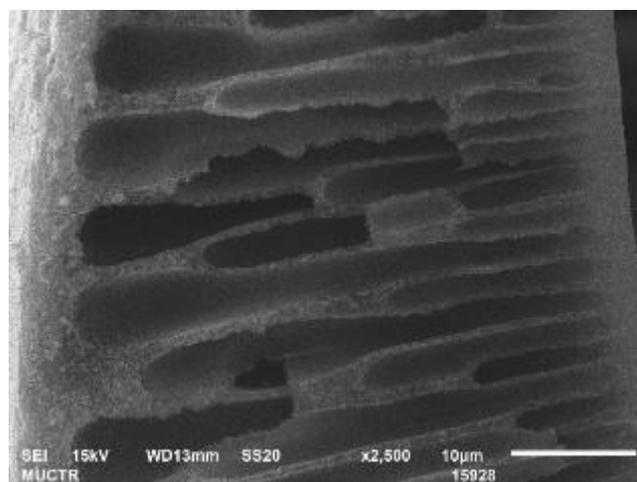


Рис.3 Поперечный срез мембраны: слева – наружная поверхность; справа – внутренняя поверхность.

Таблица 2. Результаты проницаемости воздуха через мембрану при температуре 15°C

№ п.п.	Маркировка мембраны	Время пребывания в воздушном промежутке, с	Поток воздуха через мембрану, $\text{дм}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$	Скорость формирования мембраны, м /мин
1	042723-3	1,82	500	6,1
2	042703-К	1,55	1954	6,1
3	043023-3Е	0,89	2380	6,5
4	051403-Ф	3,0	2,6	3,2

Как видно на фотографии, с наружной стороны мембраны не просматривается наличие плотного селективного слоя. Это означает, что за время продвижения волокна по воздушному промежутку, на внешней поверхности полимерного раствора его концентрация не успевает повысится до величины, при которой фазовый распад протекал бы с преимущественным образованием фазы обогащенной полимером.

Для преодоления этого недостатка было увеличено время пребывания волокна на воздухе, а также снижено давление воды во внутренней части мембраны с 0,17 МПа до 0,15 МПа для увеличения толщины стенки полого волокна.

В таблице 4 результат этих изменений формовочной системы представлен мембраной 051403-Ф. Очевидно, что произошло изменение структуры внешней поверхности мембраны с пористой на плотную, что представляет собой искомый результат.

### Заключение

Проведена частичная отработка такого элемента формовочной системы, как время пребывания полимерного раствора на воздухе. Установлено, что при прочих равных условиях, увеличение времени пребывания с 0,89 до 1,82 с поток воздуха уменьшается с 2380 до 500  $\text{дм}^3(\text{н.у.})/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ .

При снижении давления внутреннего нерастворителя внутри мембраны с 0,17 до 0,15 МПа и увеличении времени пребывания полимерного раствора в воздушном промежутке до 3-х секунд произошло изменение структуры внешней поверхности мембраны с пористой на плотную.

### Список литературы

- Staffell I., Scamman D., Valazquez A.A., Balcombe P., Dodds P.E., Ekins P., Shan N., Ward K.R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – P. 463 – 491. doi: 10.1039/c8ee01157e.
- Efficiency E., Energy R. A National Vision of America's Transition to a Hydrogen Economy—To 2030 and Beyond. – 2002.
- European Hydrogen & Fuel Cell. Technology platform. Implementation Plan. – Status 2006, Implementation Panel, March 2007.
- Joint Technology Initiative on Fuel Cells and Hydrogen, Brussels, 28 March, 2007.
- Behling N., Williams M. C., Managi S. Топливные элементы и водородная революция: Анализ стратегического плана в Японии // *Экономический анализ и политика.* – 2015. – Т. 48. – С. 204-221.

- Azwar M.Y., Hussain M.A., Abdul-Wahab A.K. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2014. – V. 31. – P. 158–173.
- Munich C.L., Ehrhart B.D., Al-Shankiti I., Ward B.J., Musgrave C.B., Weimer A.W. // *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* – 2016. – V. 5. P. – 261–287.
- Buttler A., Spliethoff H. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2018. – V. 82. P. 2440–2454.
- Kalamaras C.M., Efstathiou A.M. Hydrogen production technologies: current state and future developments // *Conf. Pap. Energy.* – 2013. – P. 1–9. doi:10.1155/2013/690627.
- Солодова Н.Л., Черкасова Е.И., Салахов И.И., Тутубалина В.П. Водород – энергоноситель и реагент. Технологии его получения // *Проблемы энергетики.* – 2017. – Т. 19. – № 11 – 12. – С. 39–50.
- Saeidi S., Fazollah F., Najari S., Iranshahi D, Baxter L.L. Hydrogen production: perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: a state-of-the-art review. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2017. – V. 59. – P. 11 – 25. doi: 10.1016/j.jiec.2016.12.003.
- Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // *Renew. Sust. Energy Rev.* – 2017. – V. 67. – P. 597 – 611. doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.044.
- Арутюнов В.С., Крылов О.В. Органическая химия: окислительные превращения метана: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2017, 371 с.
- Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y., An overview of hydrogen production technologies // *Catal. Today.* 2009. – 139. – P. 244 – 260. doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- Besancon B.M., Hasanov V., Imbault-Lastapis R., Benesch R., Barrio M., Møltnvik M.J. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2009. – V. 34. – P. 2350 – 2360. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.12.071.
- Геллер А. А., Геллер Б. Э., Чиртулов В. Г. Практическое руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие. – Химия, 1972.
- van Krevelen D.W., Nijenhuis K. Properties of polymers. – Amsterdam: Elsevier, 2009. 1004 p.
- Варежкин А.В., Артемов С.В., Лысов А.А. Способ формования асимметричных газоразделительных и пермеационных мембран в виде полых волокон. Патент №2140812 от 04.11.97.
- Varezhkin A.V., Lysov A.A., Rashevsky S.A. Effect of some spinning parameters and after spinning processing regimes on the separating characteristics of hollow-fiber membranes // *Fibre Chemistry*, V.30, №2, 1998.

УДК 544.021 + 544-971.2+621.0.39.322.3

Иванов П.И., Решетова О.В., Хорошилов А.В.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ТРИХЛОРИДА БОРА В О-КСИЛОЛЕ

Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru; Решетова Ольга Владимировна - студентка 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; Хорошилов Алексей Владимирович – кандидат химических наук, директор ЦКП и. Д.И. Менделеева; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрено определение растворимости газообразного трихлорида бора в о-ксилоле при комнатной температуре и атмосферном давлении. Измеренное значение растворимости оказалось равным  $r = (0,559 \pm 0,004)$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль о-ксилола, при этом эффект разделения изотопов бора выявлен не был.*

*Ключевые слова: галогениды бора, трихлорид бора, растворимость, мольное отношение, однократный изотопный эффект разделения изотопов бора.*

## DETERMINATION OF THE SOLUBILITY OF BORON TRICHLORIDE IN O-XYLENE

Ivanov P.I., Reshetova O.V., Khoroshilov A.V.

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

*The article considers the determination of the solubility of gaseous boron trichloride in o-xylene at room temperature and atmospheric pressure. The measured solubility value turned out to be  $r = (0.559 \pm 0.004)$  mol  $\text{BCl}_3$  / mol o-xylene, while the presence of the single stage separation factor for boron isotopes was not revealed.*

*Key words: boron halides, boron trichloride, solubility, molar ratio, single isotope effect of boron isotope separation.*

## Введение

Растворимость галогенидов бора в различных безводных органических растворителях – интересный предмет исследований, когда полученные результаты могут быть востребованы, например, для хранения и транспортировки  $\text{BX}_3$  или иной практической цели – как катализатор реакций органического синтеза [1]. Следует отметить, что органических соединений, инертных к  $\text{BX}_3$  вообще, а к трихлориду бора, в особенности, с химической точки зрения, известно ограниченное число (впрочем, как и комплексных соединений  $\text{BCl}_3$  [2 - 4]), поэтому изучение растворимости в ранее не исследовавшемся растворителе – интересная и ответственная задача.

Цель работы – исследование растворимости  $\text{BCl}_3$  в о-ксилоле.

## Экспериментальная часть

Определение растворимости  $\text{BCl}_3$  в о-ксилоле в виде мольного отношения  $r$ , моль  $\text{BCl}_3$ /моль о-ксилола, выполнено по методике, предложенной в [1] при использовании в качестве ячейки для уравнивания жидкости и газа поглотителя Зайцева с короткой трубкой (поглощение  $\text{BCl}_3$  через зеркало жидкости). Схема установки показана на рис. 1. Для исследований использован трихлорид бора квалификации ОСЧ марки 4,5 по ТУ 1-00-07526811-31-93 (Хорст, Москва) и о-ксилол ЧДА по ТУ 2631-018-78119972-06 (Русхим, Москва). Количество последнего в ячейке для уравнивания составляло  $(3,664 \pm 0,010)$  г. Термограмма опыта показана на рис. 2.

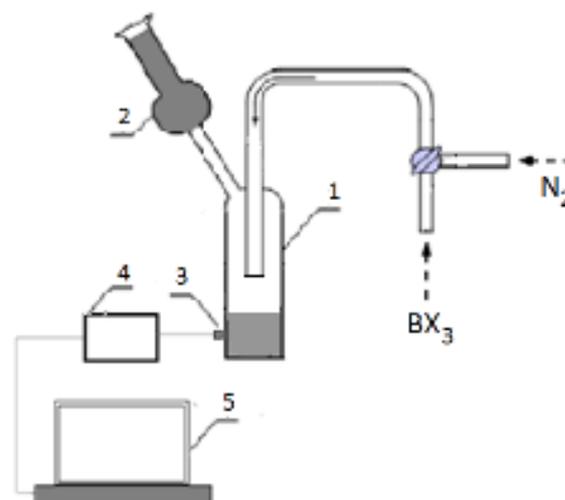


Рис. 1. Схема установки для уравнивания жидкости и газа при определении растворимости газа: 1 – ячейка, поглотитель Зайцева (с короткой трубкой); 2 – поглотительная ловушка; 3 – датчик температуры; 4 – АЦП; 5 – компьютер.

Из рисунка видно, что эксперимент начал при температуре  $21,6 \text{ }^\circ\text{C}$  и завершен при снижении температуры ячейки до того же значения. Общее время опыта составило 50 мин. При этом в ходе эксперимента температура внешней поверхности ячейки возрастала до более чем  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $27,6 \pm 0,9$ )  $^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые искажения плавного изменения температуры во времени обусловлены перемешиваем содержимого ячейки, что говорит о высокой чувствительности датчика температуры, не смотря на его расположение на внешней поверхности ячейки для уравнивания.

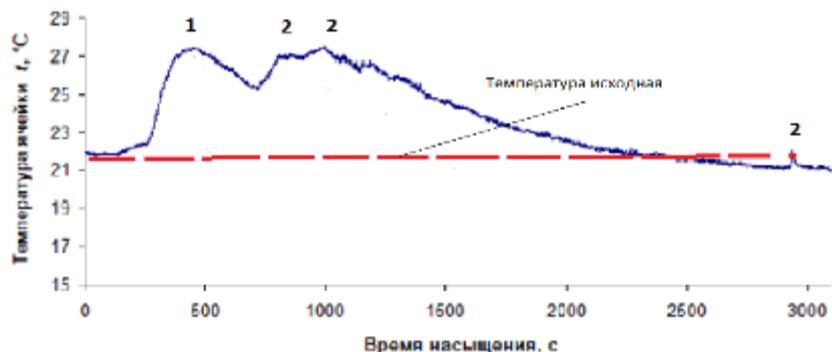


Рис. 2. Изменение температуры ячейки при насыщении о-ксилола трихлоридом бора: 1 – максимальное значение температуры, равное  $(27,6 \pm 0,9)^\circ\text{C}$ ; 2 – флуктуации температуры, связанные с принудительным перемешиванием содержимого ячейки.

В целом, как видно из рисунка, время опыта можно разделить на три стадии. Первая соответствует увеличению температуры от исходного значения (температура в лаборатории) до наиболее высокого значения. Вторая стадия – период некоторого постоянства температуры. Третья – монотонное уменьшение температуры от максимального значения до температуры в лаборатории, что говорит об установлении равновесия в исследуемой газожидкостной системе.

При этом в процессе насыщения не было замечено образование твердой фазы или изменения окраски о-ксилола (рис. 3), что может говорить об отсутствии значимых химических взаимодействий в рассматриваемой системе.



Рис. 3. Вид нижней части поглопителя Зайцева (с короткой трубкой) с о-ксилолом после его насыщения  $\text{BCl}_3$  в ходе опыта на рис. 2.

По окончании эксперимента определили значение мольного отношения по уравнению (1).

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

где:  $m_1$  и  $m_2$  – масса жидкого комплексообразователя и масса поглощенного  $\text{BX}_3$  соответственно;

$M_1$  и  $M_2$  – молярная масса комплексообразователя и  $\text{BX}_3$  соответственно.

По результатам взвешивания ячейки увеличение ее массы составило  $(2,260 \pm 0,010)$  г, что в соответствии с выражением (1) соответствует величине мольного отношения  $r = (0,5589 \pm 0,0041)$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль о-ксилола. Измеренное значение  $r$  можно сопоставить с результатами оценки мольного отношения для коммерчески реализуемых растворов трихлорида бора в некоторых растворителях, в том числе в п-ксилоле – табл. 1.

Конечно, при сопоставлении такого рода необходимо иметь в виду, что реализуемые на рынке растворы  $\text{BCl}_3$  представляют собой не насыщенные жидкости и соответствующие им значения мольного отношения обязательно должны быть меньше предельного, то есть, соответствующего (при фиксированной температуре) насыщенному раствору, полученному в настоящей работе. Поэтому, если полагать, что 1 М концентрация  $\text{BCl}_3$  в растворителе много меньше концентрации в насыщенном растворе, то найденное значение мольного отношения для о-ксилола вполне соответствует значению в табл. 1 для п-ксилола, когда  $r \approx 0,559 \gg r = 0,135$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль растворителя и соотношение между ними равно  $\approx 4$ .

Дополнительно стоит отметить, что по окончании опыта (рис. 2) после выдержки раствора в течение 1 ч была отобрана проба газовой фазы и выполнен ее изотопный анализ методом ИСП-МС на приборе XSeries 2 (Thermo Scientific, США) по методике, изложенной в [5] с использованием изотопного стандарта бора «SRM 951. Boric Acid» (NBS, США). Результаты изотопного анализа представлены в табл. 2.

Таблица 1. Растворы трихлорида бора в органических растворителях по данным [1]

Растворитель	Концентрация $\text{BCl}_3$ , М	Плотность при $25^\circ\text{C}$ , г/см <sup>3</sup>	Особенности хранения	Оценка мольного отношения $r^1$ , моль $\text{BCl}_3$ /моль р-ля
Гексан $\text{C}_6\text{H}_{14}$	1,0	0,738	$(2 \div 8)^\circ\text{C}$	0,139
Гептан $\text{C}_7\text{H}_{16}$	1,0	0,74	$(2 \div 8)^\circ\text{C}$	0,161
Толуол $\text{C}_7\text{H}_8$	1,0	0,909		0,116
П-ксилол	1,0	0,901		0,135

Примечание: 1 - в источнике отсутствует

Таблица 2. Результаты изотопного анализа газовой фазы над раствором  $\text{BCl}_3$  в о-ксилоле

Измеренное изотопное отношение $R_{\text{проб, изм}}$	Поправочный коэффициент $k$	Истинное изотопное отношение $R_{\text{проб, ист}}$	Концентрация изотопа $^{10}\text{B}$ , % ат.
$4,62_6 \pm 0,01_2$	$0,871_7 \pm 0,005_3$	$4,03_2 \pm 0,02_7$	$19,8_7 \pm 0,1_3$

**Заключение**

Результаты изотопного анализа (таблица 2), с учетом ошибки измеренной концентрации и концентрации изотопа  $^{10}\text{B}$  в исходном ТХБ ( $19,8 \pm 0,1$ ) % ат., указывают на отсутствие изотопного эффекта в системе  $\text{BCl}_3$  – раствор  $\text{BCl}_3$  в о-ксилоле или же значение такового весьма близко к 1. При этом насыщенный раствор трихлорида бора в о-ксилоле характеризуется мольным отношением  $r = (0,559 \pm 0,004)$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль о-ксилола.

*Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева.*

**Список литературы**

1. Merck products. [Электронный ресурс]. Boron trichloride solution – URL: [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/178934?lang=en&region=RU&cm\\_sp=Insite-\\_-](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/178934?lang=en&region=RU&cm_sp=Insite-_-)

caContent\_prodMerch\_raiFrequentlybt\_-prodMerch10-3 (дата обращения 10.05.2020).

Palko A.A. Separation of Boron Isotopes in the Bench-Scale Boron Fluoride-Anisole Unit // Ind. Eng. Chem. 1959. Vol. 51. № 2. P. 121 – 124.

Benton-Jone B. W. The mechanism of formation of the mixed boron trihalide adducts of trimethylamin // A Dissertation for the degree Master of Science. St. Catharines, Ontario: Brock University, 1973. – 171 p.

Stefan Fau S., Frenking G. Theoretical investigation of the weakly bonded donor–acceptor complexes  $\text{X}_3\text{B}-\text{H}_2$ ,  $\text{X}_3\text{B}-\text{C}_2\text{H}_4$ , and  $\text{X}_3\text{B}-\text{C}_2\text{H}_2$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) // An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics. 1999. Vol. 96. № 4. P. 519-527.

5. Хорошилов А.В., Силакова ЕЛ., Иванов П.И. Определение изотопного состава бора в борной кислоте методом масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX. № 6. С. 56-58.

УДК 544.021 + 544-971.2 + 621.0.39.322.3

Иванов П.И., Хорошилов А.В., Пьянин Д.В., Киселев Д.В.

## ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ ТРИХЛОРИДА БОРА С АНИЗОЛОМ

Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru.

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

Пьянин Дмитрий Вадимович, инженер ЦКП и. Д.И. Менделеева;

Киселев Даниил Валерьевич – студент 6-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

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

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

*В статье приведены экспериментальные результаты насыщения метилфенилового эфира (анизола) трихлоридом бора при комнатной температуре и атмосферном давлении. Показано, что значение мольного отношения при указанных условиях близко к единице и составляет  $r = (0,94 \pm 0,05)$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль анизола.*

*Ключевые слова: галогениды бора, трихлорид бора, анизол, комплексобразование, мольное отношение.*

## FORMATION OF A COMPLEX COMPOUND OF BORON TRICHLORIDE WITH ANISOLE

Ivanov P.I., Khoroshilov A.V., Pyanin D.V., Kiselev D.V.

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

*The article presents the experimental results of saturation of methylphenyl ether (anisole) by boron trichloride at room temperature and atmospheric pressure. It is shown that the value of the molar ratio under the indicated conditions is close to unity and is  $r = (0.94 \pm 0.05)$  mol  $\text{BCl}_3$ /mol of anisole.*

*Key words: boron halides, boron trichloride, anisole, complexation, molar ratio.*

**Введение**

Взаимодействие трифторида бора с метилфениловым эфиром (анизолом) и практическое использование образующегося жидкого молекулярного комплекса  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \cdot \text{BF}_3$  для разделения изотопов бора при его химическом обмене с газообразным  $\text{BF}_3$  широко известны. Такой, так называемый, анизольный способ разделения изотопов бора предложен учеными МГУ им. М.В. Ломоносова [1, 2], изучен экспериментально [3 - 7] и получил промышленное применение [7 - 9]. Наряду с этим продолжается предложение и изучение новых химобменных систем различного вида, в том числе с участием борной кислоты [10 - 17], а возможность практического применения для разделения изотопов бора иного галогенида, а именно  $\text{BCl}_3$ , остается не выясненной, так как в литературе содержатся весьма ограниченные сведения о комплексобразовании  $\text{BCl}_3$ , сопровождающемся изотопным эффектом бора [3]. По данным [3] трихлорид бора образует комплексные соединения с ацетилхлоридом ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) и дифениловым эфиром (ДФЭ) –  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ , причем в последнем случае мольное отношение составило  $r = 0,99$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль ДФЭ, а энтальпия образования  $\Delta H = - (22 \pm 1)$  кДж/моль. Наилучшее измеренное значение изотопного эффекта для системы  $\text{BCl}_{3(\text{газ})} - (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{BCl}_{3(\text{жидк})}$  оказалось мало отличающимся от 1 или практически равным 1 в пределах погрешности измерений:  $\alpha = 1,002 \pm 0,002$ .

Цель настоящей работы – изучение комплексобразования трихлорида бора с анизолом.

**Экспериментальная часть**

Исследование комплексобразования трихлорида бора с анизолом выполнено с использованием  $\text{BCl}_3$  квалификации ОСЧ марки 4,5 по ТУ 1-00-07526811-31-93 (Хорст, Москва) и анизола чистотой  $\geq 99\%$  (Merck, США). Исходный анизол дополнительно очищали ректификацией под вакуумом на установке, описанной в [18], после чего осушали током сухого азота, полученным испарением жидкого  $\text{N}_2$ . Определение качества очищенного анизола ( $> 99,98\%$ ) было выполнено на хроматографе Trace 1310 с ПИ детектором (Thermo Scientific, США). Показатели подготовленного анизола приведены в табл. 1. Содержание воды в анизоле контролировалось методом Фишера с использованием автоматического титратора «Эксперт 007» с кулонометрической ячейкой (Экрос, Россия).

Исследование комплексобразования выполнено по методике, описанной в [19], с использованием склянки Дрекслея в качестве ячейки для уравнивания жидкости и газа. При этом было внесено и некоторое дополнение: на внешней стороне дна ячейки был установлен дополнительный датчик температуры. Пример термограммы эксперимента показан на рис 1.

Таблица 1. Показатели используемого анизола

Определяемый показатель	Значение	
	Анизол после ректификации	Анизол после отдувки сухим азотом
Содержание воды $\omega$ , % мас.	$0,04_8 \pm 0,01_5$	$0,004_5 \pm 0,001_0$
Плотность $\rho_{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$0,99361 \pm 0,00005$	$0,99361 \pm 0,00002$
Показатель преломления $n_D^{20}$	$1,51712 \pm 0,00000$	$1,51714 \pm 0,00002_3$

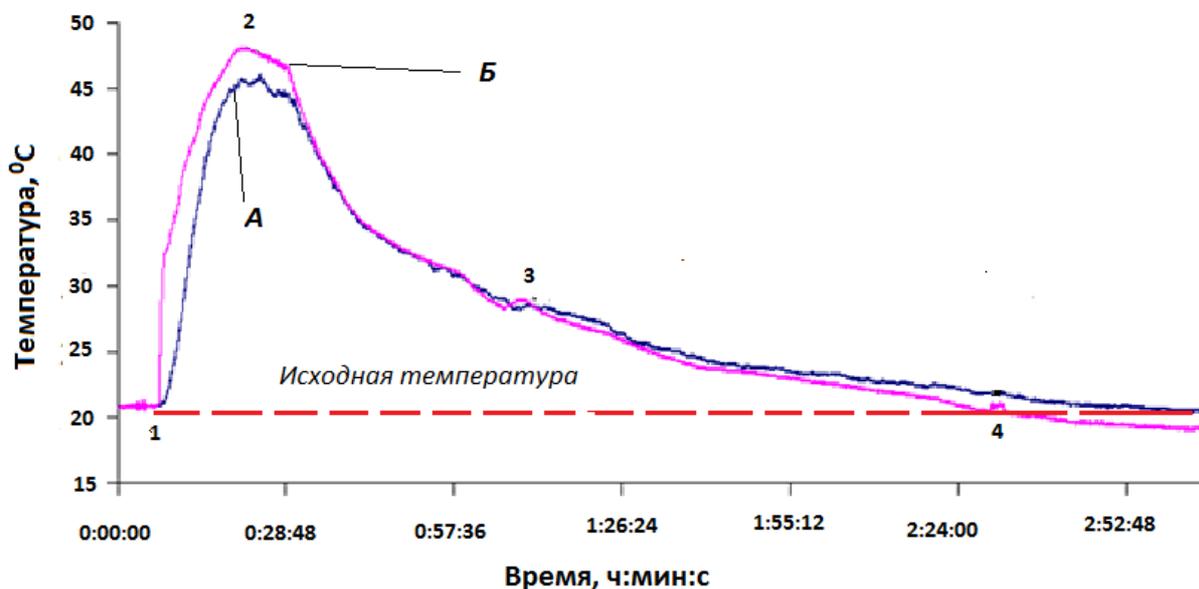


Рис. 1. Изменение температуры ячейки при насыщении анизола трихлоридом бора: А – показания датчика температуры на боковой стенке; Б – показания датчика с внешней стороны дна ячейки; 1 – начало взаимодействия  $BCl_3$  с анизолом; 2 – максимальное значение температуры, равное ( $\approx 48,2$  °C) по датчику Б; 3 – флуктуация температуры из-за встряхивания ячейки; 4 – колебание температуры из-за кратковременного прекращения подачи  $BCl_3$ .

Как следует из рис. 1, эксперимент по насыщению анизола трихлоридом бора продолжался примерно 3 ч, причем температура в ячейке возросла в течение первых 30 мин от исходного значения, равного  $\approx 21$  °C (температура в лаборатории) до  $\approx 48$  °C по показаниям датчика температуры у дна ячейки (датчик Б), после чего последовало ее плавное уменьшение до исходного значения. Интересно отметить, что в первый период времени (повышение температуры) показания нижнего датчика (у дна ячейки) были существенно выше показаний датчика на боковой поверхности, а далее, в ходе охлаждения ячейки ситуация изменилась на противоположную. Это, скорее всего, обусловлено прохождением реакции взаимодействия  $BCl_3$  с анизолом в зоне нижнего края трубки склянки Дрекселя, а по окончании реакции – более быстрым охлаждением дна ячейки из-за контакта с горизонтальной поверхностью вытяжного шкафа, но в целом, показания обоих датчиков температуры синхронно описывают ход эксперимента. Тем не менее, важно отметить и преимущества практического применения

второго датчика температуры – датчика Б. На рис. 1 под номером «4» отмечено изменение температуры, вызванное кратким прекращением подачи потока  $BCl_3$  в ячейку. Датчик Б в силу своего расположения (близко к трубке ввода газа) оказался более чувствительным по сравнению с датчиком А. Стоит указать, что при визуальном наблюдении поглощения  $BCl_3$  жидкостью было обнаружено появление конвективных токов (неоднородность) в слое жидкости и увеличение объема жидкости в ячейке.

После завершения опытов определяли значение мольного отношения по уравнению (1)

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

где:  $m_1$  и  $m_2$  – масса жидкого комплексобразователя и масса поглощенного  $BCl_3$  соответственно;

$M_1$  и  $M_2$  – молярная масса комплексобразователя и  $BCl_3$  соответственно.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты определения мольного отношения

Номер опыта	Масса анизола (D) $m_1$ , г	Масса $BCl_3$ $m_2$ , г	Массовое отношение, г $BCl_3$ /г D	Мольное отношение $r$ , моль $BCl_3$ /моль D
Опыт 1	$18,13_7 \pm 0,01_4$	$19,51_2 \pm 0,01_4$	$1,076 \pm 0,001$	$0,993 \pm 0,001$
Опыт 2	$18,13_7 \pm 0,01_4$	$17,50_0 \pm 0,01_4$	$0,965 \pm 0,001$	$0,890 \pm 0,001$

**Заключение**

Молярное отношение при взаимодействии  $\text{BCl}_3$  с анизолом при температуре  $(20 - 21)^\circ\text{C}$  составило  $r = (0,94 \pm 0,05)$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль анизола, что говорит о составе комплексного соединения 1:1 и практически сопоставимо с  $r$  для молекулярного комплекса  $\text{BF}_3$  с анизолом при тех же условиях.

*Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева.*

**Список литературы**

1. Панченков Г.М., Моисеев В.Д., Макаров А.В. О возможности разделения изотопов бора химическим обменом // Доклады АН СССР. 1957. Т.112. № 4. С. 659-661.
2. Печалин Л.И., Панченков Г.М. Разделение изотопов с использованием комплексных соединений // Isotopenpraxis. 1967. Vol. 3. № 3. P. 95-97.
3. Palko A.A. Separation of Boron Isotopes in the Bench-Scale Boron Fluoride-Anisole Unit // Ind. Eng. Chem. 1959. Vol. 51., № 2. P. 121 – 124.
4. Катальников С.Г., Сизов Н.Е., Соболев А.С., Мальцев К.А. Изучение гидродинамики и массообмена в процессе разделения изотопов бора методом химобмена в системе  $\text{BF}_3$ -комплекс  $\text{BF}_3$  с анизолом // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д.И. Менделеева. 1989. Вып. 156. С. 123-129.
5. Катальников, С. Г., Соболев А.С. Разложение анизола под действием трифторида бора // Журн. общ. химии. 1993. Т. 63. Вып. 1. С. 191-197.
6. Katalnikov S.G. Ivanov V.A. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using  $\text{BF}_3$  – Anisole- $\text{BF}_3$  System // Separation Science and Technology. 2001. Vol. 36. № 8&9. P. 1737 – 1768.
7. Волошук А.М., Джижийшвили Ш.И., Катальников С.Г., Недзвецкий В.С., Озиашвили Е.Д., Периашвили А.Л., Тевзадзе Г.А., Пертая Н.В., Хачишвили Ц.В. Разделение изотопов бора на опытной установке с использованием комплексных соединений  $\text{BF}_3$  с анизолом и фенетолом // Производство изотопов: Сб. статей. М.: Атомиздат. 1973. С. 443 – 450.
8. Merriman J.R., Pashley J.H., Snow N.W. Engineering-scale studies of boron isotope separation // AEC Report K-1653. Union Carbide Corp. 1966. 123 p.
9. Полевой А.С., Акишин В.С., Голощапов Р.Г. и др. Структура и предпроектные технико-экономические показатели производства изотопов бора на Сибирском химическом комбинате // В сб.: «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Докл. 4-ой Всероссийск. (Международной ) научной конф. 4-8 октября 1999 года, г. Звенигород. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ. 1999. С. 179-188.
10. [Herbst R. S., McCandless F. P.](#) Improved Donors for the Separation of the Boron Isotopes by Gas-Liquid Exchange Reactions // Separation Science and Technology. 1994. Vol. 29. № 10. P.1293-1310.
11. Khoroshilov A.V., Lizunov A.V., Stepanov A.V., Cherednichenko S.A. Thermal dissociation of the complex  $\text{BF}_3\cdot\text{D}$  and boron isotope separation in the system  $\text{BF}_3\text{-BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{NO}_2$  // Radiochemistry. 2009. Vol. 51. № 4. P. 400–402.
12. Хорошилов А.В., Степанов А.В., Лизунов А.В., Зернова Е.В. Первое разделение изотопов бора методом химического обмена при пониженной температуре в системе трифторид бора – его комплексное соединение с нитрометаном // Перспективные материалы. 2010. Спец. вып. № 8. С. 258-262.
13. Wu X., Bai P., Guo X., He N. 2,4-Difluoro anisole: a promising complexing agent for boron isotopes separation by chemical exchanges reaction and distillation // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2014. Vol. 300. P. 897 – 902.
14. Zhou F., Zhang J., Fu T., Bai P., Guo X. Theoretical study on complexes and reactions of boron isotopic exchange separation with fluorinated anisoles as novel donors // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2018. Vol. 316. P. 587 – 594.
15. Khoroshilov A.V., Ivanov P.I. Separation of boron isotopes by chemical exchange in liquid-liquid systems // Journal of Physics: Conference Series. 2018. 1099 012006.
16. [Иванов П. И., Хорошилов А. В.](#) [Исследование фазового равновесия в экстракционных системах для разделения изотопов бора](#) // Бутлеровские сообщения. 2018. Т. 56, № 11. С. 106-111.
17. Ivanov P.I., Khoroshilov A.V., Pyanin D.V. Inversion of boron isotope effect during chemical exchange in extraction systems // Journal of Physics: Conference Series. 2020.1696 012017.
18. Хорошилов А.В., Сизов А.П., Наинг З.Е., Чередниченко С.А. Создание и испытание высокоэффективной ректификационной колонны для очистки органических растворителей // Научная перспектива. 2012. № 8. С. 107-112.
19. Иванов П.И., Пузанова Н.Д., Пьянин Д.В., Хорошилов А.В. Влияние концентрации амина на экстракцию борной кислоты в системе водный раствор борной кислоты – триоктиламин в о-ксилоле // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. XXXIV. № 9. С. 64-65.

УДК 544.021 + 544-971.2

Хорошилов А.В., Иванов П.И., Решетова О.В., Смольникова К.И.

## ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАЛОГЕНИДОВ БОРА

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

Иванов Павел Игоревич – ассистент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; freman.doc@mail.ru;

Решетова Ольга Владимировна – студентка 5-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; Смольникова Ксения Ивановна – студентка 6-го курса кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассмотрены основные вопросы методического обеспечения исследований процесса комплексообразования галогенидов бора. В основе предлагаемой методики – регистрация теплового эффекта реакции образования соединений вида  $BX_3 \cdot D$ , где  $X$  – атом фтора или хлора;  $D$  – молекула донор электронов.**Ключевые слова: галогениды бора, молекулярный комплекс, донор электронов, комплексообразование, мольное отношение, регистрация теплового эффекта.*

## PECULIARITIES OF STUDYING THE BORON TRIGALIDES MOLECULAR COMPLEXES FORMATION

Khoroshilov A.V., Ivanov P.I., Reshetova O.V., Smolnikova K.I.

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

*The article discusses the main issues of methodological support for studies of boron halides complexation. The proposed technique is based on registration of the heat effect of the reaction of formation of compounds of the  $BX_3 \cdot D$  type, where  $X$  is a fluorine or chlorine atom;  $D$  - electron donor molecule.**Key words: boron trihalides, molecular complex, electron donor, complexation, molar ratio, registration of the thermal effect.***Введение**

Молекулярные комплексы трехфтористого бора с органическими эфирами – рабочие вещества в технологии разделения стабильных изотопов бора, например, в химобменной ректификации молекулярного комплекса  $BF_3$  с диметилловым эфиром -  $(CH_3)_2O \cdot BF_3$  [1, 2] или при химическом изотопном обмене между газообразным  $BF_3$  и его жидким комплексным соединением с метилфениловым эфиром (анизолом) -  $C_6H_5OCH_3 \cdot BF_3$  [3, 4]. Кроме того, предложены и изучены многочисленные иные комплексные соединения галогенидов бора, например [4 – 8], общего вида  $BX_3 \cdot D$ , где  $X$  – атом фтора или хлора,  $D$  – молекула комплексообразователя с атомом – донором электронов. При этом комплексообразующая способность молекул  $D$  выражается величиной мольного отношения  $r$ , то есть, числом молей  $BX_3$ , приходящихся на 1 моль комплексообразователя [4]. Особенности экспериментального определения  $r$  и изучения комплексообразующей способности различных соединений в целом и посвящена настоящая работа.

**Экспериментальная часть**

Экспериментальное определение мольного отношения, как правило, производится с использованием термостатируемой ячейки для уравнивания жидкости и газа, как показано на рис. 1. Значение мольного отношения при

температуре термостатирования определяется по измеренным значениям массы исходного комплексообразователя и массы поглощенной жидкостью газа

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

где,  $m_1$  и  $m_2$  – масса жидкого комплексообразователя и масса поглощенного  $BX_3$  соответственно;

$M_1$  и  $M_2$  – молярная масса комплексообразователя и  $BX_3$  соответственно.

Необходимо указать, что для большинства комплексных соединений  $BX_3 \cdot D$  состав, определяемый мольным отношением, изменяется при изменении температуры. Поэтому приведенная на рис. 1а схема установки предназначена для измерения мольного отношения при фиксированном значении температуры и не вполне подходит для первоначальных исследований комплексообразования. Образование молекулярных комплексов  $BX_3$  – экзотермический процесс. При этом значения энтальпии образования составляют примерно (20-50) кДж/моль [4, 7]. Учитывая это, предлагается определять изменение температуры в ходе насыщения жидкости газом, наблюдая выделение тепла, и используя для этого иной вариант установки, который показан на рис. 1б. В предлагаемом варианте отсутствует термостатирование ячейки, а на ее поверхности

устанавливается датчик температуры, подключенный к компьютеру через аналого-цифровой преобразователь - АЦП (рис. 1б), что позволяет в реальном времени наблюдать экзотермический процесс комплексообразования. Исследование работоспособности предлагаемой методики выполнено с использованием трибутилфосфата

(ТБФ) в качестве предполагаемого комплексообразователя, а в качестве галогенида бора выбран его трихлорид –  $\text{BCl}_3$ . Термограмма эксперимента насыщения ТБФ трихлоридом бора приведена на рис. 2.

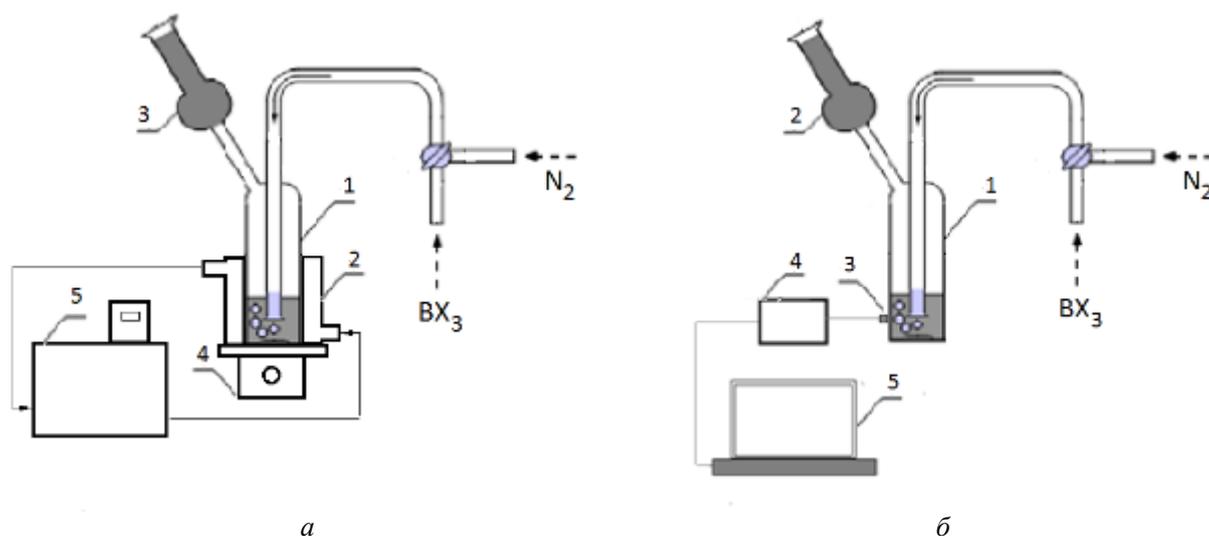


Рис. 1. Схема установки для уравнивания жидкости и газа при определении комплексообразующей способности: а – схема с термостатированием (1 – ячейка, поглотитель Зайцева или склянка Дрекслея; 2 – термостатируемый стакан; 3 – поглотительная ловушка; 4 – мешалка магнитная; 5 – термостат); б – схема с датчиком температуры (1 – ячейка, поглотитель Зайцева или склянка Дрекслея; 2 – поглотительная ловушка; 3 – датчик температуры; 4 – АЦП; 5 – компьютер).

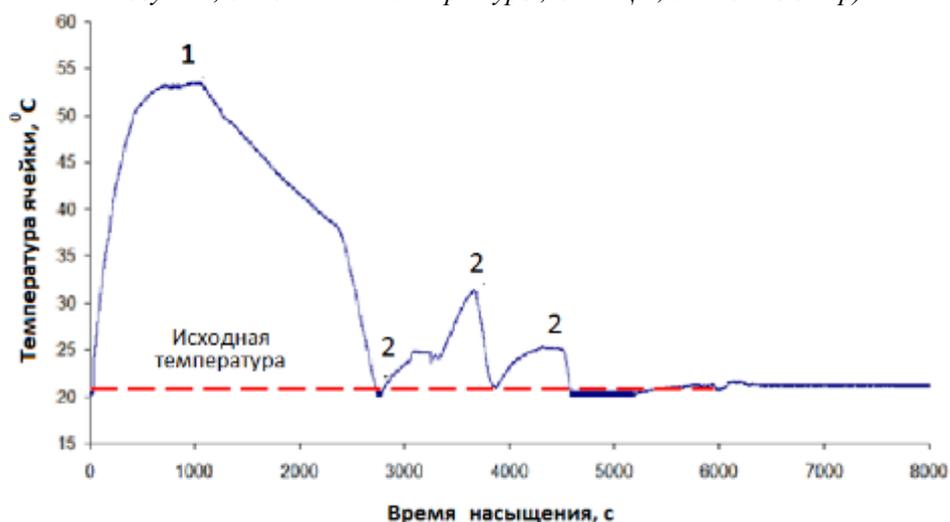


Рис. 2. Изменение температуры ячейки при насыщении ТБФ  $\text{BCl}_3$ : 1 – максимальное значение температуры, равное  $(53,6 \pm 0,9)^\circ\text{C}$ ; 2 – флуктуация температуры, обусловленная принудительным перемешиванием содержимого ячейки (магнитная мешалка не применялась).

Из рис. 3 отчетливо видно, что в процессе насыщения ТБФ трихлоридом бора наблюдалось существенное изменение температуры: от исходного значения  $20,4^\circ\text{C}$  до максимального  $(53,6 \pm 0,9)^\circ\text{C}$ , свидетельствующее об образовании комплексного соединения условного вида  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO} \cdot \text{BCl}_3$ . В целом, ход эксперимента можно подразделить на три характерные стадии. Первая – увеличение температуры от исходного значения до максимального, что обусловлено взаимодействием реагентов, сопровождающееся выделением тепла. Вторая – постепенное понижение температуры, когда

потери тепла превышают тепловой эффект образования молекулярного комплекса. Третья – достижение и стабилизация исходного значения температуры. По окончании опыта (время эксперимента по рис. 2 составило более 2,2 ч) производится определение мольного отношения, которое будет соответствовать в данном случае температуре  $20,4^\circ\text{C}$ . Так, масса трибутилфосфата в ячейке составляла  $(12,00_0 \pm 0,01_0)$  г. При этом увеличение массы содержимого ячейки оказалось равным  $(8,54_0 \pm 0,01_0)$  г. В соответствии с выражением (1) значение мольного отношения

оказалось равным  $r = (1,617_6 \pm 0,003_3)$  моль  $\text{BCl}_3$ /моль ТБФ. Не вызывает сомнения, что значение мольного отношения может быть определено и при более высокой, чем комнатная, температуре (более раннее завершение опыта).

### Заключение

В качестве заключения следует отметить, что предлагаемая методика изучения комплексообразования достаточно чувствительна и способна отражать малейшие изменения хода эксперимента при взаимодействии галогенида бора с органическим комплексообразователем.

Помимо галогенидов бора, предлагаемая методика может быть использована при исследовании комплексообразования, например, аммиака или метиламина с алифатическими, ароматическими спиртами [9, 10], а также оксидов азота с рядом комплексообразователей [11], аминок комплексов в карбаматных системах [12], комплексных соединений тетрафторида кремния  $\text{SiF}_4$  [13] или тетрафторида германия [14].

*Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП им. Д.И. Менделеева.*

### Список литературы

1. Каминский В.А., Карамян А.Т., Гиоргадзе И.А. и др. Концентрирование изотопа  $\text{B}^{10}$  методом химобменной дистилляции  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  при атмосферном давлении // В кн.: Производство изотопов. Сб. статей, М.: Атомиздат. 1973. С. 466-468.
2. Бондаренко Б. Р., Власенко В. А., Гвердцители И.Г., Гагуа Т. А. и др. Установка для получения изотопа  $\text{B}^{10}$  методом обменной дистилляции комплекса  $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  // *Isotopenpraxis*. 1967. Vol. 3. № 3. P. 97-100.
3. Волощук А.М., Джигийшвили Ш.И., Кatalnikov С.Г., Недзвецкий В.С., Озиашвили Е.Д., Периашвили А.Л., Тевзадзе Г.А., Пертая Н.В., Хачишвили Ц.В. Разделение изотопов бора на опытной установке с использованием комплексных соединений  $\text{BF}_3$  с анизолом и фенетолом // Производство изотопов: Сб. статей. М.: Атомиздат. 1973. С. 443 – 450.
4. Katalnikov S.G. Ivanov V.A. Physico-chemical and engineering principles of boron isotopes separation by using  $\text{BF}_3 - \text{Anisole} \cdot \text{BF}_3$  System // *Separation Science and Technology*. 2001. Vol. 36. № 8&9. P. 1737 – 1768.
5. Herbst R.S., McCandless F.P. Improved donors for the separation of the boron isotopes by gas – liquid exchange reactions // *Separation Science and Technology*. 1994. Vol. 29. P. 1293 – 1310.
6. Ownby P.D. The boron trifluoride nitromethane adduct // *Journal of Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 177. P. 466 – 470.
7. Хорошилов А.В., Степанов А.В., Лизунов А.В., Зернова Е.В. Первое разделение изотопов бора методом химического обмена при пониженной температуре в системе трифторид бора – его комплексное соединение с нитрометаном // *Перспективные материалы*. 2010. Спец. вып. № 8. С. 258-262.
8. Palko A.A. Separation of Boron Isotopes in the Bench-Scale Boron Fluoride-Anisole Unit // *Ind. Eng. Chem.* 1959. Vol. 51. № 2. P. 121 – 124.
9. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Наинг Зо Е. Новые системы газ – жидкость для разделения изотопов азота методом химобмена // *Перспективные материалы*. 2010. Спец. вып. № 8. С. 310-314.
10. Наинг Зо Е, Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Шульц О.В. Особенности физико-химических свойств молекулярных комплексов аммиака с алифатическими спиртами и фенолом // *Успехи в химии и химической технологии*. 2010. Т. XXIV. № 8. С. 13 – 18.
11. Katalnikov S.G., Myshletsov I.A., Khoroshilov A.V. Concentration of Nitrogen-14 by the Method of Isotopic Exchange Using a Dinitrogen Tetroxide – Based System / *Proc. Int. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment*. Tokyo: TIT, RLNR. 1992. P. 368-375.
12. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А., Тун Ко У, Любельская И.Е. Свойства аминок комплексов карбаматных систем в зависимости от типа используемого растворителя // *Перспективные материалы*. 2010. Спец. вып. № 8. С. 303-309.
13. Хорошилов А.В., Чередниченко С.А. Фазовое и изотопное равновесие в системах  $\text{SiF}_4$  – комплексные соединения  $\text{SiF}_4$  с алифатическими спиртами применительно к процессу разделения изотопов кремния // *Химическая технология*. 2007. Т. 8. № 2. С. 53-58.
14. Хорошилов А.В., Федорова С.Н., Дудун Д.А. Коэффициент разделения изотопов германия при химическом обмене между тетрафторидом германия и его молекулярным комплексом с метилфениловым эфиром // *Перспективные материалы*. 2013. Спец. вып. № 14. С. 386-389.

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.57

Леонова М.В., Пшеницын М. Б., Боева О.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА

Леонова Маргарита Васильевна – студент 5 курса института материалов современной энергетики (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д. И. Менделеева; margarethutch@yandex.ru.

Пшеницын Михаил Борисович – студент 5 курса института материалов современной энергетики (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д. И. Менделеева; youspeek@mail.ru.

Боева Ольга Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; olga\_boeva@mail.ru

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

*В работе проведено исследование каталитической активности наночастиц серебра в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Установлено, что наночастицы в отличие от массивного металла становятся активными. НЧ Ag обладают высокой удельной каталитической активностью при 77 К. Дейтеро-водородный обмен в разных температурных диапазонах протекает по разным механизмам со своими значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя.*

*Ключевые слова: наночастицы, серебро, гомомолекулярный изотопный обмен водорода, адсорбция, катализ*

## STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES IN THE REACTION OF DEUTERIUM-HYDROGEN EXCHANGE

Leonova M.V., Pshenitsyn M. B., Bueva O.A.

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

*The study of the catalytic activity of silver nanoparticles in the reaction of homomolecular hydrogen isotope exchange was carried out. It was established that nanoparticles have greater catalytic activity in comparison with massive samples. Ag nanoparticles have great specific catalytic activity at 77K. Deuterium-hydrogen exchange reaction in different temperature ranges goes with different mechanisms with its own values of energy of activation and preexponential factor.*

*Key words: nanoparticles, silver, argentum, homomolecular isotopic exchange of hydrogen, adsorption, catalysis.*

### Методика синтеза

Прекурсором для наночастиц серебра послужило азотнокислое серебро  $\text{AgNO}_3$ , из которого был приготовлен раствор таким образом, чтобы соотношение массы металла к массе носителя катализатора составляло 1%. В качестве носителя для приготовления каталитической системы взят  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  марки «Трилистник» производства Редкинского катализаторного завода.

В течение нескольких суток осуществлялась пропитка носителя приготовленным раствором. Перед термическим разложением образец сушили в атмосфере воздуха. Термическое разложение соли на поверхности носителя проводилось при температуре 380–400°C. Затем исследуемый образец восстанавливали в течение 2 часов в токе водорода при нагревании.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились в стеклянной высоковакуумной установке, состоящей из четырёх основных частей: системы откачки, реакционного объёма, системы измерения давления и системы очистки газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ).

К сожалению, нам не представилась возможность определить размеры наночастиц экспериментально методом ПЭМ. Поэтому мы воспользовались

данными предшествующих исследований серебряных нанокатализаторов в нашей лаборатории [1], на основе чего смогли предположить примерный размер наших частиц. Необходимая зависимость представлена на рисунке 1. В работе получено значение удельной каталитической активности ( $K_{\text{уд}}$ ) исследуемых наночастиц в реакции  $\text{H}_2\text{-D}_2$  обмена при 77 К. Подставляя данное значение в уравнение, которое описывает зависимость  $\lg K_{\text{уд}}$  от  $d$  (рис. 1), определяем размер исследуемых частиц  $\text{Ag}$ , который составляет ~ 3 нм.

Для определения активной поверхности образца проводилась адсорбция водорода в области низких давлений от  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  торр в широком интервале температур от 77 до 300 К.

Показано, что с увеличением температуры количество хемосорбируемого водорода значительно снижается, что соответствует экзотермическому процессу.

Реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода исследовалась в широком интервале температур от 77 К до 500 К при давлении реакционной среды 0,5 торр. Анализ газовой смеси осуществлялся непрерывно с использованием ячеек теплопроводности.

Удельная каталитическая активность рассчитывалась как отношение константы скорости

первого порядка к активной поверхности с учетом числа молекул в реакционном объеме при заданной температуре протекания реакции.

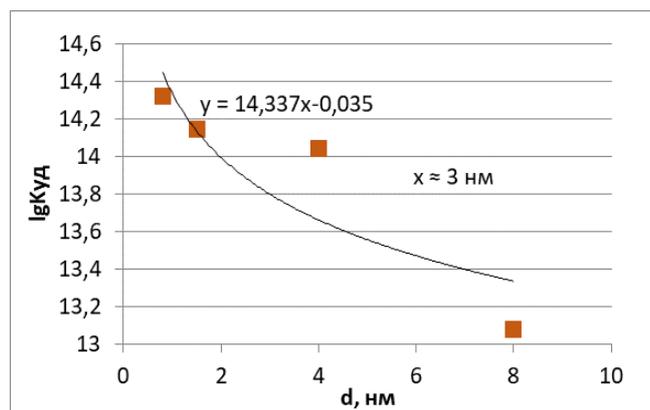


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности наночастиц Ag в реакции H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена при 77 К от диаметра НЧ

Удельная каталитическая активность рассчитывалась исходя из значения константы скорости первого порядка с учетом числа молекул в реакционном объеме при заданной температуре, отнесенного к величине активной поверхности.

## Результаты и их обсуждение

За время проведения экспериментов было установлено, что активная поверхность, измеренная по адсорбции водорода при 77 К, катализатора Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достаточно сильно варьируется, количество хемосорбируемого водорода в монослой уменьшилось в 2 раза по мере работы с катализатором, а откачка с прогревом в водороде не восстанавливает исходное количество сорбируемого водорода. Из этого следует вывод о том, активная поверхность наночастиц серебра не является стабильной, наночастицы не прочно закрепляются на оксиде алюминия, возможно, они агрегируют на поверхности, становясь более крупными частицами. Данное предположение станет ясным после исследований методом ПЭМ размеров наночастиц до и после проведения экспериментов в каталитической установке. Данные, полученные в ходе исследования адсорбционных свойств катализатора при 77 К, представлены на рисунке 2.

Важно отметить, что первые изотермы адсорбции водорода (1-3 дни исследований) не имеют ярко выраженного плато, которое принимается за монослой хемосорбируемого водорода. На 7-ой день исследований катализатор был прогрет при 573 К с откачкой диффузионным наносом в течение 2 часов, а затем прогрет в водороде при той же температуре и вновь откачен. При этом активная поверхность уменьшилась ~в 2 раза и при дальнейших исследованиях существенно не изменялась.

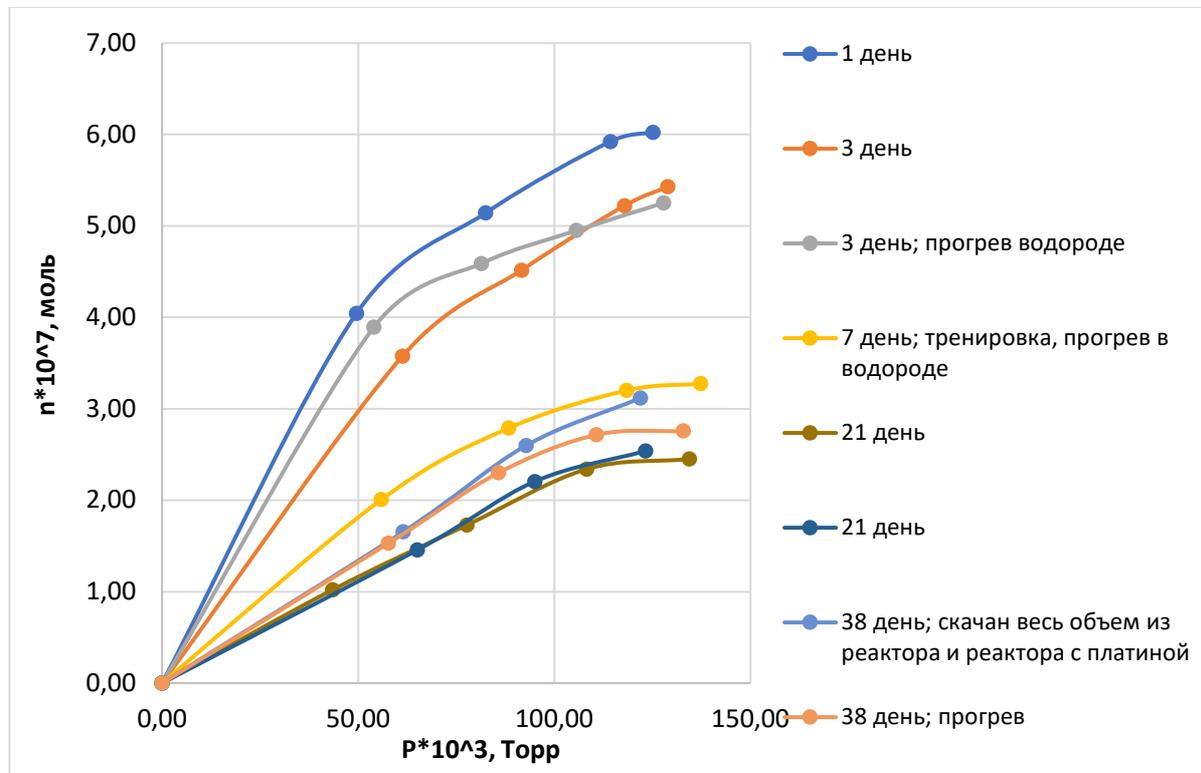


Рис.2 Изотермы адсорбции водорода на образце Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при T=77 K

На рисунке 3 представлены полученные экспериментальные данные удельной каталитической активности ( $K_{уд}$ ) наночастиц серебра в реакции дейтеро-водородного обмена, измеренные в широком интервале температур от 77 К до 450 К, в виде зависимости  $\lg K_{уд}$  от обратной температуры.

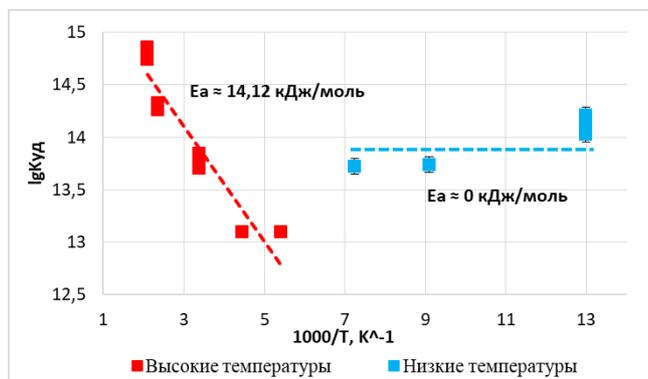


Рис. 3. Зависимость удельной каталитической активности наночастиц Ag от температуры в реакции H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена (в аррениусовских координатах)

Из данного рисунка видно, что зависимость каталитической активности от температуры имеет две области: низкотемпературная и высокотемпературная, энергии активации которых равны ~0 кДж/моль и 14,1 кДж/моль, соответственно. Данное явление подтверждает, что имеет место смена механизма протекания реакции.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что наночастицы Ag показывают себя как достаточно активный катализатор, в то время как массивные образцы Ag каталитической активности в этом температурном диапазоне не проявляют [2].

Такое резкое изменение свойств серебра при переходе от массивных образцов к наночастицам, выраженное в возрастании каталитической активности, объясняется наличием размерного эффекта.

### Выводы

1. Образец Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляет высокую каталитическую активность в реакции дейтеро-водородного обмена.
2. Показано, что реакция изотопного обмена на исследуемом катализаторе протекает со сменой механизма.
3. Наночастицы серебра закрепляются на поверхности носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не прочно, наблюдается уменьшение активной поверхности наночастиц серебра со временем.

### Список литературы

1. Антонов А. Ю. Размерные эффекты в каталитических свойствах платины и серебра в отношении реакций гомомолекулярного изотопного обмена водорода : дис. – Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 2012.
2. Сергеев М. О., Антонов А. Ю., Жаворонкова К. Н., Ревина А. А. и Боева О. А. Свойства серебряных каталитических систем в реакции изотопного обмена водорода // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 7 (123).

УДК 54.027: 544.478-03: 544.723: 544.72.02: 546.59

Пшеницын М.Б., Леонова М.В., Боева О.А.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ МЕДИ И ЗОЛОТА Au-Cu 75:25 В РЕАКЦИИ ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА

Пшеницын Михаил Борисович - студент 5-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Леонова Маргарита Васильевна - студент 5-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Боева Ольга Анатольевна – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики; olga\_boeva@mail.ru

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

*Исследована каталитическая активность биметаллических наночастиц золото-медь с соотношением металлов в прекурсорах Au-Cu 75:25 в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Проведено сравнение результатов с ранее исследованными системами Au<sub>n</sub>Cu<sub>m</sub> с различным соотношением упомянутых металлов. Установлено, что на бинарных наночастицах наблюдается синергетический эффект в каталитических свойствах по сравнению с монометаллическими частицами. Частицы с преобладанием в составе золота обладают большей каталитической активностью, чем системы, содержащие преимущественно медь.*

*Ключевые слова: наночастицы, золото, медь, бинарные наночастицы, гомомолекулярный изотопный обмен водорода, адсорбция, катализ.*

## CATALYTIC PROPERTIES OF BIMETALLIC NANOSYSTEMS OF COPPER AND GOLD IN THE REACTION OF DEUTER-HYDROGEN EXCHANGE

Pshenitsyn M.B., Leonova M.V., Boeva O.A.

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

*The catalytic activity of bimetallic gold-copper nanoparticles with a metal ratio in the Au-Cu precursors of 75:25 in the reaction of homomolecular isotopic exchange of hydrogen has been studied. The results are compared with the previously investigated Au<sub>n</sub>Cu<sub>m</sub> systems with different ratios of the mentioned metals. It has been established that a synergistic effect in catalytic properties is observed on binary nanoparticles in comparison with monometallic particles. Particles with a predominance of gold in the composition have a higher catalytic activity than systems containing predominantly copper.*

*Key words: nanoparticles, gold, copper, binary nanoparticles, homomolecular isotopic exchange of hydrogen, adsorption, catalysis.*

### Методика синтеза

В качестве прекурсоров при синтезе наночастиц (НЧ) меди и золота взяты кристаллогидрат CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и водный раствор AuCl<sub>3</sub>. Концентрация растворов была подобрана так, чтобы отношение массы нанесённых наночастиц к массе носителя составляло 1%. Приготовлены 3 раствора, исходя из следующих соотношений металлов: 25 % Au : 75 % Cu; 50 % Au : 50 % Cu; 75 % Au : 25 % Cu.

В течение суток осуществлялась пропитка носителя приготовленными растворами. Перед термическим разложением образцы сушили в атмосфере воздуха. Термическое разложение солей на поверхности носителя проводилось при температуре 380-400 °С. Так как исследуемые образцы содержат медь, их восстанавливали в течение 2 часов в токе водорода при нагревании.

В качестве носителя взят γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки «Трилистник», выпускаемый Редкинским катализаторным заводом. Удельная поверхность

составляет 220 м<sup>2</sup>/г с преобладанием пор, размером 8-10 нм.

### Определение размеров наночастиц

Размеры и форма наночастиц определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOLJEM-1011. Оценка размеров исследуемых НЧ проводилась до и после экспериментов, когда катализатор был выгружен из реактора. Обработка изображений, полученных методом ПЭМ, осуществлялась с помощью программы Nano Measurer 1.2.5. На ПЭМ-фотографии вручную выделялось некоторое количество частиц (в среднем, 300), фиксировался их характерный размер. Далее программа производила статистическую обработку числа частиц и их размеров. В отчет программы по всей выборке входят размер основных фракций и доля каждой фракции от общего количества частиц. Построено распределение частиц по размерам, которое представлено на рис. 1 и 2.

Для образца Au-Cu 75:25 после термического

разложения солей и восстановления в водороде получены результаты, представленные на рис. 1: более половины (70 %) частиц имеют размеры от 4,1 до 6,3 нанометров. НЧ находятся на поверхности носителя, как отдельные сферические частицы, так и вытянутые стержни, состоящие из плотного ряда частиц.

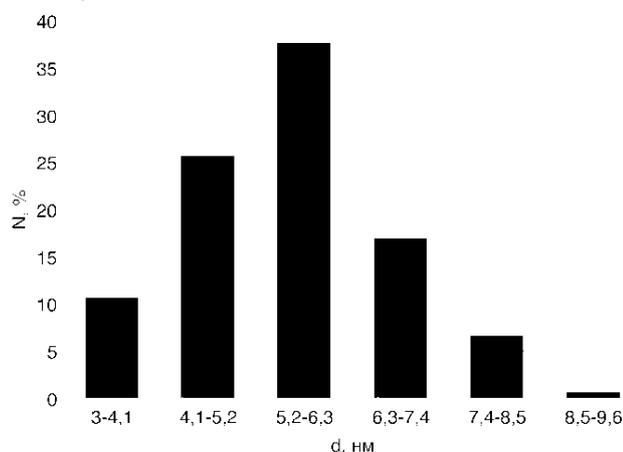


Рис. 1. Распределение наночастиц по размерам в образце 75:25 Au-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до экспериментов

После проведенных экспериментов распределение частиц по размерам изменилось, результаты представлены на рис. 2, сравнивая его с рис. 1, видно, что преобладающими фракциями стали более мелкие частицы диаметром от 2,6 до 3,2 нанометров и от 3,8 до 4,4 нанометров, что свидетельствует о разрушении крупных частиц.

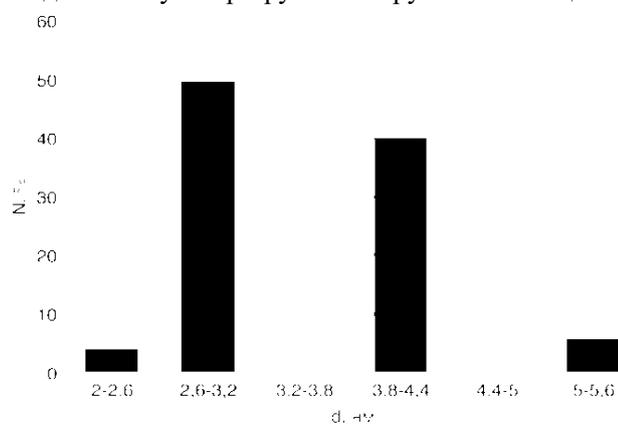


Рис. 2. Распределение наночастиц по размерам в образце 75:25 Au-Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после экспериментов

### Экспериментальная часть

Исследования проведены в стеклянной высоковакуумной установке, состоящей из четырёх основных частей: системы откачки, реакционного объёма, системы измерения давления и системы очистки газов (H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>). Реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода исследована в широком интервале температур от 77 К до 500 К при давлении реакционной среды 0,5 торр. Для каждой температуры, при которой проводился эксперимент, определено количество хемосорбированного водорода при соответствующей температуре. Данное значение использовано при расчёте активной поверхности образца и расчёте удельной каталитической активности.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 3 представлены результаты исследований в виде зависимости удельной каталитической активности наночастиц образца 75:25 Au-Cu от обратной температуры в реакции H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена. Температурная зависимость разбивается на две области со своими значениями энергии активации и предэкспоненциального множителя. В низкотемпературной области энергия активации реакции достаточно низкая (0,2 кДж/моль), что соответствует протеканию обмена по механизму Или (Eley). В высокотемпературной области энергия активации составляет 4,6 кДж/моль, что соответствует механизму Ридила или Бонгоффера-Фаркаса.

Полученные в данной работе результаты исследования активности образца с бичастицами Au<sub>n</sub>Cu<sub>m</sub> с соотношением металлов в прекурсорах 75:25 сравнить с ранее исследованными моно и бичастицами с другими соотношениями металлов [1, 2, 3]. На рис. 4 представлена зависимость удельной каталитической активности моно- и биметаллических наночастиц от их состава в реакции H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена при 77 К.

Бинарные системы существенно отличаются от монометаллических частиц золота и меди по своим каталитическим свойствам. Так, наночастицы меди не проявляют каталитической активности в области низких температур, а активность золотых наночастиц более чем в 5-30 раз ниже, чем у бичастиц. Отсюда следует вывод, что на поверхности сформировались биметаллические наночастицы, и взаимодействие металлов привело к радикальному изменению их свойств, благодаря синергетному эффекту.

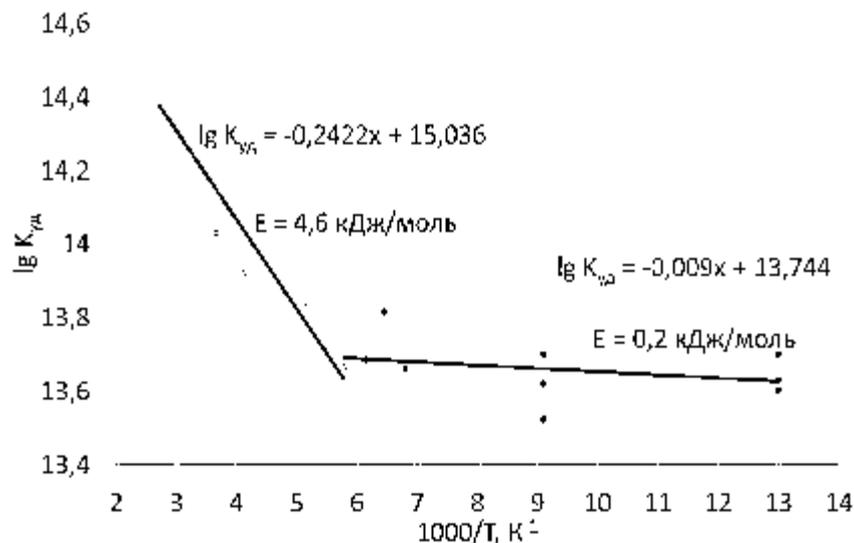


Рис. 3. Зависимость удельной каталитической активности наночастиц 75:25 Au-Cu от температуры в реакции  $H_2$ - $D_2$  обмена (в аррениусовских координатах)

Соотношение компонентов в бичастице оказывает влияние на каталитическую активность смешанных медно-золотых частиц. Наночастицы с соотношением 75:25 Au-Cu показали себя, как активный катализатор, уступающий по своей удельной активности системе 50:50 Au-Cu и значительно превосходящий по этому параметру систему 25:75 Au-Cu.

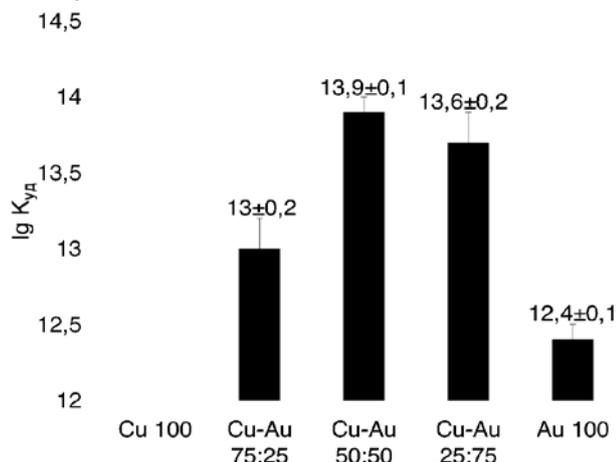


Рис. 4. Зависимость удельной каталитической активности наночастиц от соотношения золота и меди в их составе в реакции  $H_2$ - $D_2$  обмена

Характер зависимости удельной каталитической активности от состава бичастиц позволяет сделать вывод, что увеличение доли золота, а значит и стоимости катализатора после диапазона содержания золота от 50 до 75% не только нецелесообразно, но и приведёт к снижению эффективности катализатора.

Важно подчеркнуть, что за время проведения каталитических исследований (несколько месяцев)

бинарные системы  $Au_n$ - $Cu_m/\gamma$ - $Al_2O_3$  не потеряли своей активности, проявляя при этом и стабильность активной поверхности.

#### Выводы

1. Исследованные наночастицы  $Au_nCu_m$  обладают большей каталитической активностью по сравнению с монометаллическими системами, а значит проявляется эффект синергизма в биметаллической системе.

2. Зависимость удельной каталитической активности от соотношения золота и меди в наночастицах проходит через максимум. Среди исследованных образцов наибольшую активность в области низких температур проявляет образец 50:50 Au-Cu.

#### Список литературы

1. Abkhalimov E.V., Boeva O.A., Odintsov A.A., Solovov R.D., Zhavoronkova K.N., Ershov B.G. The  $H_2$ - $D_2$  exchange reaction catalyzed by gold nanoparticles supported on gamma- $Al_2O_3$ : Effect of particle size on the reaction rate // Catalysis Communications. — 2020. — Vol. 133. — P. 105840.
2. Boeva O.A., Kudinova E.S., Panyukova N.S., Nesterova N.I., Zhavoronkova K.N. Low-Temperature Conversion of Hydrogen Modifications on Nanoparticles of 1b-Group Metals // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1696. — № 012015.
3. Boeva O.A., Antonov A.Y., Zhavoronkova K.N. Influence of the nature of IB group metals on catalytic activity in reactions of homomolecular hydrogen exchange on Cu, Ag, Au nanoparticles // Catalysis Communications. — 2021. — Vol. 148. — P. 1061732020.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Российского химического  
общества им. Д. И. Менделеева**



**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXV**

**№ 9 (244)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева  
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9