

2021

Министерство науки и высшего образования РФ

Институт Физической Химии и Электрохимии
им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

А.В. Афанасьев, Е.В. Белова, Д.А. Бунин,
И.Е. Вернигор, М.А. Волков, К.Э. Герман,
А.Т. Глазков, О.И. Гриневич, А.Ф. Жуков,
В.В. Жуликов, Е.С. Капустин, А.Е. Карнаева,
А.В. Копытин, Ю.О. Кудряшова, В.М. Крутских,
В.В. Кузнецов, И.А. Кузнецов, Н.С. Легкодимова,
В.В. Лебедев, А.П. Новиков, Н.М. Попова,
Т.В. Пшеничкина, П.А. Синицын, А.В. Ситанская,
Е.С. Турышев, Е.В. Тягнерев, Е.А. Филатова,
А.П. Черевинский, А.А. Шевдин, Е.М. Шишмакова,
Д.А. Ханин

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, РАДИОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ В РАБОТЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ

Монография

Издательский дом Граница
Москва
2021



Министерство науки и высшего образования РФ

Институт Физической Химии и Электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

А.В. Афанасьев, Е.В. Белова, Д.А. Бунин, И.Е. Вернигор,
М.А. Волков, К.Э. Герман, А.Т. Глазков, О.И. Гриневич,
А.Ф. Жуков, В.В. Жуликов, Е.С. Капустин, А.Е. Карнаева,
А.В. Копытин, Ю.О. Кудряшова, В.М. Крутских, В.В. Кузнецов,
И.А. Кузнецов, Н.С. Легкодимова, В.В. Лебедев, А.П. Новиков,
Н.М. Попова, Т.В. Пшеничкина, П.А. Сеницын, А.В. Ситанская,
Е.С. Турышев, Е.В. Тягнерев, Е.А. Филатова, А.П. Черевинский,
А.А. Шевдин, Е.М. Шишмакова, Д.А. Ханин

**СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
РАДИОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ В РАБОТЕ
НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ**

Монография

Москва
2021

УДК 544
ББК 24.5
С56

Рецензенты:

Главный научный сотрудник ИФХЭ РАН, д-р хим. наук,
проф., заслуж. работник науки — **В.Ф. Перетрухин.**

Доцент (РХТУ им. Д.И. Менделеева),
канд.хим.наук — **Я.А. Обручникова.**

Афанасьев А.В., Белова Е.В., Бунин Д.А., Вернигор И.Е.,
Волков М.А., Герман К.Э., Глазков А.Т., Гриневич О.И., Жу-
ков А.Ф., Жуликов В.В., Капустин Е.С., Карнаева А.Е., Ко-
пытин А.В., Кудряшова Ю.О., Крутских В.М., Кузнецов
В.В., Кузнецов И.А., Легкодимова Н.С., Лебедев В.В., Нови-
ков А.П., Попова Н.М., Пшеничкина Т.В., Сеницын П.А.,
Ситанская А.В., Турышев Е.С., Тягнерев Е.В., Филатова
Е.А., Черевинский А.П., Шевдин А.А., Шишмакова Е.М.,
Ханин Д.А.

С56 Современные проблемы физической химии, радиохи-
мии и электрохимии в работе научно-образовательных цент-
ров / *под редакцией проф. К.Э. Германа.* — М.: Граница, 2021.
— 524 с.

ISBN 978-5-9933-0318-5

Данная монография представляет собой результат аналитиче-
ской работы аспирантов и преподавателей Научно образовательных
центров ИФХЭ РАН, ИОНХ РАН и РХТУ им. Д.И. Менделеева с ак-
центом на работы в области физической химии, радиохимии и элек-
трохимии. В ней изложен анализ современного состояния науки по
темам их диссертаций.

Предназначено для студентов химиков, аспирантов, научных
работников и преподавателей.

УДК 544
ББК 24.5

ISBN 978-5-9933-0318-5

© Коллектив авторов, 2021
© ИФХЭ РАН, 2021

Содержание

Герман К. Э.	Введение. Вместо предисловия.	5
Бунин Дмитрий Александрович	Олигомерные ДНК-аптамеры к гемагглютиниру вирусу гриппа	6
Вернигор Инна Евгеньевна	Влияние функционализации (допирования) углеродных нанотрубок на их стабильность, активность и свойства, синтезированных на них моноплатиновых катализаторов	34
Глазков Артем Тигранович	Кинетика электродных реакций в бромно- органической проточной редокс-батарее	61
Гриневич Оксана Игоревна	Влияние имидазолиевых ионных жидкостей на удерживание бензимидазолов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ	105
Карнаева Анастасия Евгеньевна	Способы очистки лито- и гидросферы от глифосатов	130
Кудряшова Юлия Олеговна	Батарея натрий-ионных аккумуляторов на основе ванадофосфата натрия и фосфора для электротранспорта	155
Кузнецов Илья Александрович	Импульсный генератор малых кластеров металлов для спектральных исследований методом матричной изоляции: кластеры никеля	194
Синицын Павел Алексеевич	Электрохимическая деструкция органических соединений в растворах электролитов	206
Черевинский Антон Павлович	Разработка и апробация методики определения адгезии на границе волокно – матрица	244
Шевдин Артем Александрович	Создание композиционного материала на основе полимеров с высокой степенью сопряжения и наноразмерных металлоорганических кластеров	266
Шишмакова Елена Михайловна	Композитные плазмонные наноструктуры на основе золота и органокремнезема	294
Новиков Антон Петрович	Нитридные комплексы рения (V) с дитиокарбиматными лигандами для радиофармацевтики	336

Герман К. Э. Ситанская А. В., Волков М. А.	Конверсия органических соединений технеция для получения металлического технеция и его карбида	346
Ханин Д. А., Жуликов В. В., Крутских В. М., Пшеничкина Т. В. Кузнецов В. В.	Перспективы использования покрытий на основе сплавов тугоплавких металлов (Mo, Re) и металлов группы железа для электрокатализа водородной реакции	371
Жуков А. Ф., Копытин А. В. Белова Е. В.	Электрохимические методы анализа в аналитической химии	384
Афанасьев Андрей Викторович	Анализ физико-химических и экстракцион- ных свойств одноосновных фосфорорга- нических кислот, перспективных для технологии редких и рассеянных элементов	411
Лебедев Вячеслав Владимирович	Обзор направлений применения технологий искусственного интеллекта в химии	446
Капустин Е. С., Пшеничкина Т. В., Филатова Е. А., Кузнецов В. В.	Реакции электрохимического выделения кислорода и электроокисления хлорид- и бромид-ионов на оксидных электродах	453
Тягнерёв Е. А., Пшеничкина Т. В., Кузнецов В. В.	Селениды и теллуриды рения и технеция	464
Легкодимова Надежда Сергеевна	Актуальные вопросы ядерной медицины и радиофармацевтики	475
Турьшев Евгений Сергеевич	Новая супрамолекулярная полимерная композиция на основе сульфониевых производных клозо-боратов в качестве мембраны уранил-селективного сенсора	493
Попова Надежда Михайловна	Роль микробных биопленок в формировании аутигенных минералов и изменении геохимических параметров системы водоносных горизонтов	503

Введение. Вместо предисловия.

К.Э. Герман

За последние десятилетия существенные изменения, затронувшие систему высшего образования, произошли и во внутренней ее сфере – в научном осмыслении проблем образования на уровне современного педагогического знания. Изменились структура высшего образования, во многих организациях введена Болонская система. В аспирантурах институтов Российской Академии наук изменился качественный и количественный состав аспирантов. Увеличилось число лиц, занятых подготовкой аспирантов, но возросли и требования к о всем участникам. В 4-х летнем курсе подготовки аспирантов в Российской академии наук наряду со специальными предметами включены также философия (история философии), иностранный язык и педагогика (современные образовательные технологии). Характер выполнения данных курсов позволяет организовать данную работу таким образом, чтобы выйти к моменту ее окончания на разработку аспирантами некоторых материалов, представляющих научный интерес обзорного характера. В НОЦ ИФХЭ РАН предпринята попытка использования данных материалов для развития и совершенствования навыков научного описания у аспирантов. Аналогичная работа может быть выполнена и соискателями в индивидуальном порядке.

Опыт подготовки и оформления данных работ в виде монографий, выпускаемых НОЦ ИФХЭ РАН ежегодно, показал стимулирующий характер данной работы, позволяющей включить аспирантов в научную жизнь Институтов РАН на более широкой платформе.

В данной монографии приведены работы аспирантов 1-го года (2020-2021 учебный год), соискателей и преподавателей НОЦ.

Олигомерные ДНК-аптамеры к гемагглютинирующему вирусу гриппа

Бунин Дмитрий Александрович

Введение

Разработанная в 1990-х годах технология SELEX позволила получать *аптамеры* — короткие одноцепочечные ДНК и РНК, способные высокоаффинно связываться с определенными мишенями, в роли которых чаще всего выступают белки. Достоинства аптамеров открывают широкие перспективы их применения в качестве эффективных ингибиторов мишеней, ответственных за возникновение каких-либо патологий, средств направленной доставки лекарств, компонентов систем для детекции различных мишеней как в диагностических, так и в научных целях.

Одной из актуальных задач настоящего времени является разработка высокочувствительных тест-систем для детекции вируса гриппа А. Вирус гриппа А, принадлежащий к семейству *Orthomyxoviridae*, вызывает пандемии и сезонные эпидемии, несущие серьезную угрозу здоровью и жизни заболевших и является причиной больших экономических издержек.

Мишенью для аптамера в тест-системе на вирус гриппа А может служить гомотримерный гликопротеин гемагглютинин, который является ключевым участником жизненного цикла вируса гриппа А.

Увеличение аффинности аптамеров к мишени позволяет значительно снизить предел обнаружения этих мишеней. Перспективным путем увеличения аффинности к олигомерным мишеням является создание олигомерных аптамеров — молекулярных конструкций, сочетающих в себе несколько аптамерных функциональных модулей, связанных ковалентно или нековалентно. Нековалентное связывание аптамерных модулей обладает некоторыми преимуществами перед ковалентным связыванием: более эффективный синтез и очистка аптамеров, возможность смены и варьирования аптамерных модулей для расширения возможностей тест-системы.

Таким образом, целью данной работы стала разработка димерных аптамеров к гемагглютинирующему вирусу гриппа А и выявление для них структурно-функциональных соотношений.

Ключевые слова: *аптамеры, мультивалентные аптамеры, вирус гриппа А, гемагглютинин.*

Обзор литературы

1. Общие сведения об аптамерах

В 1990-м году авторам пионерской работы [1] из рандомизированной библиотеки объемом 65 536 олигонуклеотидов при помощи многократного повтора циклов связывания олигонуклеотидов с ДНК-полимеразой бактериофага Т4 (gp43) в качестве мишени, амплификации связавшихся и элюции несвязавшихся олигонуклеотидов, удалось выбрать две нуклеотидные последовательности, с высокой аффинностью связывающиеся с этой мишенью. По предложению авторов, такой способ отбора лигандов получил название SELEX (*Selective Evolution of Ligands by Exponential Enrichment*, метод селективной эволюции аптамеров путём экспоненциального обогащения).

Приблизительно в то же самое время исследователи, работавшие независимо, аналогичным способом из библиотеки объемом 1010 различных последовательностей отобрали несколько олигонуклеотидов, специфично связывающихся с молекулами некоторых антрахиноновых красителей [2]. Для обозначения таких коротких синтетических молекул РНК или ДНК, которые специфично связываются с определенными мишенями, Эллингтон ввел термин «аптамер» (от лат. *aptus* — соответствовать и греч. *meros* — часть) [2]. Метод SELEX стал классическим способом отбора аптамеров, а также появились различные модификации его протокола, например позволяющие использовать в качестве мишеней клетки (cell-SELEX) [3].

На сегодняшний день разработаны аптамеры к широчайшему спектру мишеней, начиная с ионов металлов и низкомолекулярных соединений [2], заканчивая биополимерами, вирусами и клетками [4].

Аптамеры имеют уникальную пространственную структуру, обеспечивающую специфичное узнавание ими молекул–мишеней. В основе структур молекул аптамеров лежат мотивы вторичной структуры, характерные для нуклеиновых кислот: двойные спирали, G–квадруплексы и пр. [5]. В качестве факторов, обуславливающих стабилизацию этих структур можно выделить гидрофобный эффект, выигрыш энергии из-за образования водородных связей, стэкинг-взаимодействие π -систем гетероциклических оснований, электростатическое отталкивание между фосфатными группами остова, а также присутствие некоторых катионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ и др.), способных координироваться по донорным атомам в молекулах аптамеров [6].

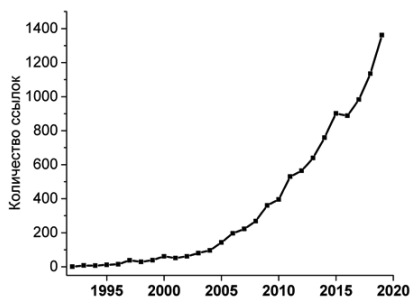


Рис. 1. Количество ссылок по запросу «aptamer» в базе данных PubMed с 1992 по 2019 год.

химическая модификация аптамеров. Также антитела, в отличие от аптамеров, способны специфично связывать лишь иммуногенные, низкотоксичные молекулы.

Эти преимущества аптамеров побудили исследователей интенсифицировать работы в области аптамеров, о чем свидетельствует динамичный рост количества публикации за последние 30 лет в этой области химии нуклеиновых кислот (Рис. 1).

Создание таких коротких одноцепочечных РНК или ДНК в настоящее время выполняется при помощи автоматического твердофазного синтеза,

С точки зрения функциональной активности, природными аналогами аптамеров являются антитела. Аптамеры по ряду характеристик превосходят их [7]: молекулы аптамеров имеют небольшие размеры, они могут быть получены при помощи химического синтеза, тогда как антитела выделяют из клеток, легко осуществима сайт-специфическая

прекрасно зарекомендовавшего себя как недорогой, быстрый, простой в исполнении и хорошо отработанный метод получения олигонуклеотидов, дающий стабильно высокие выходы целевых продуктов. В качестве «строительных блоков» в таком методе применяются 5'-защищенные нуклеозиды и дезоксинуклеозиды с амидофосфитными группами в 3'-положении и защищенными аминогруппами гетероциклических оснований. Гетероциклические основания и дезоксирибозный цикл такого синтона могут быть заранее модифицированы различными группами [8], что в конечном итоге означает модификацию требуемого олигонуклеотида и позволяет вводить целый ряд функциональных групп, например флуорофорных и FRET-меток, гидрофобных групп для повышения аффинности связывания аптамера с гидрофобными аминокислотными остатками белков-мишеней (так называемые SOMAmers; SOMAmer — от англ. «*slow off-rate modified aptamers*»), модифицированные аптамеры с низкими скоростями диссоциации от мишени [9]) и групп, повышающих фармакокинетические характеристики потенциальных препаратов на основе аптамеров [8,10].

Перечисленные преимущества позволяют использовать аптамеры как возможную замену моноклональным антителам [11] для диагностики и терапии заболеваний, в качестве компонентов тест-систем для детекции различных мишеней (в частности, при диагностике онкологических заболеваний), в качестве противовирусных препаратов [12] и как средства адресной доставки лекарств.

2. Мультимерные аптамеры

Мультимерные аптамеры представляют большой интерес вследствие повышенной специфичности и аффинности к мишени из-за множественного связывания.

2.1. Принципы конструирования мультимерных аптамеров

Мультимерные аптамеры содержат в структуре несколько одинаковых или различных функциональных аптамерных модулей, которые соединены т.н. «линкерами». Ключевым фактором при дизайне мультиаптамерных

конструкций является способ соединения аптамерных модулей, выбор которого зависит от требуемых функций мультиаптамерной конструкции, специфики взаимодействия аптамера и мишени, а также от условий, в которых будет функционировать конкретная мультиаптамерная конструкция [13].

Все разнообразие мультимерных аптамерных конструкций условно можно разделить на две группы: в первую входят конструкции, в структуре которых аптамеры связаны ковалентно; вторая группа представлена конструкциями с нековалентно связанными аптамерами [13] (*Рис. 2*). Ковалентная конъюгация аптамеров осуществляется при помощи т.н. «линкеров», роль которых часто играют олиго(А) и олиго(Т)-последовательности [14,15].

В качестве линкеров ненуклеотидной природы используют фрагменты полиэтиленгликоля, или PEG-олигомеры [16], а также полиакриламидные линкеры [17]. Также возможно ковалентное связывание аптамеров с модифицированной поверхностью при помощи активных якорных функциональных групп. Стоит также отметить большую роль в ковалентном связывании целого класса реакций «клик-химии», катализируемых ионами переходных металлов. Такие реакции характеризуются мягкими условиями проведения и стабильно высокими выходами целевых продуктов [18].

Нековалентное связывание аптамерных модулей может быть реализовано с использованием взаимодействия «биотин–стрептавидин», при помощи комплементарных взаимодействий нескольких аптамерных модулей, модифицированных дополнительными нуклеотидными линкерами, либо при помощи взаимодействия таких модифицированных модулей с нуклеотидной матрицей [13] (*Рис. 2*).

При создании мультиаптамерных конструкций следует принимать во внимание что на функционирование таких конструкций оказывают влияние длина и природа линкера, соединяющего аптамеры (например, последовательность нуклеотидов линкера может образовывать элементы

вторичной структуры нуклеиновых кислот с последовательностью самих аптамеров).

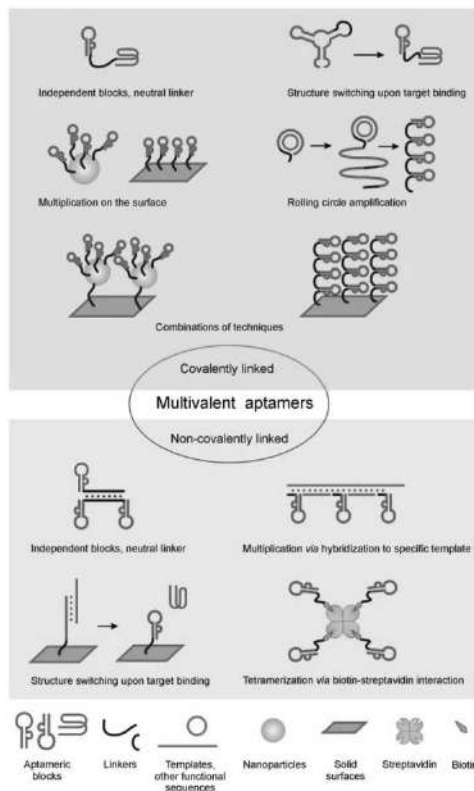


Рис. 2. Две стратегии конструирования мультимерных аптамеров [13].

Большой интерес представляет соединение аптамеров в одной конструкции именно при помощи нековалентных взаимодействий. Это обусловлено более простым и эффективным синтезом каждого компонента мультимерной конструкции в отдельности и возможностью смены аптамерных модулей, что может быть востребовано для различных практических задач.

Впервые концепцию сборки ДНК–наноконструкций при помощи нековалентных взаимодействий между пуриновыми и пиримидиновыми гетероциклическими основаниями предложил Надриан Симэн. В частности, в

оригинальной работе он предложил сборку *in vitro* так называемых трех- и четырехлучевых структур («junctions») и ДНК-решеток («DNA-lattices») [19], а также конструкций, аналогичных известным Y-образным репликационным вилкам, которые образует двуцепочечная ДНК под влиянием хеликазной активности (Рис. 3а) и структурам Холлидея (Рис. 3б), образующимся в процессе рекомбинации.

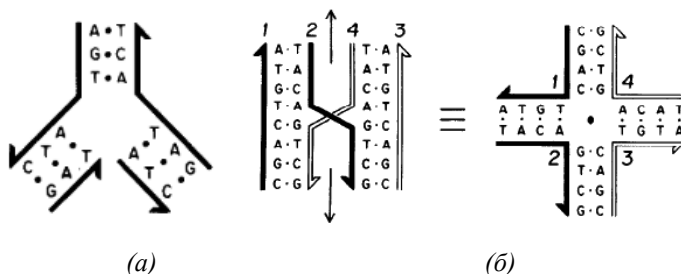


Рис. 3. (а) — репликационная «вилка» [19]; (б) — структуры Холлидея образующиеся в ходе рекомбинации ДНК [19]. Стрелками показано направление от 5' к 3'-концу нуклеотидных последовательностей.

Стало понятно, что возможно конструирование сложных систем с применением в качестве нековалентных линкеров известных мотивов пространственной структуры НК (двойные спирали, G-квадруплексы, i-мотивы).

В обзоре [15] подробно рассмотрены характеристики каждого типа структуры НК как линкера для связывания нескольких аптамерных модулей. Для каждого типа структуры ДНК характерны свои оптимальные условия фолдинга, что следует учитывать при дизайне мультиаптамерных конструкций.

Таким образом, применение принципов самосборки ДНК-наноконструкций в создании мультиаптамерных конструкций является перспективным для создания гомо- или гетереоолигомерных аптамеров, состоящих из нескольких одинаковых или различных модулей, проявляющих функциональную активность.

2.2. Мультиаптамерные конструкции как узнающие элементы

Концепция мультимеризации узнающих элементов для достижения более высокой аффинности за счет увеличения avidности описана в работе [20], где подробно рассмотрены олигомерные сенсоры различной природы (органические рецепторные молекулы, дендримерные полимеры и т.п.), способные высокоспецифично и высокоаффинно связываться с олигомерной мишенью за счет множественного связывания. Там же подобные кооперативные взаимодействия проанализированы с позиций термодинамики процессов связывания сенсора с мишенью.

Аналогично, создание мультиаптамерных конструкций позволяет в ряде случаев добиться значительного увеличения аффинности к олигомерной мишени по сравнению с исходным аптамером за счет кооперативного связывания. Такие мультиаптамерные конструкции могут найти применение в качестве высокочувствительных биосенсоров для различных мишеней [13].

В качестве примера, можно привести создание целой серии гомодимерных аптамерных конструкций к тромбину на основе хорошо изученного аптамера к тромбину HD1 (также известного как 15-TBA, *thrombin-binding aptamer*, Рис. 4) [15]. В их структурах два G-квадруплекса аптамера HD1 ковалентно связаны при помощи линкеров d(T), d(TTT) и [21], а также связаны нековалентно при помощи линкеров, образующих в первом случае двойную спираль в десять пар, а во втором — G-квадруплекс с тремя тетрадами (Рис. 5).

Такие гомодимерные аптамеры показали двукратное повышение активности по отношению к тромбину в сравнении с HD1, а в случае конструкции сТТ-2 — почти трехкратное повышение активности (Табл. 1).

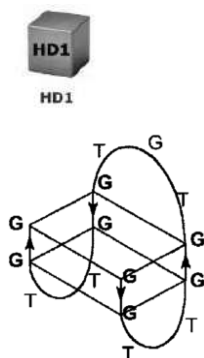


Рис. 4. Аптамер HD1 (15-ТВА) в своей структуре имеет две G-тетрады, образующие G-квадруплекс и три латеральные петли [15].

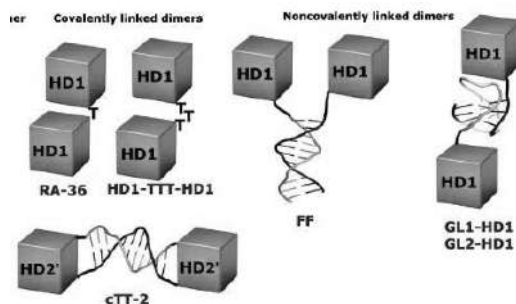


Рис. 5. Структуры различных гомодимерных аптамеров к тромбину [15].

Табл. 1. Сравнение различных гомодимерных аптамеров к тромбину [15].

Аптамер	Последовательность (5'→3')	Активность в отн. тромбина
HD1	ggttgggtgtggttgg	1
HD1-T- HD1	ggttgggtgtggttgg-T- ggttgggtgtggttgg	2,0
HD1-TTT- HD1	ggttgggtgtggttgg-TTT- ggttgggtgtggttgg	1,2
cTT-2		2,7
FF	A15-T5-ggttgggtgtggttgg + gggtgtgtgtggttgg-A5-T15	2,0
GL1-HD1	ggttgggtgtggttgg-TTTT-GGG-TTTT-GGG	2,0
GL2-HD1	ggttgggtgtggttgg-TTTT-GGGG-TTTT-GGGG	2,0

Значительного увеличения аффинности к олигомерной мишени (В-клеточный рецептор, BCR) удалось добиться путем олигомеризации аптамера TD05.17 с LNA-элементами [16] (Рис. 6). Показано понижение кажущихся констант диссоциации комплекса «аптамер-BCR» при тримеризации (256 нМ) и тетрамеризации (272 нМ) по сравнению с исходным аптамером TD05.17, для которого значение данной константы более 104 нМ.

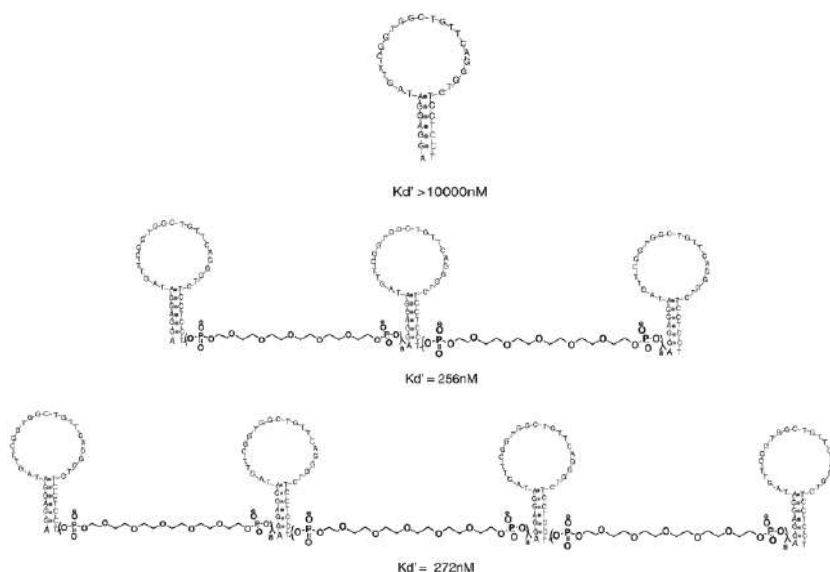


Рис. 6. Аптамер TD05.17 (верхний рисунок) и его олигомеры с PEG-линкерами, соединяющими аптамерные модули. Показаны кажущиеся константы диссоциации комплекса аптамер-мишень (K_d'). Красным выделены LNA-нуклеотиды (от англ. Locked Nucleic Acids — нуклеотиды с 2'-4'-оксиметиленовым мостиком.) [16].

В работе [14] обсуждается повышение аффинности связывания димерного аптамера к эндотелиальному фактору роста VEGF165 по сравнению с недимеризованным исходным аптамером VEa5 [22]. Эндотелиальный фактор роста VEGF165 — сигнальный белок, который вырабатывается клетками для стимулирования роста сосудов. Это гомодимерный белок, который содержит рецептор-связывающий и гепарин-связывающий домены; аптамер VEa5 связывается с гепарин-связывающим доменом VEGF165. Авторами обнаружено почти двадцатикратное повышение аффинности при переходе от аптамера VEa5 ($K_D = 116,3$ нМ, определена по методу SPR) к димерному аптамеру VEa5-VEa5 ($K_D = 6,2$ нМ, SPR).

Аналогичный способ увеличения аффинности аптамера реализован в работе [23]. Авторами рассматривается аптамер к Met-рецептору, связывающему белок HGF — фактор роста клеток печени (Рис. 7). Связывание лиганда HGF

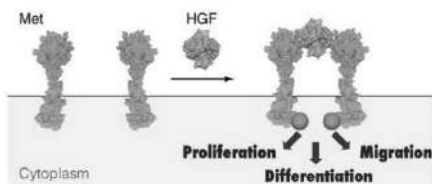


Рис. 7. Связывание Met-рецептора с фактором HGF и димеризация Met-рецептора с последующим запуском различных внутриклеточных сигналов [23].

приводит к димеризации Met-рецептора и его автофосфорилированию, что индуцирует внутриклеточные сигналы, регулирующие различные процессы (в частности, пролиферацию клеток). Ранее был описан 50-звенный ДНК-аптамер SL1 к Met-рецептору, который продемонстрировал высокую аффинность к мишени ($K_D = 123$ нМ, SPR) [24]. Авторы предположили, что димеризация аптамера через ковалентные и нековалентные линкеры различной длины даст возможность связывать обе субъединицы гомодимера Met (Рис. 8а), что косвенно подтвердилось повышенным уровнем автофосфорилирующей активности Met-рецептора, связанного с димерным аптамером (Рис. 8б).

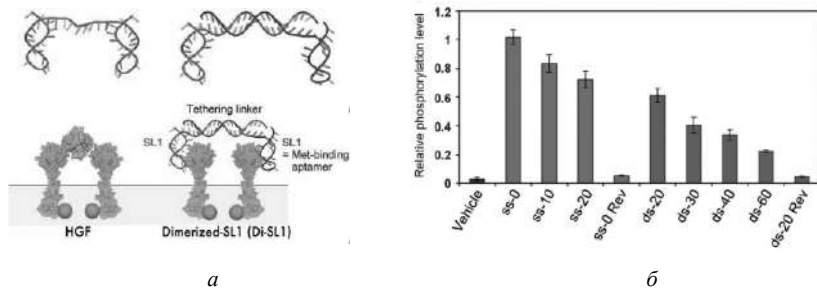


Рис. 8. (а) Типы линкеров для димеризации аптамера SL1, а также связывание димерного аптамера SL1 с Met-рецептором на поверхности клетки и (б) относительные уровни автофосфорилирующей активности Met-рецептора при связывании с димерными аптамерами содержащими одноцепочечные линкеры (ss, зеленые столбики) и двуцепочечные линкеры (ds, синие столбики). После обозначения типа линкера указано число нуклеотидов в линкере в случае ss и число пар оснований в случае ds [23].

Целый ряд примеров мультиаптамерных конструкций, применяющихся в качестве биосенсоров, приведен в [13].

3. Аптамеры к гемагглютнину вируса гриппа А

Вирус гриппа А, принадлежащий к семейству Orthomyxoviridae, вызывает пандемии и сезонные эпидемии, несущие серьезную угрозу здоровью и жизни заболевших, и является причиной больших экономических издержек [25].

На поверхности мембраны вириона вируса гриппа экспонирован гомотримерный гликопротеин гемагглютинин, ответственный за прикрепление вирусной частицы к клетке-хозяину через сialовые кислоты на поверхности ее мембраны, а также за слияние вирусной мембраны с мембраной эндосомы (Рис. 9) [12].

Каждая из субъединиц гомотримера гемагглютинина состоит из НА1-домена (около 320 АК-остатков), связывающего сialовые кислоты, НА2-домена (около 220 АК-остатков), закоренного в мембране вируса и сигнального пептида (20 АК-остатков) [26].

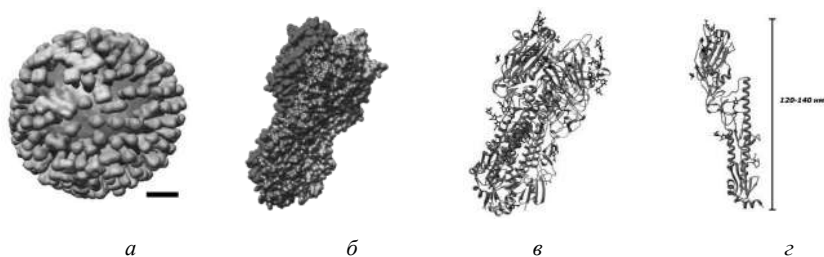


Рис. 9. (а) вирусная частица (вирион) вируса гриппа и его поверхностные белки (зеленые — гемагглютинин, желтые — нейраминидаза) [27]; (б) общий вид тримера гемагглютинина (PDB ID 2wr1); (в) тример гемагглютинина с элементами вторичной структуры и остатками олигосахаридов; (г) мономер гемагглютинина с указанием линейных размеров молекулы (PDB ID 2wr1).

В литературе есть сведения о более чем сорока аптамерах к гемагглютнину гриппа [12], однако наиболее подробно описаны аптамеры RHA0385 (G7) и RHA0006 (G6), селективированные к НА1-субъединице гемагглютинина гриппа штамма H5N1, но специфичные к широкому спектру штаммов вируса гриппа А [28].

Поскольку гемагглютинин — олигомерный белок, олигоаптамерные конструкции могут иметь значительно большую аффинность к нему по сравнению с мономерными аптамерами, по аналогии с рассмотренными выше олигомерными аптамерами к олигомерным мишеням. На настоящий момент нет описанных в литературе попыток создания мультиаптамерных конструкций к гемагглютинину вируса гриппа. Ранее были предприняты первые попытки охарактеризовать структуру аптамера RHA0385 (G7) к гемагглютинину вируса гриппа А [29]: показано, что в его структуре есть G-квадруплекс. Аптамер RHA0006 (G6) содержит в первичной структуре поли(G)-повторы, что позволяет предположить, что в его пространственной структуре также есть G-квадруплексы, поэтому целесообразно рассмотреть методы изучения этих неканонических структур ДНК.

4. Методы изучения структур аптамеров с G-квадруплексами

4.1. Спектроскопия кругового дихроизма

Спектроскопия кругового дихроизма (КД) — классический метод изучения структуры нуклеиновых кислот, который позволяет идентифицировать различные типы вторичной структуры НК. Метод базируется на явлении кругового дихроизма, которое возникает при прохождении циркулярно поляризованного электромагнитного излучения через оптически активную среду. Поглощение лево- и правополяризованного света хиральными молекулами различно; количественно это различие описывается величиной молярной эллиптичности $\theta = \arctg(a/b)$ [град.] [30] (отношение малой a и большой b полуосей эллипса на *Рис.10а*) или более употребительной величиной кругового дихроизма $\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$ [М⁻¹см⁻¹], являющейся разницей между молярными коэффициентами поглощения лево- и правополяризованного света [31].

Вторичную структуру ДНК образуют нуклеотиды с различной ориентацией гликозидной связи (син- и анти- конформации, *Рис. 10б*), характеризующиеся различным расположением гетероциклического основания относительно дезоксирибозного цикла. Положение пиков на

спектрах КД дает информацию о наличии *син*- и *анти*-конформаций нуклеотидов в структуре исследуемой молекулы.

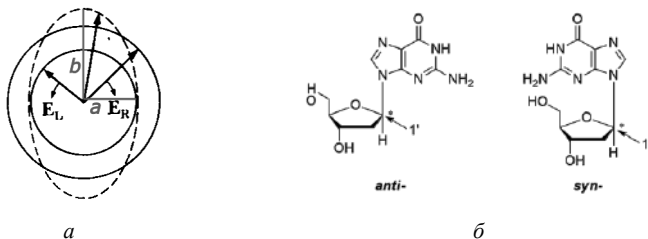


Рис. 10. (а) – пунктирный эллипс описывает конец вектора, являющегося суммой векторов электрических компонент (E) лево- (L) и право- (R) поляризованных волн. Арктангенс отношения его малой (a) и большой (b) полуосей дает величину эллиптичности θ ; (б) – *анти*- и *син*-конформации гуанозина. Стрелкой показан асимметрический $C1'$ -атом углерода [30].

Широкое применение метода обуславливает целый ряд достоинств: высокую чувствительность метода (возможна работа с образцами, содержащими ДНК в количестве 20 мкг/мл), возможность работать с растворами исследуемых образцов в различных буферных системах и высокую скорость регистрации спектров. Особенно стоит отметить возможность титрования, что позволяет исследовать конформационные изменения НК при изменении условий (ионный состав, полярность среды и пр.) и возможность работы в градиенте температур, что позволяет оценить термическую стабильность и термодинамические параметры структуры ДНК [31].

Довольно полное описание спектроскопических картин, присущих различным формам ДНК дано в работе [31]. Здесь стоит кратко дать описание спектров КД G-квадруплексов. G-квадруплексы образуются в результате внутри- и межмолекулярных взаимодействий ДНК, содержащих повторы из гуанозинов. Остатки гуанозина из разных G-блоков (для внутримолекулярных G-квадруплексов) или из разных цепей (для межмолекулярных G-квадруплексов) при помощи водородных связей образуют G-тетрады (Рис. 11а), укладываемые в стопки Рис. 11б).

Одним из факторов, определяющих стабилизацию G-квадруплексов является координация по карбонильным группам гуанозинов катионов

металлов, причем на локализацию катиона влияет ионный радиус и свободная энергия гидратации катиона: катионы с малым ионным радиусом координируются между остатками гуанозина одной тетрады, а с большим — между двумя тетрадами (Рис. 11б, в). Кроме того, стабилизирующий эффект оказывают стэкинг-взаимодействия между ароматическими системами остатков гуанозина.

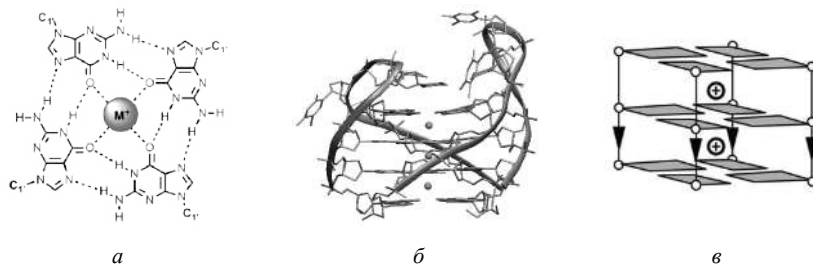


Рис. 11. (а) – G-тетрада, (б) – бимолекулярный G-квадруплекс, образованный олигонуклеотидом d(G4T3G4), PDB ID 2AVJ. Серым выделены G-тетрады, зеленые — нуклеотиды, принадлежащие петлям, зелеными шариками обозначены катионы, интеркалирующиеся между G-тетрадами [32], (в) – схематическое изображение G-квадрулекса, между G-тетрадами помещены катионы [33].

Возможность различной взаимной ориентации цепей образующих G-квадруплекс обуславливает различные варианты топологии G-квадрулексов: выделяют параллельные, антипараллельные и гибридные (смешанные) G-квадруплексы [34] (Рис. 12). Тетрады в G-квадруплексах соединены петлями, которые состоят из нуклеотидных последовательностей, фланкирующих и разделяющих G-тракты. Различают пропеллерные, латеральные и диагональные петли [34] (Рис. 13).

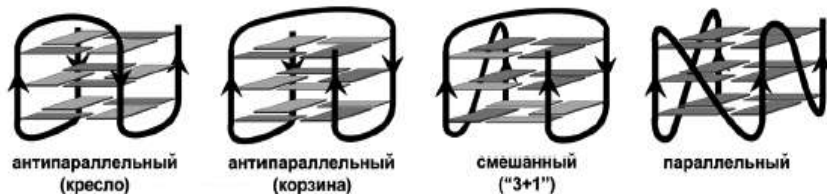


Рис. 12. Различные варианты топологии G-квадрулексов [34].

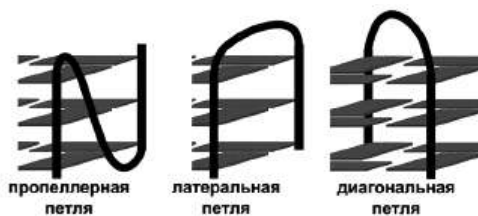


Рис. 13. Различные типы петель в G-квадруплексах [34].

Как уже оговаривалось, метод спектроскопии КД позволяет различать *син*- и *анти*-конформации нуклеозидов в структуре НК. Применительно к G-квадруплексам в зависимости от топологии распределение конформаций гуанозинов таково: в параллельных G-квадруплексах гуанозины представлены в *анти*-конформации (зеленые на Рис. 12), в антипараллельных и гибридных (смешанных) — в *син*- и *анти*-конформациях (желтые и зеленые на Рис. 12).

Для G-квадруплексов принята следующая интерпретация КД-спектров: минимум при 260 нм и максимум в области 290 нм указывают на квадруплексы антипараллельного типа, а минимум на 240 нм и максимум в области 260 нм соответствует параллельным квадруплексам (Рис. 14) [35,36].

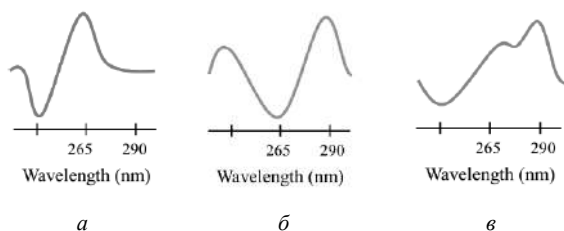


Рис. 14. Характерные спектры КД для G-квадруплексов: (а) – параллельного типа; (б) – антипараллельного типа; (в) – гибридных G-квадруплексов (смешанного типа) [36].

Зачастую спектры КД отличаются от характерных для какой-либо топологии и отнесение исследуемого G-квадруплекса к какому-либо типу может оказаться затруднительным. Согласно работам [36,37] такое соотнесение можно выполнить, при помощи величины r , определяемой как:

$$r = \frac{\Delta\epsilon^{265}}{|\Delta\epsilon^{265}| - \Delta\epsilon^{290}},$$

где $\Delta\epsilon$ – молярная круговая дихроичность на указанной в верхнем индексе длине волны. Значения $1 > r \geq 0,5$ соответствуют G-квадруплексам параллельного типа, $0,5 > r > 0$ соответствуют гибридным (смешанным), а $r < 0$ — антипараллельным G-квадруплексам.

4.2. ^1H -ЯМР-спектроскопия

В органической химии широко распространен метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на различных ядрах, обладающих ненулевым спином (чаще всего ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P). Суть метода состоит в явлении резонансного поглощения или излучения энергии во внешнем магнитном поле веществом, в состав которого входят ядра с ненулевым спином. Поглощение или излучение происходит на определенной частоте, характерной для каждой функциональной группы и зависящей от ее химического окружения.

^1H -ЯМР применяется и для исследования структуры нуклеиновых кислот, в частности G-квадруплексов [33]. Для имино-протонов (H1) остатков гуанозина в структуре G-квадруплексов характерны сигналы при 10 – 12 м.д. (Рис. 15) [33]. Интересной особенностью является замедленный обмен имино-протонов центральной G-тетрады, сигналы которых остаются и при снятии спектра в тяжелой воде (Рис. 15).

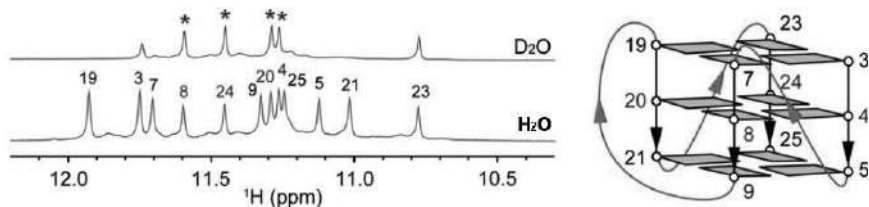


Рис. 15. Сигналы протонов в области 10 – 12 м.д. на ^1H -ЯМР спектре олигонуклеотида, образующего G-квадруплекс (верхний спектр зарегистрирован с использованием в качестве растворителя D_2O , нижний — с использованием H_2O).

Звездочками обозначены сигналы имино-протонов гуанозинов, принадлежащих центральной G-тетраде.

Справа — структура G-квадруплекса. [33]

Более сложные техники ЯМР-экспериментов дают оценивать магнитные взаимодействия протонов гуанозинов в *син*- и *анти*-конформациях (Рис. 16).

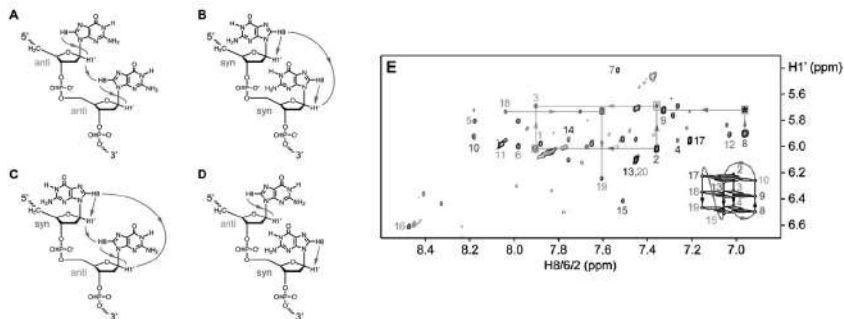


Рис. 16. Взаимодействия протонов в гуанозинах с различной ориентацией гликозидной связи (A – D) и отражение этих взаимодействий в виде кросс-пиков на двумерном ЯМР (E) [33].

В методе ЯМР становится возможным наблюдение за изменением структуры молекулы в растворе в зависимости от условий (относительно G-квадруплексов, например, в ходе титрования солями аммония и калия, катионы которых стабилизируют G-квадруплексы [38]).

4.3. Эксклюзионная высокоэффективная жидкостная хроматография

Хроматографические методы разделения основаны на распределении веществ между подвижной и неподвижной (стационарной) фазами. В различных хроматографических методах распределение может происходить по какому-либо свойству: заряду, гидрофобности, аффинности к какому-либо веществу, иммобилизованному на неподвижной фазе, массе и размеру молекул. Разделение веществ по двум последним свойствам реализуется в эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии (эксклюзионной ВЭЖХ). В этом хроматографическом методе стационарная

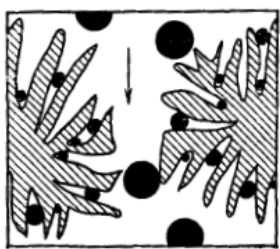


Рис. 17. Поведение крупных и малых молекул при контакте с частицами стационарной фазы (заштрихованы) в эксклюзионной ВЭЖХ. Стрелкой показано движение подвижной фазы [39].

фаза необходима для формирования пор, которые заполняет подвижная фаза с анализируемой смесью веществ (Рис. 17). Способность молекулы проникать в поры носителя обратно коррелирует с массой и размером молекулы (гидродинамическим радиусом), таким образом, молекулы с большим размером, чем размер пор носителя не попадают в них и проходят между частицами носителя, а молекулы с меньшим размером попадают в поры и удерживаются в них из-за чего они движутся через колонку наиболее медленно. Молекулы промежуточного размера могут проникать лишь в некоторые поры, соответствующие им по размеру [39].

Для характеристики анализируемых веществ вводят удерживаемый объем (V_R). Эта величина для крупных молекул оказывается меньше, чем этот же параметр для меньших молекул. Удерживаемый объем является характеристичной величиной для каждой молекулы при одинаковых условиях хроматографического анализа.

Эксперименты предвдварет калибровка хроматографической колонки для получения зависимости молекулярной массы (M) от объема удерживания (V_R или от относительного объема удерживания V_R/V_0) в виде

$$\lg M = C_1 - C_2 V_R,$$

где C_1 и C_2 — коэффициенты [39]. На *Рис. 18* представлена типичная для эксклюзионной ВЭЖХ калибровочная зависимость. Условия анализа подбираются таким образом, чтобы разделение протекало в пределах линейного участка кривой (участок СД на *Рис. 18*), так как в нелинейных областях эффективность разделения низка.

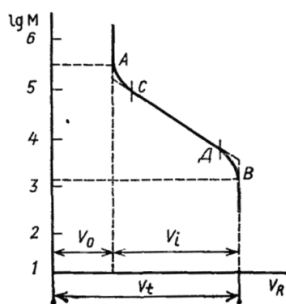


Рис. 18. Типичная калибровочная кривая в методе эксклюзионной ВЭЖХ. V_0 — объем растворителя между частицами носителя («мертвый объем») [39].

Описываемый метод позволяет разделять молекулы в диапазоне молекулярных масс $10^2 - 10^8$ Да, что делает его особенно привлекательным для разделения биополимеров. В исследованиях НК используется детекция поглощения при 260 нм на выходе из хроматографической колонки [39].

Метод эксклюзионной ВЭЖХ достаточно прост в исполнении, универсален, так как позволяет варьировать состав и ионную силу буферной системы, pH. Однако, он обладает некоторыми недостатками, например, большим разбавлением исследуемого образца [39].

Результаты работы [40] иллюстрируют универсальность метода эксклюзионной ВЭЖХ: авторы исследовали более 110 олигонуклеотидов, образующих различные типы пространственной структуры (одноцепочечные ДНК, несовершенные шпильчатые дуплексы, дуплексы, G-квадруплексы, i -мотивы, триплексы) и смогли обеспечить оптимальные условия (ионный состав, pH) существования каждого типа структуры в хроматографическом анализе. Кроме того, удалось провести калибровку

хроматографической колонки для различных типов структуры НК и в частности, для G-квадруплексов продемонстрировать высокую разрешающую способность метода в отношении структур с разной компактностью (*Рис. 19а*), зависящую от длины и типа петель и длины 5'- и 3'-фланкирующих нуклеотидных последовательностей в G-квадруплексах. Также, удалось разделить мономерные и олигомерные структуры для G-квадруплексов (*Рис. 19б*).

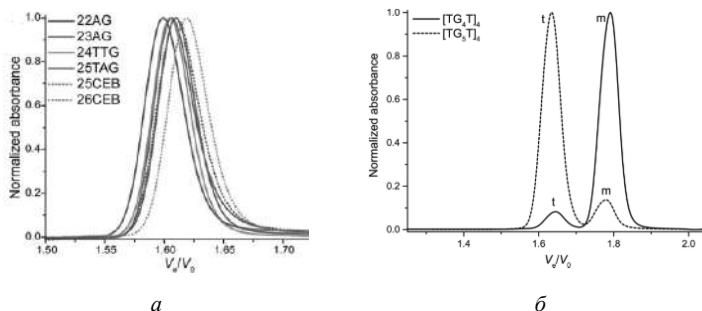


Рис. 19. (а) – разделение различных трехтетрадных G-квадруплексов, различающихся типом и длиной петель и длиной фланкирующих последовательностей; (б) – разделение тетрамеров (t) и мономеров (m) G-квадруплексов $[TG_4T]_4$ и $[TG_5T]_4$ [40].

Эксклюзионная ВЭЖХ оказалась удобным способом разделения полиморфных смесей G-квадруплексов [40-42]. Присущий G-квадруплексам полиморфизм давно известен: например, теломерная последовательность человека $d(GGGTTA)_4$ теоретически может образовать около 200 различных структур [43] (хотя идентифицированы были лишь четыре). Различные варианты фолдинга G-квадруплексов обусловлены множеством факторов, в числе которых концентрация образующего G-квадруплекс олигонуклеотида, режим отжига и охлаждения раствора, концентрация ионов, стабилизирующих G-квадруплексы (известна тенденция G-квадруплексов к образованию более богатого набора конформаций в присутствии ионов K^+ , нежели Na^+), присутствие органических растворителей и пр.

Эксклюзионную ВЭЖХ используют в сопряжении с другими методами (спектроскопическими, гидродинамическими) для разделения и характеристики G-квадруплексов. Например, в работе [41] описано фракционирование смеси G-квадруплексов, образующихся в растворе олигонуклеотида $d[(GGT)_4TGT(GGT)_3GG]$ с последующей характеристикой фракций при помощи спектроскопии КД и 1H -ЯМР (Рис. 20).

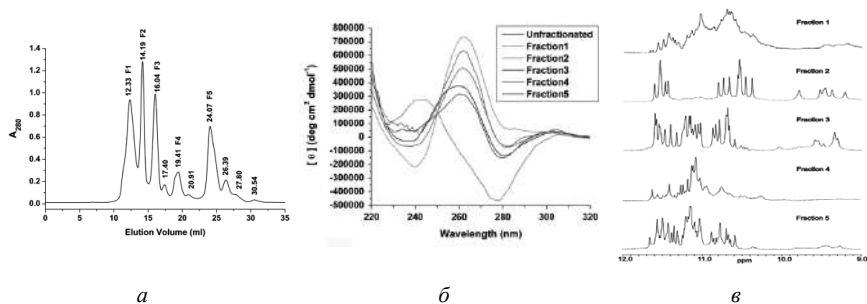


Рис. 20. (а) – ВЭЖХ-хроматограмма смеси в растворе олигонуклеотида $d[(GGT)_4TGT(GGT)_3GG]$; (б) – спектры КД фракций; (в) – спектры ЯМР фракций [41].

Разделение различных конформаций G-квадруплексов, образуемых промоторными последовательностями *c-kit*, в работе [42] также проводилось с привлечением эксклюзионной ВЭЖХ (Рис. 21).

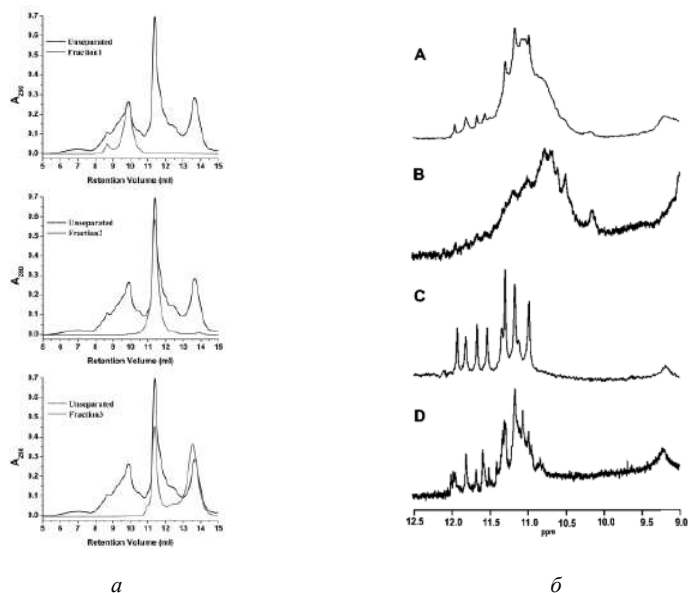


Рис. 21. (а) – ВЭЖХ-профили; (б) – ЯМР-спектры (область 9 – 12 м.д.):

А – неразделенная смесь G-квадруплексов, В, С, D – ЯМР-спектры фракций 1,2,3, соответственно [42].

Каждую из полученных фракций удалось охарактеризовать при помощи ЯМР-спектроскопии.

Таким, образом метод эксклюзионной ВЭЖХ оказался пригоден для анализа и разделения НК, а его универсальность позволяет широко варьировать условия анализа, что особенно важно для НК, так как их пространственная структура сильно зависит от присутствия катионов металлов, pH и других условий.

Список литературы

1. Tuerk C., Gold L. Systematic evolution of ligands by exponential enrichment: RNA ligands to bacteriophage T4 DNA polymerase. // Science. 1990. V. 249. №4968. P. 505–510.
2. Ellington A.D., Szostak J.W. In vitro selection of RNA molecules that bind specific ligands. // Nature. 1990. V. 346. №6287. P. 818–822.

3. Homann M., Göringer H.U. Combinatorial selection of high affinity RNA ligands to live African trypanosomes. // *Nucleic Acids Res.* 1999. V. 27. №9. P. 2006–2014.
4. Shigdar S., Luczo J., Wei M.Q., Bell R., Danks A., Liu K., Duan W. Aptamer Therapeutics: The 21st Century's Magic Bullet of Nanomedicine. // *Open Conf. Proc. J.* 2014. V. 1. №1. P. 118–124.
5. Gelinas A.D., Davies D.R., Janjic N. Embracing proteins: Structural themes in aptamer-protein complexes. // *Curr. Opin. Struct. Biol.* Elsevier Ltd. 2016. V. 36. P. 122–132.
6. SantaLucia J., Hicks D. The thermodynamics of DNA structural motifs. // *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 2004. V. 33. P. 415–440.
7. Sun H., Zhu X., Lu P.Y., Rosato R.R., Tan W., Zu Y. Oligonucleotide aptamers: New tools for targeted cancer therapy. // *Mol. Ther. - Nucleic Acids.* 2014. V. 3. №May.
8. Röthlisberger P., Hollenstein M. Aptamer chemistry. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* Elsevier B.V. 2018. V. 134. P. 3–21.
9. Davies D.R., Gelinas A.D., Zhang C., Rohloff J.C., Carter J.D., O'Connell D., Waugh S.M., Wolk S.K., Mayfield W.S., Burgin A.B., Edwards T.E., Stewart L.J., Gold L., Janjic N., Jarvis T.C. Unique motifs and hydrophobic interactions shape the binding of modified DNA ligands to protein targets. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2012. V. 109. №49. P. 19971–19976.
10. Bouchard P.R., Hutabarat R.M., Thompson K.M. Discovery and Development of Therapeutic Aptamers. // *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* 2010. V. 50. №1. P. 237–257.
11. Zhou J., Rossi J. Aptamers as targeted therapeutics: Current potential and challenges. // *Nat. Rev. Drug Discov.* 2017. V. 16. №3. P. 181–202.
12. Zavyalova E., Kopylov A. Aptamers to Hemagglutinin: A Novel Tool for Influenza Virus Recognition and Neutralization. // *Curr. Pharm. Des.* 2016. V. 22. №31. P. 4835–4853.

13. Vorobyeva M., Vorobjev P., Venyaminova A. Multivalent aptamers: Versatile tools for diagnostic and therapeutic applications. // *Molecules*. 2016. V. 21. №12. P. 14–16.
14. Hasegawa H., Taira K.I., Sode K., Ikebukuro K. Improvement of aptamer affinity by dimerization. // *Sensors*. 2008. V. 8. №2. P. 1090–1098.
15. Zavyalova E., Kopylov A. DNA aptamer-based molecular nanoconstructions and nanodevices for diagnostics and therapy // *Nanostructures for the Engineering of Cells, Tissues and Organs: From Design to Applications*. Elsevier Inc. 2018. 249–290 p.
16. Mallikaratchy P.R., Ruggiero A., Gardner J.R., Kuryavyi V., Maguire W.F., Heaney M.L., McDevitt M.R., Patel D.J., Scheinberg D.A. A multivalent DNA aptamer specific for the B-cell receptor on human lymphoma and leukemia. // *Nucleic Acids Res*. 2011. V. 39. №6. P. 2458–2469.
17. Yang L., Meng L., Zhang X., Chen Y., Zhu G., Liu H., Xiong X., Sefah K., Tan W. Engineering polymeric aptamers for selective cytotoxicity. // *J. Am. Chem. Soc*. 2011. V. 133. №34. P. 13380–13386.
18. Fouz M.F., Mukumoto K., Averick S., Molinar O., McCartney B.M., Matyjaszewski K., Armitage B.A., Das S.R. Bright fluorescent nanotags from bottlebrush polymers with DNATipped bristles. // *ACS Cent. Sci*. 2015. V. 1. №8. P. 431–438.
19. Seeman N.C. Nucleic acid junctions and lattices. // *J. Theor. Biol*. 1982. V. 99. №2. P. 237–247.
20. Krishnamurthy V.M., Estroff L.A., Whitesides G.M. Multivalency in Ligand Design // *Fragment-based Approaches in Drug Discovery*. 2006. V. 34. P. 11–53.
21. Di Giusto D.A., King G.C. Construction, stability, and activity of multivalent circular anticoagulant aptamers. // *J. Biol. Chem*. 2004. V. 279. №45. P. 46483–46489.

22. Hasegawa H., Sode K., Ikebukuro K. Selection of DNA aptamers against VEGF165 using a protein competitor and the aptamer blotting method. // *Biotechnol. Lett.* 2008. V. 30. №5. P. 829–834.
23. Ueki R., Ueki A., Kanda N., Sando S. Oligonucleotide-Based Mimetics of Hepatocyte Growth Factor. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2016. V. 55. №2. P. 579–582.
24. Ueki R., Sando S. A DNA aptamer to c-Met inhibits cancer cell migration. // *Chem. Commun. Royal Society of Chemistry.* 2014. V. 50. №86. P. 13131–13134.
25. Taubenberger J.K., Morens D.M. The Pathology of Influenza Virus Infections. // *Annu. Rev. Pathol. Mech. Dis. Annual Reviews.* 2008. V. 3. №1. P. 499–522.
26. Suzuki Y., Nei M. Origin and evolution of influenza virus hemagglutinin genes. // *Mol. Biol. Evol.* 2002. V. 19. №4. P. 501–509.
27. Harris A., Cardone G., Winkler D.C., Heymann J.B., Brecher M., White J.M., Steven A.C. Influenza virus pleiomorphy characterized by cryoelectron tomography. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2006. V. 103. №50. P. 19123–19127.
28. Shiratori I., Akitomi J., Boltz D.A., Horii K., Furuichi M., Waga I. Selection of DNA aptamers that bind to influenza A viruses with high affinity and broad subtype specificity. // *Biochem. Biophys. Res. Commun. Elsevier Inc.* 2014. V. 443. №1. P. 37–41.
29. Новосельцева А.А. Неканонические структуры ДНК как каркас для аптамеров к гемагглютинирующему вирусу гриппа – дипломная работа // М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 2017.
30. Фрайфельдер Д. Физическая биохимия. Мир. Москва 1980.
31. Kypr J., Kejnovská I., Renčiuk D., Vorlíčková M. Circular dichroism and conformational polymorphism of DNA. // *Nucleic Acids Res.* 2009. V. 37. №6. P. 1713–1725.

32. Burge S., Parkinson G.N., Hazel P., Todd A.K., Neidle S. Quadruplex DNA: Sequence, topology and structure. // *Nucleic Acids Res.* 2006. V. 34. №19. P. 5402–5415.
33. Adrian M., Heddi B., Phan A.T. NMR spectroscopy of G-quadruplexes. // *Methods.* Elsevier Inc. 2012. V. 57. №1. P. 11–24.
34. Долинная Н.Г., Оглоблина А.М., Якубовская М.Г. Структура, свойства и биологическое значение G -квадруплексов ДНК и РНК. Взгляд через 50 лет после их открытия. // *Успехи Биологической Химии.* 2016. V. 56. P. 53–154.
35. Vorlíčková M., Kejnovská I., Sagi J., Renčiuk D., Bednářová K., Motlová J., Kypr J. Circular dichroism and guanine quadruplexes. // *Methods.* 2012. V. 57. №1. P. 64–75.
36. Cheng M., Cheng Y., Hao J., Jia G., Zhou J., Mergny J.L., Li C. Loop permutation affects the topology and stability of G-quadruplexes. // *Nucleic Acids Res.* Oxford University Press. 2018. V. 46. №18. P. 9264–9275.
37. del Villar-Guerra R., Trent J.O., Chaires J.B. G-Quadruplex Secondary Structure Obtained from Circular Dichroism Spectroscopy. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2018. V. 57. №24. P. 7171–7175.
38. Cevce M., Plavec J. Role of loop residues and cations on the formation and stability of dimeric DNA G-quadruplexes. // *Biochemistry.* 2005. V. 44. №46. P. 15238–15246.
39. Е.Л. Стыскин, Л.Б. Ициксон, Е.В. Брауде. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. Москва, 1986.
40. Largy E., Mergny J.L. Shape matters: Size-exclusion HPLC for the study of nucleic acid structural polymorphism. // *Nucleic Acids Res.* 2014. V. 42. №19.
41. Dailey M.M., Clarke Miller M., Bates P.J., Lane A.N., Trent J.O. Resolution and characterization of the structural polymorphism of a single quadruplex-forming sequence. // *Nucleic Acids Res.* 2010. V. 38. №14. P. 4877–4888.

42. Miller M.C., Le H.T., Dean W.L., Holt P.A., Chaires J.B., Trent J.O. Polymorphism and resolution of oncogene promoter quadruplex-forming sequences. // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9. №22. P. 7633–7637.
43. Lane A.N., Chaires J.B., Gray R.D., Trent J.O. Stability and kinetics of G-quadruplex structures. // *Nucleic Acids Res.* 2008. V. 36. №17. P. 5482–5515.

Влияние функционализации (допирования) углеродных нанотрубок на их стабильность, активность и свойства, синтезированных на них моноплатиновых катализаторов

Вернигор Инна Евгеньевна

Введение

Электровосстановление кислорода относится к числу наиболее важных реакций в силу широкой распространенности и востребованности для практического применения. В первую очередь процесс катодного восстановления кислорода лимитирует характеристики топливных элементов (ТЭ), поскольку реакция протекает со значительным перенапряжением, которое достигает 300 мВ, относительно равновесного кислородного потенциала системы O_2/H_2O . Одна из особенностей реакции восстановления кислорода (РВК) заключается в том, что это многостадийная реакция и ее путь зависит от природы электродного материала. В связи с этим необходимо создание каталитических систем, отвечающих ряду требований: высокая активность и селективность (восстановление кислорода непосредственно до воды) в РВК, стабильность в жестких условиях эксплуатации (атмосфера кислорода, повышенные температуры, рН раствора).

Наиболее активным катализатором РВК является платина, нанесенная на углеродный носитель, такой как углерод или сажа, так как обеспечивает протекание реакции с высокой эффективностью и селективностью. Однако этот катализатор характеризуется высокой стоимостью, а также низкой стабильностью при эксплуатации в коррозионно-агрессивной среде. Поэтому одной из задач становится поиск материала носителя наночастиц Pt, способного улучшить каталитические и коррозионные свойства катализатора.

Углеродные нанотрубки (УНТ) получили широкое распространение благодаря таким свойствам как коррозионная устойчивость, большая удельная площадь поверхности, высокая электропроводность и ряд других свойств. Однако, их исходная поверхность является гидрофобной и химически инертной. Следовательно, необходимы исследования, направленные на

модификацию поверхности УНТ с целью создания на ней активных центров (АЦ), способствующих повышению активности УНТ. Наиболее распространенными подходами к созданию АЦ являются функционализация (окисление) поверхности УНТ кислотами или щелочами, а также допирование гетероатомами.

Модифицированные УНТ могут быть использованы в качестве носителя металлических наночастиц. При этом наличие большого числа АЦ на поверхности обеспечивает увеличение электрохимически активной поверхности (ЭАП) Pt, за счёт осаждения более мелких наночастиц металла, и их равномерное распределение, а также способствует повышению коррозионной стабильности вследствие усиления прочности связи частиц Pt с АЦ на поверхности носителя. Это позволяет снизить или исключить содержание платины в катализаторе, а также делает возможным его коммерческую реализацию. Именно поэтому, работы, направленные на модификацию поверхности УНТ и влияние методов обработки на структурные, электрохимические и коррозионные свойства каталитических материалов, являются одним из наиболее актуальных направлений в области электрокатализа.

Целью настоящей работы является исследование влияния функционализации УНТ кислородсодержащими группами, и последующего допирования атомами азота и/или фосфора на стабильность и активность в реакции восстановления кислорода в щелочном электролите. А также выяснение влияния модификации УНТ, как материала носителя, на электрокаталитические и коррозионные свойства моноплатиновых катализаторов.

В рамках выполнения данной работы были поставлены следующие задачи:

- определить влияние метода функционализации и допирования азотом и/или фосфором на электрохимически активную поверхность УНТ,

критерием которой является параметр $\sum Q$, Кл/г – количество электричества, пошедшее на заряджение поверхности исследуемого материала;

- рассчитать величину ЭАП платины – $S_{\text{ЭАП Pt}}$, м²/г в платиносодержащих катализаторах, синтезированных на УНТ с различным содержанием на их поверхности атомов О, N, P;
- оценить каталитическую активность исследуемых материалов в отношении РВК по параметрам: потенциал полуволны ($E_{1/2}$, В), плотность предельного диффузионного тока ($i_{\text{пр}}$, А/см²), плотность тока в кинетической области, вблизи стационарного потенциала ($i_{\text{кин}}$, А/см²).
- оценить коррозионную стабильность синтезированных материалов по изменению ЭАП и активности в процессе ускоренного коррозионного тестирования.

Обзор литературы

Реакция восстановления кислорода

Электрохимия кислорода имеет большое технологическое значение. Катодная составляющая кислородной реакции – реакция восстановления кислорода используется в системах преобразования энергии, таких как ТЭ и металл-воздушные аккумуляторы, играет важную роль в коррозии. Выделение кислорода происходит при электролизе воды и нескольких других промышленных процессах [1, 2].

В водных растворах полное восстановление O_2 до H_2O включает в себя перенос четырех электронов. Помимо прямого восстановления кислорода до воды, существует путь последовательного восстановления через промежуточное образование H_2O_2 с переносом двух электронов [1 – 3], а затем последующее восстановление пероксида водорода до воды.

Электрохимия восстановления кислорода в кислых и щелочных средах описывается реакциями, представленными на рисунке 1.1.

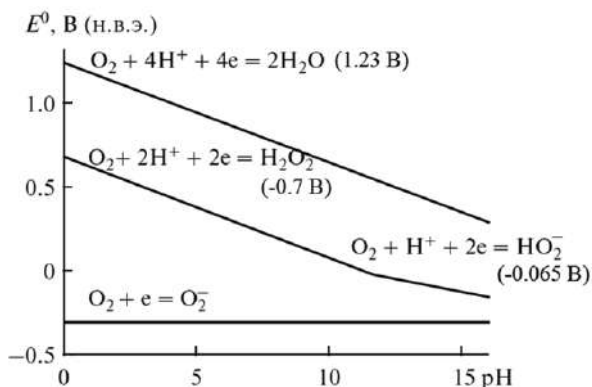
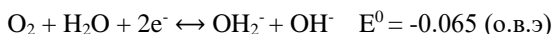


Рисунок 1.1 – Диаграмма $E^0 = f(\text{pH})$ для различных реакций восстановления кислорода.

Прямой путь, включающий перенос четырех электронов, конкурирует с параллельным путем, протекающим через H_2O_2 . В щелочном электролите эти процессы представлены следующими реакциями:



Промежуточный H_2O_2 может выходить в раствор или каталитически разлагаться на H_2O и O_2 на поверхности катализатора. В случае двухэлектронной реакции общий КПД значительно уменьшается. К сожалению, восстановление кислорода является медленным процессом и требует значительного перенапряжения, что делает любой ТЭ с использованием кислородной реакции неэффективным. Таким образом, подобные топливные элементы обеспечивают напряжение разомкнутой цепи порядка 0.8 В вместо теоретического термодинамического значения 1.2 В. Поэтому открытие активных и стабильных катализаторов для восстановления кислорода имеет первостепенное значение, для реализации ТЭ включающих реакцию восстановления кислорода [1].

РВК на Pt-катализаторе является одним из наиболее важных процессов, которому посвящено большое число исследований в области электрокатализа,

так как ни один поликристаллический металл не ускоряет РВК столь же эффективно как Pt. Благодаря высокой активности наночастиц Pt, нанесенных на углеродные подложки (Pt/C) и широкому интересу к ТЭ с кислотным полимерным электролитом, многие исследования Pt/C проводились в кислой среде. Однако, исследовательские работы по применению Pt/C в щелочных средах привлекают все больше внимания из-за растущего интереса к щелочным ТЭ элементам и аккумуляторам [3].

Преимущественно РВК на Pt-катализаторе протекает с переносом четырех электронов, то есть происходит прямое восстановление до воды (или до OH^- в щелочных растворах). Тем не менее, можно обнаружить небольшое количество промежуточных продуктов, таких как пероксид, с помощью вращающегося дискового электрода (ВДЭ) с кольцом. Это говорит о том, что РВК на Pt-катализаторе имеет сложный механизм реакции [2]. Кроме того, сообщается, что скорость РВК на поверхности Pt в щелочных средах ниже, чем в кислой, в основном из-за избытка HO_2^- частиц, образующихся на поверхности Pt в щелочных растворах [3]. Несмотря на высокую эффективность Pt/C в РВК, эти катализаторы слишком дороги для изготовления в крупном масштабе и обладают рядом серьезных недостатков, среди которых деградация во время длительных испытаний. Поэтому актуальным становятся исследования в области разработки альтернативных материалов, включая катализаторы из неблагородных металлов и их сплавы, макроциклические соединения переходных металлов, халькогениды и карбиды переходных металлов, и углеродные материалы (УМ) [2].

УМ, включая сажу, графен и углеродные нанотрубки, традиционно используется в качестве носителя катализатора, но в последнее время, многие исследования направлены на их непосредственное применение в качестве катализаторов РВК. Химически инертные sp^2 -гибридизированные атомы углерода в графене и УНТ препятствуют их более широкому применению в качестве электрокатализатора. Однако, было замечено, что углерод, допированный такими гетероатомами как N, B, S, P, и т. д. проявляет хорошую

активность в РВК [3]. Механизм РВК зависит от возможности адсорбции молекулярного кислорода на поверхности в ориентации облегчающей разрыв связи в молекуле и последующее восстановление с образованием воды. Считается, в щелочных растворах поверхность материала заполнена адсорбированными OH^- частицами, что затрудняет адсорбцию молекулы кислорода, обеспечивающей разрыв О-О связи, и при этом перенос электрона на молекулу приводит к образованию супероксида (O_2^-). После этого может произойти либо дальнейшее восстановление, либо его диспропорционирование. Также был предложен путь, включающий превращение двух разных форм адсорбированного супероксида [2]. Хотя точные механизмы до сих пор не ясны, считается, что включение гетероатомов создает активные центры, которые способствуют разрыву связи в молекуле O_2 . Отсутствие однозначного понимания кинетики электровосстановления кислорода на УМ делает необходимыми исследования данных систем.

Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки были открыты в 1991 году Iijima, с помощью электронного микроскопа, во время синтеза фуллеренов [4]. УНТ – один из углеродных аллотропов, таких как алмаз, графит, графен, фуллерен и аморфный углерод. Они состоят из двух областей с различными физическими и химическими свойствами. Первая - это боковая стенка трубки, а вторая - торцевая крышка, структура которой подобна фуллерену [5]. Однослойные углеродные нанотрубки состоят из одного листа графена, скрученного бесшовно, с образованием цилиндра диаметром порядка 1 нм и длиной до сантиметра. Многослойные состоят из массива таких цилиндров, сконцентрированных и разделенных примерно на 0.35 нм [4–7].

Цилиндрическая структура УНТ генерируется, за счёт скручивания графенового листа в определенном направлении. Существует несколько направлений скручивания, при которых при совпадении двух атомов углерода образуется закрытая симметричная цилиндрическая структура. Вектор, направленный от первого атома углерода ко второму, называется хиральным,

а его длина равна длине окружности нанотрубки. (рис. 1.2). УНТ с различными хиральными векторами обладают различной активностью, механической прочностью и оптическими свойствами [5].

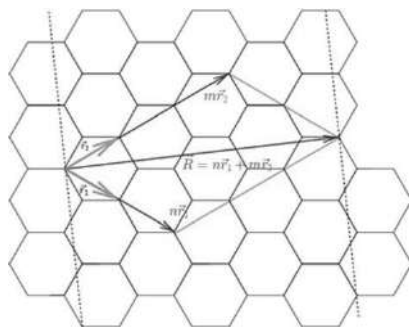


Рисунок 1.2 – Определение хирального вектора описывающего структуру УНТ; $r_{1,2}$ – базисные вектора, m, n – индексы.

Исходя из ориентации оси трубки относительно гексагональной решетки, структура нанотрубки может быть полностью определена через ее хиральный вектор, который обозначается хиральными индексами (n, m). Существует несколько типов конфигурации УНТ, такие как «кресло», при $n = m$, «зигзаг», при $m = 0$, или «хиральная» структура, при $n \neq m$ (рис. 1.3) [4–7].

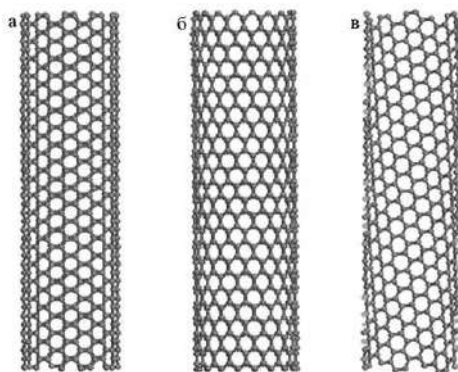


Рисунок 1.3 – УНТ с разными хиральностями а – структура кресла, б – зигзагообразная структура, в – хиральная структура.

Тип структуры определяется геометрическим расположением атомов углерода в шве цилиндров. В зависимости от своего хирального вектора УНТ с небольшим диаметром могут иметь полупроводниковую или металлическую проводимость. Различия в проводящих свойствах обусловлены молекулярной структурой, и могут быть легко получены из свойств листа графена. Было показано, что УНТ проявляет металлические свойства, если: $n = m$ или $(n-m) = 3i$, где i представляет собой целое число. Сопротивление проводимости определяется квантово-механическими аспектами и доказано, что оно не зависит от длины нанотрубки [5, 6].

Реакционная способность УНТ, по сравнению с графеновым листом, повышается, что напрямую связано с расхождением π -орбиталей, вызванным искривлением поверхности. Следовательно, меньший диаметр нанотрубки приводит к увеличению активности [5]. Также возможно дальнейшее увеличение химической активности поверхности УНТ путем ковалентной/нековалентной химической модификации боковых стенок или торцевых крышек. Например, гидрофильность УНТ в разных растворителях можно контролировать, адсорбируя на поверхности определенный тип функциональных групп [5].

УНТ проявляют необычные механические свойства, такие как высокая прочность и упругость, низкая плотность (1100-1300 кг/м³), теплопроводность (~ 3000 Вт/мК) [5], они устойчивы к кислотным / основным средам, а также обладают большой удельной площадью поверхности благодаря развитой пористости. Поэтому УНТ обладают большим потенциалом для широкого круга применений, например, в накопителях энергии, теплопроводниках, проводящих клеях, материалах для термоизоляции, конструкционных материалах, применяются для фильтрации воздуха, воды и используются в качестве каталитических носителей [7].

Катализ является одной из областей, где использование углеродных нанотрубок получило большое развитие. Многие работы продемонстрировали, что УНТ могут выступать непосредственно как каталитический материал,

либо являться носителем калитически активных частиц. При использовании УНТ в качестве непосредственно катализатора, как правило, требуется их модификация некоторыми органическими функциональными группами или атомами других химических элементов. А мезопористая структура, устойчивость в коррозионных средах и наличие активных центров на поверхности позволяет использовать УНТ в качестве носителей металлических наночастиц [8].

Функционализация УНТ

Исходная поверхность УНТ является химически инертной, поэтому они являются гидрофобными в водных растворах подобно графиту [9]. Для повышения химической активности необходима ее модификация – создание активных центров на поверхности. Более активная поверхность способствует увеличению общей активности УНТ, в том числе в РВК, и обеспечивает равномерное осаждение металлических наночастиц [8]. Основные подходы к созданию активных центров состоят в формировании функциональных групп на поверхности или введение гетероатомов в структуру УНТ. В качестве функциональных групп могут выступать алифатические радикалы, атомы водорода и различные кислородсодержащие группы, которые могут быть кислотными или основными по своей природе [10]. Среди большого количества различных методов функционализации УНТ, можно выделить два основных подхода: ковалентную и нековалентную функционализации [6, 7].

Ковалентная функционализация

Концы нанотрубок, как правило, состоят из фуллеренов, которые очень активны по сравнению с боковыми стенками. Сами боковые стенки содержат дефектные участки, такие как sp^3 -гибридизованные молекулы. В ходе ковалентной функционализации, эти дефекты подвергаются окислению сильными кислотами, HNO_3 , H_2SO_4 , щелочами, например, $NaOH$, или другими сильными окислителями [6]. В результате генерируются насыщенные кислородом функциональные группы, такие как карбонильная, кетоновые, спиртовые и сложноэфирные группы и др. (рис. 1.4) [11].

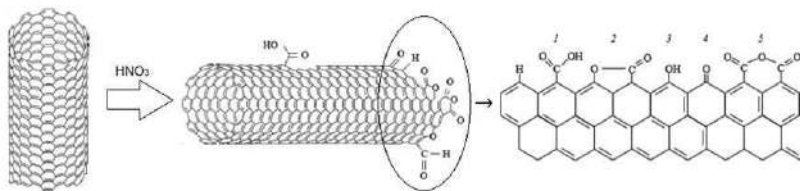


Рисунок 1.4 – Схематичное изображение процесса образования кислородсодержащих группы на поверхности УНТ: 1 – карбоксильные; 2 – лактонные; 3 – фенольные; 4 – карбонильные; 5 – ангидридные; 6 – эфирные; 7 – хинонные.

Наличие таких групп на поверхности функционализированных УНТ значительно повышает их каталитическую активность в РВК [8–12]. Кроме того, функционализированные УНТ могут быть использованы в качестве прекурсоров для дальнейших модификаций [12, 13] или как носитель при синтезе металлических катализаторов [8].

В зависимости от условий функционализации, возможно формирование различных по составу кислородсодержащих групп. При обработке поверхности щелочью при повышенной температуре происходит незначительное влияние на структуру исходных УНТ, а на поверхности присутствуют преимущественно гидроксильные кислородсодержащие группы. При обработке в концентрированной азотной кислоте происходит сильное окисление поверхности, в результате чего образуются несколько типов кислородсодержащих групп, однако преобладающими являются карбоксильные [6].

В работе [12] проведено исследование значений pH раствора КОН при добавлении в него УНТ с различным кислородсодержащими группами. Основываясь на полученных результатах полагают, что функциональные группы могут существовать в разных состояниях при разных значениях pH. В щелочном электролите (pH = 13.00) группы --COOH в результате отщепления протона переходят в COO^- , что более благоприятно для адсорбции и последующего восстановления кислорода. Группы --OH при $\text{pH} > 12$ также

могут депротонироваться (при $\text{pH} = 12.83$), но прочность связи с адсорбированным кислородом слабее по сравнению с $-\text{COO}^-$. Экспериментальные данные, а также теория функционала плотности (DFT) подтверждают, что депротонирование функциональных групп играет решающую роль в определении электрокаталитических характеристик материала в РВК [12]. Другими словами, карбоксильные группы проявляют большую активность при восстановлении кислорода в щелочной среде, т.е. когда отщепляется протон и группа представлена в виде $(-\text{COO}^-)$. Высокая активность УНТ, функционализированных карбоксильными группами, в РВК возможно является результатом нескольких аспектов. Во время процесса окисления образуется большое число дефектов в структуре нанотрубки, к которым присоединяются функциональные группы [6, 11, 12]. Это приводит к увеличению каталитических свойств при восстановлении кислорода. Также возможна делокализация электронов между sp^2 -гибридными орбиталями УНТ и функциональными группами [12].

Таким образом, функциональные группы предлагают больше активных центров реакции и активируют инертные электроны УНТ, которые могут быть легко перенесены на молекулу кислорода и обеспечивают его эффективное использование в РВК.

УНТ, функционализированные ковалентными методами, смачиваемы в различных органических растворителях, поскольку функциональные группы на поверхности имеют полярный и неполярный характер [6]. Однако эти методы имеют два основных недостатка. Во-первых, вовремя функционализации, наряду с разрушающим процессом ультразвуковой обработки, на боковых стенках УНТ неизбежно образуется большое количество дефектов, а в некоторых случаях УНТ распадаются на более короткие. Эти эффекты приводят к серьезному ухудшению механических свойств УНТ, а также к нарушению π -электронной системы. Нарушение π -электронной системы отрицательно сказывается на проводящих свойствах

УНТ, поскольку дефектные участки рассеивают электроны, отвечающие за электропроводность [6, 7, 10].

Ковалентная функционализация (окисление) является наиболее широко используемым методом предварительной модификации УНТ, который помимо введения кислород содержащих групп на поверхность УНТ одновременно очищает УМ от металлических катализаторов, оставшихся после этапа производства. Стоит отметить, что одной из проблем, которой иногда пренебрегают, при сообщении о каталитических свойствах УНТ, является их фактический уровень чистоты. Наиболее распространенные методы синтеза УНТ основаны на использовании металлических катализаторов, таких как Fe, Ni и Co, которые могут содержаться в конечном продукте в высокой концентрации, и оказывать влияние на электрокаталитические свойства материала. Следовательно, необходимо исследование получаемых УНТ с помощью таких методов как XPS, EDX или TGA, с целью исключения влияния металла на активность УНТ [8].

Нековалентная функционализация

Преимущество нековалентной функционализации заключается в том, что она не разрушает сопряженную систему боковых стенок УНТ и, следовательно, не влияет на физические и структурные свойства материала. УНТ функционализуют ароматическими соединениями, поверхностно-активными веществами (ПАВ) и полимерами.

Данный метод основан на перекрывании π -орбиталей атомов углерода УНТ и функционализирующей молекулы, Ван дер Ваальсовых взаимодействиях между сопряженными полимерными цепями, содержащими ароматические кольца, и поверхностями УНТ, или на физической адсорбции ПАВ на поверхности УНТ.

Нековалентная модификация УНТ сохраняет их желаемые свойства, при этом улучшая их смачиваемость, и позволяет осуществлять более контролируемое нанесение кислородсодержащих групп какого-либо вида [6].

Допирование УНТ

Среди различных модификаций, допирование УНТ различными гетероатомами, такими как бор, азот, фосфор и др., повышает их химическую активность, а также используется для улучшения электронных и структурных свойств, что в свою очередь, увеличивает потенциал их возможного применения [14, 15].

Наиболее изученным гетероатомом, введенным в углеродную структуру, является азот. УНТ, допированные азотом, привлекли значительное внимание благодаря возможности адаптировать и улучшать физические свойства исходных УНТ [16, 17].

Первые сообщения об использовании УМ, допированных азотом, в качестве катализаторов для РВК были опубликованы Jansinski еще в 1960-х годах [18]. Исследователи были вдохновлены низкотемпературной адсорбцией кислорода в гемоглобине, где кислород соединяется с железом, стабилизированном графитизированным азотом. Впоследствии, многие научные группы подтвердили увеличение активности УМ при введении азота в их структуру [8, 17–19]. Так, при пиролизе фталоцианина железа-II в присутствии паров NH_3 , были получены N-допированные УНТ. В реакции восстановления кислорода, такие УНТ-N показали характеристики, превосходящие характеристики коммерчески доступного катализатора на основе платины [20]. В работе [21] было проведено сравнение N-допированных и исходных УНТ. Оба материала проявляют хорошую активность в РВК, при этом, на N-допированных УНТ процесс восстановления кислорода происходит по четырех-электронному механизму в щелочных условиях, а на исходных УНТ по двух-электронному. Авторы объясняют полученные результаты следующим: при введении N в углеродный каркас, рядом с гетероатомом будут образовываться дефекты структуры, вызванные различием в длине связи N-C и C-C, и появлением заряженных участков на поверхности.

Азот может быть легко введен в углеродную структуру, так как атомы N и C сопоставимы по размеру, и могут находиться в sp^2 -гибридизации. Кроме того, включение азота может повысить электронодонорные свойства УМ из-за более высокой электроотрицательности азота и наличия неподеленных электронных пар [18, 19]. Таки образом, азот вызывает смещение уровня Ферми в зоны проводимости и сообщает УМ, допированным азотом, металлические свойства, независимо от их геометрии [14]. Даже небольшое количество включений азота (до 0.5 %) может сильно изменить электронный транспорт в углеродной нанотрубке [22]. Считается, что перераспределение электронного заряда, вызванное разницей в электроотрицательности между атомами углерода и гетероатомами азота, создает положительно заряженные активные центры (рис. 1.5). Активные центры способствуют адсорбции кислорода на поверхности катализатора, и способствуют более легкому разрыву связи $O=O$ в молекуле адсорбированного кислорода [23].

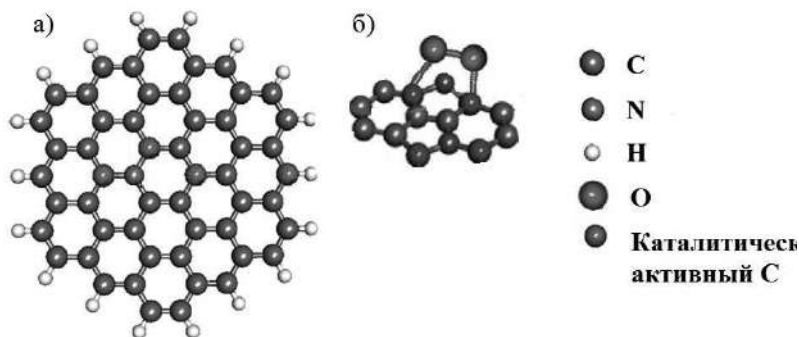


Рисунок 1.5 – а – Распределение возможных каталитических активных центров на N-допированном УМ на основе расчетов теории функционала плотности; б – схематичное изображение возможного механизма адсорбции кислорода на N-допированном УМ.

Сообщалось, что в допированных УНТ азотные функциональные группы могут находиться в положении пирролик-N, графит-N и пиридин-N - O (рис. 1.6) [11, 19, 24]. Количество и химическое состояние допированного N в

углероде оказывают существенное влияние на активность материала в реакции восстановления кислорода.

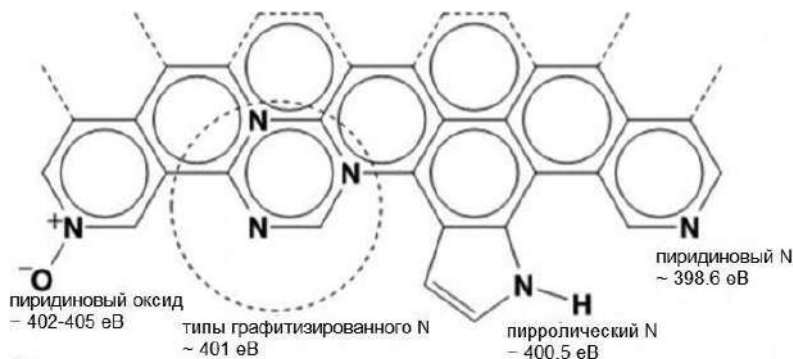


Рисунок 1.6 – Типы азота, которые могут быть включены в углеродную структуру, и энергии связи для каждого типа.

Электрокаталитический эффект был обнаружен у УНТ, допированных атомами, с электроотрицательностью меньшей, чем у углерода, таких как бор, фосфор, и сера. В этих случаях было обнаружено, что перераспределение заряда, вызванное допированием, независимо от того, имеют ли допанты более высокую (как N) или более низкую (как B, P, S) электроотрицательность, чем углерод, создает заряженные участки (C^+ , B^+ , P^+ , S^+), благоприятные для адсорбции O_2 , что облегчает протекание РВК [25].

Допированные фосфором углеродные материалы (активированный углерод, графит и др.) были изучены различными исследовательскими группами [15, 24–28]. Хотя атомы фосфора крупнее атомов углерода, было показано, что фосфор может образовывать дефекты замещения в тонких пленках алмаза sp^3 , действуя как донор n-типа и, таким образом, изменяя электронные и оптические свойства [24]. Установлено, что графит допированный фосфором обладает более высокой стойкостью к окислению, чем простой графит [28]. Это побудило использовать фосфор или фосфорсодержащие материалы для введения в структуру УНТ с целью

повышения их устойчивости к окислению и увеличения активности. Сообщалось, что небольшое количество Р введенное в структуру УНТ значительно улучшило электрохимическое поведение синтезированных УНТ_Р. Эти УНТ были получены гидротермальным методом синтеза и использовались в качестве электрокатализатора в РВК и литий-серных аккумуляторах [16]. Однако, несмотря на большой потенциал допированных фосфором УМ, наших знаний об этом типе материалов недостаточно и многие аспекты их применения неизвестны из-за небольшого числа опубликованных исследований в этой области.

Введение вторичного гетероатома в углеродные материалы, допированные азотом, явилось эффективным способом для дальнейшего повышения активности в отношении РВК. В частности, углерод с двойным допированием атомами N и P демонстрирует гораздо большую активность в отношении РВК, а также улучшенную адсорбцию кислорода, чем углерод с одним атомом N, что указывает на то, что в углеродах с двойным допированием может существовать синергетический эффект, который происходит из-за связи/взаимодействия между атомами N и P [24]. В некоторых других исследованиях, изучали УНТ, в которых N и P были разделены углеродной структурой. При этом улучшение активности в РВК могло быть просто комбинацией одиночного N и P. Таким образом, до сих пор неясно, формируется ли синергетический эффект в углероде с двойным допированием N, P, и как он влияет на эффективность РВК [23, 30]. При этом, в исследовании [30] допирование УНТ атомами азота и фосфора осуществляли непосредственно в процессе синтеза УНТ (Ag, 760-840 °C) в присутствии бензиламина и трифенилфосфина (TRP) в качестве источников азота и фосфора и ферроцена в качестве катализатора. В работе [24] углерод с двойным допированием был получен методом последующей термической обработки (800 °C) мезопористого углерода в инертной атмосфере, где в качестве прекурсоров использовали трифенилфосфин (TRP) и дициандиамид (DCDA). Суммарная доля N и P на поверхности углеродного материала в этих

условиях зависела от последовательности включения адатомов и составляла 4.08 ат. % при одновременном допировании, 4.1 ат. % - сначала N потом P и 3.74 ат. % при допировании сначала P, а затем N. При этом увеличение активности в РВК наблюдалась при внедрении двух адатомов, и в большей степени в последнем случае. Авторы объясняют это тем, что помимо общего количества гетероатомов в структуре, важную роль в увеличении активности играет последовательность допирования. Так в присутствии фосфора азот внедряется в положение графитизированного (рис. 1.6), который наиболее активен в РВК. Возможно, этот тип азота образуется при частичном замещении фосфора. Хотя эти предположения требуют дополнительного обоснования и, кроме того, следует учитывать присутствие кислородсодержащих групп на поверхности.

В литературе сообщаются и другие методы синтеза фосфор и азот содержащих материалов, такие как: метод химического осаждения из паровой фазы, пиролиз сложных соединений в присутствии углеродных материалов, гидротермальный метод синтеза и др. [24, 25, 30]. При этом, все основные методы синтеза можно разделить на две основные категории. Первая, In Situ – метод прямого включения гетероатомов в УМ непосредственно во время процесса его синтеза. Ко второй категории относятся методы последующей обработки уже имеющихся УМ, в том числе метод термической обработки.

Теоретические исследования показали, что азотные, фосфорные, и фосфорно-азотные включения в углеродных нанотрубках характеризуются наличием сильно локализованного состояния вблизи уровня Ферми, что весьма перспективно для их применения в электрохимии [14, 25]. В связи с этим производство электродов на основе углеродных нанотрубок, допированных азотом и фосфором, представляет большой интерес для электрохимического анализа [14].

Платиновые катализаторы

Большое внимание уделяют исследованиям драгоценных металлов в качестве катодных каталитических материалов в связи с тем, что они могут

значительно снизить перенапряжения восстановления кислорода [31, 32]. Металлы семейства Pt считаются перспективными катодными катализаторами в водных и неводных электролитах. Во время заряда электрод на основе УМ, содержащий наночастицы Pt, демонстрирует более низкое перенапряжение, чем УМ без Pt [33].

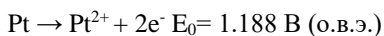
Широко используемым каталитическим материалом является платина, осажденная на саже (Pt/C). Несмотря на высокую активность, и превосходную коррозионную устойчивость металлической платины, катализатор Pt/C проявляет низкую стабильность, то есть деградирует в процессе длительных испытаний в ТЭ, вследствие пребывания в коррозионно-активной среде [34, 35]. По результатам ускоренного коррозионного тестирования, было отмечено, что щелочная среда является более агрессивной для катализатора Pt/C, чем кислая. Быстрая и значительная потеря площади электрохимически активной поверхности платины является результатом ослабления связи между наночастицами металла и материалом-носителем вследствие изменения химических свойств поверхности УМ [36].

Существует несколько механизмов деградации Pt/C-катализаторов [35]. Во-первых, это коррозия углеродного носителя, которая непосредственно инициирует отслоение и агрегацию наночастиц Pt. Второе - это растворение мелких наночастиц Pt. В-третьих, рост частиц Pt за счет агрегации, миграции и созревания по Оствальду [37]. Последний механизм - отрыв частиц от подложки.

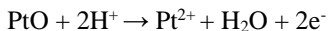
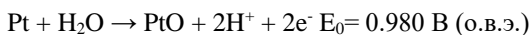
Коррозия углеродного носителя является одним из наиболее значимых механизмов первичной деградации [37]. Она вызывает уменьшение пористости УМ из-за разрушения углеродной структуры, что препятствует массопереносу реагентов в направлении активных центров. Углеродная коррозия на границе раздела Pt/C неизбежно инициирует процесс вторичной деградации. Например, электрохимическая коррозия углерода вызывает осыпание металлических частиц катализатора, когда они отделяются от носителя. Было доказано, что отделение наночастиц Pt от углеродного

носителя и их агломерация являются прямым следствием окисления углеродного носителя и сопутствующих структурных и химических изменений [37]. Таким образом, одной из приоритетных задач становится увеличение коррозионной стабильности углеродного носителя.

Помимо коррозии углерода, растворение Pt является еще одной причиной деградации катализатора [35]. Хотя Pt термодинамически устойчива к растворению при различных pH и в широком диапазоне потенциалов, но согласно диаграмме Pourbaix, Pt подвержена растворению при потенциалах выше 0.85 В (о.в.э.) при значениях pH ниже 2, то есть в условиях эксплуатации электродов в низкотемпературных ТЭ водород-воздух. Растворение Pt происходит либо прямым путем, по реакции:



либо через образование оксида Pt:



Показано, что скорость растворения увеличивается с уменьшением размеров частиц, иными словами, частицы диаметром менее 2 нм растворяются на порядок быстрее, чем частицы диаметром, например, 5 нм, благодаря эффекту Гиббса-Томсона [35].

Третий предложенный механизм потери электрохимической площади поверхности - это рост частиц вследствие агломерации и созревания по Оствальду [35, 37]. Созревание по Оствальду является вторичным механизмом деградации, при котором мелкие частицы Pt растворяются в электролите и осаждаются на частицы платины, что приводит к их укрупнению. Это обусловлено различием в поверхностной свободной энергии и локальной концентрации адатома на поверхности носителя. Агломерация (миграция и слияние частиц) является вторым возможным объяснением наблюдаемого роста частиц. Она включает в себя броуновское движение наночастиц, приводящее к слиянию, когда частицы находятся в непосредственной близости друг от друга. Кроме того, укрупнение частиц

путем агломерации может происходить в результате их сближения при коррозии УМ, когда происходит его деформация и сжатие [35, 37].

Чтобы преодолеть эти недостатки, многие научные группы пытались улучшить углеродные материалы для использования в качестве носителя наночастиц Pt. Было обнаружено, что некоторые новые углеродные и неуглеродные наноматериалы с большой площадью поверхности, достаточным количеством якорных участков (активных центров), высокой электропроводностью и высокой стойкостью к окислению являются идеальными альтернативными носителями [38]. Среди них УНТ являются перспективным материалом - носителем наночастиц металла. Однако, их исходная поверхность химически инертна и содержит небольшое количество АЦ, которые необходимы для закрепления наночастиц Pt, в результате, возникает проблема равномерного нанесения наночастиц Pt на поверхность УНТ [35]. Различные модификации поверхности УНТ направлены на устранение данного недостатка. Так, применение модифицированных УНТ, с большим количеством активных центров, позволяет значительно увеличить ЭАП металла, за счет создания меньших по размеру частиц и их более равномерного распределения по поверхности УНТ [34, 35, 38]. Активные центры, представленные различными дефектами и/или функциональными группами и гетероатомами, увеличивают прочность связи между наночастицами Pt и поверхностью УНТ [11]. Поэтому использование УНТ с модифицированной поверхностью в качестве носителя для создания катализатора РВК, является еще одним аспектом увеличения общей активности и стабильности катализатора. Указанные преимущества модифицированных УНТ позволяют снизить процентное содержание Pt в катализаторе и сделать его более коммерчески доступным.

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что УНТ являются наиболее перспективным материалом, для использования в электрокатализе, благодаря возможности изменять их электронные и структурные свойства, по средствам модификации. Не смотря на большое

количество работ, описывающих различные методы модификации, можно сделать вывод о том, что присутствие функциональных групп или гетероатомов в структуре УНТ позволяет значительно улучшить их электрохимическую активность, в том числе в РВК. Однако, на сегодняшний день, не так много работ, которые исследуют в совокупности методы модификации и их влияние не только на каталитическую активность, но и коррозионную стабильность УНТ в одних и тех же условиях проведения экспериментов. Кроме того, не существует однозначного понимания, как различные модификации поверхности УНТ влияют на электрохимические и коррозионные свойства синтезированных на них платиновых катализаторов.

В рамках данной работы, проводимой в лаборатории Электрокатализа Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, исследовали влияние модификации УНТ атомами кислорода, азота и/или фосфора на стабильность и активность в РВК, а также на электрохимические и коррозионные свойства синтезированных на них моноплатиновых катализаторов.

Выводы

Разработаны методы функционализации и допирования, и получены УНТ, модифицированные атомами кислорода, азота и фосфора. Полученные УНТ обладают более высокой каталитической активностью относительно исходных УНТ, а также улучшенной коррозионной стабильностью.

УНТ, допированные атомами N и P, приближаются по активности к платиновым катализаторам в щелочном электролите, при этом снижение перенапряжения РВК достигает 150 мВ по сравнению с исходными УНТ. Это позволяет использовать их в качестве катодных катализаторов в топливных элементах, например, в прямых спиртово-кислородных.

Благодаря высокой каталитической активности, стабильности и наличию большого числа активных центров на поверхности, модифицированные УНТ могут быть использованы в качестве носителя при создании моно- и биметаллических катализаторов. Наличие атомов N и P в

структуре УНТ позволяет синтезировать высокоактивные катализаторы с увеличенной ЭАП Pt относительно катализаторов, синтезированных на УНТ_{исх.}

Моноплатиновые катализаторы 20Pt/УНТ_{HNO₃-P}, 20Pt/УНТ_{HNO₃-N}, 20Pt/УНТ_{HNO₃-NP}, синтезированные на модифицированных УНТ, характеризуются более высокой стабильностью по сравнению с коммерческим Pt/C при близкой по величине активности в РВК.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение структуры УНТ допированных азотом и фосфором, понимание ее взаимосвязи с электрохимической активностью, и влияния на стабильность.

Список литературы

1. Schmickler W., Santos E. Interfacial Electrochemistry. – Oxford: Oxford University Press. 1996. P. 272.
2. Xing, W.; Yin, G.; Zhang, J. Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts, 1st ed. – Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2014; P. 322.
3. Xiaoming Ge, Afriyanti Sumboja, Delvin Wu, Tao An, Bing Li, Fu Wei Thomas Goh, Tzi Sum Andy Hor, Yun Zong, Zhaolin Liu. Oxygen reduction in alkaline media: from mechanisms to recent advances of catalysts // ACS Catal., 2015. P. 1-95.
4. Khyati Shah, Dr. Jayesh Ruparelia. Carbon Nanotubes: A Review // International Conference on Multidisciplinary Research & Practice. V. I Issue VII. P. 116- 119.
5. Daenen M., R.D de Fouw, Hamers B., P.G.A. Janssen, K. Schouteden, M.A.J. Veld. The Wondrous World of Carbon Nanotubes // The multidisciplinary project at Eindhoven University of Technology, 2003.
6. In-Yup Jeon, Dong Wook Chang, Nanjundan Ashok Kumar and Jong-Beom Baek. Functionalization of Carbon Nanotubes // Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites, 2011. P.91- 110.

7. Kuzmanya H., Kukovecz A., Simon F., Holzweber M., Kramberger Ch., Pichler T. Functionalization of carbon nanotubes // *Synthetic Metals*, 2004. V.114. P. 113–122.
8. Melchionna M., Marchesan S., Prato M., Fornasiero P. Carbon nanotubes and catalysis: the many facets of a successful marriage // *Catal. Sci. Technol.*, 2015. V. 5. P. 3859–3875.
9. Xin Wang, Canbin Ouyang, Shuo Dou, Dongdong Liu, Shuangyin Wang. Oxidized carbon nanotubes as an efficient metal free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction // *RSC Adv.*, 2015. V. 5. P. 41901–41904.
10. Ren-Sheng Zhong , Yuan-Hang Qin, Dong-Fang Niu, Jing-Wei Tian, Xin-Sheng Zhang, Xin-Gui Zhou, Shi-Gang Sun, Wei-Kang Yuan. Effect of carbon nanofiber surface functional groups on oxygen reduction in alkaline solution // *Journal of Power Sources*, 2013. V. 225. P. 192-199.
11. By Shankhamala Kundu. Surface modifications of carbon nanotubes and their application in electro-catalysis // DISSERTATION Submitted for the Degree of Doctor of Natural Science, Department of Chemistry Laboratory of Industrial Chemistry, 2009.
12. Yutao Sang, Aiping Fu, Hao Li, Jintao Zhang, Zichao Li, Hongliang Li, X.S. Zhao, Peizhi Guo. Experimental and theoretical studies on the effect of functional groups on carbon nanotubes to its oxygen reduction reaction activity // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2016. V. 506, P. 476–484.
13. Kannan Balasubramanian, Marko Burghard. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes // *Small*, 2005, V.1, P. 180-192.
14. Shereen Haj Othman, Uwe Ritter, Eoin K. McCarthy, Diogo Fernandes, Antonios Kellarakis, Nikos G. Tsierkezos. Synthesis and electrochemical characterization of nitrogen-doped and nitrogen–phosphorus-doped multi-walled carbon nanotubes // *Ionics*, 2017. V. 23. P. 2025–2035.
15. Fatemeh Mohammadi, Hossein Tavakol. Synthesis of phosphorus doped carbon nanotubes using chemical vapor deposition // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018. V. 26, No. 4. P. 218–225.

16. Ionescu M. I., Zhang Y., R. Li, H. Abou-Rachid, and X. Sun, Nitrogen-doping effects on the growth structure and electrical performance of carbon nanotubes obtained by spray pyrolysis // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258, P. 4563–4568.
17. Qiliang Wei ,Xin Tong, Gaixia Zhang, Jinli Qiao, Qiaojuan Gong, huhui Sun. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions // *Catalysts*, 2015. V. 5(3). P. 1574-1602.
18. Jansinski R. A New Fuel Cell Cathode Catalyst// *Nature*, 1964. N. 201, P. 1212–1213.
19. Biddinger E. J., Deak D. V., and Ozkan U. S. Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts // *Topics in Catalysis*, 2009. V. 52. № 11. P. 1566–1574.
20. Gong K., Du F., Xia Z., Durstock M. and Dai L. Nitrogen-doped Carbon Nanotube Arrays With High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction // *Science*, 2009. N 323. P. 760–764.
21. Xu X., Jiang S., Hu Z. and Liu S. Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes: High Electrocatalytic Activity toward the Oxidation of Hydrogen Peroxide and Its Application for Biosensing // *ACS Nano*, 2010. V. 4. P. 4292–4298.
22. Latil S, Roche S, Mayou D, Charlier J-C. Mesoscopic Transport in Chemically Doped Carbon Nanotubes // *Phys Rev Lett.*, 2004. V.92. P. 256805.
23. Yiyi Shea, Jinfan Chen, Chengxu Zhanga, Zhouguang Lu, Meng Ni, Patrick H.-L. Sit, Michael K.H. Leung. Nitrogen-doped graphene derived from ionic liquid as metal-free catalyst for oxygen reduction reaction and its mechanisms // *Applied Energy*, 2018. V. 225. P. 513–521.
24. Dingshan Yu, Yuhua Xue, and Liming Dai. Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays Co-doped with Phosphorus and Nitrogen as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012. V. 3. P. 2863–2870.
25. Denisa Hulicova-Jurcakova, Mykola Seredycha, Gao Qing Lub, N.K.A.C. Kodiweera, Phillip E. Stallworth, Steven Greenbaum, Teresa J. Bandosz.

Effect of surface phosphorus functionalities of activated carbons containing oxygen and nitrogen on electrochemical capacitance // Carbon N Y, 2009. P. 1576–1584.

26. WANG RuTao, LANG JunWei, YAN XingBin. Effect of surface area and heteroatom of porous carbon materials on electrochemical capacitance in aqueous and organic electrolytes // SCIENCE CHINA Chemistry, 2014. V. 57. P. 1570–1578.

27. McKee, D. W. Effect of Adsorbed Phosphorus Oxychloride on the Oxidation Behavior of Graphite. Carbon, 1972. V. 10. P. 491–497.

28. Guo, M.; Huang, J.; Kong, X.; et al. Hydrothermal Synthesis of Porous Phosphorus-Doped Carbon Nanotubes and their Use in the Oxygen Reduction Reaction and Lithium-Sulfur Batteries. // New Carbon Mater., 2016. V. 31. P. 352–362.

29. Eduardo Cruz-Silva, Florentino Lo´pez-Ur´as, Emilio Mun˜oz-Sandoval, Bobby G. Sumpter, Humberto Terrones, Jean-Christophe Charlier, Vincent Meunier, Mauricio Terrones. Electronic Transport and Mechanical Properties of Phosphorus and Phosphorus-Nitrogen-Doped Carbon Nanotube. // Acs Nano, 2009. V. 3. P. 1913–1921.

30. Cheng H., Scott K. Catalytic cathode nanomaterials for rechargeable lithium–air batteries: status and challenges // Rechargeable Lithium Batteries, 2015

31. Xiaoming Ren, Sheng S. Zhang, Dat T. Tran, Jeffrey Read. Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance // J. Mater. Chem., 2011. V. 21. P. 10118–10125.

32. Xiaoming Ren, Sheng S. Zhang, Dat T. Tran, Jeffrey Read. Oxygen reduction reaction catalyst on lithium/air battery discharge performance // J. Mater. Chem., 2011. V. 21. P. 10118–10125.

33. Stamatina S. N., Borghei M., Dhiman R., Andersson S. M., Ruiz V., Kauppinen E., Skou E. M. Activity and stability studies of platinized multi-walled carbon nanotubes as fuel cell electrocatalysts // Applied Catalysis B: Environmental, 2015. V. 162. P. 289 – 299.

34. Stamatina S. N., Borghei M., Dhiman R., Andersson S. M., Ruiz V., Kauppinen E., Skou E. M. Activity and stability studies of platinumized multi-walled carbon nanotubes as fuel cell electrocatalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015. V. 162. P. 289 – 299.
35. Li Li, Linping Hu, Jin Li, Zidong We. Enhanced stability of Pt nanoparticles electrocatalysts for fuel cells // *Nano Res.*, 2015. №3. P. 418–440.
36. Anicet Zadick, Laetitia Dubau, Nicolas Sergent, Gregory Berthome, Marian Chatenet. Huge Instability of Pt/C Catalysts in Alkaline Medium // *ACS Catal.* 2015, V. 5, P. 4819–4824.
37. Dubau, L.; Castanheira, L.; Maillard, F.; Chatenet, M.; Lottin, O.; Maranzana, G.; Dillet, J.; Lamibrac, A.; Perrin, J. C.; Moukheiber, E.; et al. A review of PEM fuel cell durability: Materials degradation, local heterogeneities of aging and possible mitigation strategies // *WIREs: Energy Environ.* 2014, V. 3, P. 540–560.
38. Capelo A., Esteves M.A., A.I. de Sa, Silva R.A., Canguero L., Almeida A., Vilar R., Rangel C.M.. Stability and durability under potential cycling of Pt/C catalyst with new surface-functionalized carbon support // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016. V. 41. P. 12962-12975.
39. Кнастер М.Б., Апельбаум Л.А. Растворимость водорода и кислорода в концентрированных растворах едкого кали // *ЖФХ*. №8. С. 223.
40. Narayanamoorthy B., Datta K.K.R., Balaji S. Kinetics and mechanism of electrochemical oxygen reduction using Platinum/clay/Nafion catalyst layer for polymer electrolyte membrane fuel cells // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012. N 387. P. 213–220.
41. Нефедов В. И., Черепин В. Т., Физические методы исследования поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1983. – 295 с.
42. Миначев Х. М., Автошин Г. В., Шпиро Е. С, Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе. – М.: Наука, 1981. – 214 с.
43. Полянская Е. М., Таран О. П. Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами

кислотно-основного титрования и РФЭС // Вестник Томского государственного университета. Химия, 2017. № 10. С. 6 – 26.

44. Bogdanovskaya V. A., Kol'tsova E. M., Tarasevich M. R., Radina M. V., Zhutaeva G. V., Kuzov A. V., Gavrilova N. N. Highly active and stable catalysts based on nanotubes and modified platinum for fuel cells. //Russian Journal of Electrochemistry, 2016. V. 52, N 8. P. 723 – 734.

45. Maldonado, K. J. Stevenson, Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber Electrodes. //Journal of Physical Chemistry B, 2005. V. 109. P. 4707-4716.

Кинетика электродных реакций в бромно-органической проточной редокс-батарее

Глазков Артем Тигранович

Введение

Современная энергетика основана на использовании невозобновляемых источников энергии, таких как нефть, газ и уголь, что негативно сказывается на экологической обстановке в мире и ведет к удорожанию энергии в связи с истощением легкодоступных сырьевых месторождений.

В последние годы наблюдается тенденция к росту доли возобновляемых источников энергии в мировой энергетике. Солнечная и ветряная энергетика лишены недостатков, присущих традиционным источникам энергии, однако, использование данных источников энергии встречает ряд трудностей. Главным препятствием на пути к широкому использованию альтернативных источников энергии является их периодичность: для распределения вырабатываемой периодически электроэнергии с учетом потребности населения актуально использование устройств для накопления и хранения электроэнергии.

Наиболее перспективный подход к решению проблемы хранения электроэнергии – использование электрохимических накопителей, из которых самыми многообещающими являются проточные редокс-батареи (ПРБ). Емкость таких накопителей определяется объемом резервуаров, а выходная мощность определяется размерами мембранно-электродного блока. Благодаря возможности независимого масштабирования емкости и мощности проточные редокс-батареи подходят для использования в качестве крупномасштабных энергонакопителей [1].

Существует множество типов ПРБ, отличающихся используемыми редокс-парами для полуэлементов. Один из перспективных типов таких энергонакопителей – водородно-броматная ПРБ [2]. Исследования ПРБ с броматным окислителем нуждаются в методах оценки степени заряжения батареи, являющейся важным параметром энергонакопителя. В связи с вышесказанным направлением данной работы было выбрано поиск и

апробация методов контроля «state-of-charge» проточных редокс-батарей, в частности, водородно-броматной проточной редокс-батареи.

Обзор литературы

1.1 Устройство проточных редокс-батарей

Исследования в области проточных батарей [3] были начаты NASA в 70-е годы 20 века. На данный момент лидерами в области создания ПРБ являются КНР, США, Австралия, Япония, Германия, Южная Корея, Великобритания. Коммерческие установки предлагаются мощностью от нескольких кВт до 2-3 десятков МВт. Основное назначение – подача электроэнергии в сеть при переключениях основных электрогенераторов и накопление электроэнергии в периоды низкого потребления. Предложено более 2 десятков систем, различающихся окислителем, восстановителем, а также средой (водные и безводные). Пока только ванадиевые и цинк-бромные проточные батареи доступны как коммерческие системы.

Главной частью проточных редокс-батарей является мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из ион-проводящей мембраны, с двух сторон которой располагаются катод и анод (рисунок 1). Из емкостей для положительного и отрицательных контуров прокачиваются электролиты через соответствующие контуры ПРБ насосами. Электролиты в контурах прокачиваются из соответствующих резервуаров по каналам, образованным углублениями в биполярных пластинах или несколькими листами токосъемных пластин с вырезанными отверстиями. Токоподводы соединяют с биполярными пластинами или с токосъемными пластинами, образующими канал для течения электролита. Различные слои ПРБ соединяют при помощи запирающих металлических пластин и крепежных элементов [1].

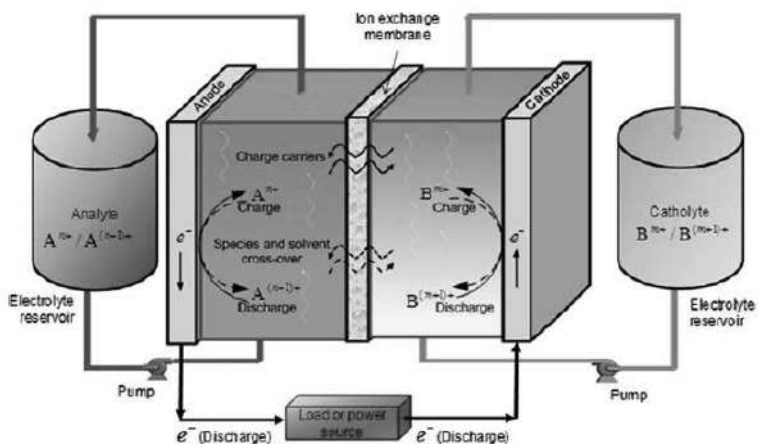


Рисунок. 1 – Схема проточной редокс-батареи [1]

В основе работы проточной редокс батареи лежат электрохимические реакции окисления и восстановления, протекающие в посолите и неголите. В то время как на одном полу-элементе протекает реакция восстановления с выделением электронов и ионов, на другом полу-элементе протекает реакция окисления с поглощением электронов. Ионы мигрируют от анода к катоду через ион-проводящую мембрану, обеспечивая тем самым ток электронов в цепи. Оба полу-элемента соединяются с соответствующими емкостями для электролитов трубопроводами с насосами.

Уравнения реакций, протекающих в проточной редокс-батарее, можно записать в следующем виде

при заряде:



при разряде:



где А – электролит анодной области, В–электролит катодной области

1.1.1 Конструкционные материалы ПРБ

1.1.1.1 Материалы электродов

Электроды являются главным компонентом проточной редокс-батареи (ПРБ), так как их поверхность предоставляет активные центры для электрохимических реакций с участием используемых редокс-пар. Это напрямую влияет на значения основных характеристик проточных редокс-батарей.

Основные требования к электродным материалам для ПРБ можно суммировать следующим образом:

- 1) Электрод должен обеспечивать активные участки для протекания окислительно-восстановительной реакции конкретной редокс-пары, при этом сам электрод не должен участвовать в реакции.
- 2) Материал электрода должен быть химически стабильным в средах со значением pH, соответствующих используемым электролитам.
- 3) Электрод должен быть электро-химически стабильным в исследуемом рабочем диапазоне электродных потенциалов;
- 4) Материал электрода должен иметь высокую электронную проводимость для минимизации омических потерь

Материалы для электродов в ПРБ делятся на два типа: металлические и углеродные материалы. Ряд металлических электродных материалов, таких как свинец, золото, платина, платинированный титан, оксид иридия и так называемые DSA-электроды, т.е. материалы на основе титана с покрытием из оксидов рутения и титана, были применены при исследовании ПРБ на основе различных редокс-пар. Однако, ввиду высокой стоимости таких электродов коммерческого распространения они не получили [4].

Углерод является более подходящим (по сравнению с металлами) материалом электрода для ПРБ из-за его широкого диапазона рабочих потенциалов, высокой химической стабильности и относительно невысокой стоимости. Для использования в ПРБ применяются углеродные войлоки, графитовые войлоки, углеродная бумага и различные углеродсодержащие композиты. В качестве углеродного материала, выполняющего все требования к электродам для ПРБ и не обладающего высокой стоимостью, может

выступать углеродная бумага [4]. Широко используются углеродные материалы Toray и Sigracet.

1.1.1.2 Материал ион-проводящей мембраны

Мембрана является важным компонентом ПРБ. Идеальная мембрана должна обладать следующими характеристиками:

- 1) хорошая химическая стабильность в кислых средах
- 2) устойчивость к высокой окислительной способности электролита, содержащего бром
- 3) низкое электрическое сопротивление
- 4) низкая проницаемость для соединений, участвующих в редокс-превращениях, и высокая проницаемость для протонов
- 5) хорошие механические свойства и низкая стоимость.

В ПРБ функция мембраны заключается в механическом разделении положительного и отрицательного электролита, предотвращении короткого замыкания электродов двух полу-ячеек и обеспечении транспорта ионов для соблюдения баланса зарядов при протекании электрического тока.

Наиболее желательными свойствами химической стабильности, высокой проводимости и механической прочности обладают перфторированные мембраны. Перфторированные ионообменные мембраны получают из сополимеров тетрафторэтилена (ТФЭ) и перфторвинилового эфира, заканчивающегося сульфонилфторидной группой. Существует несколько крупных производителей перфторированных мембран, такие как Nafion® (Dupont, США), Flemion® (AsahiGlassCo. Ltd., Yokohama, Япония), NEOSEPTA-F® (TokoyamaSodaCo. Ltd., Yamaguchi, Япония), GoreSelect® (W.L. GoreandAssociates, Newark, Германия, США).

Немаловажным требованием для мембраны является и сохранение первоначальных свойств в течение длительного периода функционирования МЭБ. В связи с этим наиболее распространёнными для ПРБ являются перфторированные мембраны фирмы DuPont под торговой маркой Nafion®, демонстрирующие наиболее стабильные характеристики.

1.1.1.3 Токосъемные пластины

Традиционно наиболее используемым материалом для изготовления токосъемных и биполярных пластин является графит, как традиционный, так и в виде графит-полимерных композитов [5]. Непористый графит обладает отличной стойкостью к воздействию агрессивных сред. Еще одним важным достоинством данного материала является очень низкое электрическое сопротивление. Недостатками непористого графита является высокая стоимость, низкая механическая прочность и необходимость механической обработки для формирования транспортных каналов.

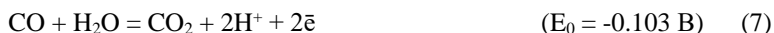
Еще одним классом материалов для изготовления токосъемных пластин служат различные металлы и сплавы. Листы металлов механически стойки и обладают хорошей электро- и теплопроводностью [5]. Существенным недостатком металлов является их слабая химическая стойкость к воздействию агрессивных сред. Растворенный металл может отравлять поверхность ион-проводящей мембраны, а слой продуктов коррозии на поверхности токосъемных пластин увеличивает их электрическое сопротивление.

Так же известен способ изготовления токосъемных пластин для проточных батарей, в котором БП разъемного исполнения изготавливаются из нескольких листов графитовой фольги с отверстиями, формирующими транспортные каналы для реагентов [6]. Такой вариант исполнения БП позволяет легко изготавливать и при необходимости менять структуру каналов, что позволяет получить более эффективный источник электрического тока, к тому же графитовая фольга имеет низкую стоимость. Данный вариант изготовления токосъемных пластин представляется наиболее подходящим для разработки и исследования лабораторных образцов проточных редокс-батарей.

Углеродные материалы, в частности графит, относительно химически стабильны в концентрированных растворах кислот и щелочей в широком диапазоне температур. Рабочий диапазон потенциалов для графита

ограничивается реакциями выделения кислорода и водорода. Для углеродных материалов граничные катодный и анодный потенциалы зависят от природы электролита и температуры.

Термодинамически возможны реакции окисления углерода, находящегося в водном растворе. Возможны следующие реакции:

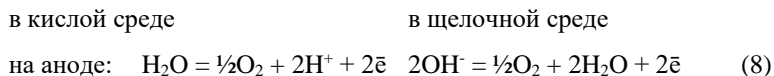


Величины константы скорости данных реакции очень малы, поэтому они не проявляются при потенциалах ниже 1.2 В [7].

Окисление углерода начинается с адсорбции кислорода на поверхности углеродного материала, в результате чего образуется монооксид углерода. Затем происходит дальнейшее окисление CO до CO₂. Следует отметить, что возможно и прямое окисление углерода до CO₂.

Поверхность углеродных материалов обладает кристаллографическими дефекты, в результате чего на поверхности возможно образование различных углеродсодержащих функциональных групп. Некоторые из этих групп могут быть обратимо окислены и восстановлены, в то время как другие необратимо окисляются с образованием CO₂ [8].

Главным недостатком графитовой фольги как материала для изготовления проточных полей является ее пористость. Вода, находящаяся в контакте с поверхностью и торцами графитовой фольги, диффундирует в поры ТРГ. При функционировании ПРБ вблизи границ окна стабильности графита, находящаяся в порах ТРГ и контактирующая со стенками фольги вода разлагается с выделением газов, что приводит к разрушению структуры графита. Электролиз воды описывается следующими реакциями:



Еще одним негативным явлением служит интеркаляция химических реагентов в структуру ТРГ. Так, например, в случае с редокс–парой Br^-/Br_2 в поры проточных полей могут интеркалировать молекулы брома. Как и в случае с разложением воды, интеркаляция инородных соединений в ТРГ вызывает разрушение кристаллической структуры графита. При многократном циклировании ПРБ в режиме заряда/разряда наблюдается постепенная деградация графитовой фольги и разгерметизация системы проточных каналов и ПРБ в целом [9].

Использование листового графита, модифицированного химически стойкими полимерами, представляется решением изложенной выше проблемы. В данной работе будет описан разработанный в рамках данной работы способ модифицирования графитовых листов фторопластом.

1.1.1.4 Металлические концевые пластины

Одним из наиболее существенных факторов, влияющих на функционирование МЭБ, является сила прижима составляющих его материалов в единое целое. Если сила прижима слишком мала, межфазное контактное сопротивление между электродами и токосъемными пластинами будет расти, увеличивая омические потери за счет худшего контакта проводников первого рода (металл, углерод, углеродные волокна) и уменьшая тем самым энергетическую эффективность ПРБ. Аналогичный эффект возникнет, если сила прижима будет слишком большой, однако теперь уже за счет ухудшения контакта проводников второго рода – растворов электролитов, которые будут в значительной степени вытеснены из пористых электродов при слишком сильном их сжатии. Сила прижима МЭБ обеспечивается концевыми пластинами, которые не должны деформироваться при рабочих температурах МЭБ, давлении, влажности и других условий. Таким образом, они должны обладать определенной механической жесткостью. Кроме того, на концевых пластинах должны быть размещены и закреплены фитинги для подачи реагентов в МЭБ, что требует от пластин достаточной электрохимической стабильности к используемым химическим реагентам.

Количество материалов, удовлетворяющих указанным выше требованиям, достаточно ограничен. В качестве наиболее распространённого материала для концевых пластин используются коррозионностойкие металлы и сплавы. Большинство металлических концевых пластин изготавливаются из алюминия, титана и сплавов из нержавеющей стали. Алюминиевые и титановые сплавы имеют низкую плотность и более высокую прочность, чем многие металлы. Но титановые сплавы имеют высокую устойчивость к коррозии.

1.2 Виды ПРБ

1.2.1. Ванадиевая ПРБ

Первая успешная демонстрация возможностей этой системы была осуществлена в 1988 г. [10]. На рисунке 2 представлена схема устройства ванадиевой ПРБ. Проточная батарея состоит из двух баков, в одном из которых находится кислый раствор, содержащий ионы VO^{2+} и VO_2^+ , а во втором- кислый раствор, содержащий ионы V^{+2} и V^{+3} и проточного электрохимического генератора тока, через который прокачиваются растворы. Окислительно-восстановительные процессы протекают на углеродных пористых материалах, через которые прокачивают электролиты. Катодное и анодное пространства разделены полимерной протон-проводящей мембраной типа Nafion. Энергетическая эффективность цикла заряд-разряд (отношение затраченного заряда к извлеченному) около 65-80%, срок службы батареи около 10 лет.

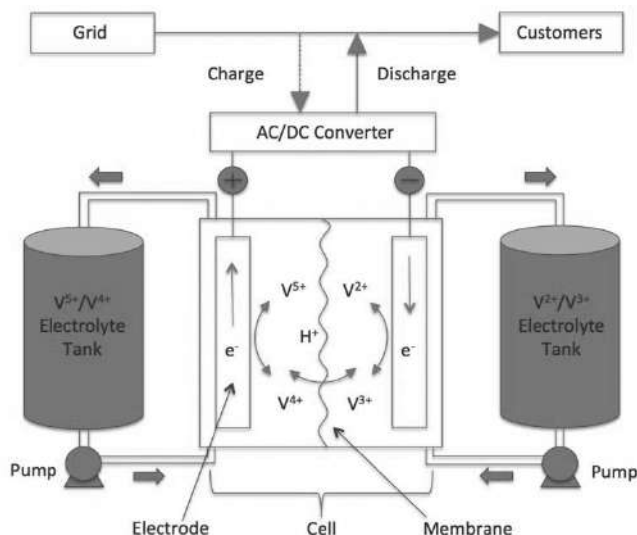


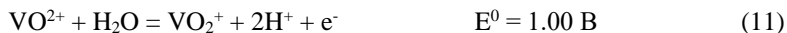
Рисунок 2 – Схема ванадиевой проточной редокс-батареи [11]

При заряде ВПРБ протекают следующие реакции:

в неголите



в посолите



Концентрация ионов ванадия в каждом из двух контуров циркуляции электролитов 2 - 3 М. При рабочем напряжении на батарее 1.2 В, энергоемкость 2-х литров окислителя и восстановителя в баках, 1 литра 2 М окислителя и 1 литра 2 М восстановителя, составляет менее 60 Вт-час.

Достоинства ванадиевых проточных батарей:

- Главным достоинством ванадиевых ПРБ служит наличие в обоих электродных пространствах одного электролита, что исключает риск перекрестного загрязнения электролитов
- Благодаря использованию ванадиевого электролита в катодном и анодном пространствах минимизируется вред от наличия кроссовера различных соединений через мембрану

Недостатки:

- Основной недостаток ванадиевых батарей - низкая энергоемкость ванадиевого электролита. Это связано относительно невысокой растворимостью сульфата ванадила, из-за чего при комнатной температуре концентрация электролита для анодного и катодного пространств не превышает 1 – 3 М [12]. Данный факт позволяет использовать ванадиевые проточные батареи только для крупномасштабного стационарного хранения электроэнергии.

- Еще одним недостатком является достаточно высокая стоимость ванадий-содержащего сырья. Кроме того, наблюдается постоянный рост цен на соединения ванадия: по данным портала vanadiumprice.com [13] за последние два десятилетия стоимость пентоксида ванадия выросла с 1.4 \$/фунт до 15-20 \$/фунт. В ближайшем будущем прогнозируется дальнейший рост цен на ванадийсодержащие соединения в силу растущего спроса металлургической промышленности на данное сырье. Данный недостаток в будущем ограничит возможность строительства крупномасштабных систем запасаения электроэнергии.

- Электролит для ванадиевых ПРБ – сульфат ванадила – токсичное соединение, которое к тому же применяют в кислых растворах H_2SO_4 с концентрацией кислоты 1 – 5 М, что делает использование данного электролита достаточно опасным.

1.2.2. Цинк-бромная ПРБ

Цинк-бромная проточная редокс батарея является гибридной системой, сочетающей в себе анод марганцево-цинкового элемента Лекланше, на котором происходит осаждение/растворение цинка, и бромид-бромный электрод [14, 15, 16]. Схема цинк-бромной ПРБ представлена на рисунке 3.

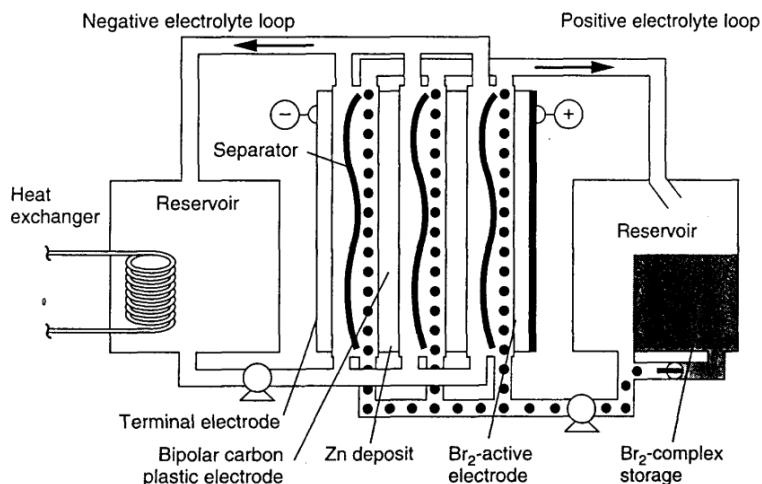


Рисунок 3 – Схема цинк-бромной батареи [16]

Электролитом данной системы служит водный раствор 2.5 М ZnBr_2 , pH~4.5. Электроды разделены пористой диафрагмой. Напряжение на одной ячейке батареи около 1.8 В. Плотность тока разряд/заряд в электрохимической ячейке батареи около 40 мА/см². Для снижения парциального давления паров брома в раствор положительного электрода вводят органические амины, н-метил, н-этил пиролидиниум бромид (МЕР) или н-метил, н-этил морфолиниум бромид (МЕМ), которые с бромом образуют прочные комплексы. В обычных условиях эти амины являются ионными жидкостями хорошо растворимыми в воде и в водных растворах HBr , ZnBr_2 . Комплексы с бромом не растворимы в воде, оседают на дно резервуара в виде маслянистой жидкости. В результате концентрация растворенного брома в водной фазе электролита снижается до 0,1 М [14].

Каждая молекула амина связывает две молекулы Br_2 . К электролиту 3 М ZnBr_2 положительного электрода добавляют 1 М связывающего бром агента, МЕМ или МЕР.

При разряде в цинк-бромной батарее протекают следующие реакции

На аноде:



На катоде:



Достоинства:

- Главным достоинством такой системы является низкая стоимость основных компонентов электролитов, что существенно снижает стоимость таких ПРБ

- Конструкция системы достаточно проста благодаря отсутствию ион-проводящей мембраны. Благодаря отсутствию мембраны, дешевизне реагентов, стоимость этой батареи почти в 2 раза ниже стоимости ванадиевой батареи той же емкости.

Недостатки:

- Существенным недостатком является наличие больших количеств ядовитого брома в баке батареи. Из-за этого такой накопитель энергии может быть расположен только на значительном удалении от жилья.

- Рост дендритов на цинковом электроде при заряде батареи, приводящий к короткому замыканию электрохимического реактора.

- Высокая стоимость связывающих бром агентов, в частности, МЕМ или МЕР;

1.2.3. Водородно-бромная ПРБ

Первая водородно-бромная проточная редокс-батарея была предложена в 1980 г. [18]. Данные проточные батареи являются гибридными. Схема водородно-бромной батареи приведена на рисунке 4. На платиновом катализаторе отрицательного газодиффузионного электрода батареи при разряде/заряде происходит окисление водорода/восстановление протонов, как и в регенеративном топливном элементе, а в пористом проточном углеродном положительном электроде батареи при разряде/заряде происходит восстановление брома/окисление бромидов, как в цинк-бромной батарее. На положительный электрод батареи в заряженном состоянии подается ~ 1 М Br_2 растворенный в водном растворе HBr .

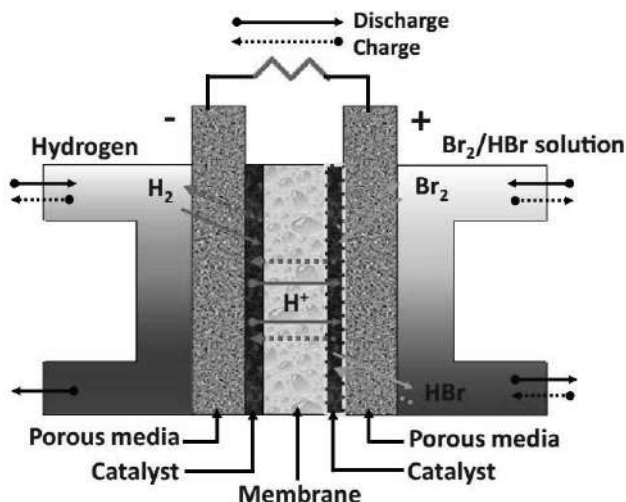


Рисунок 4 – Схема водородно-бромной ПРБ

Растворимость брома в водных растворах низка, при комнатной температуре только 35 г/л ~0,2 М [19]. Так как бром имеет температуру кипения 59 °С и плотность 3.1 г/см³, то при превышении предела растворимости при температуре ниже 59 °С жидкий бром скапливается на дне резервуара, а при превышении температуры кипения переходит в газовую фазу. Образование трибромида по реакции



позволяет перевести бром в раствор и увеличить концентрацию частиц, участвующих в реакции на пористом углеродном положительном электроде.

Газодиффузионный водородный электрод содержит платиновый катализатор. Большая скорость реакций, протекающих на положительном и отрицательном электродах, позволяет получать очень высокие скорости разряда и заряда батареи, до 1 А см⁻² (на видимую поверхность), при высоком КПД цикла разряд-заряд. Кроссовер брома и бромида из пространства положительного электрода через мембрану на водородный электрод существенно усложняют работу источника тока. Важным осложняющим фактором кроссовера является отравление платинового катализатора окисления водорода/восстановления протонов [21] и коррозия платины.

Немаловажным отрицательным фактором использования водорода на отрицательном электроде является необходимость аккумуляирования водорода при относительно низком давлении или применения дорогостоящих водородных компрессоров для закачки водорода в баллон при высоком давлении. Хотя электролиз воды с твердым полимерным электролитом может производить газ под давлением до 200 атм, проточные редокс батареи не приспособлены к работе под высоким давлением. Применение водородного баллона низкого давления резко снижает энергоемкость накопителя.

Достоинства:

- Низкая стоимость бромсодержащего сырья
- Br^-/Br_2 электродная реакция достаточно быстрая, благодаря чему энергетическая эффективность данного типа ПРБ может достигать 75 - 88% [19]
- Для данной системы характерно низкое значение саморазряда, а, соответственно, и высокая кулоновская эффективность

Недостатки:

- Необходимость использования электродов со слоем платинового катализатора заметно увеличивает стоимость проточной батареи
- Кроссовер бром-содержащих соединений через мембрану в анодный контур ведет к отравлению платинового катализатора, а также является главной причиной саморазряда
- Проблемой также является необходимость аккумуляирования водорода при относительно низком давлении

1.2.4. Водородно-броматная ПРБ

Энергетический цикл на основе водородно-броматной батареи с высокой удельной энергией был предложен в 2015 г. Толмачевым Ю.В., Воротынцевым М.А. соавторами [2]. В том же году Воротынцевым М.А. и соавторами был предложен и детально описан ЕС'' механизм, описывающий электровосстановление анионов состава XO_n^- [22].

В предложенной системе в катодной области восстанавливается бромат щелочного металла, например, бромата лития, а в анодной области – водород разлагается на протоны H^+ .

Процесс восстановления BrO_3^- аниона протекает в несколько стадий с образованием интермедиата Br_2 . Нейтральные растворы броматов стабильны, в то время как кислые растворы могут быть электрохимически восстановлены. Процесс восстановления BrO_3^- начинается с образования Br^- . Анионы BrO_3^- и Br^- вступают в реакцию конпропорционирования, с образованием электроактивного Br_2 . Br_2 быстро восстанавливается на поверхности электрода, после чего цикл повторяется.

Ниже представлены уравнения реакций, протекающих при разряде батареи

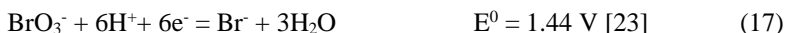
на катоде:



в посолите:



суммарная реакция процессов, протекающих в катодной области:



на аноде:



Бромат лития обладает максимальной растворимостью среди броматов: концентрация водного раствора насыщенного $LiBrO_3$ при $25^\circ C$ составляет 8.8 М. Теоретическая плотность энергии системы с 8.8 М $LiBrO_3$ и 1 МПа H_2 составляет $\approx 0.42 \text{ кВт/л}$. Данная величина превышает значение плотностей энергии H_2/O_2 топливных элементов со сжатым O_2 или 100 % H_2O_2 [23].

В случае правильно выбранных условий функционирования таких ПРБ можно избежать образования коррозионно-активного Br_2 на выходе из МЭБ: для этого необходимо выбрать катодный потенциал ниже стандартного электродного потенциала редокс-пары Br_2/Br^- . Это ограничивает теоретическую энергетическую эффективность ВБПРБ до 76 %.

Основные достоинства водородно-броматной ПРБ состоят в следующем:

- В случае оптимальных параметров функционирования емкости с окислителем и раствор на выходе из МЭБ не содержат коррозионно-активных и токсичных веществ
- Благодаря 6 электронной реакции восстановления, а также высокой растворимости броматов и бромидов достигается большая плотность энергии, чем в случае с водородно-бромными ПРБ (максимальное теоретическое значение ≈ 0.42 кВт/л)

Недостатки:

- Необходимость использования электродов со слоем платинового катализатора заметно увеличивает стоимость проточной батареи
- Проблемой также является необходимость аккумулирования водорода при относительно низком давлении

1.3 Степень заряжения проточных редокс-батарей и методы ее измерения

Определение степени заряжения батареи (СЗБ) – важная задача исследования ПРБ. СЗБ является важным параметром ПРБ, определяющим работу батареи. В общем случае СЗБ – это отношение емкости батареи в данный момент времени ($Q_{\max} - Q_{\tau}$) к максимальной емкости Q_{\max} :

$$\text{SOC}_{\tau} = (Q_{\max} - Q_{\tau}) / Q_{\max} \quad (19)$$

СЗБ можно выразить через концентрации компонентов электролита.

Существует множество методов определения СЗБ. Некоторые из них применяются отдельно, другие используются в паре с другими методами. Наиболее распространенными методами определения степени заряжения проточных редокс-батарей являются:

- Измерение потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ)
- Спектроскопия УФ/видимой области
- Методы, основанные на измерении физических свойств электролитов (определение электрической проводимости, плотности электролитов ПРБ)

- Кулонометрический метод
- Измерение равновесного потенциала системы (потенциометрический метод)

- Инструментальные (физико-химические) методы анализа

1.3.1 Измерение потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ)

Данный метод основан на измерении ПРЦ функционирующей проточной батареей с электролитами известной СЗБ. На основе имеющихся данных стоят зависимость ПРЦ от СЗБ. Для свинцово-кислотных аккумуляторов такая зависимость имеет линейный вид. Однако, в случае редокс-батарей имеет более сложный вид (рисунок 5 [24, 25].

ПРЦ определяется уравнением Нернста:

$$E_{OCV} = E^0 + 0.059 \cdot \lg((C(V_{IV}) \cdot C(V_{II})) / (C(V_V) \cdot C(V_{III}))) \quad (20)$$

Во время заряда ВПРБ протекают следующие реакции:

в неголите



в посолите



Концентрации компонентов электролитов могут быть выражены из СЗБ:

для неголита

$$SOC = V_{II} / (V_{II} + V_{III}) \quad (23)$$

для посолита

$$SOC = V_V / (V_{IV} + V_V) \quad (24)$$

Строят график зависимости экспериментально измеренного ПРЦ от СЗБ (измеренной другим методом, например, методом кулонометрии как на рисунке 5) [24, 25].

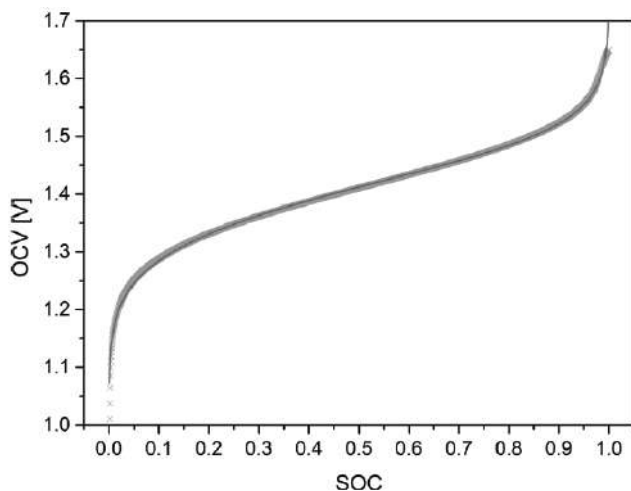


Рисунок 5 – Типовая форма зависимости ПРЦ от СЗБ ванадиевых проточных редокс-батарей [25]

Полученную зависимость используют для определения СЗБ на основе измеренного значения ПРЦ.

1.3.2. Спектроскопия УФ/видимой области

Суть данного метода заключается в построении зависимости СЗБ от оптического поглощения электролита из одного или двух контуров ПРБ при определенной длине волны электромагнитного излучения. Для этого необходимо приготовить серию растворов электролита известных концентраций (а, соответственно, и СЗБ) и измерить их оптическую плотность при длине волны, соответствующей пику поглощения одного из целевых продуктов э/х реакции. Например, в работах [24, 25] проводилось фотометрическое определение СЗБ ванадиевых ПРБ. Для этого проводилась регистрация спектров неголита и посолита, непрерывно прокачиваемых через мембранно-электродный блок (МЭБ) ВПРБ. Примеры эволюции спектров неголита и посолита приведены на рисунке 6[24]. Используя закон Бугера-Ламберта-Бера можно провести количественный анализ состава электролитов:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot C_i \cdot l \quad (25)$$

где A_λ – оптическое поглощение пробы при длине волны λ ; ε_λ – коэффициент экстинкции при длине волны λ ; C_i – концентрация растворенного вещества; l – длина оптического пути

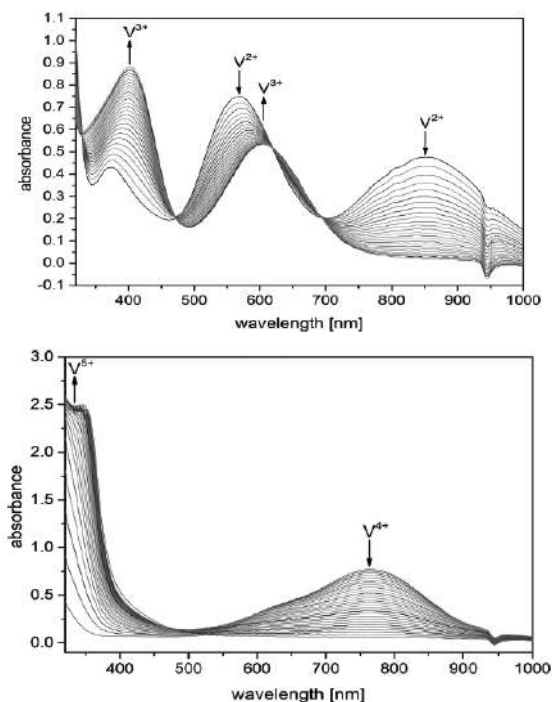


Рисунок 6 – Эволюция спектров ванадий-содержащих растворов во время окисления V^{2+} до V^{3+} (слева) и V^{4+} до V^{5+} [24]

Далее строится зависимость СЗБ от оптического поглощения при выбранной длине волны. Примеры таких зависимостей приведены на рисунке 6 [24]. Используя данные зависимости, измеряя оптическое поглощение электролита можно определить степень заряда ПРБ.

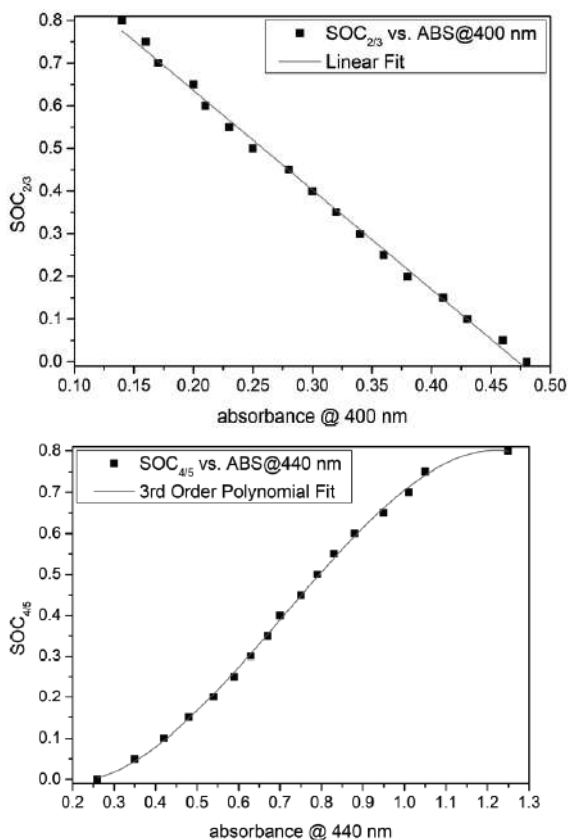


Рисунок 6 - Зависимость СЗБ, рассчитанной на основе ПРЦ, от оптического поглощения посолита при длине волны 400 нм (слева) и неголита при 440 нм (справа) [24]

Однако, не всегда зависимости СЗБ от оптического поглощения имеет линейный вид (см. рисунок 6 (справа)), что затрудняет определение состояния батареи по спектральным данным. В таких случаях по спектрам электролитов можно оценить качественный и количественный состав системы, что дает возможность оценить СЗБ.

1.3.3. Методы, основанные на измерении физических свойств электролитов (определение электрической проводимости, плотности электролитов ПРБ и др.)

Данная группа методов основана на получении зависимости определенного физического свойства электролита от СЗБ. Например, в работе [26] СЗБ определяют по зависимости электрической проводимости электролита от СЗБ (рисунок 7). В данной работе приготавливалась серия растворов известного состава (а, соответственно, и известной СЗБ), после чего измерялась электропроводность образцов. Недостатком такого метода является его малая точность (около 5 %), чувствительность и сложности при определении электропроводности электролитов. Также возможно определение СЗБ по зависимости плотности электролита от СЗБ, однако такие методы используются в совокупности с другими методами, например, в работе [27] СЗБ определяли, измеряя потенциал полу-элемента и плотность электролита.

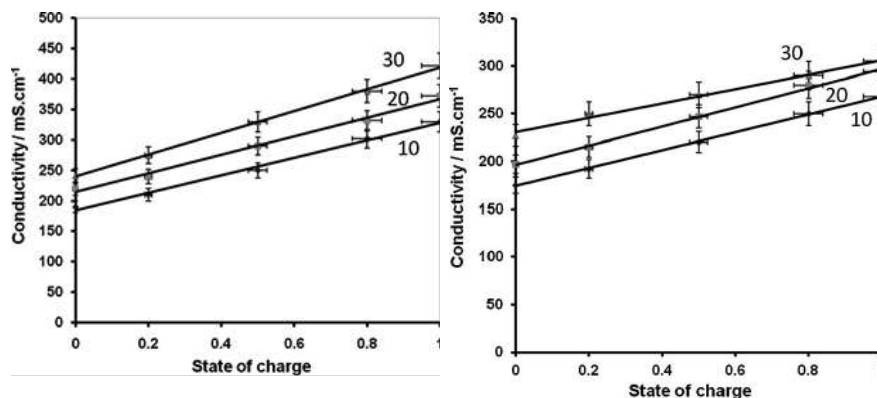


Рисунок 7 - Зависимости СЗБ ванадиевой проточной батареи от электропроводности посолита (слева) и неголита (справа) [26]

Однако данный класс методов считается малопригодным для экспрессной оценки СЗБ в силу малой точности и чувствительности, а также сложности при калибровке получены зависимостей.

1.3.4. Кулонометрический метод

Кулонометрический анализ основан на использовании закона Фарадея, согласно которому для электролиза одного моля вещества необходимо затратить одно и тоже количество электричества, называемое числом фарадея

$$F = QM/mn, \quad (26)$$

где Q – количество электричества (It), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M/n (M – молярная масса определяемого вещества, n – число электронов, участвующих в электродной реакции).

Закон Фарадея можно переписать, используя объем и концентрацию раствора

$$Q = ncVF, \quad (27)$$

где c – концентрация вещества, V – объем

Использование закона Фарадея возможно, если электролиз протекает со 100%-ным выходом по току, т.е. нет конкурирующих реакций. Обеспечение близкого к 100% выхода по току достигается путем наложения малой поляризующей силы тока.

Степень заряжения батареи можно выразить как отношение величины прошедшего заряда к заряду, рассчитанному по уравнению (26):

$$SOC = Q_{\text{exp}}/Q \quad (28)$$

1.3.5. Измерение равновесного потенциала системы

Суть данного метода заключается в измерении равновесного потенциала электролитов проточных редокс-батарей. Для измерения равновесного электрохимического потенциала системы необходимо вводить в конструкцию ПРБ электрод сравнения. Конструкция электрода сравнения для ПРБ может быть различной, например, в работе [28] электрод представляет собой серебряную проволоку, расположенную между листами протонообменной мембраны и закрепленную тефлоновым скотчем. Пример электрода сравнения для ПРБ представлен на рисунок 8.

Зная равновесный потенциал системы, а также начальную концентрацию электролитов по уравнению Нернста можно определить текущую концентрацию компонентов электролита ПРБ, что дает возможность определить СЗБ.

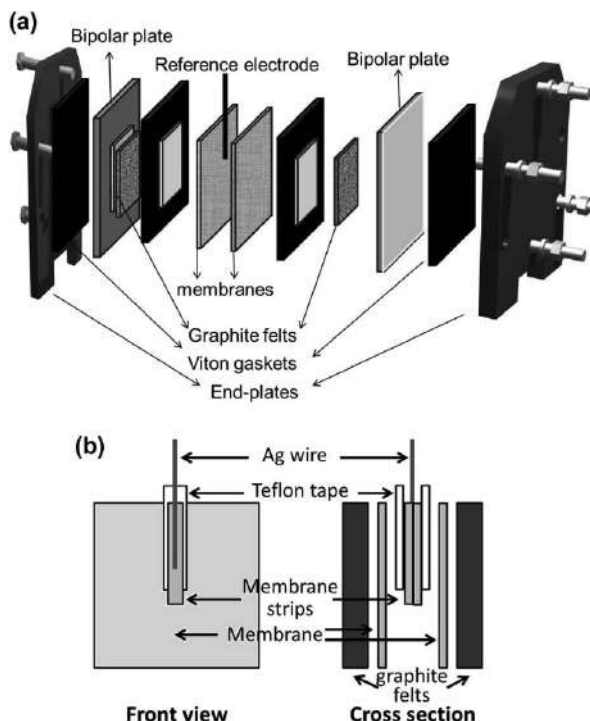


Рисунок 8 – Схемы проточной редокс батареи (a) и электрода сравнения для ПРБ (b) [28]

Недостатками данного метода служат усложнение конструкции проточной батареи при введении электрода сравнения, а также сложности при настройке системы для получения достоверных значений равновесного потенциала системы.

1.3.6 Инструментальные (физико-химические) методы анализа

Для оценки эффективности работы проточной редокс-батареи необходим контроль состава неголита/посолита после заряда/разряда батареи в растворах с различным pH среды. Существует множество методов определения состава смеси после заряда/разряда: спектроскопия (УФ-видимой, ИК областей и т.д.), хроматография (газовая, жидкостная, ионообменная и т.д.), ядерный магнитный резонанс, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрия и т.д. В силу широкого круга вариантов для анализа

электролитов после заряда/разряда ПРБ в данном разделе не дается описание конкретных методов. Стоит лишь сказать, что выбор в пользу того или иного метода анализа делается на основании применимости к конкретной исследуемой системе.

1.4. Теоретический анализ состава системы бром-вода в зависимости от равновесного потенциала

Процессы электровосстановления анионов были тщательно изучены А.Н. Фрумкиным и соавторами ввиду сильного влияния структуры двойного электрического слоя на скорость этих реакций [29 - 31]. В последнее время процесс электровосстановления BrO_3^- аниона привлек внимание благодаря возможности его использования в качестве катодного процесса проточных редокс-батарей [2]. Бромат-анион не проявляет электрохимической активности в диапазоне относительно низких потенциалов, процесс его восстановления протекает через косвенный механизм, включающий химическую и электрохимические стадии. Теоретический анализ, выполненный в работе [22], показывает, что в сильноокислых растворах процесс электровосстановления состоит из электрохимической стадии:



и реакции конпропорционирования в объеме раствора:



Особенностью процесса электровосстановления бромат-аниона является его автокаталитический характер механизма ЕС'': каждый цикл восстановления приводит к увеличению содержания Br^- и Br_2 в диффузионном слое системы вследствие расходования BrO_3^- [22].

В работе [32] была детально изучена термодинамика бром-содержащих систем. В следующих разделах будут приведены полученные результаты исследования.

1.4.1 Уравнения баланса

Требованием для применения броматов в проточных батареях является обеспечение регенерации продуктов восстановления, т.е. раствора Br^- в исходный бромат путем электролиза. Для оптимального выбора ключевых

параметров ведения процесса необходимо проанализировать эволюцию состава раствора в ходе его электролиза.

Особенность бром-содержащих систем заключается в наличии в них соединений с промежуточными степенями окисления (между -1 для Br^- и +5 для BrO_3^-). На рисунке 9 ниже приведены различные соединения Br в соответствии с их степенями окисления и количеством атомов Br в молекуле.

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Br^-	Br_3^-	Br_5^-	Br_2	HBrO	BrO^-	BrO_3^-	Br_2^{liq}	Br_2^{vap}
n_i	1	3	5	2	1	1	1	2	2
x_i	-1	-1	-1	0	+1	+1	+5	0	0

Рисунок 9 - Таблица с различными соединениями брома, где n_i – количество атомов брома в молекуле или ионе, x_i – степень окисления молекулы или иона [32]

В дальнейшем анализе рассматриваются бром-содержащие соединения со степенью окисления от -1 до +5. Переход в высшую степень окисления не рассматривается, поскольку стандартный потенциал этого перехода лежит в области (более 1.8 В), в которой трудно избежать сторонних электрохимических процессов с участием других соединений брома. В предложенной модели также не рассматриваются недиссоциированные формы сильных кислот, так как их концентрации по отношению к соответствующим ионам крайне малы. Из-за относительно низкой растворимости молекулярного брома в воде необходимо учитывать жидкий бром Br_2^{liq} , который находится в равновесии с растворенным Br_2 при концентрации его насыщенного раствора $[\text{Br}_2]_{\text{sat}} = 0.185$ М. Другим физическим процессом является испарение брома в газовую фазу (Br_2^{vap}).

В случае, если бром-содержащие частицы не покидают электродных пространств электрохимической ячейки, то общее число молей атомов Br во всех бром-содержащих соединениях N_{tot} остается неизменным. Данная величина входит в уравнение баланса для атомов Br:

$$N_{\text{tot}} = \sum n_i N_i, \quad (31)$$

где N_i – количество моль i -го компонента в момент времени t , n_i – количество атомов Br в i -й молекуле

При проведении электролиза/электровосстановления бром-содержащих растворов возможно контролировать количество заряда Q , прошедшее через границу раздела электрод/раствор. В том случае если проходящий ток полностью расходуется на изменение степени окисления атомов Br (то есть не происходит никаких посторонних фарадеевских процессов) и Br-содержащие частицы не пересекают разделительную мембрану, весь прошедший заряд затрачивается на изменение средней степени окисления атомов брома x .

Полный редокс-заряд бром-содержащей системы определяется по формуле:

$$Q = F \sum x_i N_i, \quad (32)$$

где F – константа фарадея, x_i – степень окисления i -го компонента

Средняя степень окисления x , атомов Br определяется по следующему отношению:

$$x = Q / F N_{\text{tot}} = \sum x_i N_i / \sum n_i N_i \quad (33)$$

Уравнение баланса атомов Br в системе может быть записано в следующем виде:

$$C_{\text{tot}} = \sum n_i c_i, \quad (34)$$

где $C_{\text{tot}} = N_{\text{tot}} / V_{\text{sol}}$, $c_i = N_i / V_{\text{sol}}$, V_{sol} – объем анализируемого раствора, который принимается постоянным на протяжении протекания электролиза.

Уравнение (34) можно представить в расширенном виде:

$$c_{\text{tot}} = [\text{Br}^-] + 3[\text{Br}_3^-] + 5[\text{Br}_5^-] + 2[\text{Br}_2] + [\text{HBrO}] + [\text{BrO}^-] + [\text{BrO}_3^-] + 2[\text{Br}_2^{\text{vap}}]_{\text{sol}} + 2[\text{Br}_2^{\text{liq}}]_{\text{sol}}, \quad (35)$$

где $[\text{Br}_2^{\text{vap}}]_{\text{sol}} = N(\text{Br}_2^{\text{vap}}) / V_{\text{sol}} = [\text{Br}_2^{\text{vap}}] V_{\text{gas}} / V_{\text{sol}}$, $[\text{Br}_2^{\text{liq}}]_{\text{sol}} = N(\text{Br}_2^{\text{liq}}) / V_{\text{sol}}$

Полный редокс-заряд можно выразить в виде:

$$Q = F V_{\text{sol}} c_Q, \quad (36)$$

где $c_Q = \sum x_i c_i$

Расширенный вид балансового уравнения:

$$c_Q = -[Br^-] - [Br_3^-] - [Br_5^-] + [HBrO] + [BrO^-] + 5 [BrO_3^-] \quad (37)$$

Средняя степень окисления системы может быть выражена через соотношение:

$$x = c_Q/c_{tot} \quad (38)$$

Процесс электролиза может проводиться при различных условиях, в частности при контролируемом значении pH, например, за счет добавления буферных систем.

Таким образом, редокс-состояния бром-содержащего раствора характеризуется его равновесным потенциалом E , так что все его основные характеристики (концентрации различных соединений брома c_i , редокс-заряды Q) представляют собой функции от E для фиксированных значений c_{tot} и pH.

1.4.2 Термодинамические уравнения

В условиях равновесия концентрации всех компонентов должны удовлетворять термодинамическим соотношениям, описывающим все возможные переходы внутри бром-содержащей системы. Это условие дает набор независимых уравнений количество которых равняется количеству компонентов раствора минус один. Поэтому для получения полной системы также необходимо учитывать закон сохранения общего количества атомов брома в системе.

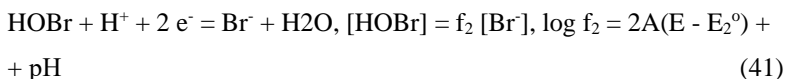
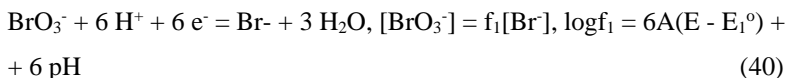
Термодинамические уравнения для электрохимических и химических реакций, протекающих в системе, необходимо выразить активности компонентов через концентрации:

$$a_i = c_i \cdot f_i \quad (39)$$

где a_i – активность i -го компонента, f_i – фактор эквивалентности i -го компонента

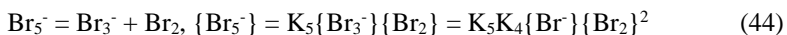
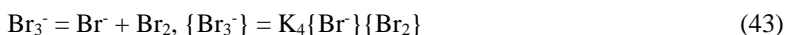
В первую очередь необходимо рассмотреть три электрохимические реакции, дающие переходы между четырьмя различными соединениями брома (в различных степенях окисления), присутствующими в системе в

значительных количествах. Условия равновесия между этими соединениями описываются уравнениями Нернста:

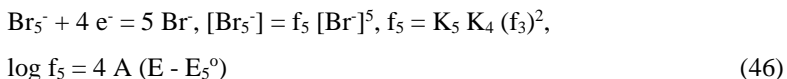
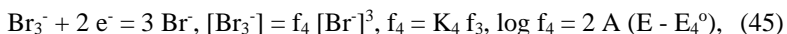


Здесь $\text{A} = \text{F}/(\text{RTln}10) = 16.92 \text{ V}^{-1}$ (постоянная Нернста), $[\text{x}]$ – концентрация соединения x , E – потенциал рабочего и индикаторного электрода, E_1° , E_2° и E_3° – стандартные потенциалы реакций 39-41 соответственно. Если потенциалы даются относительно (стандартного) водородного электрода (СВЭ), тогда $\text{E}_1^\circ = 1.409 \text{ В}$, $\text{E}_2^\circ = 1.341 \text{ В}$, $\text{E}_3^\circ = 1.0874 \text{ В}$ [17].

Во-вторых, также необходимо учесть химические реакции между компонентами раствора, в результате которых образуются трибромид и пентабромид-анионы Br_3^- и Br_5^- :



Эти химические равновесия могут быть выражены эквивалентными электрохимическими реакциями с помощью уравнения (42).



где $2 \text{A} (\text{E}_3^\circ - \text{E}_4^\circ) = \log \text{K}_4$, $\text{E}_4^\circ = 1.0503 \text{ В}$ [17], $\log \text{K}_4 = 1.25$, $\text{K}_4 = 17.9$, $4 \text{A} (\text{E}_3^\circ - \text{E}_5^\circ) = \log (\text{K}_5 \text{K}_4)$, $\text{K}_5 = 1.54$ [33], $\text{E}_5^\circ = 1.066 \text{ В}$.

В-третьих, необходимо учесть равновесия протонирования и депротонирования между анионами и их недиссоциированными кислотами. Однако, большинство этих кислот являются настолько сильными кислотами, что этого достаточно для того, чтобы пренебречь их образованием в рассматриваемых условиях – например, по этим причинам в расчётах не

рассматривается HBrO_3 и HBr . В противоположность этому бромноватистая кислота HBrO является достаточно слабой и поэтому соответствующее равновесие диссоциации в большей части диапазона pH для нее смещается именно в сторону кислоты.

$$\text{HOBr} = \text{BrO}^- + \text{H}^+, [\text{HOBr}] = K_{\text{H}}' [\text{BrO}^-], \log K_{\text{H}}' = 8.6 - \text{pH} \quad (47)$$

Наконец, также необходимо учесть два физических равновесия: 1) образование фазы жидкого брома Br_2^{liq} в тех случаях, когда концентрация брома превышает свой уровень насыщения (см. уравнение 48); 2) испарение брома в газовую фазу (Br_2^{vap}) над раствором (см. уравнение 49):

$$\text{Br}_2^{\text{liq}} = \text{Br}_2^{\text{sat}}, \quad (48)$$

$$\text{где } \text{Br}_2^{\text{sat}} = 0.185 \text{ M [33]},$$

$$\text{Br}_2^{\text{vap}} = \text{Br}_2 \quad (49)$$

Предельная концентрация брома Br_2^{sat} следующим образом соотносится со стандартными потенциалами для электрохимических равновесий:

$$\text{Br}_2^{\text{liq}} + 2 \text{e}^- = \text{Br}_2^{\text{sat}} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Br}^-, [\text{Br}^-]^{-2} = 1 / f_6 = [\text{Br}_2]^{\text{sat}} / f_3, \log f_6 = 2 \text{ A} (E - E_6^0) \quad (50)$$

Таким образом, $\log [\text{Br}_2]^{\text{sat}} = \log (f_3 / f_6) = 2 \text{ A} (E_3^0 - E_6^0)$. Приведенные выше значения $[\text{Br}_2]^{\text{sat}}$ и E_3^0 дают $E_6^0 = 1.0657 \text{ В}$, что хорошо согласуется с литературными данными $E_6^0 = 1.0652 \text{ В [33]}$.

Общее количество брома в газовой фазе, $N(\text{Br}_2^{\text{vap}})$ зависит от молярной концентрации $[\text{Br}_2^{\text{vap}}]$ и объема газа над раствором V_{gas} (в приближении герметичности ячейки с раствором вместе с газом над ним), а также пропорционально активности брома в растворе:

$$N(\text{Br}_2^{\text{vap}}) = [\text{Br}_2^{\text{vap}}] V_{\text{gas}}, [\text{Br}_2^{\text{vap}}] = K_{\text{vap}} [\text{Br}_2], \quad (51)$$

$$\text{где константа } K_{\text{vap}} \text{ при комнатной температуре равняется } 6.2 \cdot 10^{-6} \text{ [33]}.$$

В разбавленных растворах активности всех компонентов численно близки к их концентрациям. Для более концентрированных растворов активности могут быть заменены произведением концентрации и коэффициента активности. Далее коэффициенты активности для всех соединений из уравнений (40 – 42), (45 – 46) можно включить в

модифицированные коэффициенты f_i' , которые определяются теми же формулами (40 – 42) и (45 – 46), но включают эффективные стандартные потенциалы $E_1^{o'}$, $E_2^{o'}$ and $E_3^{o'}$. В результате с использованием модифицированных параметров f_i' и $E_i^{o'}$ эти уравнения становятся справедливыми для концентраций всех соединений. Аналогичная процедура может быть применена для химических и физических равновесий (43, 44, 47 – 49), которые также остаются справедливыми для концентраций при замене термодинамических констант равновесия K_i на их эффективные величины K_i' (символ ' в данном случае показывает эффективный характер всех параметров системы и ниже он опускается для упрощения обозначений).

Дополнительное соотношение необходимое для построения полной системы исходных уравнений связано с материальным балансом атомов брома,

$$[\text{Br}^-] + [\text{BrO}_3^-] + [\text{HOBr}] + 2 [\text{Br}_2] + 3 [\text{Br}_3^-] + 5 [\text{Br}_5^-] + [\text{BrO}^-] + 2[\text{Br}_2^{\text{vap}}]_{\text{sol}} + 2 [\text{Br}_2^{\text{liq}}]_{\text{sol}} = c_{\text{tot}}, \quad (52)$$

которое включает как эффективные концентрации различных соединений брома в системе, так и эффективные концентрации жидкого брома в собственной фазе и газообразного брома, определяющиеся по следующим формулам:

$$[\text{Br}_2^{\text{vap}}]_{\text{sol}} = N(\text{Br}_2^{\text{vap}}) / V_{\text{sol}}, [\text{Br}_2^{\text{liq}}]_{\text{sol}} = N(\text{Br}_2^{\text{liq}}) / V_{\text{sol}} \quad (53)$$

где $N(\text{Br}_2^{\text{vap}})$ и $N(\text{Br}_2^{\text{liq}})$ – это количество молекул брома в газообразной (50) и жидкой фазе, соответственно.

Если в качестве исходного принимается состояние, в котором все атомы брома пребывают в незаряженном состоянии (как это верно для молекулярного брома в любой фазе), тогда редокс заряд системы Q (31) определяется соотношением:

$$Q = \sum n_i F N_i \quad (54)$$

где суммирование производится по всем бром-содержащим компонентам, i , n_i – общая степень окисления атомов брома в определенном соединении, F – постоянная Фарадея. N_i – количество молей компонента i в системе. Это определение ведет к формуле, определяющей Q :

$$Q = F V_{\text{sol}} c^0, \text{ где } c^0 = - [\text{Br}^-] - [\text{Br}_3^-] - [\text{Br}_5^-] + [\text{HOBr}] + [\text{BrO}^-] + 5 [\text{BrO}_3^-] \quad (55)$$

Таким образом, для средней степени окисления брома Br в системе x справедливо следующее соотношение:

$$x = Q / (F c_{\text{tot}} V_{\text{sol}}), \text{ где } x = c^0 / c_{\text{tot}} \quad (56)$$

По определению значение x для чистого брома равняется 0 в то время как в соответствии с уравнениями (52, 56) оно меняется от -1 для раствора, содержащего только анионы Br^- до +5 для раствора, единственными анионами в котором являются BrO_3^- .

Уравнения (40 - 42, 45 - 47, 51) дают семь соотношений между восемью концентрациями бром-содержащих компонентов: $[\text{Br}^-]$, $[\text{BrO}_3^-]$, $[\text{HOBr}]$, $[\text{Br}_2]$, $[\text{Br}_3^-]$, $[\text{Br}_5^-]$, $[\text{BrO}^-]$, $N(\text{Br}_2^{\text{vap}})$. Если фаза жидкого брома не образуется, $N(\text{Br}_2^{\text{liq}}) = 0$, тогда уравнения (52, 53) дают восьмое соотношение между этими же величинами. С другой стороны, в присутствии фазы жидкого брома его количество представляет собой дополнительную величину $N(\text{Br}_2^{\text{liq}})$ и система уравнений оказывается не замкнутой.

Как равновесные концентрации всех компонентов из уравнения (52), так и значения редокс заряда Q уравнение (55) и средней степени окисления x (уравнение 55) зависят от трех параметров системы: c_{tot} , pH и E. Их значения принимаются в качестве известных. Потенциал E и pH могут быть непосредственно измерены с помощью индикаторного электрода (в шкале относительно подходящего электрода сравнения, например, СВЭ) и pH-метра. Общее количество атомов брома в системе, N_{tot} определяется экспериментальными условиями и, в частности, чаще всего не меняется при прохождении процедуры электролиза.

1.4.3 Графические иллюстрации зависимостей концентраций различных соединений брома от потенциала системы

На практике с помощью уравнений (40 - 42, 45 - 47, 51) можно выразить все концентрации через одну единственную – к примеру, $[\text{Br}^-]$ или $[\text{Br}_2]$ и получить алгебраическое уравнение, которое далее можно будет решить численно. В результате получается уравнение:

$$[\text{Br}^-] + 3*[\text{Br}^-]^3*f_4 + 5*[\text{Br}^-]^5*f_{32}*f_7 + 2*[\text{Br}^-]^2*f_3 + 2*V_{\text{rel}}*[\text{Br}^-]^2*f_3*f_8 + [\text{Br}^-]*f_2 + [\text{Br}^-]*f_2*f_6 + [\text{Br}^-]*f_1 + [\text{Br}^-]*f_1*f_5 - C_{\text{tot}} \quad (57)$$

Данное уравнение однозначно разрешается методом бисекции на интервале концентраций $[\text{Br}^-]$. Нахождение $[\text{Br}^-]$ позволяет восстановить значения остальных концентраций: $[\text{BrO}_3^-]$, $[\text{BrO}^-]$, $[\text{Br}_2]$, $[\text{Br}_3^-]$, $[\text{Br}_5^-]$, $[\text{HOBr}]$ и $N(\text{Br}_2^{\text{vap}})$ из уравнений (39 - 41, 44 - 46, 50).

В работе [32] описанная вычислительная процедура была реализована в программной среде MathCAD.

Упомянутые выше процедуры для вычисления зависимостей концентрации всех бромсодержащих компонентов от электродного потенциала E были применены для различных значений общей концентрации $c_{\text{tot}} = 0.2, 0.5$ и 2 М и различных $\text{pH} = 2, 4, 6, 8$. После этого были также найдены соответствующие зависимости средней степени окисления Br атомов x . Такие значения концентраций были выбраны для того чтобы показать три основных ситуации:

1) $c_{\text{tot}} = 0.2 \text{ М} < 0.37 \text{ М}$ - в этих условиях фаза жидкого брома не может появиться ни при каких значениях pH или потенциала;

2) $(c_{\text{tot}}^*)_{\text{min}} < c_{\text{tot}} = 0.5 \text{ М}$ для $\text{pH} = 2$ - в этих условиях фаза жидкого Br_2 появляется внутри промежуточного интервала потенциалов, но ее вклад в общее распределение концентраций достаточно мал;

3) значение c_{tot} настолько велико ($c_{\text{tot}} = 2 \text{ М}$), что фаза жидкого брома не только образуется в некотором промежуточном интервале потенциалов, но еще и преобладает в этом диапазоне над другими концентрациями.

На рисунке 10 приведена полученная после расчетов зависимость x от потенциала E для различных комбинаций значений c_{tot} и pH . В соответствии с общим анализом выше, величина x меняется в пределах от -1 до $+5$ для существенно маленьких и больших потенциалов, соответственно, что отражает доминирование Br^- или BrO_3^- в системе в данных областях

потенциалов. Одновременно форма зависимостей концентраций в промежуточном интервале потенциалов также влияет от c_{tot} и особенно pH.

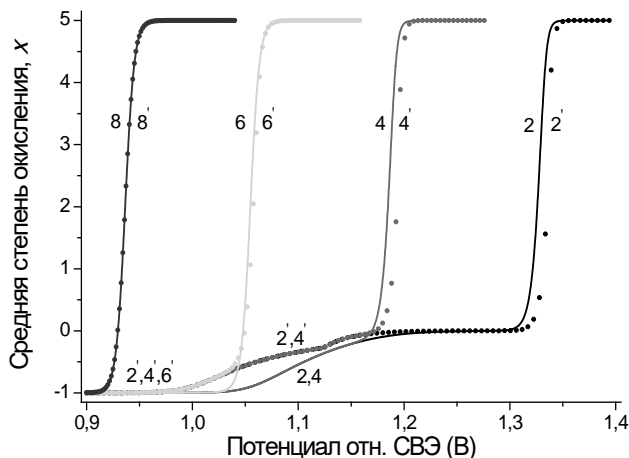


Рисунок 10 – Зависимость средней степени окисления атомов брома от потенциала системы E для различных значений pH (показаны цифрами на каждом графике). Сплошные линии: $c_{\text{tot}} = 0.2 \text{ M}$ (линии 2, 4, 6, 8); пунктирные линии: $c_{\text{tot}} = 2 \text{ M}$ (линии 2', 4', 6', 8') [32].

В достаточно кислых средах (pH = 2) на графиках видно две характерных области – для значений x от -1 до 0 и для значений x от 0 до +5 -, разделенных широким интервалом, где x принимает значения близкие к 0, то есть атомы брома преимущественно находятся в форме молекулярного брома (или жидкого брома в собственной фазе и паров брома). Изменения значения c_{tot} приводят лишь к незначительным изменениям вида зависимости, а именно небольшому уширению промежуточного интервала с увеличением c_{tot} , которое можно объяснить повышением стабильности Br_2 во всех формах по сравнению с Br^- и BrO_3^- (энтропийный эффект).

Для более высоких значений pH интервал потенциалов, в котором начинает наблюдаться образование BrO_3^- , резко сдвигается в область менее положительных потенциалов. Для достаточно высоких значений pH (6 и особенно 8) переход между Br^- и BrO_3^- приобретает форму одиночной волны, потенциал которой сдвигается примерно на 60 мВ на каждую единицу pH в

соответствии с уравнением 39, которое описывает прямое преобразование бромид-аниона в бромат-анион. Для более низких pH (2, 4) аналогичный сдвиг даже немного более заметен (20 % относительной величин) поскольку переход между различными формами Br_2 и BrO_3^- идет с участием 6 протонов на каждые 5 прошедших электронов. Слабый эффект с влиянием c_{tot} на форму кривой с повышением pH постепенно исчезает.

На рисунках 11 - 13 представлены зависимости концентраций компонентов (скорректированные с учетом числа атомов брома в соответствующем соединении) от потенциала E для различных значений c_{tot} и pH. Поскольку число атомов брома в некоторых соединениях (Br_2 , Br_3^- и т.д.) превышает единицу все графики на рисунках 11 - 13 включают в себя соответствующие стехиометрические коэффициенты таким образом, чтобы их сумма всегда оставалась равной единице.

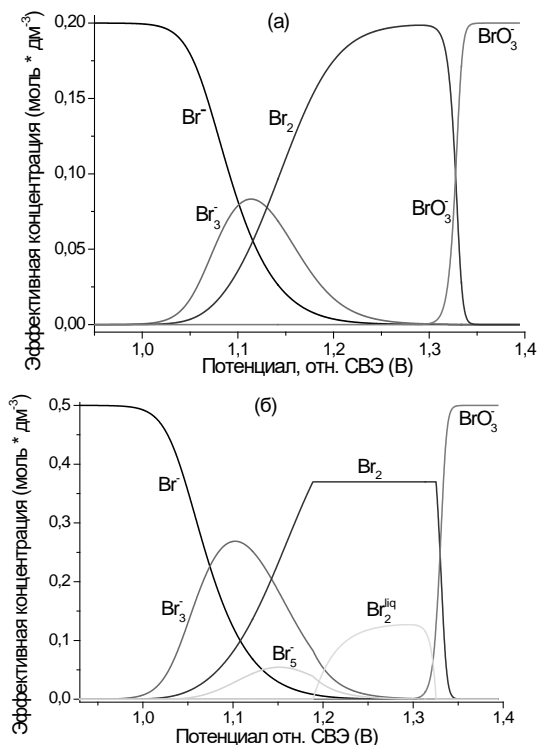


Рисунок 11 – Распределение концентрация бром-содержащих компонентов системы бром-вода (на графиках показаны только доминирующие формы) в величинах эффективных концентраций атомов брома (моль/дм³), т.е. величин вместе с их коэффициентами из левой части уравнения 15 при pH = 2 (а) $c_{\text{tot}} = 0.2 \text{ M}$; (б) $c_{\text{tot}} = 0.5 \text{ M}$ [32].

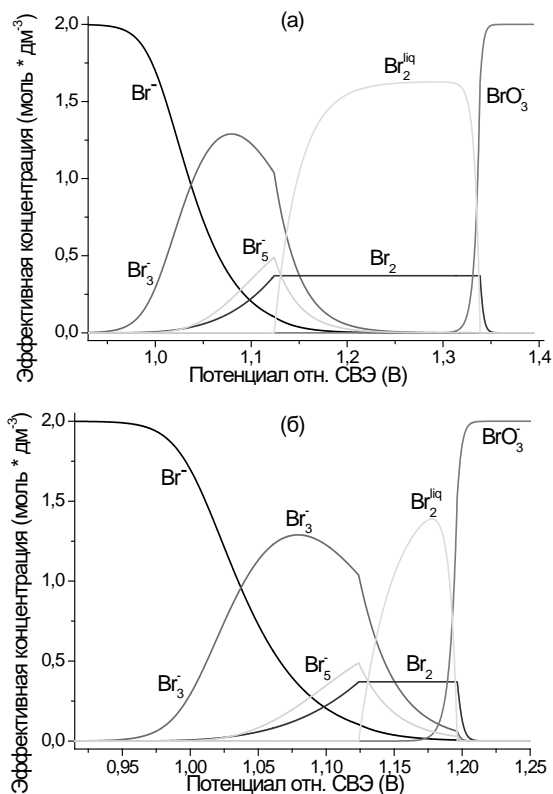


Рисунок 12 – Распределение концентрация бром-содержащих компонентов системы бром-вода (на графиках показаны только доминирующие формы) в величинах эффективных концентраций атомов брома (моль/дм³), т.е. величин вместе с их коэффициентами из левой части уравнения 15. $c_{\text{tot}} = 2 \text{ M}$ (а) pH = 2 (б) pH = 4 [32].

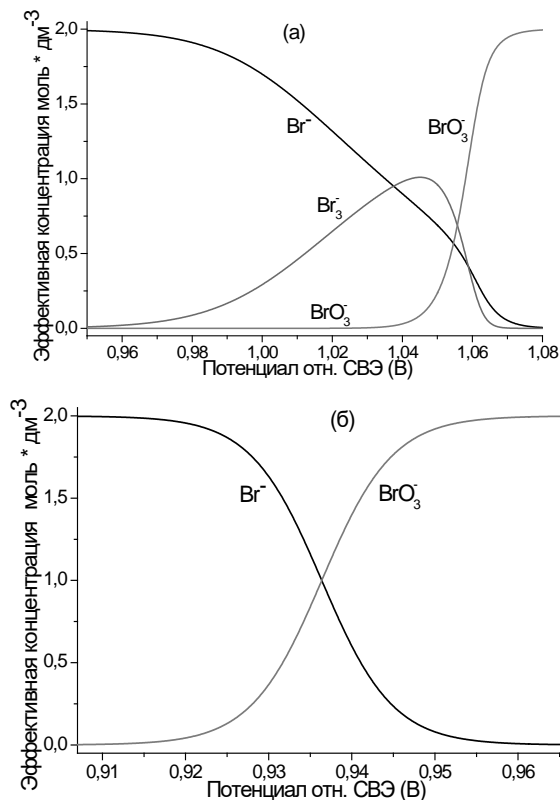


Рисунок 13 – Распределение концентрация бром-содержащих компонентов системы бром-вода (на графиках показаны только доминирующие формы) в величинах эффективных концентраций атомов брома (моль/дм³), т.е. величин вместе с их коэффициентами из левой части уравнения 15. $c_{\text{tot}} = 2\text{M}$ (а) pH = 6; (б) pH = 8 [32].

В соответствии с графиками для x на рисунке 10 для низких pH (pH = 2) можно заметить два разделенных интервала потенциала, в промежутках между которыми резко меняется состав системы.

Переход между Br^- и Br_2 имеет место в интервале потенциалов от 1.0 В до 1.2 В для всех значений c_{tot} (рисунки 11а, 11б, 12а), что очевидно соответствует соответствующему стандартному потенциалу E_3^0 из (42). Величина общей концентрации атомов брома c_{tot} влияет как на соотношения

различных форм брома в промежуточной области потенциалов (см. плато в районе 1.3 В, где вклады других компонентов сравнительно малы), так и на состав соединений – интермедиатов (см. потенциал 1.1В).

Для $c_{\text{tot}} = 0.2 \text{ М}$ (см. рисунок 11а) фаза жидкого брома полностью отсутствует и поэтому растворенный Br_2 становится единственным доминирующим соединением в области около 1.3 мВ: $[\text{Br}_2] \cong \frac{1}{2} c_{\text{tot}}$, в то время как вклады интермедиатов (в основном, трибромид-аниона) заметны около 1.1 В. Для более высоких общих концентраций ($c_{\text{tot}} = 0.5 \text{ М}$, рисунок 11б) эффективная концентрация жидкого брома $[\text{Br}_2^{\text{liq}}]_{\text{sol}}$ (около 0.07 М для $E = 1.3 \text{ В}$) уже постепенно становится сравнимой с пределом насыщения брома $[\text{Br}_2] \cong 0.185 \text{ М}$ (47), в то время как переход между Br^- и Br_2 проходит через трибромид-анион и пентабромид-анион. Наконец, с дальнейшим повышением общей концентрации атомов брома ($c_{\text{tot}} = 2\text{М}$, рисунок 12б) концентрация растворенного молекулярного держится на плато насыщения, а доминирующей формой становится жидкий бром $[\text{Br}_2^{\text{liq}}]_{\text{sol}} \cong \frac{1}{2} c_{\text{tot}} - [\text{Br}_2]_{\text{sat}}$. Для перехода в области вокруг 1.1 В, убывание концентрации $[\text{Br}^-]$ в основном компенсируется ростом $[\text{Br}_3^-]$ и также небольшими вкладами $[\text{Br}_5^-]$ и $[\text{Br}_2]$. При этом в окрестностях $E = 1.1 \text{ В}$ эти концентрационные зависимости претерпевают резкие изменения: $[\text{Br}_3^-]$ и $[\text{Br}_5^-]$ резко убывают, а $[\text{Br}_2]$ выходит на уровень насыщения, в то время как концентрация жидкого брома начинает резко расти с последующими выходом на платообразный участок.

Похожие особенности характерны и для второго перехода, где растворенный и жидкий бром превращается в бромат-анион BrO_3^- (рисунки 11а, 11б, 12а). При этом концентрация наиболее значимого интермедиата NOBr дает заметный вклад в общие концентрации только для самых низких значений c_{tot} , в то время как с повышением общей концентрации атомов брома она постепенно становится заметной. Характерные особенности с наличием точек перегиба наиболее заметны для профилей концентрации растворенного и жидкого брома.

В соответствии с рисунком 11 повышение pH смещает волну образования бромат-аниона BrO_3^- в сторону менее положительных потенциалов. Для $\text{pH} = 4$ это приводит к уменьшению ширины интервала потенциалов, внутри которого различные формы молекулярного брома (растворенная, жидкая) дают наиболее весомый вклад в величину c_{tot} (область около 1.15 – 1.2 В на рисунке 12б). По аналогии с результатами для $\text{pH} = 2$ трибромид-анион играет важную роль в качестве интермедиата для различных общих концентраций атомов брома, а суммарный эффект Br_3^- , Br_5^- и жидкого брома начинает проявлять себя при более высоких значениях общей концентрации (см. рисунок 4б).

Для еще более высоких значений pH (см. рисунки 13а и 13б) вклады интермедиатов (в том числе Br_2 и Br_2^{liq}) становятся малы за исключением случая $\text{pH} = 6$ и $c_{\text{tot}} = 2 \text{ М}$, для которого выделить два перехода: $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ и $\text{Br}_3^-/\text{BrO}_3^-$ (рисунок 13б). Эти результаты хорошо согласуются с расчётами по средней степени окисления в системе, проиллюстрированными на рисунке 10.

Заключение

Полученные в ходе настоящей работы данные позволяют судить о возможности применения потенциометрического и спектрофотометрического методов определения СЗБ: по вид зарядной/разрядной кривой и/или спектральные данные системы позволяют в online-режиме определять состояния батарей, соответствующие полному заряду или разряду.

Кулонометрический метод оценки не рекомендуется к использованию для оценки СЗБ применительно к системе ВБПРБ. В ходе цикла заряда батарей часть затраченного заряда расходуется на посторонние процессы, из-за чего наблюдается низкая кулоновская эффективность процесса электролиза. Также нужно отметить, что данный метод не рекомендуется для применения в случае одного цикла заряда/разряда батареи.

Среди физико-химических методов оценки СЗБ предпочтение следует отдавать масс-спектрометрии как наиболее точному.

Сопоставляя результаты оценки СЗБ различными методами, можно говорить о том, что наиболее подходящими методами для определения СЗБ являются потенциометрический, спектрофотометрический и масс-спектрометрический.

Список литературы

1. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., J Appl Electrochem 41 (2011) 1137–1164
2. Tolmachev Y, Piativskyi A, Ryzhov V., Konev D., Vorotyntsev M., Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion, Journal of Solid State Electrochemistry 19 (2015) 2711 – 2722
3. Thaller L. H., Electrically rechargeable redox flow cells, Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., 9th Proc, Aug 26-30 1974, San Francisco, CA, USA
4. Ki Jae Kim, Min-Sik Park, Young-Jung Kim, M. Skyllas-Kazacos et al, A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, Journal of Materials Chemistry A.V 33 (2015) 16913–16933
5. A. Hermann et al., Bipolar plates for PEM fuel cells: A review, International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 1297 – 1302
6. Патент РФ № 181456U1, Устройство испытательной ячейки, Антипов А.Е. и др., заявл. 27.12.17 ; опубл. 16.07.18
7. Rod Borup, Jeremy Meyers, Bryan Pivovar et al, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, Chemical Reviews 107(10) (2007) 3904-51
8. Kevin G. Gallagher, Thomas F. Fuller, Kinetic model of the electrochemical oxidation of graphitic carbon in acidic environments, Physical Chemistry Chemical Physics 11(48) (2009) 11557-67
9. M. S. Dresselhaus & G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, Advances in Physics 51(1) (2002) 1-186
10. M. Rychcik, M Skyllas-Kazacos, Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery, J. Power Sources 22 (1988) 59-67

11. Solibra Energy Storage Technologies [Электронный ресурс] // <http://www.vanadiumredoxflow.com/vanadium-redox-flow-battery/> (дата обращения 30.05.19)
12. F. Rahman, M. Skyllas-Kazacos, Solubility of vanadyl sulfate in concentrated sulfuric acid solutions, *Journal of Power Sources* 72(2) (1998) 105-110
13. Live vanadium price [Электронный ресурс] // <https://www.vanadiumprice.com/> (дата обращения 30.05.19)
14. G. P. Rajarathnam, A. M. Vassallo, The Zinc/Bromine Flow Battery. Materials Challenges and Practical Solutions for Technology Advancement, *Springer Briefs in Energy* (2016) 113
15. Qinzhi Lai, Huamin Zhang, Xianfeng Li, A novel single flow Zinc-bromine battery with improved energy density, *Journal of Power Sources* 235 (2013) 1–4
16. Paul C. Butler, Phillip A. Eidler, Patrick G. Grimes, Zinc/bromine batteries, *Handbook of Batteries*, ed. D. Linden, McGraw-Hill, Inc., New York, Chapter 37 (1995)
17. T. Mussini, P. Longhi, Bromine, in: A.J. Bard (Ed.), *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1985, pp. 78–83.
18. R. S. Yeo and D. T. Chin, A Hydrogen-Bromine Cell for Energy Storage Applications, *J. Electrochem. Soc.* 127(3) (1980) 549-555
19. Kyu Taek Cho, Paul Ridgway, Adam Z. Weber et al, High Performance Hydrogen/Bromine Redox Flow Battery for Grid-Scale Energy Storage // 159(11) (2012) 1806-1815
20. R. O. Griffith, A. Mc Keown, A.G. Winn, The bromine-bromide-tribromide equilibrium, *Transactions of the Faraday Society* 28 (1932) 101-107.
21. M. C. Tucker, K. T. Cho, F. B. Spingler, A. Z. Weber, G. Lin, Impact of membrane characteristics on the performance and cycling of the Br₂/H₂ redox flow cell, *Journal of Power Sources* 284 (2015) 212-221
22. M. A. Vorotyntsev, D. V. Konev, Y. V. Tolmachev, Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC''

mechanism. Theory for stationary 1D regime, *Electrochimica Acta* 173 (2015) 779–795

23. A. Modestov, D. Konev et al, A novel hydrogen-bromate flow battery for air deficient environment, *Energy Technology* (2017), DOI: 10.1002/ente.201700447

24. Jan Geiser et al, Photometrical Determination of the State-of-Charge in Vanadium Redox Flow Batteries Part I: In Combination with Potentiometric Titration, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2019), DOI: 10.1515/zpch-2019-1379

25. Jan Geiser et al, Photometrical Determination of the State-of-Charge in Vanadium Redox Flow Batteries Part II: In Combination with Open-Circuit-Voltage, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* (2019), DOI: 10.1515/zpch-2019-1380

26. M. Skyllas-Kazacos, M. Kazacos, State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 8822–8827

27. Simon Ressela, Florian Billa, Lucas Holtza et al, State of charge monitoring of vanadium redox flow batteries using half cell potentials and electrolyte density, *Journal of Power Sources* (2018), DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.01.006

28. M. Cecchetti, A. Casalegno, M. Zago, Local potential measurement through reference electrodes in vanadium redox flow batteries: Evaluation of overpotentials and electrolytes imbalance, *Journal of Power Sources* 400 (2018) 218–224

29. A.N. Frumkin, G.M. Florianovich, Anion electroreduction, *Proc. USSR Acad. Sci.* 80 (1951) 907–910.

30. G.M. Florianovich, A.N. Frumkin, On the mechanism of electroreduction of anions on a mercury cathode, *Russ. J. Phys. Chem.* 29 (1955) 1827–1846.

31. A.N. Frumkin, N.V. Nikolaeva-Fedorovich, N.P. Berezina, H.E. Keis, The electroreduction of the $S_2O_8^{2-}$ -anion, *J. Electroanal. Chem.* 58 (1975) 189–201

32. M. M. Petrov, D. V. Konev, V. V. Kuznetsov, A E. Antipov, A. T. Glazkov, M. A. Vorotyntsev, Electrochemically driven evolution of Br-containing aqueous solution composition, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 836 (2019) 125–133

33. G.H. Kelsall, N.J. Welham, M.A. Diaz, Thermodynamics of Cl-H₂O, Br-H₂O, I-H₂O, Au-Cl-H₂O, Au-Br-H₂O and Au-I-H₂O systems at 298 K, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 361 (1993) 13-24
34. D.V. Konev, O.I. Istakova, O.A. Sereda, M.A. Shamraeva, C.H. Devillers, M.A. Vorotyntsev, In situ UV-visible spectroelectrochemistry in the course of oxidative monomer electrolysis, *Electrochimica Acta* 179 (2015) 315–325
35. Патент РФ № 186501 Устройство спектрофотометрической проточной кюветы, Антипов А.Е. и др., заявл. 02.08.18; опубл. 22.01.19
36. Clavilier J. et al. Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes, *J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 107(1) (1980) 205–209.
37. Ferro S., Orsan C., De Battisti A. The bromine electrode Part II: reaction kinetics at polycrystalline Pt, *J. of applied electrochemistry*, 35(3) 2005, 273–278.
38. Kshirsagar G., Field R.J., A kinetic and thermodynamic study of component processes in the equilibrium $5\text{HOBr} = 2\text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, *The J. of Physical Chemistry*, 92(25) (1988) 7074–7079.
39. Johnson D.C., Bruckenstein S.A., Ring-Disk Study of HOBr Formation at Platinum Electrodes in 1.0 M H₂SO₄, *J. of The Electrochemical Society*. 117(4) (1970) 460–467.
40. Chang J., Bennett B., Bard A.J. Detection of an Unstable Intermediate in Br₃⁻ Electrooxidation to on Br₃⁻ a Platinum Electrode in Nitrobenzene by Scanning Electrochemical Microscopy, *Electrochimica Acta* 238 (2017) 74–80.
41. Allen G.D. et al. A mechanistic study of the electro-oxidation of bromide in acetonitrile and the room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide at platinum electrodes, *J. of Electroanalytical Chemistry* 575(2) (2005) 311–320.
42. Beckwith R.C., Characteristics of aqueous bromine and hypobromous acid and the kinetics and mechanism of the reaction of Br and hydroxylamine (1997).

43. Beckwith R.C., Margerum D.W., Kinetics of hypobromous acid disproportionation, *Inorganic chemistry* 36(7) (1997) 3754–3760.
44. Liebhafsky H. A., The equilibrium constant of the bromine hydrolysis and its variation with temperature, *J. of the American Chemical Society*, 56(7) (1934) 1500–1505.
45. Citri O., Epstein I.R., Systematic design of chemical oscillators. 43. Mechanistic study of a coupled chemical oscillator: the bromate-chlorite-iodide reaction, *The J. of Physical Chemistry*, 92(7) (1988) 1865-1871.
46. Judson, W; Walker, J. W., *J. Chem. Soc.* (1898), 73, 410
47. C. E. S. Côrtes and R. B. Faria, Revisiting the Kinetics and Mechanism of Bromate-Bromide Reaction, *J. Braz. Chem. Soc.*, 12(6) (2001) 775-779.
48. Zsuzsanna Toth and Istvan Fabian, Oxidation of Chlorine(III) by Hypobromous Acid, *Inorganic Chemistry*, 43(8) (2004) 2717-2723

Влияние имидазольных ионных жидкостей на удерживание бензимидазолов в условиях обращенно-фазовой ВЭЖХ

Гриневиц Оксана Игоревна

Введение

Исследование сорбции из жидких растворов является актуальным направлением современной науки и практики, так как касается многих сфер деятельности человека, таких как экология и медицина. Фармацевтические препараты составляют значительную группу новых загрязнителей, и в первую очередь это загрязнение сточных вод фармацевтических предприятий, а потому изучение сорбции и селективного разделения биологически активных веществ имеет не только фундаментальный, но и практический интерес.

Задачи определения загрязнителей – биологически активных веществ в водных средах – решаются с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Биологически активные вещества нелетучи и имеют большую молекулярную массу, а потому ВЭЖХ является предпочтительным методом анализа и разделения подобных соединений.

В ВЭЖХ в качестве подвижной фазы используется жидкость, а в варианте обращенно-фазовой ВЭЖХ, которая применяется для подавляющего большинства анализов, традиционно используются водные растворы либо метанола, либо ацетонитрила. Однако и метанол, и ацетонитрил являются токсичными жидкостями, опасными для человека и окружающей среды. Поэтому актуальным в настоящее время является поиск альтернативных растворителей, дающих такую же или большую эффективность при проведении хроматографических исследований.

С конца XX века интерес ученых прикован к достижениям «зеленой химии», в которых используются технологии, безопасные для окружающей среды. В частности, синтезируются такие жидкости, как ионные, и в настоящее время активно изучаются их аномальные свойства, а также возможности их применения в различных отраслях химической промышленности.

Целью работы было изучение удерживания и термодинамики сорбции бензимидазола и некоторых его производных в системах «водно-ацетонитрильный элюент – октадецилсиликагель», «водный раствор 1-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторбората ($[\text{BdMIM}][\text{BF}_4]$) – ацетонитрил – октадецилсиликагель», «водный раствор 1-бутил-3-метилимидазолия бромид ($[\text{BMIM}][\text{Br}]$) – ацетонитрил – октадецилсиликагель», «водный раствор 1-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторбората ($[\text{BdMIM}][\text{BF}_4]$) – метанол – октадецилсиликагель» и «водный раствор 1-бутил-3-метилимидазолия бромид ($[\text{BMIM}][\text{Br}]$) – метанол – октадецилсиликагель» методом обращенно-фазовой ВЭЖХ.

1.1. Ионные жидкости, их особенности и области применения

В настоящее время под термином «ионные жидкости» понимают вещества, которые являются жидкостями при температуре ниже 100°C и состоят из органических катионов, например, 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния, тетралкиламмония, тетраалкилфосфония, триалкилсульфония и разнообразных анионов: Cl^- , Br^- , $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ и др. [1].

Ионные жидкости известны еще с 1914 г., когда русский ученый П. Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления, равной 120°C . Первая же публикация, связанная с ионными жидкостями, вышла в 1888 г., в которой сообщалось о получении этаноламмоний нитрата с температурой плавления $52\text{--}55^\circ\text{C}$. Далее, с 1940 по 1980 гг., были синтезированы самые разные ионные жидкости, а с 1990 г. интерес к ним стал только возрастать. По состоянию на 2012 год в литературе было описано около 500 ионных жидкостей [2], и это число постоянно продолжает увеличиваться.

Природа аниона оказывает большое влияние на свойства ионных жидкостей – температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность и вязкость. Полярность, а также гидрофильность или гидрофобность ионных жидкостей можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион, и каждый новый анион и

катион дает дополнительные возможности для варьирования свойств ионных жидкостей.

Ионные жидкости обладают массой уникальных свойств:

1. Широкий интервал жидкого состояния ($>300\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низкие температуры плавления ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$);
2. Хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным неорганическим, металлоорганическим и органическим соединениям и полимерам природного и синтетического происхождения;
3. Нелетучесть, возможность многократного использования;
4. Высокая удельная электропроводность;
5. Каталитическая активность, обуславливающая повышение селективности органических реакций и выхода целевого продукта;
6. Безграничные возможности в направленном синтезе ионных жидкостей с заданными свойствами.
7. Негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность и обусловленное этим отсутствие вредного воздействия на окружающую среду [1].

Благодаря этим факторам ионные жидкости считаются одним из перспективных направлений «зеленой химии» – химии, безопасной для окружающей среды. Они зарекомендовали себя как системы, перспективные в различных областях применения [2].

Так, в рефрактометрии ионные жидкости могут использоваться в качестве менее токсичной альтернативы классическим иммерсионным средам, так как многие из них имеют высокие коэффициенты преломления. В работе [3] были проанализированы показатели преломления 17 ионных жидкостей при комнатной температуре, и наивысшее значение было зафиксировано у 1-этил-3-метилимидазолия роданида (1,55 при 303,15 К). Это сопоставимо с коэффициентом преломления для кристалла кварца (1,54) и выше, чем у иммерсионного масла (1,51), что позволяет сделать вывод о возможности применения ионных жидкостей в оптических исследованиях.

Перспективность применения ионных жидкостей в электрохимических сенсорах обусловлена хорошей проводимостью и наличием широкого «электрохимического окна» – диапазона потенциалов, между которыми электролит не вступает в окислительно-восстановительную реакцию. В обзоре [4] рассмотрены различные методики создания различных биосенсоров на основе композитных материалов с использованием ионных жидкостей. Подобные композиты использовались в качестве иммобилизирующей матрицы для захвата белков и ферментов для достижения прямого электронного переноса между белками и электродами, и таким образом могут быть получены различные электрокаталитические сенсоры для определения содержания кислорода, пероксида водорода, оксида азота (IV) и т.д. Кроме того, были описаны возможности применения ионных жидкостей для создания биосенсоров для медицинских исследований.

Большое количество работ посвящено применению ионных жидкостей в катализе и органическом синтезе. В настоящее время ведутся активные исследования влияния ионных жидкостей на каталитические реакции. Так, отмечается возможность применения ионных жидкостей как растворителей для каталитических реакций с участием гидрофобных органических соединений. Кроме того, использование ионных жидкостей вместо обычных растворителей, например, воды, может повысить стабильность палладиевых и родиевых катализаторов в органическом синтезе. Поскольку возможности синтеза ионных жидкостей не ограничены, возможно создание таковых для решения специфических задач, однако в настоящее время пока это не представляется возможным ввиду отсутствия достаточного количества работ, раскрывающих влияния ионных жидкостей на механизм реакции [5].

Производятся отдельные исследования по синтезу полимерных ионных жидкостей как катионных и анионных полиэлектролитов, так и использование этих жидкостей в синтезе статистических и блок-сополимеров. Отмечаются широкие возможности применения подобных материалов при создании литиевых батарей, топливных элементов и химических источников тока [6].

Кроме того, полимерные ионные жидкости позволяют проводить многие электрохимические реакции с участием органических соединений, нерастворимых в воде. Наконец, особый практический интерес представляет реакция электроосаждения металлов из ионных жидкостей, а так же их очистка и полирование [2]. Применение полиэлектролитов на основе ионных жидкостей так же представляет интерес в материаловедении при создании инновационных материалов, нанокомпозитов, материалов конструкционного назначения. В настоящее время подобные разработки еще не нашли широкого применения, так как необходимо накопить достаточный теоретический материал о физико-химических свойствах подобных соединений [6].

Следовательно, возможность варьирования состава ионных жидкостей, строения катиона и аниона позволяют подобным веществам уже сейчас находить применение в различных отраслях промышленности. Тем не менее, это далеко не полный перечень областей возможного применения ионных жидкостей, он постоянно продолжает расширяться.

1.2. Применение ионных жидкостей в ОФ ВЭЖХ

1.2.1. Ионные жидкости как функциональные материалы для модификации сорбентов

В случае применения ионных жидкостей в хроматографии, в частности, в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), они функционируют не только как соли, но и способны поддерживать ряд важных для хроматографии межмолекулярных взаимодействий. Как катион, так и анион могут адсорбироваться на неподвижной фазе, создавая бислой. Это приводит к гидрофобным, электростатическим и другим специфическим взаимодействиям как с поверхностью сорбента, так и с растворенными веществами, которые изменяют характер удерживания и форму пика [2].

В настоящее время продолжается синтез и модификация новых адсорбентов для решения различных аналитических задач. Основным сорбентом является октадецилсиликагель, и существует множество работ, посвященных его модификации для улучшения удерживания и разделения

аналитов. Ионные жидкости являются одними из перспективных функциональных материалов для модификации сорбентов в ОФ ВЭЖХ.

Так, авторами статьи [7] были описаны синтез и модификация октадецилсиликагеля с помощью винилимидазолия и введения арилсульфонатной группы для применения полученного сорбента в режиме смешанной хроматографии. В частности, описано разделение изомеров алкилбензолов методом ОФ ВЭЖХ, отмечается сокращение времени анализа вместе с повышением качества разделения аналитов.

В статьях [8-9] описан синтез и применение сорбентов на основе кремнезема с модификацией ионными жидкостями на основе катиона имидазолия для разделения кофеина, теофилина и теобромбина [8] и некоторых ароматических соединений [9]. Сравнивались различия в удерживании аналитов, а в механизме разделения ключевую роль играли гидрофобные взаимодействия с катионами алкилимидазолия. Предполагается успешное применение подобных неподвижных фаз для разделения азотистых оснований и других биологически активных соединений методом ВЭЖХ.

Авторами статьи [10] был использован силикагель, модифицированный бутилимидазолия бромидом для разделения пептидов, причем последние были разделены менее чем за 5 минут. Отмечалось, что, несмотря на некоторое влияние ионной жидкости на полярность сорбента, при высоких концентрациях органического модификатора и изменении pH ключевыми остаются электростатические взаимодействия между сорбатом и сорбентом.

Но влияние ионных жидкостей на взаимодействие сорбата с сорбентом не ограничивается только гидрофобным эффектом. В статье [11] показано, что в процессе разделения полиароматических углеводов на сорбенте, модифицированном имидазолиевой ионной жидкостью, основной вклад вносят π - π и ион-дипольные взаимодействия, снижая фактор удерживания и повышая селективность разделения. Авторы статьи [12] так же отмечают, появление подобных взаимодействий ввиду прививки ионной жидкости

приводят к повышению селективности разделения ароматических соединений и увеличением сродства к фенолам.

Наконец, в работе [13] был использован вновь синтезированный сорбент, модифицированный катионом имидазолия, для изучения механизма разделения моноароматических соединений, где вновь отмечалось усиление гидрофобных и электростатических взаимодействий, а так же появление ионообменного эффекта при модификации сорбента ионной жидкостью.

Так же встречаются работы, посвященные использованию модифицированных ионными жидкостями сорбентов в хиральном варианте жидкостной хроматографии [14-16]. Отмечается положительное влияние катиона имидазолия на усиление электростатических взаимодействий и, как следствие, значительное повышение энантиоселективности.

1.2.2. Ионные жидкости как добавки в подвижную фазу

В варианте обращенно-фазовой ВЭЖХ в качестве подвижной фазы традиционно используются водные растворы либо метанола, либо ацетонитрила, которые являются токсичными органическими жидкостями. Поэтому для ВЭЖХ так же актуален поиск альтернативных растворителей для использования их в качестве добавок в элюент.

Несмотря на широкий ассортимент ионных жидкостей, как и в случае синтеза новых сорбентов, наиболее изученными добавками в элюент для разделения БАС в ВЭЖХ являются ионные жидкости, основанные на катионе имидазолия. Обычно в качестве добавок в подвижную фазу используют такие соединения, как 1-амил-3-метилимидазолий тетрафторборат, 1-бутил-3-этилимидазолий тетрафторборат, 1-бутил-3-этилимидазолий гексафторфосфат и т.д.

Анализируя современную литературу, мы можем найти большое количество статей, посвященных применению различных ионных жидкостей в качестве модификатора подвижной фазы в ВЭЖХ при анализе и разделении биологически активных соединений, лекарственных препаратов, белков и даже взрывчатых соединений.

Регулирование содержания органического модификатора подвижной фазы является простым и широко используемым методом контроля удерживания анализируемых веществ в ВЭЖХ, но такой метод не является экологически чистым. Авторы статьи [17] использовали ряд имидазолиевых ионных жидкостей в качестве растворителей для подвижной фазы вместо обычных летучих органических растворителей, которые известны своей токсичностью. Было проведено разделение никотина и его метаболита котинина (биомаркер воздействия табачного дыма), где ионные жидкости в той или иной степени подавляли взаимодействие между аналитами и остаточными силанольными группировками на поверхности сорбента. Отмечено, что ионные жидкости улучшают симметрию хроматографических пиков и повышают эффективность разделения [17].

На практике чаще используют не чистые ионные жидкости, а их небольшие добавки в водные и водно-органические элюенты, которые повышают эффективность определения и разделения сорбатов при уменьшении содержания органического модификатора.

Так, в статье [18] описано использование водных растворов имидазолиевых ионных жидкостей с 0,4% содержанием последних для одновременного определения шести соединений селена (в том числе и производных аминокислот) методом ОФ ВЭЖХ и детектированием с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Преимуществом новой методики определения является то, что, путем подбора соответствующей ионной жидкости и их концентрации, можно регулировать времена удерживания сорбатов для быстрого и качественного разделения при использовании малых объемов проб, что открывает широкие возможности для применения метода в биологических исследованиях.

Авторы статьи [19] изучали влияние 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората как добавки в подвижную фазу на хроматографическое удерживание нитроароматических взрывчатых веществ (тротил и его производные, всего 14 соединений). Показано, что ионная жидкость не влияет

на порядок элюирования сорбатов, но при определенной концентрации обеспечивает их полное разделение. Кроме того, введение ионной жидкости, как и описано в других работах, позволяет улучшить разрешение пиков, сократить время анализа на 10-20 мин по сравнению с чистым метанолом и снизить использование токсичных органических растворителей.

В работе [20] описано применение тетрафторборатов 1-гексил- и 1-октил-3-метилимидазолия в качестве добавок в водно-ацетонитрильную подвижную фазу для разделения девяти ароматических соединений. Хроматографическое удерживание изучалось с позиций теории линейных отношений энергий сольватации (ЛОЭС), согласно которой на удерживание влияют различные параметры, определяющие свободную энергию взаимодействия сорбата с подвижной и неподвижной фазами. Было отмечено, что ионная жидкость влияет на значение параметра, отвечающего взаимодействию сорбента с π - и π -электронными парами компонентов пробы, а так же на параметр, описывающий полярность и поляризуемость сорбента. Исходя из полученных данных, авторы предлагают использовать теорию ЛОЭС для предсказания факторов удерживания с высокими коэффициентами корреляции, причем 1-октил-3-метилимидазолия дает меньшую относительную погрешность ввиду усиления гидрофобных взаимодействий.

Известно, что ОФ ВЭЖХ обычно не применяется для разделения белков, поскольку велик риск их денатурации в процессе анализа. Авторами статьи [21] показано, что стабильность белков в обращенно-фазовой ВЭЖХ улучшается при использовании ионной жидкости формиат-изопропиламмония при комнатной температуре в качестве модификатора подвижной фазы.

В статье [22] для разделения рибофлавина, напроксена, серотонина, триптофана и варфарина в качестве модификаторов подвижной фазы в ВЭЖХ авторами были выбраны ионная жидкость формиат алкиламмония и формиат этиламмониевый буфер. Анализируемые в этой работе индолы применяются как в медицине, так и в фармацевтике. Все исследуемые в работе вещества

являются ароматическими азотосодержащими соединениями. Эксперимент проводили в режиме обращенно-фазовой ВЭЖХ на колонке с октадецилсиликагелем и флуоресцентным детектором. Добавление ионной жидкости увеличивает флуоресценцию аналитов в детекторе, при этом сам формиат алкиламмония дает низкую флуоресценцию, т.е. введение ионной жидкости увеличивает совместимость подвижной фазы с детектором.

Авторами статьи [23] для разделения одиннадцати флуоресцентных отбеливающих агентов в качестве добавок в подвижную фазу были использованы ионные жидкости бромид и тетрафторборат тетрабутиламмония, причем последняя показала большую эффективность, обеспечивая высокую чувствительность метода. В статье описывалось не только разделение стандартных образцов, но и успешное применение для определения следовых количеств исследуемых веществ в бумаге, которую используют для упаковки пищевых продуктов. Последнее является очень актуальным, поскольку подобные соединения токсичны и потенциально канцерогенны.

В работе [24] был разработан аналитический метод для одновременного определения тиоцианата и иодида с помощью ОФ ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором с использованием имидазолиевых ионных жидкостей в качестве добавок в подвижную фазу. Было изучено хроматографическое поведение двух анионов на колонке в сравнении с четырьмя типами реагентов, включая имидазолиевые ионные жидкости, пиридиниевые ионные жидкости, 4-аминофенол гидрохлорид и тетрабутиламмоний в качестве модификаторов подвижной фазы. В рамках исследования авторами статьи было выявлено влияние концентрации имидазолиевых ионных жидкостей, органических растворителей и длины волны детектирования на обнаружение и разделение анионов. Были предложены правила и механизмы удерживания соединений в присутствии ионных жидкостей и, как следствие, роль последних в хроматографическом анализе. Ионные жидкости играют роль ион-парных

агентов, легко образуя ионные пары с анионами тиоцианата и иодида. Кроме того, катионы имидазолия сильно поглощают свет в УФ-диапазоне, и это приводит к повышению чувствительности определения и получению более узкого пика.

Аналогичный эффект был обнаружен авторами статьи [25], которые описали использование нескольких имидазолиевых ионных жидкостей (тетрафторборат 1-этил-, 1-пропил-, 1-бутил-, 1-амил- и 1-гексил-3-метиламмония) в ходе разделения анионов (бромид, тиосульфат, тиоцианат, гексафторфосфат, трифторацетат и трифторметилсульфонат). Наилучшие результаты показал водный раствор 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат (10% об. в смеси с метанолом), позволяя получить удовлетворительные хроматографические пики и сниженное время анализа.

Этими же авторами был предложен метод одновременного определения иодида и иодата с помощью ОФ ВЭЖХ с ультрафиолетовым детектором с использованием имидазолиевых ионных жидкостей в качестве добавок подвижной фазы [26].

В статье [27] описано применение различных ионных жидкостей как модификаторов подвижной фазы для разделения соединений мышьяка, встречающихся в белом и красном вине, методом ОФ ВЭЖХ с атомно-флуоресцентным детектированием. Использовались несколько имидазолиевых ионных жидкостей с разной длиной алкильного радикала, из которых оптимальный результат – малые времена удерживания и полное разделение сорбатов – показал 1-октил-3-метилимидазолия хлорид. Отмечено, что ионные жидкости влияют на характер флуоресценции, в отдельных случаях уменьшая площадь пика на 30-60%, однако эти данные еще требуют отдельного изучения в последующих работах.

Изучением влияния длины алкильного радикала занимались и авторы статьи [28]. Отмечалось, что при введении в подвижную фазу ионной жидкости анализируемые β -лактамы антибиотиков разделялись с получением более узких пиков по сравнению с классической подвижной фазой

«ацетонитрил-вода». В отличие от других работ, при использовании трех ионных жидкостей (тетрафторборат 1-бутил-, 1-гексил- и 1-октил-3-метилимидазолия) с увеличением длины алкильного радикала времена удерживания увеличивались. Таким образом, было показано, что при содержании 1,0 ммоль/л 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората и $\text{pH}=3$ достигается полное разделение аналитов за наиболее короткое время.

В статье [29] описано использование уксусной кислоты, триэтиламина, неорганических солей и некоторых ионных жидкостей как добавок в подвижную фазу «метанол-вода» (40/60% об.) для разделения хлорогеновой, кофейной кислот, рутина и скопарона (флавоноиды). По результатам эксперимента наилучшее разделение показала ионная жидкость 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат при содержании 0,01 моль/л.

Авторы статьи [30], используя такую же подвижную фазу, вводили добавки трех ионных жидкостей (1-этил-, 1-бутил- и 1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторборат), чтобы определить оптимальные условия для разделения изомеров аминокислот. Было установлено, что уже при добавлении 0,5 ммоль/л 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората при $\text{pH}=3$ сорбаты успешно разделяются с получением более симметричных пиков, что обусловлено особыми взаимодействиями между ионной жидкостью и аналитами. Так же отмечается, что столь малая концентрация ионной жидкости позволяет снизить нагрузку на колонку и повысить ее долговечность.

Авторы статьи [31] использовали имидазолиевые ионные жидкости для разделения смеси алкалоидов, применяемых в качестве лекарственных препаратов (кодеин, папаверин, глауцин и др.). Было отмечено, что блокировка свободных силанолов на поверхности сорбента при добавлении ионной жидкости и увеличении ее содержания снижает размытие тыла пика, улучшая его симметрию, сокращает время удерживания. Все это повышает число теоретических тарелок колонки, т.е. эффективность разделения в ней.

Кроме того, этими же авторами в статье [32] было показано, что при 0,05% содержании ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат) в подвижной фазе уже улучшается форма пиков и эффективность колонки. В этой работе для разделения анализируемых антидепрессантов на фенилсиликагеле 0,25% содержание ионной жидкости в водно-метанольном элюенте (85/25% об.) являлось оптимальным. Также отмечалось, что ионная жидкость не только блокирует доступ к свободным силанолам, но и отвечает за ион-парные взаимодействия между катионами аналитов и анионами ионной жидкости.

Установлено, что введение ионных жидкостей влияет на удерживание и зачастую изменяет его механизм, и ключевую роль в этом играет их особое строение. В частности, для имидазолиевых ионных жидкостей важным фактором является длина алкильного радикала в катионе имидазолия. Так, в статье [33] сравнивались четыре ионных жидкости с катионом 1-алкил-3-метилимидазолия (тетрафторборат 1-этил-, 1-бутил- и 1-гексил-3-метилимидазолия, а также хлорид 1-гексил-3-метилимидазолия), использованные как добавки в элюент для разделения фангхиолина и тетрандрина – алкалоидов, имеющих потенциальную противоопухолевую активность. Введение 1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторбората обеспечило полное разделение сорбатов за оптимально короткое время в слабокислой среде.

В статье [34] описано использование нескольких ионных жидкостей на основе катиона 1-алкил-3-метилимидазолия для одновременного определения трех алкалоидов, широко применяющихся в китайской традиционной медицине (ятроризин, пальматин и берберин). Наилучший результат, как и в других работах по данной тематике, показал 1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторборат, для которого наблюдались существенные улучшения в разделительной эффективности, симметрии пиков и сокращении времени анализа. В качестве механизма предполагалась конкуренция между катионами имидазолия и полярными группами аналитов за доступ к свободным

силанольным группам на поверхности сорбента за счет электростатических взаимодействий, образование слабого двойного электрического слоя. С другой стороны, авторы рассмотрели возможность и комбинированного механизма, включающего в себя вклады от ион-парных, ионообменных и гидрофобных взаимодействий [34].

Образование двойного электрического слоя, влияющего на механизм разделения, отмечали и авторы работы [35]. Такой слой будет положительно или отрицательно заряжен в зависимости от относительной адсорбции ионов ионной жидкости. В данной работе была изучена эффективность шести имидазольных ионных жидкостей (хлориды и тетрафторбораты 1-этил-, 1-бутил- и 1-гексил-3-метилимидазолия) как модификаторов подвижной фазы по сравнению с триэтиламином и диметилоктиламином при разделении десяти β -блокаторов. Показано, что увеличение размера катиона увеличивает блокировку свободных силанолов, что приводит к улучшению формы пика. Следовательно, наиболее эффективными оказались хлорид и тетрафторборат 1-гексил-3-метилимидазолия, для которых меньшее размытие пиков сочеталось с меньшим удерживанием аналитов.

В статье [36] описано влияние имидазольных ионных жидкостей не только на блокировку свободных силанолов, но и на флуоресцентное и УФ-детектирование. При разделении гетероциклических ароматических аминов с использованием добавок ионных жидкостей улучшалась флуоресценция, что приводило к повышению селективности и чувствительности анализа. С другой стороны, среди исследованных ионных жидкостей (1-бутил-, 1-гексил и 1-метил-3-октилимидазолия тетрафторборат) наилучшую блокировку силанолов продемонстрировал катион 1-октил-3-метилимидазолия, что, вероятно, связано с увеличением размера катиона, при этом наилучшая эффективность разделения вкупе со снижением факторов удерживания и сужением пика наблюдались при использовании 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората [36].

Наконец, подобный эффект был рассмотрен и в статье [37], где изучалось влияние ионных жидкостей на основе имидазолия (1-этил-, 1-бутил- и 1-гексил-3-метилимидазолий хлорид) на поверхность октадецилсиликагеля. Авторами так же было выявлено, что добавление в подвижную фазу реагента с ионным характером предотвращает доступ аналитов к свободным силанолам, улучшая форму пика. Кроме того, было отмечено, что блокировка силанолов достигается только при определенных значениях pH и зависит от концентрации используемого буфера: наилучший эффект достигается при малых концентрациях буфера и использовании слабокислой среды (pH=2-6) [37].

В статье [38] для улучшения разделения некоторых ароматических аминов использовали имидазолиевые ионные жидкости как добавки в подвижную фазу. Было отмечено положительное влияние ионных жидкостей на ширину и симметрию пика за счет блокировки силанолов, модификации поверхности неподвижной фазы и ион-парного эффекта. При сравнении различных по строению катионов имидазолия сообщается, что при удлинении алкильного радикала в катионе и повышении концентрации ионных жидкостей наблюдалось снижение факторов удерживания. С другой стороны, при понижении кислотности среды удерживание усиливалось. Основной механизм разделения заключается в сочетании гидрофобных и ионных взаимодействий, которые обусловлены строением самого катиона имидазолия.

Авторами работы [39] были разработаны способы разделения ауксиновых гербицидов, которые из-за кислотности и сильной полярности трудно разделимы, что является большой проблемой при анализе этих соединений в пробах пищи и объектах окружающей среды. В этом исследовании были синтезированы и использованы в качестве добавок подвижной фазы для отделения шести ауксиновых гербицидов 12 геминальных двухкатионных ионных жидкостей (GDIL). Показано, что двухкатионные имидазолиевые ионные жидкости более эффективны, чем

однокасионные: наблюдалось улучшение разделения аналитов, сужение пика и уменьшение факторов удерживания.

Несмотря на то, что большая часть статей посвящена хроматографированию в изократическом режиме ОФ ВЭЖХ, встречаются работы, в которых используется градиентное элюирование. Так, в статье [40] сравнивалась эффективность пяти имидазольных ионных жидкостей как добавок в водно-метанольную подвижную фазу. Снижение факторов удерживания анализируемых антиретровирусных препаратов достигалась при добавлении 1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората. В то время же время 1-этил-3-метилимидазолия снижал дрейф нулевой линии по сравнению с триэтиламиноном.

Считается, что основным преимуществом ионных жидкостей на основе катионов алкилимидазолия (ИЖ) в качестве фазовых добавок в ОФ ВЭЖХ является подавление вредных остаточных свободных силанолов в стационарных фазах химически модифицированного диоксида кремния. Однако до настоящего времени влияние ионных жидкостей обычно оценивали, имея в виду конкретную соль ИЖ как одно соединение, а не как конкретную смесь катионов и анионов. Фактически это привело к некоторой неправильной интерпретации наблюдаемых результатов, очень часто связанных с эффектом подавления, хотя на самом деле вызвано природой анионов ИЖ, которые способствуют повышенной хаотропности фаз разделения. Авторы статьи [41] попытались рассмотреть эффект, полученный благодаря присутствию обоих ионных жидких объектов в подвижной фазе, используемой для разделения основных соединений. В качестве репрезентативных аналитов были взяты трициклические антидепрессанты (ТСА), а в качестве ионной жидкости – 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат. Влияние ионных жидкостей на хроматографическое разделение трициклических антидепрессантов было исследовано в сравнении с обычными добавками подвижной фазы на анализе факторов удерживания, размытия зон и числа теоретических тарелок.

На основании полученных результатов был сделан вывод, что анион гексафторфосфата имеет большее влияние на хроматографическое разделение, нежели катион 1-бутил-3-метилимидазолия. Наличие последнего, в свою очередь, сокращает время удерживания аналитов, но в то же время и усиливает размытие хроматографического пика, что негативно влияет на число теоретических тарелок. С другой стороны, анион гексафторфосфата улучшает симметрию пика и увеличивает время удерживания, независимо от типа катиона. При высоком содержании ионной жидкости в элюенте механизм удерживания меняется с обращенно-фазового на ионообменный [41].

В итоге, было установлено, что размытие пиков в основном обусловлено взаимным ионным отталкиванием самих аналитов, а не наличием остаточных силанолов на поверхности сорбента, и именно для подавления этого эффекта можно использовать добавки ионных жидкостей, которые будут увеличивать ионную силу подвижной фазы [41].

Двойная природа ионных жидкостей, а именно различное влияние смеси катионов и анионов на сорбцию и разделение, изучалась в работе [42]. В классической ОФ ВЭЖХ на октадецилсиликагеле с водно-органическим элюентом β -блокаторы дают широкие асимметричные хроматографические пики ввиду ионного взаимодействия положительно заряженных сорбатов с отрицательными силанолами на поверхности сорбента. При добавлении в подвижную фазу ионных жидкостей последние снижают эти нежелательные взаимодействия, причем влияние на сорбцию оказывает не только катион, но и анион.

Отмечено, что для оптимальной блокировки свободных силанолов необходима хорошая сорбция имидазольного катиона и плохая – аниона ионной жидкости, который и будет непосредственно взаимодействовать с положительно заряженными аналитами. Было проанализировано несколько имидазольных ионных жидкостей (1-этил- и 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, 1-бутил- и 1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторборат), из которых наилучшую эффективность (узкие пики вкупе с малым

удерживанием) показал 1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторборат, что объясняется наиболее слабой в этом случае адсорбцией тетрафторборат-аниона [42].

Эти же авторы в следующей работе [43] подробнее рассмотрели влияние строения катиона имидазолия на блокировку свободных силанолов и увеличение эффективности разделения. В данной работе были использованы ионные жидкости с одинаковым анионом (тетрафторборат), но разными катионами – 1-бутил- и 1-гексил-3-метилимидазолия, которые в предыдущих испытаниях показывали высокую эффективность за счет слабой адсорбции анионов и сильной – катионов. В ходе эксперимента короткие времена удерживания, слабое размытие пиков и повышение их симметрии достигаются при использовании 1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторбората, и это согласуется с результатами предыдущей работы [43].

Похожие исследования описаны и в статье [44], где так же отмечалась различная роль катиона и аниона ионной жидкости в механизме удерживания. В ходе разделения алкалоидов группы матрина, которые имеют высокую физиологическую активность, изучалось влияние концентрации ионной жидкости, кислотности среды, концентрации фосфатного буфера и длины алкильной цепи в катионе имидазолия.

В статье [45] сравнивались несколько имидазолиевых ионных жидкостей с разными анионами и алкильными заместителями в катионе, что позволило глубже проанализировать двойное влияние ионной жидкости как добавки в подвижную фазу. Была разработана методика одновременного определения и разделения биологически активных соединений, широко применяемых в китайской традиционной медицине, методом ОФ ВЭЖХ.

В работе [46] также описано использование 1-алкил-3-метилимидазолиевых ионных жидкостей как добавок в подвижную фазу для разделения пяти ионных красителей (метиленовый синий, нейтральный красный, метиловый оранжевый и кислотный оранжевый), широко применяемых в текстильной и других видах промышленности. Показано, что

удлинение алкильного радикала в катионе ионной жидкости ведет к усилению гидрофобных взаимодействий, и при наличии аниона, мало склонного к ион-парным взаимодействиям (тетрафторборат и хлорид-анионы), все это приводит к увеличению времен удерживания. С другой стороны, сильные ион-парные взаимодействия с анионом гексафторфосфата так же приводят к усилению удерживания. Следовательно, для данных аналитов оптимальным является использование 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторбората, который сочетает в себе эффект слабых ионных и гидрофобных взаимодействий, дающих полное разделение за короткое время (12 минут).

Авторы статьи [47] проанализировали механизм разделения нескольких слабых кислот, производных фенола (галловая, ванилиновая кислоты и др. – флавоноиды с выраженной антиоксидантной активностью) при добавлении в подвижную фазу различных ионных жидкостей (хлорид и гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия) на нескольких колонках с октадецилсиликагелем. Было отмечено, что наибольшие изменения в факторе удерживания недиссоциированных аналитов были связаны с добавлением ионных жидкостей, имеющих асимметричный катион с массивным гидрофобным заместителем, который обуславливает хаотропный эффект. С другой стороны, для данных аналитов природа аниона не оказывает существенного влияния на разделение.

Этими же авторами в другой работе [48] было проведено изучение липофильности нескольких вновь синтезированных производных мочевины, обладающих анальгезивным эффектом, методом ОФ ВЭЖХ. В качестве добавок в подвижную фазу также использовались несколько имидазолиевых ионных жидкостей. Было установлено, что аналиты связываются с катионами имидазолия водородными связями, что приводит к улучшению параметров хроматографических пиков (симметрия, число теоретических тарелок), особенно когда повышается хаотропность аниона, входящего в состав ионной жидкости, т.е. он становится менее гидратирован. Отдельно отмечено, что при удлинении алкильного радикала в катионе имидазолия (1-октил-3-

метилимидазолия тетрафторборат) ионная жидкость приобретает свойства катионного поверхностно-активного вещества, что приводит к улучшению разделения хлор- и метоксизамещенных производных.

Несмотря на наличие работ, демонстрирующих успешное применение ионных жидкостей как добавок в подвижную фазу в ВЭЖХ, подобные подходы используются все еще недостаточно широко, и это при том, что с каждым годом количество подобных работ возрастает. Механизмы удерживания в присутствии ионных жидкостей усложняются, включая в себя гидрофобные, ионообменные и ион-парные взаимодействия с катионом ионной жидкости, а, в большинстве случаев, и с ее анионом. Более того, возможно даже взаимодействие самого образца или его матрицы с ионной жидкостью. Следовательно, можно утверждать, что исследование в этой области знаний все еще находится на ранней стадии. С другой стороны, наличие большого количества синтезированных ионных жидкостей и синтез новых можно рассматривать как «мощный стимул для дальнейших исследований», но вместе с этим становится сложнее выбрать нужную для конкретного исследования [49].

Безусловно, помимо решения проблемы блокировки остаточных силанолов на поверхности, интересен и синтез ионных жидкостей для решения более специфических задач, например, для разделения оптических изомеров. В таком случае, использование ионных жидкостей открывает новые возможности для разделения сложных соединений, а так же для перехода к «зеленой ВЭЖХ», за счет применения ионных жидкостей или их водных растворов, с минимальным содержанием токсичных органических модификаторов или даже их полным отсутствием [49].

Выводы

1. В работе рассмотрено влияние ионных жидкостей на удерживание, форму хроматографических пиков и степень разделения исследуемых бензимидазолов. При добавлении ионных жидкостей в подвижную фазу происходит увеличение ее элюирующей силы по сравнению

с чистыми водно-органическими элюентами, что приводит к уменьшению времен удерживания аналитов и сокращению времени анализа. При этом снижается размытие пиков, улучшается их симметричность, а также повышается селективность разделения бензимидазолов. Из систем с двумя имидазольевыми ионными жидкостями наименьшие времена удерживания и лучшая селективность наблюдались в системе с добавкой 1-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторбората, что обусловлено появлением специфических взаимодействий BF_4^- аниона с анализируемыми соединениями.

2. С помощью модели Сочевинского-Вачмейстера было изучено влияние состава подвижной фазы на удерживание бензимидазолов. Получены линейные зависимости, показывающие выполнение модели для большинства соединений, причем наилучшие корреляции наблюдаются для водно-метанольных систем с добавкой 1-бутил-3-метилимидазолия бромиды. В системах с 1-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторборатом во многих случаях модель не выполняется для бензимидазола (соед. 1) и 1,2-бис-(гидроксиметил)-бензимидазола (соед. 3) за счет малых размеров молекул и наличия гидроксильных групп в структуре последнего. В ходе сравнения величин угловых коэффициентов показано, что на силу гидрофобных взаимодействий влияет не только природа органического модификатора, но и природа ионных жидкостей, а так же строение анализируемых соединений. В исследованных системах гидрофобные взаимодействия вносят наибольший вклад в сорбцию из метанольных растворов 4-[(бензимидазол-1-ил)-метил]фенола (соед. 4) и 4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенола (соед. 5) – неполярных соединений с большими размерами молекул.

3. Были рассчитаны факторы удерживания и термодинамические характеристики сорбции исследуемых бензимидазолов. Установлено, что введение ионных жидкостей приводит к снижению энтальпии сорбции для всех соединений, причем в системах с 1-бутил-2,3-диметилимидазолия тетрафторборатом этот эффект проявляется сильнее, что говорит об ослаблении взаимодействия сорбатов с сорбентом и облегчении десорбции.

Варьирование содержания ионной жидкости в подвижной фазе приводит к изменению механизма удерживания аналитов, что сложным образом отражается на термодинамике сорбции. Отмечено, что использование метанола в качестве органического модификатора приводит к возрастанию энтальпий сорбции всех соединений.

4. Были изучены энтальпийно-энтропийные компенсационные зависимости сорбции в исследуемых системах. Показано, что компенсационный эффект наблюдается только при определенном соотношении компонентов подвижной фазы, но в большинстве систем он отсутствует. Наблюдается выраженное преобладание энтальпийного вклада в сорбцию для следующих соединений: 1-(бутокс)метил-2-гидроксиметил-бензимидазол (соед. 2), 4-[(бензимидазол-1-ил)-метил]фенол, 4-[(2-бензил-бензимидазол-1-ил)-метил]фенол и 2-бензил-1-(3-фенилпропил)-1Н-бензимидазол (соед. 6). Энтропийный вклад преобладает у бензимидазола и 1,2-бис-(гидроксиметил)-бензимидазола, что обусловлено уменьшением размеров молекул и изменениями в их строении. Это говорит об усложнении обращенно-фазового механизма удерживания за счет дополнительных взаимодействий с ионами имидазольевых ионных жидкостей.

Список литературы:

1. Д.Г. Логинов, В.В. Никешин // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012. № 22. С. 53-54.
2. М.В. Бурмистр, О.С. Свердликовская, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко // Вестн. Удмурт. ун-та. Сер. 4. Физика и Химия. 2012. № 1. С. 55-68.
3. S. Seki, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, Y. Umebayashi, N. Serizawa, K. Takei, H. Miyashiro // J. Chem. Eng. 2012. V. 57. P. 2211-2216.
4. M. J.A. Shiddiky, A. A.J. Torriero // Biosens. Bioelectron. 2011. V. 26. P. 1775-1787.
5. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan // Appl. Catal., A. 2010. V. 373. P. 1-56.

6. D. Mecerreyes // Prog. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 1629-1648.
7. X. Ren, K. Zhang, D. Gao, Q. Fu, J. Zeng, D. Zhou, L. Wang, Z. Xia // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1564. P. 137-144.
8. W. Bi, K.H. Row // Chromatographia. 2010. V. 71. P. 25-30.
9. W. Bi, K.H. Row // J. Liq. Chromatogr. R. T. 2010. V. 33. P. 1459-1475.
10. K.R. Chitta, D.S. Van Meter, A.M. Stalcup // Anal. Bioanal. Chem. 2010. V. 396. P. 775-781.
11. H. Qiu, M. Takafuji, X. Liu, S. Jiang, H. Ihara // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. P. 5190-5196.
12. M. Zhang, T. Tan, Z. Li, T. Gu, J. Chen, H. Qiu // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1365. P. 148-155.
13. X. Wan, M. Tian, K.H. Row // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. P. 798-802.
14. Z. Zhou, X. Li, X. Chen, X. Hao // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 678. P. 208-214.
15. X. Li, Z. Zhou // Anal. Chim. Acta. 2014. V. 819. P. 122-129.
16. S. He, Y. He, L. Cheng, Y. Wu, Y. Ke // Chirality. 2018. V. 30. P. 1-10.
17. Z. Chen, Y. Chen // Anal. Lett. 2010. V. 43. P. 393-405.
18. B. Chen, M. He, X. Mao, R. Cui, D. Pang, B. Hu // Talanta. 2011. V. 83. P. 724-731.
19. T. Ahmad, S. Smith, B. Redlinski, C. Utterback, D. Perkins, S. Sharp, A. Heagy, T. Ahmad // Adv. Anal. Chem. 2012. V. 2. P. 60-66.
20. M. Tian, S. Li, K.H. Row // Korean J. Chem. Eng. 2011. V. 28. P. 357-363.
21. L. Zhou, N.D. Danielson // J. Chromatogr. B. 2013. V. 940. P. 112-120.
22. N.D. Danielson, F.R. Mansour, L. Zhou, C.V. Connell, E.M. Dotlich, J.N. Gibler, B.E. Norman, S. Grossman, W. Wei, Y. Zhang // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1559. P. 128-135.
23. Q. Wang, X. Chen, B. Qiu, L. Zhou, H. Zhang, J. Xie, Y. Luo, B. Wang // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. P. 1242-1248.

24. G. Cui, H. Yu, Y. Ma // J. Sep. Sci. 2019. V.42. P. 1733-1739.
25. Y. Zhang, H. Yu // Chromatographia. 2017. V. 80. P. 1615-1622.
26. Y. Zhang, H. Yu, Y. Ma, G. Cui // Anal. Bioanal. Chem. 2018. V. 410. P. 7347-7355.
27. A. Castro Grijalba, E.F. Fiorentini, L.D. Martinez, R.G. Wuilloud // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1462. P. 44-54.
28. D. Han, Y. Wang, Y. Jin, K.H. Row // J. Chromatogr. Sci. 2011. V. 49. P. 63-66.
29. S. Li, M. Tian, K.H. Row // Int. J. Mol. Sci. 2010. V. 11. P. 2229-2240.
30. Y. Ma, C. Guan, Y. Dong, H. Yu // Chin. Chem. Lett. 2016. V. 27. P. 749-752.
31. A. Petruczynik // J. Chromatogr. Sci. 2012. V. 50. P. 287-293.
32. A. Petruczynik, K. Wróblewski, M. Waksmundzka-Hajnos // Acta Chromatogr. 2018. V. 31. P. 255-261.
33. Y. Tang, A. Sun, R. Liu, Y. Zhang // Anal. Chim. Acta. 2013. V. 767. P. 148-154.
34. X. Ding, Y. Tang, A. Sun, R. Liu // J. Sep. Sci. 2015. V. 38. P. 374-380.
35. M.T. Ubeda-Torres, C. Ortiz-Bolsico, M.C. García-Alvarez-Coque, M.J. Ruiz-Angel // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1380. P. 96-103.
36. A. Martí'n-Calero, G. Tejral, J.H. Ayala, V. Gonzá'lez, A.M. Afonso // J. Sep. Sci. 2010. V. 33. P. 182-190.
37. S. Carda-Broch, M.C. García-Alvarez-Coque, M.J. Ruiz-Angel // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1559. P. 112-117.
38. Y. Nusai, H. Koizumi, M. Tachibana, K. Tani, N. Kiba // Chiang Mai J. Sci. 2010. V. 37. P. 384-396.
39. G. Ding, W. Zhang, Z. Zhang, D. Guo, G. Tang, Y. Li, J. Li, Y. Cao // Anal. Bioanal. Chem. 2017. V. 409. P. 4581-4592.
40. N.R. Ramiseti, R. Bondigalla, M.V. Rajavarapu // J. Sep. Sci. 2011. V. 34. P. 500-507.
41. M. Caban, P. Stepnowski // Anal. Chim. Acta. 2017. V. 967. P. 102-110.

42. J.J. Fernandez-Navarro, M.C. Garcia-Alvarez-Coque, M.J. Ruiz-Angel // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. P. 398-407.
43. J.J. Fernandez-Navarro, J.R. Torres-Lapasio, M.J. Ruiz-Angel, M.C. Garcia-Alvarez-Coque // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1232. P. 166-175.
44. M. Bian, Z. Zhang, H. Yin // J. Pharm. Biomed. Anal. 2012. V. 58. P. 163-167.
45. M. Bian, L. Tian, C. Yao // Chem. Res. Chin. Univ. 2017. V. 33. P. 552-558.
46. H. Chen, G. Wei // J. Chin. Chem. Soc. 2010. V. 57. P. 836-843.
47. J. Flieger, A. Czajkowska-Żelazko // Anal. Lett. 2012. V. 45. P. 63-74.
48. J. Flieger, A. Czajkowska-Żelazko, M. Rządowska, E. Szacon, D. Matusiuk // J. Pharm. Biomed. Anal. 2012. V. 66. P. 58-67.
49. M.C. García-Alvarez-Coque, M.J. Ruiz-Angel, A. Berthod, S. Carda-Broch // Anal. Chim. Acta. 2015. V. 883. P. 1-21.

Способы очистки лито- и гидросферы от глифосатов

Карнаева Анастасия Евгеньевна

Введение

Глифосат (название IUPAC: N- (фосфонометил) глицин) - системный гербицид широкого спектра действия и осушитель сельскохозяйственных культур. Это фосфорорганическое соединение, в частности фосфонат, который действует путем ингибирования растительного фермента. Это необходимо для борьбы с сорняками, особенно с однолетними сорняками и травами, которые конкурируют с зерновыми культурами. Он был открыт как гербицид химиком компании «Monsanto» Джоном Э. Францем в 1970 году. «Monsanto» вывела его на рынок для сельскохозяйственного использования в 1974 году под торговым названием Roundup [1].

Глифосат эффективен при уничтожении самых разнообразных растений, включая травы, широколиственные и древесные растения [2]. По объему это один из наиболее широко используемых гербицидов. В 2007 году глифосат был наиболее используемым гербицидом в сельскохозяйственном секторе Соединенных Штатов, применяя от 82000 до 84000 тонн, второй по величине применяемый в домашних условиях и в саду - от 2300 до 3600 тонн. Он обычно используется в сельском хозяйстве, садоводстве, виноградарстве и лесоводстве, а также для ухода за садом (включая домашнее использование). Статистика использования глифосата в США по 2016 г. представлена на рисунках 1 и 2 [3].

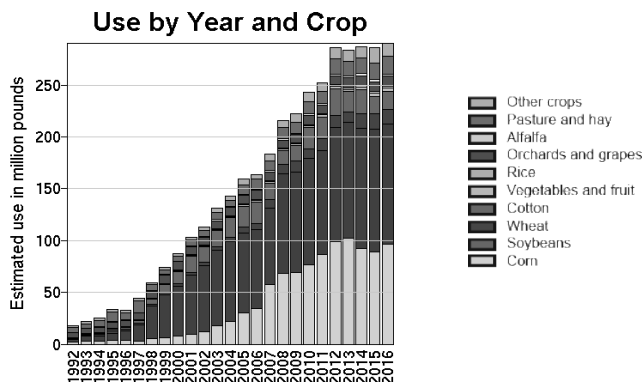


Рисунок 1 – Объемы использования глифосата в фунтах в США на отдельный вид сел/хоз. культур

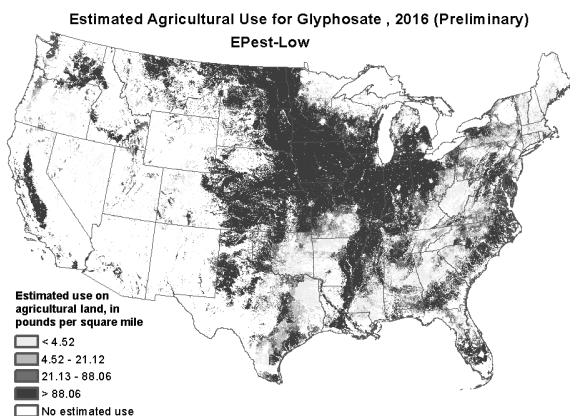


Рисунок 2 – Использование глифосата в США на единицу площади

Во многих городах глифосат распыляется вдоль тротуаров и улиц, а также в расщелины между тротуарами, где часто растут сорняки. Тем не менее, до 24% глифосата, нанесенного на твердые поверхности, уносится с водой. Загрязнение глифосатом поверхностных вод объясняется городским и сельскохозяйственным использованием, а также тем, что используется для очистки железнодорожных путей и избавления от нежелательной водной растительности.

С 1994 года глифосат использовался для воздушного опрыскивания в Колумбии в программах по уничтожению коки; в мае 2015 года Колумбия объявила, что к октябрю она прекратит использование глифосата в этих программах из-за опасений по поводу токсичности этого химического вещества для человека. На данный момент снова возникают споры о возвращении использования гербицида для борьбы с плантациями коки [4].

Становится очевидным, что поступление в окружающую среду глифосата продолжается до сих пор и исчисляется в больших количествах.

Получение и свойства глифосата

Глифосат является аминифосоновым аналогом природной аминокислоты глицина и, как и все аминокислоты, существует в различных ионных состояниях в зависимости от pH (рис.3). Как фосфовая кислота, так и карбоновая кислота могут быть ионизированы, а аминогруппа может быть протонирована, и вещество существует в виде ряда амфотерных ионов.

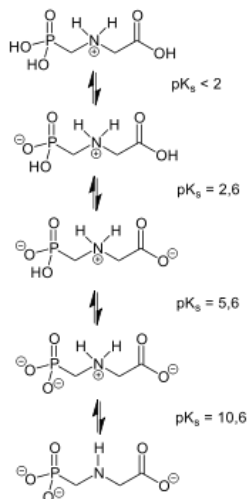
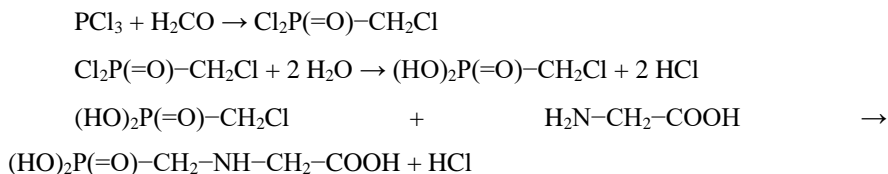


Рисунок 3 – Ионные конформации глифосата в зависимости от pH среды

Глифосат растворим в воде до 12 г/л при комнатной температуре. Первоначальный синтетический подход к глифосату включал реакцию трихлорида фосфора с формальдегидом с последующим гидролизом с

получением фосфоната. Затем глицин реагирует с этим фосфонатом с образованием глифосата, и его название принято называть сокращением соединений, используемых в этом синтезе, а именно глицина и фосфоната [5].



Основным путем дезактивации глифосата является гидролиз до аминометилфосфоновой кислоты.

Токсикологические свойства глифосата

У экспертов нет единого мнения о влиянии глифосата на здоровье человека. Ранее агентство по охране окружающей среды США и ряд регулирующих органов в Евросоюзе сообщили об отсутствии рисков развития онкологических заболеваний в результате использования этого гербицида. Однако в 2015 году Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) заявила, что вещество, возможно, является канцерогеном. В то же время американское Агентство по охране окружающей среды (EPA) продолжает настаивать, что глифосат безопасен при осторожном использовании. Тем не менее на данный момент продолжаются судебные происшествия, в основном в США, где люди подают иски на компанию “Bayer”, которой принадлежит Monsanto. Некоторые дела заканчиваются положительно для пострадавших, принуждающих компанию выплачивать миллионы за причиненный вред здоровью при использовании препаратов с глифосатом [6,7].

Поведение глифосата в окружающей среде

Эффективным способом удаления глифосатов (ГФ) из почв и водных сред может стать его биodeградация с помощью аборигенных или интродуцированных микроорганизмов-деструкторов. Однако сведения о метаболических путях катаболизма фосфонатов у микроорганизмов, их регуляции и свойствах ключевых ферментов весьма ограничены.

Глифосат в почве

Несмотря на то, что глифосат достаточно хорошо растворим в воде, он в отличие от большинства водорастворимых гербицидов обладает чрезвычайно высокой способностью связываться частицами почвы [8,9,10], причем эта способность возрастает по мере увеличения содержания в почве глины. Основным фактором, который обуславливает количество глифосата, адсорбированного почвенными частицами, является уровень фосфата в почве, который приводит к связыванию молекул гербицида. Глифосат конкурирует с неорганическим фосфатом за связывающие центры почвы и степень его связывания зависит от доступности незанятых связывающих центров. В адсорбированном состоянии глифосат практически не проявляет гербицидную активность [11].

Период полураспада глифосата в почве в зависимости от типа почв, как было установлено специалистами US EPA, находится в диапазоне от 3 до 130 дней. По другим данным период полураспада глифосата в почвах составляет от 20 до 100 дней [11].

В почвах, в зависимости от условий окружающей среды, глифосат устойчив к химическому разрушению, действию солнечного света, обладает низкой тенденцией к выщелачиванию (удалению) из почвы, за исключением случаев, когда он находится в адсорбированном состоянии на коллоидных частицах почвы. Относительная иммобильность глифосата в большинстве почв является следствием его сильной адсорбции на частицах почвы. Установлено, что менее 1 % глифосата, находящегося в почве, проникает в растения через корневую систему.

Глифосат в воде

Глифосат обладает высокой растворимостью в воде (12 г/л при 25 °С). Глифосат химически стабилен в воде. Эксперименты, проведенные Агентством по охране окружающей среды США, показали, что глифосат сохраняет стабильность в воде при pH 3; 5; 6 и 9 при 35 °С [12]. Низкая подвижность глифосата в почве, обусловленная сильным связыванием его молекул

частицами почвы, способствует минимальному загрязнению этим гербицидом подземных вод [12]. Большая часть глифосата, которая обнаруживается в поверхностных водных источниках, является результатом смыва с поверхности обработанных растений, сноса при сельскохозяйственном или лесохозяйственном применении гербицида и умышенной или неумышенной прямой обработки препаратом водных источников для уничтожения водных сорняков.

Глифосат может транспортироваться на несколько километров вниз по течению водным потоком от места обработки в виде твердых суспендированных частиц при прямом применении на водных источниках. Снижение количеств попавшего в природные воды глифосата и его основного метаболита происходит, главным образом, за счет адсорбции вещества осадками и разложения микроорганизмами [11]. Скорость разложения глифосата в воде обычно меньше, чем в почве. Это объясняется тем, что в воде микроорганизмов значительно меньше, чем в большинстве типов почв.

Пути деградации глифосата

Деградация глифосата в воде, водных осадках и почве обусловлена, главным образом, его разрушением микроорганизмами. При этом основной путь разрушения глифосата заключается в расщеплении C – N связи с образованием первоначального метаболита — аминотилфосфоновой кислоты (АМФК) (рис. 4), которая в свою очередь медленно разрушается под действием микроорганизмов до двуокиси углерода и других простых неорганических соединений [13]. Другой путь разрушения глифосата через расщепление C–P связи может также встречаться. Разрушение глифосата происходит быстрее в аэробных условиях, чем в анаэробных.

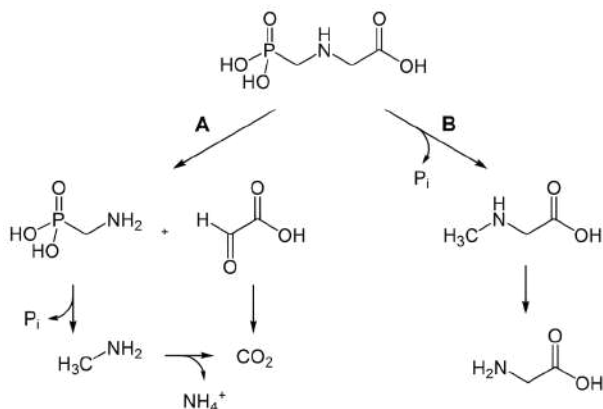


Рисунок 4 – Пути деградации глифосата [1]

Было высказано предположение, что быстрее подвергаются разрушению микроорганизмами несвязанные молекулы глифосата, тогда как медленнее разрушаются молекулы глифосата, находящиеся в связанном (адсорбированном) частицами почвы состоянии. Разрушение глифосата протекает медленнее в почвах с высокой адсорбционной способностью (емкостью). На скорость разрушения глифосата также влияют конкретные популяции микроорганизмов в каждом типе почв.

Основной, менее токсичный метаболит глифосата, АМФК, медленнее подвергается разрушению микроорганизмами, чем исходное соединение. Это может быть следствием более сильной адсорбции АМФК частицами почвы по сравнению с глифосатом и/или меньшей проницаемостью АМФК для стенок клеток и мембран почвенных микроорганизмов [11]. Другие, второстепенные (незначительные), метаболиты глифосата также идентифицированы (N-метил-АМФК, метилфосоновая кислота и N-метилглифосат). Обнаружено, что глифосат в почве разрушается и при очень низких температурах и не влияет отрицательно на фиксацию азота, нитрификационную или денитрификационную активность. При применении глифосата в городском хозяйстве глифосат и его метаболит АМФК попадает в водные источники. При этом обнаруживается как основное исходное вещество (17,5 %), так и его основной метаболит (67,5 %) [14].

Способы очистки лито- и гидросферы от глифосатов

Почвы

Технологии для обработки загрязненных пестицидами почв делятся на две категории: локализация-иммобилизация и очистка, а к технологиям по очистке относят разделение и уничтожение. Чтобы уменьшить, устранить, изолировать или стабилизировать пестицид, при рекультивации почв используют физические, химические или биологические процессы. Выбор подходящих технологий зависит от нескольких факторов, таких как характеристики площадки и загрязнение, концентрация и тип удаляемых пестицидов, а также конечное использование рекультивируемых земель [15]. Рекультивация почв, загрязненных пестицидами, может проходить по любым технологическим схемам для органических веществ, сходных по своим свойствам. Тем не менее, лишь ряд технологий используется и разрабатывается на практике, что связано с особенностями загрязнения:

- 1) загрязнение земель пестицидами в большинстве случаев характеризуется рассеянным видом воздействия.
- 2) сельскохозяйственные свойства почвы должны быть сохранены, а агрессивные технологии, которые используются для восстановления промышленных загрязненных почв, могут не удовлетворять этим требованиям.

Современные методы устранения загрязнения из почвы, которые включают удаление и обработку большого количества загрязненной почвы, такие как сжигание, например, являются дорогостоящими и трудоемкими. Эти методы обычно не применимы в сельскохозяйственных областях, потому что они могут привести к таким проблемам как эрозия почвы, потеря плодородия или вымывание питательных веществ. Таким образом, для больших площадей загрязнения требуются методы экономической реабилитации для снижения рисков и удовлетворения требований по защите здоровья человека и окружающей среды [16].

Иммобилизация пестицидов

К одному из распространенных методов иммобилизации пестицидов в почве относят применение адсорбентов. Основана он на способности глифосатов быстро адсорбироваться на почвенных частичках. Органические удобрения или добавки обычно используются в качестве технологии иммобилизации. Согласно работе одного коллектива [17], использование органических удобрений снижает биоактивность за счет не только связывания пестицидов, уменьшая их способность к миграции в водные ресурсы и живые организмы, но также из-за предоставленных питательных веществ, которые стимулируют рост растений, что способствует экологической ремедиации. Как правило, используют углеродистые материалы (УМ), полученные из биологического сырья, потому что они требуют минимальной обработки перед внесением в почву.

Углеродистые материалы, часто называемые «черным углеродом», образуются в результате неполного сгорания ископаемого топлива и растительности и являются важным поглотителем углерода благодаря их устойчивости к микробиологической и химической деградации. Если их получают из природного сырья и потом добавляют в почву, то такой комплекс называют «biochar». Добавление Biochar и других УМ к почвам и осадкам усиливает сорбцию гидрофобных органических соединений, играя важную роль в контроле транспорта и биодоступности органических загрязнителей. Удаление загрязняющих веществ зависит от молекулярных (карбонизированные и не карбонизированные фракции) и структурных (поверхностные, поровые и объемные свойства) свойств, которые, в свою очередь, зависят от исходного материала УМ и условий получения [17,18]

Biochar - это богатое углеродом твердое вещество, полученное из растительных остатков сельскохозяйственных культур, древесины или отходов путем пиролиза в отсутствие кислорода. Хотя Biochar был в основном введен в качестве почвенной добавки для поглощения углерода, сокращение выбросов парниковых газов и улучшение плодородия почв [15], он привлек

внимание к своей способности уменьшать биодоступность пестицидов. Кроме данного адсорбента для сорбции и деградации пестицидов изучалось использование различных биологических отходов, а именно отходы компостирования, остатки производства оливкового масла [19,20,21].

Biochar и органические отходы, компост различного происхождения показали себя как хорошие физико-химические методы иммобилизации пестицидов, но они также могут стать новым источником загрязнения. Надо учитывать и того, что их поведение в окружающей среде не изучено, экологическая судьба оставшихся пестицидов должна проверяться течение года. В случае Biochar его характеристики широко варьируются в зависимости от использования различных материалов биомассы и условий пиролиза, и соответственно важно подобрать правильный препарат, рассчитать нормы внесения для восстановления конкретной территории. На сегодняшний день, хотелось бы отметить, что использование данных препаратов в качестве адсорбентов проводились только в лабораторных исследованиях или на небольших участках земли, и, что самое главное, не для всех пестицидов. Крупномасштабные полевые испытания необходимы до того, как будут реализованы оперативные проекты по восстановлению загрязненных территорий глифосатом.

Поэтому принимая во внимание свойства глифосата, его поведение в почве для рекультивации почв, загрязненных этим гербицидом, применяют или химическую обработку, или биоремедиацию.

Химическое окисление. Усовершенствованные процессы окисления

Цель химического окисления загрязненных почв заключается в окислении загрязняющих веществ до CO_2 , воды и неорганической части, или превратить их в биоразлагаемые или безвредные продукты. Наиболее часто используемые окислители:

- озон,
- перекись водорода,
- гипохлориты, хлор и диоксид хлора

Однако эти традиционные методы химического окисления недостаточно эффективны для разложения пестицидов, но комбинирование их с солями железа, полупроводниками (такими как TiO_2) и/или облучение ультрафиолетовым и видимым светом позволяет достигнуть лучших результатов. Такие процессы восстановления называются «усовершенствованные процессы окисления» (УПА), это перспективные технологии восстановления почв, загрязненных органическими химическими веществами, такими как пестициды. К процессам УПА относят:

- процессы Фентона,
- фотокатализ TiO_2 ,
- плазменное окисление,
- озонирование
- процессы электрохимического окисления [22].

Процесс Фентона, первоначально исследованный в 1990-х годах является наиболее часто используемым УПА для восстановления пестицидов в почве. Гидроксильные радикалы (OH^\bullet) образуются в результате каталитического разложения перекиси водорода (H_2O_2) из-за растворимого железа (II) в кислой среде. Процесс Фентона может быть использован на месте для восстановления, позволяющий проводить быструю обработку методом *in situ*. Основная проблема использования данного метода в его агрессивности к почвенной экосистеме, разрушения самой матрицы почвы и уничтожение микробиологического сообщества [23,24], что делает его бессмысленным при рекультивации загрязненных сел/хоз территорий.

Одним из видов химического воздействия, исследуемым различными авторами, является окисление в присутствии солнечного света с добавками катализатора [25]. Авторский коллектив использовал фотокатализ, инициируемый солнечным светом в присутствии Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 . При использовании фотокатализатора Fe_3O_4 / SiO_2 / TiO_2 для разложения глифосата в почве на фотокаталитическую реакцию влияли содержание влаги в почве,

дозировка фотокатализатора, толщина почвы и интенсивность солнечного света. Скорость разложения достигала наибольшего значения, когда содержание влаги составляло 40%, дозировка фотокатализатора составляла 0,4 г / 100 г (почва), толщина почвы была менее 4,1 мм, а интенсивность солнечного света превышала 10 мВт / см². Авторами удалось достигнуть разложения глифосата на 90% за два часа при указанных выше условиях. Основные преимущества фотокаталитической деградации - это эффективность и экономичность наряду с нетоксичностью, стабильностью и низкой стоимостью фотокатализаторов, но с другой стороны контролировать условия фотокатализа в условиях in-situ обработки крайне сложно, что является главным недостатком.

Использование УФ для деградации глифосата совместно с катализатором приводит к его разрушению до 83% [26], но его главный недостаток в том, что эффект наблюдается только в верхнем слое почвы и при старом загрязнении будет неэффективен.

Процесс озонирования сейчас является также перспективным процессом и о нем не стоит забывать. Пестицид может быть непосредственно разложен O₃ или может реагировать с радикалом OH[•], который образовался в результате разложения O₃ на активных центрах на поверхности почвы, таких как оксиды металлов или органические вещества. Тем не менее, существуют серьезные ограничения для использования озонирования для разложения органических загрязнений в почве из-за сложности процесса диффузии через неоднородную матрицу. Озон может проникать только через верхние 15 – 45 мм почвы. Этот способ позволяет снизить загрязнения на 90% с сохранением общего органического углерода [27].

Другим коллективом авторов было изучено разложение глифосата с помощью химических реагентов – природных ферментов, таких как пероксидаза марганца, лигнина и др., комбинируя их с добавлением различных реагентов [28]. Данные вещества являются ферментами, которые были получены из растений и грибов. Было получено, что использование MnP

совместно с $MnSO_4$ и Tween 80 (полисорбат 80, является ПАВ) приводит к разрушению глифосата на 90,1% за 24 часа, а продуктами распада является основной продукт разложения глифосата в почве АМФК. Разрушение АМФК под воздействием используемых смесей не было обнаружено.

Биологические методы

Использование микроорганизмов для ремедиации загрязненных почв требует выполнения следующих условий:

- 1) низкая токсичность и непатогенность,
- 2) высокая жизнеспособность непосредственно после интродукции в природную среду наряду с низкой долговременной выживаемостью,
- 3) высокая эффективность деградации глифосатов, не зависящая от внешних условий,
- 4) способность минерализовать ГФ без накопления в среде АМФК.

Одновременно такой набор характеристик встречается чрезвычайно редко. Тем не менее, подобные штаммы очень востребованы, так как быстрое удаление ГФ после обработки посевных площадей позволит предотвратить его накопление в почве и исключить его последующую миграцию по почвенному профилю в грунтовые воды. Кроме того, технологии биоремедиации могут оказаться необходимыми для быстрого удаления гербицида в экстремальных ситуациях при его утечке в местах производства, хранения, транспортировки, применения. Аборигенная микрофлора может в определенной степени осуществлять деструкцию ГФ, однако степень биodeградации гербицида остается низкой и зависит как от условий и продолжительности процесса, так и степени адаптации этих микроорганизмов к ГФ [13].

Ряд изученных бактерий утилизирует ГФ в качестве источника фосфора, что предполагает наличие ферментов, расщепляющих C–P связь. Редкими исключениями являются мутантный штамм *Arthrobacter* sp. GLP-1/Nit, который использовал ГФ как источник азота, а также *Streptomyces* sp. StC и

Achromobacter sp. LW9, способные использовать ГФ в качестве источника углерода [13,29].

Известны два способа ферментативного расщепления ГФ у бактерий: “прямой” разрыв C–P связи с образованием саркозина и неорганического фосфора (Pi) (рис. 5), и расщепление C–N связи с образованием глиоксилата и АМФК. В первом случае химически инертная C–P связь разрывается сложно организованным многокомпонентным ферментным комплексом, известным как C–P лиаза.

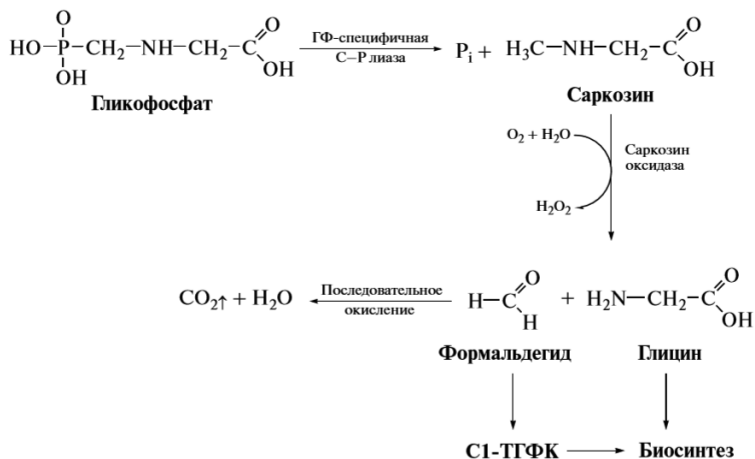


Рисунок 5 - C–P лиазный путь метаболизма ГФ. ТГФК – тетрагидрофолиевая кислота.

Механизм расщепления ГФ по C–P лиазному механизму все еще плохо охарактеризован как с биохимической, так и с молекулярно-биологической точки зрения и обсуждается лишь по аналогии с уже известными реакциями C–P лиазного пути у *E. coli* [13]. Бактериальные штаммы, обладающие ГФ-специфичной C–P лиазой, обычно демонстрируют очень высокую эффективность деструкции гербицида в лабораторных условиях при росте на минеральных средах с ГФ в качестве единственного источника фосфора. Однако в природных экосистемах их биодеструктивные способности могут значительно снижаться, так как в подавляющем большинстве случаев

экспрессия белков C–P лиазного комплекса активируется лишь при дефиците внеклеточного P_i и узко специфичного фосфорном голодании клетки, что не характерно для природных сред.

Второй распространенный у бактерий путь катаболизма ГФ предполагает первичную атаку молекулы гербицида ферментом, известным как глифосат-оксидоредуктаза (ГОР). Этот фермент, расщепляющий C–N связь в молекуле ГФ с образованием стехиометрических количеств АМФК и глиоксилата. У большинства известных бактерий-деструкторов ГФ глиоксилат, как удобный энергетический субстрат, превращается в глиоксилатном шунте цикла Кребса, а АМФК экскретируется во внеклеточную среду. Лишь у отдельных штаммов бактерий АМФК может метаболизироваться в реакции, катализируемой C–P лиазой “*E. coli* - типа” с образованием метиламина и P_i в качестве продуктов (рис.6). При изучении метаболизма ГФ у *O. anthropi* GPK 3 удалось обнаружить новую АМФК-специфичную аминотрансферазу, которая по своим молекулярным и каталитическим свойствам в значительной степени отличалась от двух описанных в литературе 2АЭФ-специфичных трансаминаз.

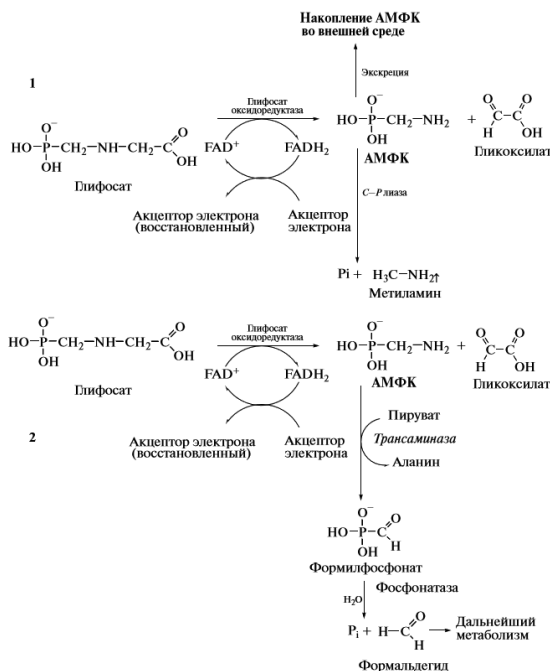


Рисунок 6 – ГОР-путь метаболизма ГФ. 1 – путь, характерный для большинства изученных бактерий; 2 – новый путь минерализации ГФ у *O. anthropi* GPK 3

По всему изложенному можно сделать следующие выводы:

1. Большая часть изученных бактерий, как лабораторных, так и штаммов дикого типа, превращают ГФ в АМФК. Причем такой механизм обнаруживается даже у бактерий, ранее никогда не контактировавших с ГФ.
2. У штаммов-деструкторов ГФ продукт распада АМФК чаще всего не подвергается минерализации, а экскретируется во внешнюю среду.
3. Распространены штаммы, потребляющие АМФК как источник фосфора, но не способные деградировать сам гербицид.
4. Путь метаболизма ГФ обеспечивает утилизацию гербицида как источника P_i . Однако процесс расщепления C–P связи ГФ жестко регулируется концентрацией эндо- и экзогенного P_i и потому функционирует,

как правило, в условиях фосфорного голодания, редко встречающегося в природных условиях.

5. Также нужно учитывать сорбционную активность почв, которая ухудшает доступ микроорганизмов к гербициду, тем самым осложняя его расщепление. Миграция глифосата в нижележащие горизонты почвенного профиля способствует его накоплению из-за отсутствия или резкого снижения там микроорганизмов-деструкторов.

Компостирование

Принцип действия состоит в смешивании загрязненной почвы с неопасными органическими удобрениями, как правило, с другими твердыми отходами (например, навозом, отходы сельского хозяйства), пригодные для компостирования, для увиливания развития популяций бактерий или других организмов, таких как грибки, дождевые черви и т. д., которые способны разлагать загрязняющие вещества в почве. Наибольший эффект этот способ дает при небольших концентрациях пестицидов. Надо иметь ввиду, что наличие водорастворимых соединений, таких как гуминовые или фульвокислые кислоты, а также небольшие биомолекулы, такие как пептиды и жирные кислоты, могут вызывать десорбцию, солубилизацию и комплексообразование органических загрязнителей. Это приводит к увеличению доступности гербицидов для микробиологической деструкции.

Успех компостирования в биоремедиации загрязненных почв зависит от ряда физических, химических и биологических характеристики реакционной среды. Ключевым фактором является биодоступность загрязнителя, которая определяется как механическими условиями (перемешивание, влагосодержание, составом почвы), так и свойствами применяемого удобрения/добавки. Во многих случаях необходимо переносить загрязненную почву на участок, где можно применять подходящую систему обработки (биоремедиация ex-situ).

Технически более совершенная и дорогая версия это шламовый биореактор. Основное преимущество этого подхода точный контроль за

биоремедиацией, а также возможность изменять и корректировать параметры. Основным недостатком является высокая стоимость, которая может быть оправданной при больших успехах в обработке крупных объемов. В шламовых биореакторах загрязненную почву смешивают со сточными водами для получения заданной консистенции, в диапазоне 10-30% мас. / об. Система может работать в аэробных или анаэробных условиях и в разных режимах подачи: непрерывный, полунепрерывный и пакетный. Шламовые биореакторы были применены к биоремедиации почв, загрязнённых стойкими органическими загрязнителями, такими как гербициды, пестициды и взрывчатые вещества [15].

Фиторемедиация

Фиторемедиация имеет множество преимуществ: снижение затрат по сравнению с другими технологиями восстановления, снижение скорости эрозии, улучшение химической, физической и биологической почвы свойства. Но использование растений для очищения имеет некоторые недостатки, такие как пролонгирующая продолжительность восстановления земель и ее сильная зависимость от климатических условий, концентрации загрязняющих веществ и биодоступности, устойчивость растений к загрязнителям, площадь и степень загрязнения глубина (ограниченная ризосферой или корневой зоной) или захоронение растительных отходов. Эта техника особенно подходит на участках, где загрязнение низкое и распространено на больших площадях, когда нет временных ограничений по очистке.

Так как глифосаты тяжело накапливаются растениями, то использование только фиторемедиации для очистки загрязнённых почв не приведет к хорошим результатам. Тем не менее, ведутся работы по комбинированию методов, а именно фиторемедиации и микробной деградации [15,30]. Использование микробных штаммов совместно с растительной культурой позволяло увеличить биохимическую активность в загрязненной глифосатом почве и интенсифицировать очистку. В работе [31] авторы исследовали способность к разложению глифосата *Amaranthus caudate* и два вида

изолированных штамма бактерий *Pseudomonas aeruginosa* и *Bacillus megaterium*. Им удалось разложить в глифосат в течение 5 дней, но данный эксперимент проходил только в лабораторных условиях, и как себя поведут исследуемые объекты в реальных условиях не известно. К тому же, по моему мнению, сложно отделить вклад микробиологического сообщества и растения в разрушение глифосата, чтобы говорить о возможности применения фиторемедиации.

Водные объекты

В поверхностные воды глифосат может попасть только при смыве с почв или со сточными водами с предприятий. Поэтому локализация и устранения загрязнения почв является главным способом по защите водных объектов от попадания туда гербицидов. Основные подходы к методам по очистке вод от глифосатов не отличаются от способов ремедиации загрязненных почв. Для этих целей используют фотокаталитическое окисление и биологические методы в основном [13,31]. Также для обезвреживания пестицидов в сточных водах можно использовать огневой или реагентный методы, которые в полной мере не удовлетворяют современным требованиям к технологическим процессам из-за высокой стоимости обработки воды или малой эффективности.

На данный момент развивается процесс озонирования и так как это относительно новая технология восстановления пестицидов, большинство исследования проводятся в водной среде. В исследованиях, оценивающих разницу в эффективности между Фентоном и фото-фентоновыми процессами очистки сточных вод, загрязненных пестицидами, лабораторные данные показали, что деградация хлоримуронетила на 99% была достигнута за 10 минут с использованием фотофентонового окисления, в то время как после 30 минут окисления фентоном наблюдалась только 68% деградация пестицида [32].

Наиболее перспективными по очистке сточных вод являются комбинации методов в качестве основы создания универсальной технологии

обезвреживания фосфорорганических пестицидов в сточных водах. Например, комбинирование биологических методов с методами окисления. В настоящее время широко применяемым и универсальным методом очистки сточных вод при обработке стоков является использование активного ила. Производительность метода биологической очистки можно повысить использованием технического кислорода, высокоактивных иловых культур, стимуляторов биохимического окисления, а также усовершенствованием конструкций аэротенков, аэрационного оборудования и систем отделения активного ила. На рисунке 7 представлена технологическая схема очистки сточных вод производства фосфорорганических пестицидов, предложенная коллективом авторов [33].

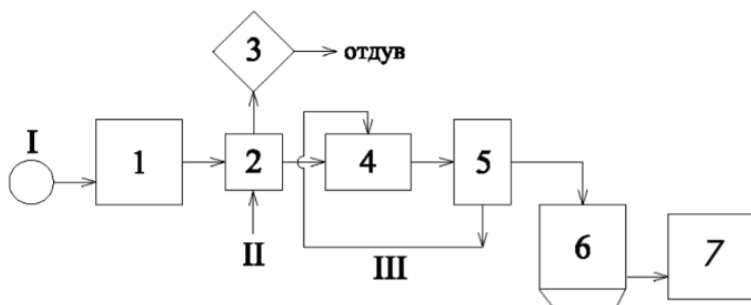


Рисунок 7 - Технологическая схема очистки сточных вод производства фосфорорганических пестицидов [33] I – сточная вода; II - воздух; III – активный ил 1 – бак накопитель; 2 – устройство озонирования; 3 – угольный фильтр; 4 - аэротенк; 5 – отстойник; 6 – центрифуга; 7 - сборник чистой воды

Сточные воды производства фосфорорганических пестицидов собирают в бак – накопитель 1, затем их с помощью насоса направляют на устройство озонирования 2. Отработанная озоновоздушная смесь направляется на фильтр с каталитической загрузкой 3, затем очищенный воздух выбрасывается в атмосферу, выработанное тепло можно использовать для хозяйственных нужд предприятия. После обработки озоном воду отводят в отстойник 4 - для осаждения и извлечения фосфорорганических соединений, затем обработанные воды направляют на биологическую очистку 5 для удаления

веществ, не окисленных или частично окисленных озоном. После биологической очистки вода снова отстаивается, отработанный ил возвращается обратно в аэротенк. Оставшийся осадок из воды удаляется с помощью центрифуги 6. Осадок из отстойника насосами подается в шламонакопитель, а после уплотнения, вместе с нефтепродуктами и СПАВ из сборника плавающих веществ направляется на установку термического сжигания. Очищенная вода накапливается в сборнике чистой воды – 7. Эффективность устройства составляет 93%, контролируемые показатели: ХПК = 30 мг/л и глифосат = 0,001 мг/л, не превышают согласованных нормативов ПДС.

Выводы

Глифосат был разработан для борьбы с однолетними и многолетними сорняками, а его широкое использование в течение десятилетий привело к его повсеместному присутствию в окружающей среде. В данной работе были проанализированы различные способы для очистки почв и вод от пестицидов, показаны самые распространенные способы разрушения глифосата в окружающей среде. Среди них, микробная деградация является наиболее эффективным и экологичным методом как для рекультивации почв, так и для очистки вод. Во время его разложения различные микроорганизмы могут использовать глифосат в качестве источника фосфора, углерода и азота, вовлекая его в круговорот веществ. Данный подход имеет свои недостатки, связанные с работой с биологическими объектами, но достигаемые с помощью микробной деградации результаты позволяет выделить этот метод как один из самых перспективных. Так же хотелось бы выделить как перспективное направление комбинирование разных методов с биологической деструкцией, это поможет ускорить процесс разложения глифосата и компенсировать трудности работы с микроорганизмами.

Грамотно созданные методики по использованию микроорганизмов для ликвидации последствий использования глифосатов и аварийных проливов

могут предотвращать загрязнения водных объектов через смыв гербицида с полей осадками или через проникновение в грунтовые воды через почвы.

Список литературы

1. Glyphosate [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Glyphosate#Uses> Дата обращения: 12.10.2019
2. Tu M., Hurd C., Robison R., Randall JM. Glyphosate // Weed Control Methods Handbook. The Nature Conservancy, 2001.
3. Estimated Annual Agricultural Pesticide Use [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://water.usgs.gov/nawqa/pnsp/usage/maps/show_map.php?year=2013&map=GLYPHOSATE&hilo=L&disp=Glyphosate Дата обращения: 12.10.2019
4. Talking drugs. США призвали Колумбию вновь распылять гербициды для уничтожения коки [Электронный ресурс], 2017. Режим доступа: <https://www.talkingdrugs.org/ru/usa-prizvali-kolumbiyu-unichtozhat-koiku> Дата обращения: 12.10.2019
5. Chenier, Philip J. Survey of Industrial Chemistry (3rd ed.) // Springer Science+Business Media, 2012. P. 384.
6. В суды США подано более 18 тысяч исков против Байер из-за глифосата [Электронный ресурс], 2019. Режим доступа: <https://www.dw.com/ru/%D0%B2-%D1%81%D1%83%D0%B4%D1%8B-%D1%81%D1%88%D0%B0-%D0%BF%D0%BE%D0%B4%D0%B0%D0%BD%D0%BE-%D0%B1%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%B5-18-%D1%82%D1%8B%D1%81%D1%8F%D1%87-%D0%B8%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B2-%D0%BF%D1%80%D0%BE%D1%82%D0%B8%D0%B2-bayer-%D0%B8%D0%B7-%D0%B7%D0%B0-%D0%B3%D0%BB%D0%B8%D1%84%D0%BE%D1%81%D0%B0%D1%82%D0%B0/a-49799855> Дата обращения: 09.11.2019

7. Рак из-за гербицида. Суд в США обязал выплатить супружеской паре \$2 млрд. [Электронный ресурс], 2019. Режим доступа: <https://www.bbc.com/russian/news-48263588> Дата обращения: 09.11.2019.
8. P. Ravanel et al. Soil thinlayer chromatography and pesticide mobility through soil microstructures: New technical approach // *Journal of chromatography A*, 1999. — V. 864. — Issue 1. — P. 145-154.
9. A. Piccolo Adsorption of glyphosate by Humic Substances // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996. — V. 44 (8). — P. 2442-2446.
10. Ying Yu Adsorption characteristics of pesticides methamidophos and glyphosate by two soils // *Chemosphere*, 2005. — V. 58. — Issue 6. — P. 811-816.
11. Е. М. Кузнецова, В. Д. Чмиль Глифосат: поведение в окружающей среде и уровни остатков // *Современные проблемы токсикологии*, 2010. – №1. - С. 87 – 95.
12. Glyphosate and AMPA in Drinking water. — Background document for development of WHO Guidelines for Drinkingwater.
13. А. В. Свиридов и др. Микробная деградация гербицида глифосата (обзор) // *Прикладная биохимия и микробиология*, 2015. - Т. 51, № 2. – С. 183–190.
14. D.W. Kolpin et al. Urban contributions of glyphosate and its degradate AMPA to streams in the Unite // *Sci Total Environ*, 2006. — V. 354. — P. 191-197.
15. Morillo, E., Villaverde, J., Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils // *Sci Total Environ*, 2017 doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.02.020.
16. Centofanti, T. et al. Organic amendments for risk mitigation of organochlorine pesticide residues in old orchard soils // *Environ. Pollut.*, 2016. – V. 210. – P. 182–191.
17. Khorram, M.S., Zhang, Q., Lin, D., Zheng, Y., Fang, H., Yu, Y. Biochar: a review of its impact on pesticide behavior in soil environments and its potential applications // *J. Environ. Sci.*, 2016. – V. 44. - P. 269–279.

18. Kupryianchyk, D. et al. Sorption of hydrophobic organic compounds to a diverse suite of carbonaceous materials with emphasis on biochar // *Chemosphere*, 2016. – V. 144. – P. 879–887.
19. López-Piñeiro, A., Peña, D., Albarrán, A., Sánchez-Llerena, J., Becerra, D. Behavior of MCPA in four intensive cropping soils amended with fresh, composted, and aged olive mill waste // *J. Contam. Hydrol.*, 2013. – V. 152. – P.137–146.
20. García-Jaramillo, M., Cox, L., Cornejo, J., Hermosín, M.C. Effect of soil organic amendments on the behavior of bentazone and tricyclazole // *Sci. Total Environ.*, 2014. 466–467, 906–913.
21. García-Jaramillo, M., Cox, L., Hermosín, M.C., Cerli, C., Kalbitz, K. Influence of green waste compost on azimsulfuron dissipation and soil functions under oxic and anoxic conditions // *Sci. Total Environ.*, 2016. – V. 550. – P. 760–767.
22. Rodrigo, M.A., Oturan, N., Oturan, M.A., 2014. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. *Chem. Rev.* 114, 8720–8745.
23. Villa, R.D., Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P. // Environmental implications of soil remediation using the Fenton process // *Chemosphere*, 2008. 71. – P. 43–50.
24. Brillas, E., Sires, I., Oturan, M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry // *Chem. Rev.*, 2009. – V. 109. – P. 6570–6631.
25. Xu, X., Ji, F., Fan, Z., He, L. Degradation of glyphosate in soil photocatalyzed by Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ under solar light // *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2011. – V. 8. – P.1258–1270.
26. Sharma, T., Toor, A.P., Rajor, A. Photocatalytic degradation of imidacloprid in soil: application of response surface methodology for the optimization of parameters // *RSC Adv.*, 2015. – V. 5, 25059–25065.

27. Balawejder, M., Antos, P., Czyjt-Kuryło, S., Józefczyk, R., Pieniazek, M., A novel method for degradation of DDT in contaminated soil // *Ozone Sci. Eng.*, 2014. – V.36. – P. 166–173.
28. Pizzul, L., Castillo, M. del P., Stenström, J. Degradation of glyphosate and other pesticides by ligninolytic enzymes // *Biodegradation*, 2009. – V.20(6). – P.751–759.
29. Zhan, H., Feng, Y., Fan, X., Chen, S. Recent advances in glyphosate biodegradation // *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018. – V.102(12). – P. 5033–5043.
30. Mitton, F.M., Gonzalez, M., Peña, A., Miglioranza, K.S.B., 2012. Effects of amendments on soil availability and phytoremediation potential of aged p,p'-DDT, p,p'-DDE and p,p'-DDD residues by willow plants (*Salix* sp.). *J. Hazard. Mater.* 62, 203–204.
31. Al-Arfaj A. et al. Phyto-Microbial Degradation of Glyphosate in Riyadh Area // *Journal of pure and applied microbiology*, 2013. – V. 7(2). – P. 1351-1365
32. A.Manassero et al. Glyphosate degradation in water employing the H₂O₂/UVC process // *Water Research*, 2010. – V. 44 (13). – P. 3875-3882
33. Villa, R.D., Trovó, A.G., Pupo Nogueira, R.F., 2010. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.* 174, 770–775.
34. Ахтареев А.В., Кремлева Н.В. Комбинированная очистка сточных вод производства пестицидов // *Химия и инженерная экология – XVIII (сборник трудов международной научной конференции)*, 2018.

Батарея натрий-ионных аккумуляторов на основе ванадофосфата натрия и фосфора для электротранспорта

Кудряшова Юлия Олеговна

Введение

Необходимость хранения энергии стала актуальной проблемой современного мира, которая, с каждым днем становится все более и более масштабной. Все больший интерес вызывают экологически чистые системы генерации и хранения энергии. Самая распространенная из них – это система, в основе которой используется технология сжатия воздуха. Однако, за прошедшие 15 лет, в результате технологических прорывов и новейших разработок технологии электрохимического накопления энергии, базирующиеся на аккумуляторах, демонстрируют многообещающие перспективы. Лидирующие позиции здесь занимают литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Их отличительными чертами являются высокий КПД, варьирование параметров энергии и мощности с целью интегрирования их в различных электрических сетях, а самое главное – низкая стоимость обслуживания. Аккумуляторные системы хранения энергии хорошо востребованы в отдаленных районах с плохо развитой или вовсе отсутствующей централизованной сетью электропередач. Возобновляемые источники энергии - практически единственная возможность обеспечения электроэнергией потребителей. Не требующие больших пространств для размещения аккумуляторные системы пригодны для хранения энергии, полученной от солнца, с помощью солнечных панелей или энергии верта, сгенерированной ветряками. Такие системы способны обеспечивать электроэнергией поселки, деревни или даже небольшие города, использовать ее в бытовых целях, обслуживать электротранспорт или служить резервным фондом на территориях с суровыми климатическими условиями. В пиковые часы, когда потребление электроэнергии от крупных энергетических систем превышает производство так же может быть использована накопленная энергия возобновляемых источников. Борьба за улучшение чистоты экологии

вынуждает отказываться от привычных бензиновых и дизельных двигателей автомобилей в пользу электрических, с ничтожными выбросами CO₂. Это приводит к возрастанию спроса на специализированные станции для зарядки таких электромобилей.

Присуждение в 2019 году Нобелевской премии по химии за разработку литий-ионных аккумуляторов как нельзя лучше доказывает огромное значение, которое эти аккумуляторы имеют для современного этапа развития цивилизации. Литий-ионные аккумуляторы сейчас достигли высокой степени совершенства, и их мировое производство впечатляет своими масштабами, но всё-таки возрастающие потребности самых разнообразных областей применения от электротранспорта и возобновляемой энергетики до медицины и интернета вещей стимулируют дальнейшее развитие концепции литий-ионных аккумуляторов, и в частности, интенсификацию создания натрий-ионных аккумуляторов. Ключевой проблемой при усовершенствовании литий-ионных и разработке пост-литий-ионных аккумуляторов, например, натрий-ионных аккумуляторов.

Одной из проблем современных литий-ионных аккумуляторов является отсутствие переработки отработанных аккумуляторов и, как следствие этого, нарастающий дефицит литийсодержащего сырья. Эта проблема усугубляется также увеличивающимся объемом выпуска аккумуляторов. Если в конце 20 века литий-ионные аккумуляторы использовались только для портативных приборов (ноутбуки, мобильные телефоны, фото- и видеокамеры, электроинструмент), то в настоящее время литий-ионные аккумуляторы уже выпускаются для электромобилей и стационарных накопителей энергии. Основным сырьём для производства катодных материалов является карбонат лития. Согласно расчетам компании Dahlman Rose около 1.7 г карбоната лития эквивалентно литийсодержащим материалам в аккумуляторе мобильного телефона или 19.2 кг карбоната лития эквивалентно материалам в аккумуляторе электромобиля. В то же время, запасы лития в мире не безграничны. Компания «Chemetall» сообщила, что объем мировых запасов

лития на сегодняшний день составляет 28 млн. тонн (или 150 млн. тонн карбоната лития), тогда как ежегодный спрос на этот металл оценивается в 23 000 тонн (122 000 тонн карбоната лития). Если в будущем годовой выпуск электрических автомобилей с литий-ионными аккумуляторами емкостью 100 кВтч достигнет 20 миллионов единиц, то спрос на литий составит 200-300 тысяч тонн в год. В этом случае запасов лития на нашей планете хватит приблизительно на 90 лет.

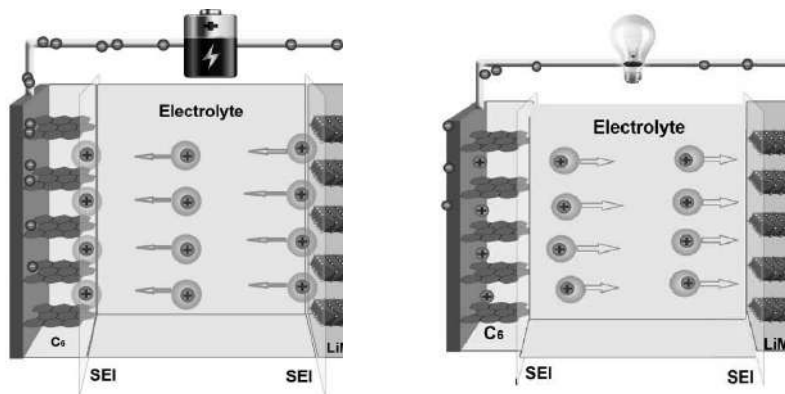
Поскольку запасы лития в мире продолжают сокращаться, а потребность в химических источниках тока постоянно растет, возникает необходимость разработки новых аккумуляторов, аналогичных литий-ионным аккумуляторам. Одним из потенциальных кандидатов на роль таких аккумуляторов являются натрий-ионные аккумуляторы, которые отличаются тем, что натрий дешевле, менее токсичен, чем литий, а его запасы на несколько порядков больше запасов лития [1, 2]. Литий и натрий похожи по своим химическим свойствам. Однако если сравнивать характеристики лития и натрия, то можно видеть, что атом натрия больше и тяжелее атома лития. Удельная емкость натрия значительно меньше удельной емкости лития. Становится очевидным, что для того, чтобы натрий-ионные аккумуляторы успешно конкурировали с литий-ионными аккумуляторами, натрий-ионные аккумуляторы должны быть значительно дешевле, а их удельная энергия должна незначительно уступать удельной энергии литий-ионных аккумуляторов.

Обзор литературы

Принцип действия литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов

Принцип действия литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов одинаков. При заряде ионы щелочного металла экстрагируются из материала положительного электрода и внедряются в материал отрицательного электрода. При разряде движение ионов меняется на обратное (Рис. 1). Это означает, что конструкция натрий-ионного аккумулятора аналогична конструкции литий-ионного аккумулятора, а функциональные материалы

натрий-ионного аккумулятора должны быть аналогичны материалам в литий-ионном аккумуляторе.



а)

б)

Рисунок 1 – Принцип действия литий-ионного аккумулятора: заряд (а), разряд (б).

В зависимости от электрохимической системы аккумулятора или иными словами – трио «положительный электрод – электролит – отрицательный электрод» удельная энергоёмкость и циклируемость аккумуляторов заметно различаются. Теоретическая удельная энергоёмкость любого химического источника тока определяется уравнениями:

$$W_{\text{bat}} = U \cdot Q_{\text{bat}}; \quad U = (E_p - E_n) \cdot Q_{\text{bat}} \quad (1)$$

$$Q_{\text{bat}} = \frac{Q_p + Q_n}{Q_p \cdot Q_n} \quad (2)$$

$$Q_{p(n)} = F \cdot n \cdot M_{p(n)} \quad (3)$$

где U – напряжение аккумулятора;

Q_{bat} – удельная емкость аккумулятора;

E_p – потенциал положительного электрода (катода) при разряде;

E_n – потенциал отрицательного электрода (анода) при разряде;

Q_p – удельная емкость положительного электрода;

Q_n – удельная емкость отрицательного электрода;

F – число Фарадея

$M_{p(n)}$ – молярная масса электроактивного вещества положительного (M_p) и отрицательного (M_n) электродов

n – количество электронов, участвующих в реакции.

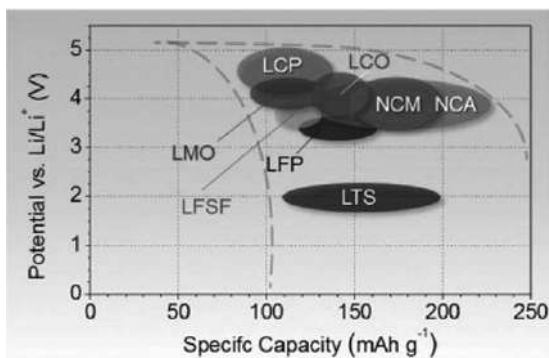
Таким образом, для достижения максимальных значений удельной энергоемкости аккумулятор должен иметь максимально возможное напряжение и максимально возможные удельные емкости положительного и отрицательного электродов.

Промышленно выпускаемые литий-ионные аккумуляторы характеризуются удельной энергоемкостью от 130 до 240 Втч/кг, дальнейшее повышение этого параметра возможно за счет повышения удельной емкости функциональных материалов и напряжения аккумулятора.

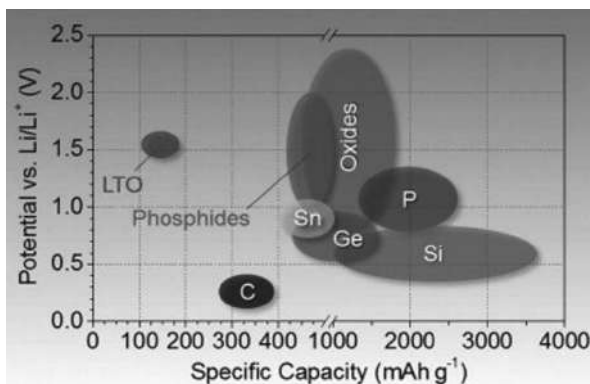
Альтернативные натрий-ионные аккумуляторы, скорее всего не превзойдут литий-ионные, но смогут конкурировать с ними по стоимости, так как натрий более распространенный элемент в природе, и следовательно, намного более дешёвый, чем литий.

Использование литий содержащего сырья во многочисленных электрохимических системах накопления энергии приводит к стремительному истощению его природных запасов, что в свою очередь приводит к дефициту и удорожанию материалов. Так, впервые в 1993 году, аналогично литий-ионному аккумулятору был создан первый полноценный натрий-ионный аккумулятор. Конечно, сама идея создания нового типа источника хранения энергии появилась сильно раньше. Первые разработки были уже в 1970-х годах, но из-за особенностей поведения активных масс и металлического натрия, достигнуть значимых результатов не удалось. В современных лабораториях, оборудованных новейшими перчаточными боксами, где содержится чистый инертный газ – аргон, а влагосодержание не превышает 10 ppm, стало возможным изготавливать электроды из металлического натрия. В

таких условиях металлический натрий способен до нескольких часов оставаться блестящим, что свидетельствует об отсутствии сторонних реакций на границе металлический натрий – газ. В случае загрязнения такой атмосферы, попадание кислорода губительно сказывается на электроде. Его поверхность быстро окисляется, мутнеет, покрывается пленкой или в крайнем случае на его поверхности образовывается бело-желтая корка, что делает электрод непригодным для дальнейших испытаний.



а)



б)

Рисунок 2 – Приблизительный диапазон средних потенциалов разряда (а) и удельной емкости некоторых анодных материалов (б) [3]

В настоящее время синтезировано большое количество различных

Рисунок 2 представляет собой диаграммы, изображающие средний потенциал различных материалов положительного (рис. 2а) и отрицательного электродов (рис. 2б) и их типичную удельную ёмкость. Это позволяет оценить различные комбинации катодов и анодов, а также теоретическое напряжение, ёмкость и удельную энергию аккумуляторов на их основе функциональных материалов для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.

Из диаграмм на рисунке 2 видно, что наиболее энергоёмкими анодными материалами являются кремний, германий и фосфор. Последний по сравнению с кремнием проигрывает по удельной теоретической ёмкости, но характеризуется высокими значениями электронной проводимости и способен образовывать сплавы не только с литием, но и с натрием, т. е. является перспективным анодным материалом для литий-ионного и натрий-ионного аккумуляторов.

Материалы положительного электрода для натрий-ионного аккумулятора

Материалы на основе оксидов переходных металлов

По аналогии с литированными оксидами переходных металлов, разрабатываемых для литий-ионных аккумуляторов, исследователями было синтезировано большое количество натрийсодержащих оксидов переходных металлов для положительного электрода натрий-ионного аккумулятора. Авторы [4], например, изготовили тонкопленочный электрод (0.5 мм), состоящий из гранул $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$ с размерами 20–50 нм. Такой электрод при токе 13 мА/г имел удельную разрядную ёмкость около 170 мАч/г. В [5] были доложены результаты выращивания наностержней на основе $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, характеризовались удельной разрядной ёмкостью около 100 мАч/г при скорости 20С. Гораздо лучшие результаты были доложены авторами [6]. В этом случае удельная разрядная ёмкость составила около 163 мАч/г для электродов монокристаллических нанопластин на основе $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$.

Аналогичный материал на основе наностержней $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ размером около 200 нм описаны в [7]. При небольших плотностях тока 20 и 1000 мА/г

они характеризуются удельной емкостью 140 и около 110 мАч/г, соответственно. Более сложный композит на основе наночастиц $\text{Na}_{2/3}[\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ с углеродными нанотрубками показал удельную разрядную емкость около 150 мАч/г при токе 0.1 С в течение 50 циклов [8]. Авторы [9] доложили результаты исследования функционального материала на основе $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ толщиной около 20 нм, удельная разрядная емкость которого при циклировании в расширенном диапазоне потенциалов (1.5–4.4 В) составила 210 мАч/г, а при уменьшении диапазона потенциалов (3.0–4.4 В) снизилась до 110 мАч/г. После 50 циклов при относительно низкой скорости 0.1 разрядная емкость снизилась до 165 и 65 мАч/г, соответственно [9]. Дважды допированная натриевая шпинель состава $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$ показала емкость около 200 мАч/г [10].

Поскольку электродные материалы, которые используются в натрий-ионных аккумуляторах, по сути являются катализаторами, то не исключена возможность окисления электролита при заряде аккумулятора, т.е. при достижении высоких анодных потенциалов на положительном электроде. Для устранения окисления электролита применяют различные приемы, в том числе осаждение изоляционного материала на поверхности частиц функционального материала. Например, авторы [11] доложили об использовании углерода для покрытия частиц LiCoO_2 . Кроме углерода, различные оксидные и другие материалы были испытаны в качестве таких защитных покрытий [12]. Авторами [13] было показано, что тонкое покрытие из фосфата лантана приводит к уменьшению газообразования для литий-ионных батарей с положительным электродом на основе $\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$.

Наноструктурированные функциональные материалы на основе ванадатов лития

Основное преимущество оксидов ванадия по сравнению с другими катодными материалами состоит в том, что при внедрении иона щелочного металла, с том числе, натрия, степень окисления ванадия меняется на три

единицы (от +5 до +2), что соответствует теоретической разрядной емкости 883.5 мАч/г. Это значение в 5–6 раз превышает емкость традиционного катодного материала коммерческих литий-ионных аккумуляторов. К сожалению, внедрение большого количества натрия в решетку оксида ванадия приводит к значительными структурными изменениями, что приводит к значительной деградации при циклировании. Уменьшить деградацию можно синтезом ннеструктурированных электродов, например, тонкопленочных. Авторы [14] доложили, что удельная разрядная емкость таких электродов (толщина пленок составляла 200 нм) была близка 450 мАч/г, составляет около половины теоретической удельной емкости. Ток циклирования составлял 0.1 С (около 700 мА/г). Увеличение толщины пленки приводит к уменьшению удельной емкости. Пористые пленки V_2O_5 заслуживают особого внимания [15]. Литературные данные о наноструктурированных соединениях ванадия, которые используются для электродов натрий-ионных аккумуляторов, немногочисленны. Например, методы синтеза наностержней писаны V_2O_5 [16], нанотрубок в [17, 18], нанопроводов в [19], нанолент в [20, 21] и полых наносфер в [22].

Наноленты частично литированного пятиоксида ванадия с типичной толщиной 10–15 нм, шириной 200–300 нм и длиной до 10 мм характеризуются самой высокой интеркаляционной емкостью около 500 мАч/г со стабильным циклированием [23].

Среди работ, посвященных оксидам ванадия в качестве катодных материалов в натрий-ионных аккумуляторов, следует упомянуть исследования пентоксида ванадия [24–28] и ванадатов натрия [29–31]. Удельная разрядная емкость электрода на основе пористого пентоксида ванадия, представляющего собой тонкую пленку на подложке из титановой фольги, составляла 220 мАч/г при плотности тока 10 мА/г. Такой электрод был проциклирован в течение 500 циклов с потерей разрядной емкости не более 8% [27]. В статье [28] были рассмотрены синтез и электрохимические исследования электродов на основе пентоксида ванадия, приготовленного

золь-гель методом. Удельная разрядная емкость таких электродов составила 166 при токе 200 мА/г. При увеличении плотности тока на порядок разрядная емкость уменьшилась на 20 %, что свидетельствует о хорошей устойчивости тонкопленочных электродов к большим плотностям тока. Известно, что улучшение работы электродов может быть достигнуто в результате синтеза особых наноструктурированных форм, так например, пентоксид ванадия с виде пористых наносфер показал удельную разрядную емкость 270 при плотности тока 40 мА/г. Электрод был проциклирован 100 циклов с потерей удельной разрядной емкости 35% [26]. Похожие результаты были доложены авторами [32], которые синтезировали наностержни ванадата натрия. Зарядно-разрядные кривые характеризовались пологим плато , при этом удельная разрядная емкость составила 140 при токе 20 мА/г.

В отличие от LiFePO_4 , NaFePO_4 может использоваться в натрий-ионных аккумуляторах в двухструктурных модификациях оливина и марицита [33–42]. Для этих материалов также важную роль играет использование наноразмерных материалов. Емкость феррофосфата натрия ниже, чем у литиевого аналога, что связано с увеличением молекулярной массы на 10%, и ухудшением проводимости NaFePO_4 [35, 43]. Маричит характеризуется более замкнутой структурой, что затрудняет интеркаляцию и деинтеркаляцию ионов натрия [44, 45]. Это означает, что емкость феррофосфата натрия очень низкая даже для наноразмерных материалов. Однако механохимическая активация приводит к увеличению емкости до 142 мАч/г [46] и даже до 150 мАч/г [47, 48], что близко к теоретическому значению.

Материалы отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора

Материалы на основе углерода

Наиболее популярным материалом отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора является так называемый твёрдый углерод [49]. Отличительная особенность твёрдого углерода – это наличие в нём закрытой

нанопористости, что является формальным основанием для причисления твёрдого углерода к разряду наноматериалов. Предполагается, что внедрение ионов натрия в материалы на основе твёрдого углерода происходит иначе, чем в графитизированные материалы, а именно, не только в межслоевое пространство, но и происходит адсорбция ионов натрия в поровом пространстве, преимущественно в нано порах [50]. На электродах из твёрдого углерода достигаются удельные ёмкости по внедрению натрия свыше 300 мАч/г [51–54], причём отмечается, что характеристики таких электродов сильно зависят от технологии синтеза твёрдого углерода (природы прекурсора, режима термообработки и т.д.). Хорошо зарекомендовали себя композиты из твёрдого углерода с графеном [55–58].

Много усилий было направлено на исследование «классических» наноформ углерода, таких как нановолокна [59], наносферы [60, 61], наночешуйки [62]. Ни в одной из упомянутых работ не достигались значения удельной ёмкости, превосходящие показатели твёрдого углерода. Хотя попытки применить углеродные нанотрубки в качестве матрицы для обратимого внедрения лития оказались бесперспективными [63], работы по внедрению натрия в нанотрубки продолжают до сих пор и тоже без особого успеха [64, 65].

Описаны некоторые экзотические формы углеродных наноматериалов, например, частицы со структурой цветка розы [66, 67], но и они не обеспечивают столь высокой ёмкости, как твёрдый углерод. Данные по терморасширенному графиту (структура которого состоит из субмикронных лепестков, рис. 2) оказались довольно противоречивыми [68–70].

Гораздо более эффективным оказалось применение углеродных нанотрубок и других наноматериалов, в частности, графена, в качестве электропроводного компонента в композитах с другими активными материалами как отрицательных, так и положительных электродов. Здесь основную роль играет необычайно высокая электронная проводимость как углеродных нанотрубок, так и графена. Выше уже упоминались композиты

твёрдого углерода с графеном. Здесь следует указать на композиты оксида сурьмы с восстановленным оксидом графена [71], композиты диоксида титана с углеродными нанотрубками [72], композиты красного фосфора с графеном [73], композиты дисульфида железа с восстановленным оксидом графена [74], композиты сульфида сурьмы с углеродными нанотрубками [75], композиты оксида олова с углеродными нановолокнами [76], композиты нановолокон титаната натрия с графеном [77], композиты олова с графеном [78], композиты сульфида цинка с восстановленным оксидом графена [79], композит железо-магниевого шпинели MgFe_2O_4 с восстановленным оксидом графена [80].

Из не углеродных материалов отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов значительное внимание уделялось различным металлам и оксидам. Теоретическая ёмкость по внедрению натрия в некоторые металлы намного превышает теоретическую ёмкость углерода. Принципиальная проблема при использовании таких материалов состоит в том, что внедрение натрия приводит к увеличению удельного объёма и в дальнейшем к разрушению материала с потерей надёжного электронного контакта. Один из основных путей преодоления этой проблемы состоит в использовании металлов в виде наноразмерных образований. Например, на электродах из нановолокон олова, приготовленных темплатным электросинтезом, была достигнута ёмкость 776 мА ч г^{-1} после 100 циклов, что в 2–3 раза превышает ёмкость углеродных электродов [81]. Близкие результаты для электродов из нановолокон олова диаметром менее 100 нм приведены в работе [82]. Электрод из полых наносфер олова диаметром около 15 нм показал характеристики существенно лучшие, чем аналогичный электрод из сплошных наносфер [83]. Авторы [84] предложили синтезировать сурьмяноные электроды в виде наностержней, предполагая, что такая 2D морфология будет способствовать получению высокой разрядной ёмкости. Электрохимические испытания таких электродов показали, что удельная разрядная ёмкость составила 620 мАч/г при плотности тока 200 мА/г . Электроды выдержали 100 циклов без падения ёмкости. Даже увеличение

плотности тока до 20 А/г не привело к существенному снижению емкости, которая составила 550 мАч/г, что подтверждает перспективность синтеза функциональных высокеемких материалов в наноразмерной форме.

Ещё лучшие характеристики были получены на электродах из нановолокон эквиатомного сплава сурьмы с цинком. Такие нановолокна поперечным сечением от 10 до 25 нм образуют «ежеподобные» шарики (рис. 3), составляющие очень удачную структуру электрода [85].

Хорошие характеристики отрицательных электродов удаётся получить с использованием композитов из наночастиц металлов и различных форм углерода. Так, в [86] описаны электроды из композита Sb/C. Такие электроды были синтезированы оригинальным способом, при котором наночастицы сурьмы были расположены в порах углерода. Размер частиц сурьмы не превышал 20 нм. Это позволило достичь следующих характеристик при циклировании: 400 мАч/г и 230 мАч/г при плотности тока 100 и 15000 мА/г, соответственно. В [87] приведены данные об электродах из чешуек висмута размером менее 200 нм, закреплённых на волокнах углеродной ткани. Такие электроды выдержали более 300 циклов при токе 200 мАч⁻¹ с ёмкостью 240 мАч/г.

Авторы статьи [88] предложили использовать углеродные нановолокна, изготовив из нее так называемую сетку. На поверхность такой сетки были посажены частицы олова размером 1–2 нм. Такие электроды стабильно циклировались без разрушения благодаря тому, что в них были достаточные условия для изменения объёма наночастиц олова. В [89] приводятся данные о композитах из наночастиц олова и наночешуек графена, обеспечивающих стабильное циклирование с ёмкостью более 300 мАч/г.

Примером оксидного наноматериала, предложенного для использования в отрицательных электродах натрий-ионных аккумуляторов могут быть нановолокна TiO₂-В [90]. Другой пример оксидного наноматериала – это структуры из нановолокон и наночешуек CuO, образующих трёхмерные частицы, напоминающие распутившийся цветок [91]. Электроды из такого

материала выдерживали более 200 циклов, причём при малых токах их ёмкость превышала 600 мАч/г, а при токе 2 А/г – более 200 мАч/г. В [92] описаны наностержни длиной 20–80 нм и диаметром 3–5 нм из оксида галлия. Электроды из подобного материала выдержали более 400 циклов с ёмкостью более 470 мАч г⁻¹. Наиболее популярным оксидным материалом, предложенным для изготовления отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов, следует считать оксид олова. Примечательные результаты описаны в [93]. Здесь опять-таки наночастицы оксида олова состояли из пластинок толщиной 100–200 нм, собранных в цветок (рис. 4). На таких электродах была реализована ёмкость более 500 мАч/г.

Большой интерес в качестве функционального материала отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов представляют титанаты натрия, из которых наибольшей популярностью пользуется соединение состава $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Титанат натрия, как и титанат лития, характеризуется низкой электронной проводимостью, и поэтому используется исключительно в наноформах (в том числе, в виде нанотрубок, микросфер, нанопластинок, нановолокон [94–96]). Ещё более интересным представляется использование нанотитаната лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве активного материала в натрий-ионных аккумуляторах. Важный вопрос – чем отличается диффузия натрия от диффузии лития в материалы на основе титаната лития. Вероятно, коэффициент диффузии натрия в титанате лития должен быть меньше коэффициента диффузии натрия в титанате лития. Это означает, что при одном и том же токе, диффузия натрия будет в основном сосредоточена в приповерхностном слое активной частицы. Для увеличения ёмкостных характеристик титаната натрия были синтезированы различные морфологии этого материала, например, нановолокна, цветков, наностержни [97–100].

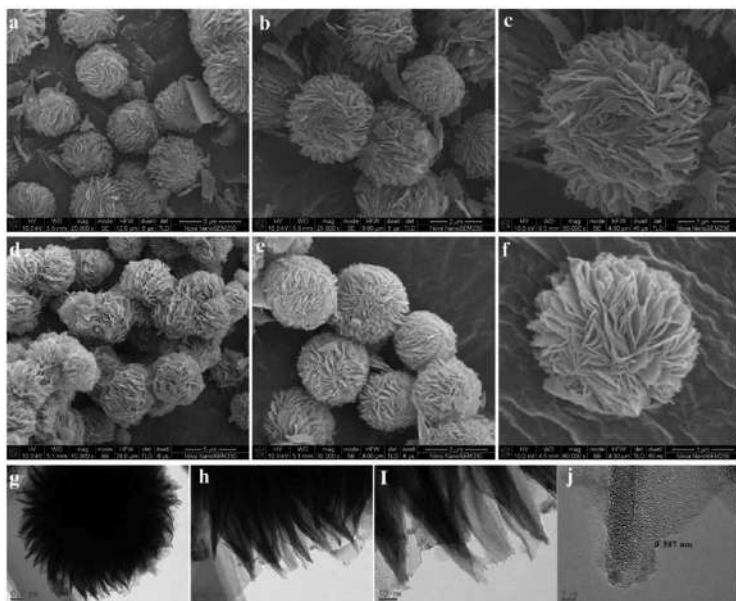


Рисунок 3 – Морфология различных N-допированных твердых углеродов [66]

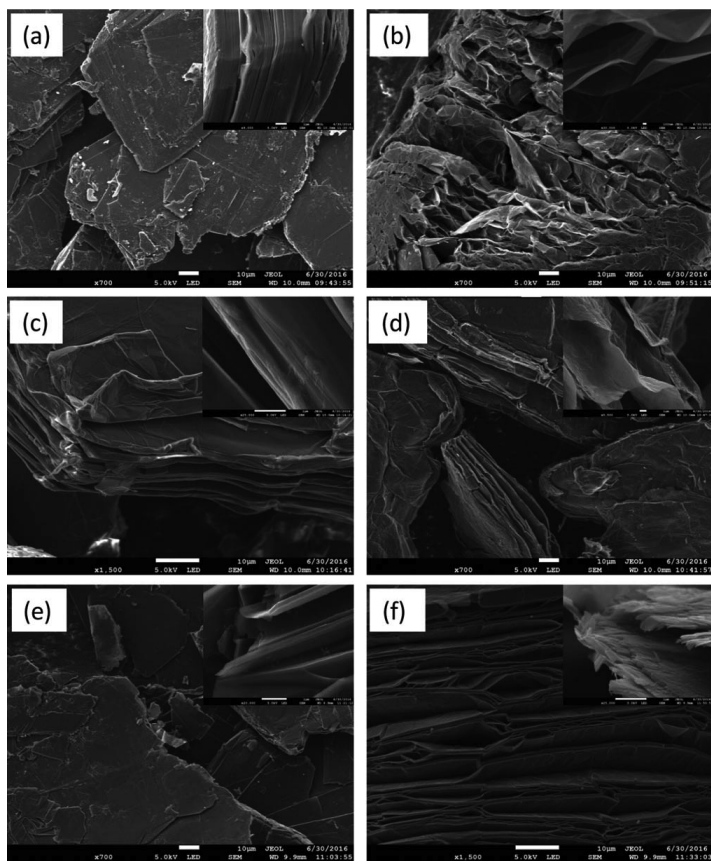


Рисунок 4 – Морфология расширенного графита при внедрении натрия [69].

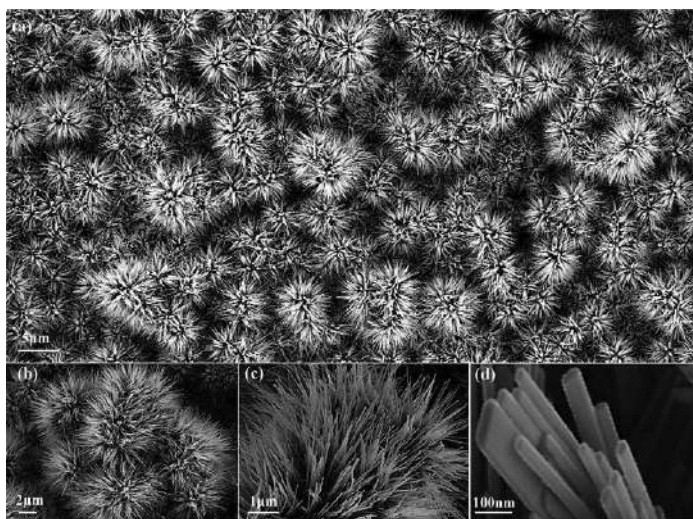


Рисунок 5 – Морфология нановолокон ZnSb [85].

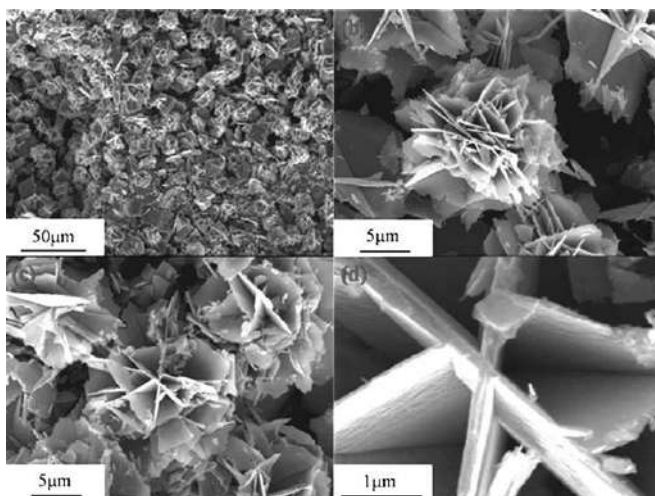


Рисунок 6 – Морфология оксида олова [93].

Материалы на основе фосфора

Многообещающим материалом отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора является красный фосфор. При внедрении натрия с образованием фосфида Na_3P теоретическая удельная ёмкость фосфора

составляет 2596 мАч/г. Низкая электронная проводимость элементарного фосфора вынуждает использовать его в виде композитов с углеродом, причём в большинстве случаев используются наноформы углерода. Даже простым смешением фосфора с сажей в шаровой мельнице (по сути – механохимическая активация) удавалось получить нанометровые композиты, проявляющие ёмкость около 2000 мАч г⁻¹ [101]. Более изящными методами, однако, являются механохимическая активация смеси фосфора и графена [102] или фосфора и углеродных нанотрубок [103]. Обработкой смеси наночастиц с оксидом графена жидким азотом с последующим восстановлением оксида графена удаётся получить композиты, в которых наночастицы фосфора оказываются внутри графеновых трубочек (рис. 7) [104]. Из водной суспензии порошка красного фосфора отбиралась фракция наночастиц фосфора размером, не превышающим 150 нм. После смешения этой фракции с оксидом графена, смесь обрабатывали ультразвуком и жидким азотом. В результате листы оксида графена сворачивались, а фосфор оказывался внутри этих листов. На заключительном этапе синтеза листы были обработаны гидразином. В результате получался композит фосфора с углеродом (53% фосфора). Такие электроды при циклировании током 250 мА/г показывали удельную разрядную ёмкость около 2400 мАг, что близко к теоретическому значению для фосфора.

Для того чтобы уменьшить деградацию при циклировании, необходимы специальные приемы, например, в [105] было предложено обрабатывать композит фосфора с углеродом специальным полимером. Такой полимер был электропроводным, т.е. это не приводило к снижению электропроводности композита фосфора с углеродом. В итоге получали так называемые структуры «ядро-оболочка». Именно оболочка предотвращала разрушение композита даже при циклировании большими плотностями тока, достигающие 2600 А/г. Авторами [105] было показано, что при этих плотностях тока удельная разрядная ёмкость составляла около 700 мАч/г в течение более 2 двух тысяч циклов. Даже повышение плотности тока до 5200

мА/г не приводило к существенному падению разрядной емкости, которая составила около 450 мАч/г на протяжении пяти тысяч циклов.

Наиболее удачный метод изготовления нанокompозитов красного фосфора с углеродом – это испарение фосфора и его конденсация на наноформу углерода, обычно, на нанотрубки [106, 107].

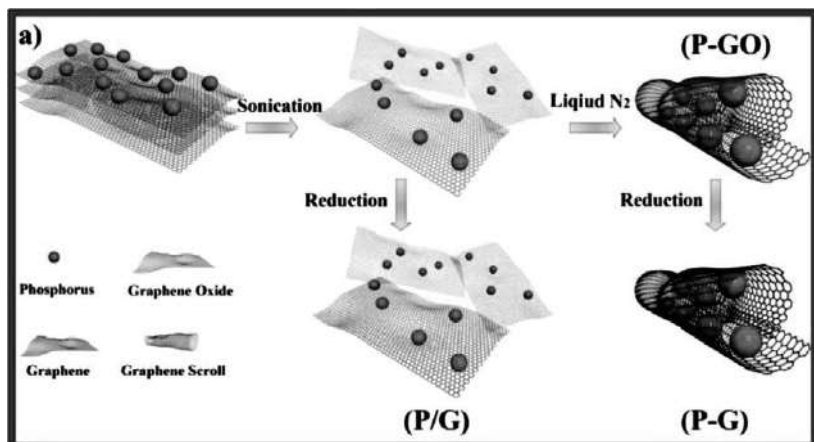


Рисунок 7 – Схематическое изображение процесса синтеза композита фосфора с углеродом [104].

Метод смешения и последующий помол в шаровой мельнице хотя и является простым методом синтеза композитов, эффективность получить хороший композит весьма низкая. По сути, при таком методе происходит простое перемешивание частиц без собственно синтеза. Более эффективный метод синтеза композитов, в том числе композитов фосфора с углеродом заключается в испарении и последующей конденсации паровой фазы на каком-нибудь электропроводном носителе. Таким носителем могут быть как углеродные материалы, в том числе, в наноформе, так и металлические подложки. Первыми авторами, которые предложили данный метод синтеза были авторы статьи [106, 107]. Авторы [106] предложили использовать нанотрубки в качестве субстрата, на который будет происходить осаждение фосфора. Температуры нагрева смеси фосфора и углеродных нанотрубок составляла 600 °С. После выдержки в течение 2 часов, нагрев отключали и

медленно охлаждали в течение 48 часов. Электрохимические испытания показали, что удельная разрядная емкость полученного композита составляла около 700 мАч/г при плотности тока 50 мА/г. Значительное увеличение тока до 1000 мА/г не приводило к значительному снижению емкости, которая составляла около 500 мАч/г.

Углеродные волокна, так же как нанотрубки – хороший материал для композитов фосфора с углеродом. Углеродные волокна могут иметь дополнительные дефекты, быть допированные азотом [106], что приводит в конечном итоге к повышению удельной разрядной емкости композитов. Температура испарения при использовании нановолокон – такая же как при использовании нанотрубок, режим охлаждения может несколько отличаться по времени (3 часа), при этом, как правило, конечное содержание фосфора в композите составляет около половины от начального содержания в исходной шихте. Electrodes на основе углеродных нановолокон и фосфора показали удельную разрядную емкость около 800 мАч/г при токе 100 мА/г.

Популярность метода испарения-конденсации при композитов фосфора с углеродом обусловлена его простотой, именно поэтому его использовали многие исследователи [108 – 110]. Для того чтобы повысить кулоновскую эффективность циклирования на поверхность углеродных нанотрубок наносили активированный уголь [108] и уже после этого готовили композит фосфора с углеродом методом испарения конденсации. В качестве исходного материала использовал красный фосфор. Синтез проводили при температуре 500 °С. Синтезированный композит представлял собой сложную структуру: нанотрубка, покрытая активированным углем, в порах которой находился красный фосфор. Общий объем частицы композита не превышал 70 нм, при этом толщина слоя угля была около 50 нм. Электрохимические характеристики при циклировании соответствовали лучшим образцам - 1500 мАч/г при токе 0.2 С. Циклирование проводили в течение 50 циклов, за которое разрядная емкость снизилась на 12 %.

Другой пример использования углеродного материала в качестве матрицы при синтезе композита фосфора с углеродом - мезопористый углерод (СМК-3) [109]. Процесс получения мезопористого углерода подробно описан в [110, 111]. Мезопористый углерод состоит из пористых углеродных волокон, и именно в порах конденсируется красный фосфор. Высокая электронная проводимость такого композита обеспечивает получение высокой удельной разрядной емкости, которая при токе 0.2 С составила 1000 мАч/г на первом цикле 750 мА/г на шестидесятом цикле. Кроме того, такие композиты были способны работать при токах 10 С, при этом разрядная емкость составила 250 мАч/г.

Наиболее модный в настоящее время углеродный материал – графен также используется в качестве матрицы композитов фосфора с углеродом. Авторы [112] описали метод синтеза таких композитов, которые представляли собой скрученные слои графена с частицами фосфора, расположенными внутри графеновых «скруток». При проведении синтеза использовали полипиррол. Температура синтеза составляла 400 °С. Отличие этого метода синтеза от ранее описанных заключалось в быстром охлаждении, что приводило к равномерному прераспределению фосфора внутри «скруток». Этот метод синтеза был более сложным и дорогостоящим по сравнению с ранее описанными, например [104].

Похожий метод синтеза использовали авторы [113]. Отличие состояло в использовании не графена, а оксида графена. Нагрев смеси восстановленного оксида графена с фосфором происходил в герметичной ампуле при температуре 600 °С в течение 20 мин., после этого происходило охлаждение при температуре 280 °С в течение 12 часов. Удельная разрядная емкость электродов на основе такого композита составила 1100 мАч/г и за 300 циклов снизилась на 18 %. Плотность тока составляла 1600 мА/г (приблизительно 0.5 С).

Некоторые исследователи прибегли к комбинированному методу синтеза, т.е. использованию помола и метода испарения-конденсации [114].

Остальные параметры синтеза были такими же. К сожалению, такой метод не привел к увеличению емкостных характеристик, напротив разрядная емкость не превысила 300 мА/г. В работе [115] приводятся обобщающие сведения о возможных методах синтеза композита фосфора с углеродом.

Вывод из литературного обзора: на основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что наиболее перспективным материалом положительного электрода для натрий-ионного аккумулятора являются материалы на основе оксидов переходных металлов и материалы на основе ванадофосфата натрия. Наиболее перспективными материалами для отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора являются материалы на основе фосфора и германия.

Электролиты для натрий-ионных аккумуляторов

Электролит является средой, ответственной за ионный транспорт. Основные характеристики электролита – это ионная и электронная проводимость, вязкость, давление пара, температура воспламенения, температура замерзания. Все эти характеристики электролита напрямую связаны с работой аккумулятора.

Как правило, электролиты оптимизируются путем изменения их компонентов: фоновой соли, растворителя, добавок и их различных соотношений в электролите.

Соли, используемые в электролитах, оказывают заметное влияние на конечные характеристики аккумуляторов. Соли должны иметь хорошую растворимость в растворителях для создания достаточного количества носителей заряда. Соли должны иметь удовлетворительную стабильность с другими компонентами электролитов, а также с электродами или токосъемниками. Соли должны быть устойчивы к окислению или восстановлению, так как они определяют окно электрохимической стабильности электролита. Соли должны быть нетоксичными и безопасными. В связи с вышеуказанными требованиями, количество предполагаемых солей для электролитов натрий-ионного аккумулятора ограничено.

Наиболее распространенным анионом соли для натрий-ионного аккумулятора является ClO_4 . Также исследуются соли с анионами BF_4 , PF_6 , CF_3SO_3 , и TFSI.

Согласно последним исследованиям, натрий-ионных аккумуляторов, наиболее часто используемые соли - это NaClO_4 и NaPF_6 , вероятно, из-за их низкой стоимости.

В последнее время появляются новые кандидаты на соли - NaTFSI и NaFSI, так как они могут создавать подходящие ионные жидкие матрицы.

Органические растворители являются наиболее широко исследованными электролитами для натрий-ионных аккумуляторов. Теоретически, органический растворитель должен иметь следующие свойства. Во-первых, он должен быть полярным (то есть его диэлектрическая проницаемость должна быть больше 15). Во-вторых, он должен иметь низкую вязкость для обеспечения высокой ионной подвижности. Кроме того, он также должен быть электрохимически устойчив к катоду и аноду во время их поляризации. Растворитель должен быть в жидком состоянии в широком интервале температур (т.е. иметь низкую температуру плавления и высокую точку кипения). Наконец, он должен быть безопасным, нетоксичным и высокоэкономичным.

К большинству общеизвестных органических растворителей относятся этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК), диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат (ЭМК), диметоксиэтан (ДМЭ), диглим и триглим. При оценке органических растворителей их акцепторная и донорная способность чрезвычайно важна, так как они также определяют окно электрохимической стабильности электролита.

Добавки являются третьим важным компонентом для электролита, которые предназначены для устранения недостатков первичных электролитов, путем добавления небольшого количества (обычно менее 5 мас.%) специальных химических веществ. Добавки должны играть роль на границе раздела электролит/электрод, способствовать смачиванию поверхности,

способствовать улучшению конкретных требований электролитов. Добавки также могут помочь создать правильную SEI, способствовать повышению удельных характеристик и безопасности. В современной литературе наиболее используемой добавкой для натрий-ионного аккумулятора является фторэтиленкарбонат (ФЭК).

Недавно ученые исследовали вязкость, ионную проводимость, термическую и электрохимическую стабильность различных электролитов с различными ионными солями (NaClO_4 , NaTFSI и NaPF_6), которые растворяли в нескольких отдельных растворителях (EC, DMC, PC, DME, DEC и триглим) и бинарных органических жидких растворителях (EC: DMC, EC: DME, EC: PC и EC: триглим). Они подтвердили, что электролиты с двойным растворителем имели более высокую ионную проводимость, чем электролиты с одним растворителем. Электролит состава NaPF_6 -ЭК:ПК продемонстрировал самое широкое электрохимическое окно и повышенную термостойкость. Соли NaPF_6 , NaClO_4 и NaCF_3SO_3 , растворенные в EC: DMC (30:70 мас. %), показали максимальную ионную проводимость при 0.6 М, 1 М и 0.8 М для NaPF_6 , NaClO_4 , и NaCF_3SO_3 , соответственно. Кроме того, это было установлено, что электролит состава NaPF_6 -EC: DMC был одним из лучших электролитов для практического применения, что объясняется его хорошей ионной проводимостью при всех экспериментальных температурах окружающей среды.

Заключение

В настоящей работе разработан натрий-ионный аккумулятор системы «ванадофосфат натрия – композит фосфора с углеродом. Исследование ванадофосфата натрия в качестве положительного электрода натрий-ионного аккумулятора показало, что разрядная емкость при токе 0.1 С составляет около 115 мАч/г, что практически равно теоретическому значению. Показана работоспособность ванадофосфата натрия при циклировании в широком диапазоне температур (до -45°C).

Синтезированы новые материалы на основе фосфора для отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора. Установлено, что разрядная емкость при токе 0.1 С для композита фосфора с углеродом и композита сульфида фосфора с углеродом составила 1500 и 800 мАч/г, что существенно превышает разрядную емкость углеродных материалов.

Изготовлен макет натрий-ионного аккумулятора системы «ванадофосфат натрия – композит фосфора с углеродом» номинальной емкостью 0.2 Ач и проведены его тестирование в широком диапазоне температур. Проведен расчет батареи натрий-ионных аккумуляторов напряжением 36 В и емкостью 13 Ач, предназначенной для электропитания электроскутера. Расчетные значения удельной энергоемкости батареи аккумуляторов составили 140 Вт·ч/кг и 300 Вт·ч/дм³, что свидетельствует о применимости разработанного аккумулятора для электропитания малогабаритного электротранспорта.

По результатам исследований опубликованы 3 статьи в журналах индексируемых базами данных Web of Science и Scopus:

1. T. Kulova, A. Skundin, A. Chekannikov, S. Novikova, I. Stenina, Y. Kudryashova, G. Sinenko. Study of Sodium-ion Battery Based on Sodium Vanadium Phosphate and Sodium Titanate at Low Temperatures. - Journal of Electrochemical Science. 2019. V. 14. P. 1451-1460. (Импакт-фактор=1.369). (WoS, Scopus). DOI:10.20964/2019.02.10

2. Kulova T.L., Skundin A.M., Gryzlov D.Yu, Kudryashova Yu.O., Chekannikov A.A. Phosphorus sulfide as a functional material for sodium-ion batteries. – Mendeleev Communications, 2019. V. 29, Is. 5, P. 556-557. (Импакт-фактор=2.01). (WoS, Scopus), Q2. DOI: 10.1016/j.mencom.2019.09.026

3. Skundin A., Gryzlov D., Kulova T., Kudryashova Y., Kuz'mina A. Phosphorus-Carbon Composite for a Negative Electrode of a Sodium-ion Battery. - International Journal of Electrochemical Science, 2020. V. 15, № 2, P. 1622-1633. (Импакт-фактор=1.369). (WoS, Scopus), Q2. DOI: 10.20964/2020.02.47

Список литературы

1. A.M. Skundin, T.L. Kulova, and A.B. Yaroslavtsev. Sodium-ion Batteries (a Review). Russian Journal of Electrochemistry. 2018, vol. 54, p. 113–152.
2. T.L. Kulova and A.M. Skundin. From lithium-ion to sodium-ion battery. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2017, vol. 66, pp. 1329–1335.
3. Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee and Gleb Yushin. Li-ion battery materials: present and future. Materials Today, 2015, vol. 18, p. 252–264.
4. Peng, Q., Liu, Y., Luo, Y., et al., Unlocking the electrochemistry abilities of nanoscaled $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{3/4}\text{O}_2$ thin films. Electrochim. Acta, 2016, vol. 215, p. 550–555.
5. Dai, K., Mao, J., Song, X., Battaglia, V., Liu, G., $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ with very fast sodium diffusion and stable cycling synthesized via polyvinyl pyrrolidone-combustion method. J. Power Sources, 2015, vol. 285, p. 161–168.
6. Su, D., Wang, C., Ahn, H.-J., Wang, G., Single crystalline $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ nanoplates as cathode materials for sodium-ion batteries with enhanced performance. Chem. Eur. J., 2013, vol. 19, p. 10884–10889.
7. Ma, G., Zhao, Y., Huang, K., et al., Effects of the starting materials of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ cathode materials on their electrochemical properties for Na-ion batteries. Electrochim. Acta, 2016, vol. 222, p. 36–43.
8. Rangasamy, V.S., Zhang, L., Seo, J.W., Locquet, J.-P., Thayumanasundaram, S., Enhanced electrochemical performance of $\text{Na}_{2/3}[\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ positive electrode in sodium-ion batteries by functionalized multi-walled carbon nanotubes. Electrochim. Acta, 2017, vol. 237, p. 29–36.
9. Manikandan, P., Ramasubramanian, D., Shaijumon, M.M., Layered P2-type $\text{Na}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ as a high performance cathode material for sodium-ion batteries. Electrochim. Acta, 2016, vol. 206, p. 199–206.
10. Zheng, L., Obrovac, M.N., Investigation of O3-type $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0.55-x}\text{O}_2$ (0 x \leq 0.55) as positive electrode materials for sodium-ion batteries. Electrochim. Acta, 2017, vol. 233, p. 284–291.

11. Endo, E., Yasuda, T., Kita, A., Yamaura, K., Sekai, K. A LiCoO₂ cathode modified by plasma chemical vapor deposition for higher voltage performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 1291–1294.
12. Lai, Y.-Q., Xu, M., Zhang, Z.-A., et al., 2016. Optimized structure stability and electrochemical performance of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ by sputtering nanoscale ZnO film. *J. Power Sources*, 2016, vol. 309, p. 20–26.
13. Xia, J., Lu, Z., Camardese, J., Dahn, J.R. The effect of electrolyte additives on both LaPO₄-coated Li(Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2})O₂ and uncoated Li(Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2})O₂ in Li-ion pouch cells. *J. Power Sources*, 2016, vol. 306, p. 516–525.
14. Le Van, K., Groult, H., Mantoux, A., et al. Amorphous vanadium oxide films synthesized by ALCVD for lithium rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, p. 592–601.
15. Liu, Y., Li, J., Zhang, Q., et al., 2011. Porous nanostructured V₂O₅ film electrode with excellent Li-ion intercalation properties. *Electrochem. Commun.* 13, 1276–1279.
15. Ban, C., Chernova, N.A., Whittingham, M.S. Electrospun nanovanadium pentoxide cathode. *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 11, p. 522–525.
16. Takahashi, K., Limmer, S.J., Wang, Y., Cao, G. Growth and electrochemical properties of single-crystalline V₂O₅ nanorod arrays. *Jpn. J. Appl. Phys.* 44B, 662–668.
17. O'Dwyer, C., Lavayen, V., Newcomb, S., B., et al., 2007. Atomic layer structure of vanadium oxide nanotubes grown on nano urchin structures. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 10, p. A111–A114.
18. Cui, C.-j., Wu, G.-m., Shen, J., et al. Synthesis and electrochemical performance of lithium vanadium oxide nanotubes as cathodes for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 55, p. 2536–2541.
19. Seng, K.H., Liu, J., Guo, Z.P. Free-standing V₂O₅ electrode for flexible lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2011, vol. 13, p. 383–386.

20. Semenenko, D.A., Itkis, D.M., Pomerantseva, E.A., et al. $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ nanobelts for high capacity lithium-ion battery cathodes. *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 1154–1157.
21. Semenenko, D.A., Kozmenkova, A.Y., Itkis, D.M. Growth of thin vanadia nanobelts with improved lithium storage capacity in hydro thermally aged vanadia gels. *CrystEngComm.*, 2012, vol. 14, p. 1561–1567.
22. Sasidharan, M., Gunawardhana, N., Yoshio, M., Nakashima, K., 2012. V_2O_5 hollow nanospheres: A lithium intercalation host with good rate capability and capacity retention. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A618–A621.
23. Wang, H., Gao, X., Feng, J., Xiong, S., 2015. Nanostructured V_2O_5 arrays on metal substrate as binder free cathode materials for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 182, p. 769–774.
24. Uchaker, E., Zheng, Y.Z., Li, S. Better than crystalline, Amorphous vanadium oxide for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2014, vol. A2, pp. 18208–18214.
25. Su, D.W., Dou, S.X., Wang, G.X. Hierarchical orthorhombic V_2O_5 hollow nanospheres as high performance cathode materials for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2014, vol. A2, p. 11185–11194.
26. Su, D., Dou, S., Wang, G. Hierarchical vanadium pentoxide spheres as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Chem. Sus. Chem.* 2015, vol. 8, p. 2877–2882.
27. Li, H.-Y., Yang, C.-H., Tseng, C.-M. Electrochemically grown nanocrystalline V_2O_5 as high-performance cathode for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 285, p. 418–424.
28. Li, S., Li, X., Li, Y. Superior sodium storage of vanadium pentoxide cathode with controllable interlamellar spacing. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 244, pp. 77–85.

29. Shao, J., Ding, Y., Li, X. Low crystallinity VOOH hollow micro spheres as an outstanding high-rate and long-life cathode for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2013, vol. A1, p. 12404–12408.
30. Kim, H., Kim, R.-H., Lee, S.-S., et al. Effects of Ni doping on the initial electrochemical performance of vanadium oxide nanotubes for Na-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, p.11692–11697.
31. Venkatesh, G., Pralong, V., Lebedev, O.I. Amorphous sodium vanadate $\text{Na}_{1.5}\text{VO}_3$, a promising matrix for reversible sodium intercalation. *Electrochem. Commun.*, 2014, vol. 40, p.100–103.
32. Liu, H., Zhou, H., Chen, L., Tang, Z., Yang, W. Electrochemical insertion/deinsertion of sodium on $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ nanorods as cathode material of rechargeable sodium-based batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 814–819.
33. Moreau, P., Guyomard, D., Gaubicher, J., Boucher, F. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 . *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, p. 4126–4128.
34. Trottier, J., Hovington, P., Brochu, F. NaFePO_4 olivine as electrode materials for electrochemical cells. *ECS Trans.* 2011, vol. 35, pp. 123–128.
35. Casas-Cabanas, M., Roddatis, V.V., Saurel, D. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO_4 - NaFePO_4 . *J. Mater. Chem.* 2012, vol. 22, p. 17421–17423.
36. Oh, S.-M., Myung, S.-T., Hassoun, J., Scrosati, B., Sun, Y.-K. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries. *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 22, p.149–152.
37. Sun, A., Beck, F.R., Haynes, D. Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized NaFePO_4 . *Mater. Sci. Eng. B.*, 2012, vol. 177, p. 1729–1733.
38. Zhu, Y., Xu, Y., Liu, Y., Luo, C., Wang. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine LiFePO_4 in lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, p. 780–787.

39. Whiteside, A., Fisher, C.A.J., Parker, S.C., Islam, M.S. Particle shapes and surface structures of olivine NaFePO_4 in comparison to LiFePO_4 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, p. 21788–21794.

40. Prosini, P.P., Cento, C., Masci, A., Carewska, M. Sodium extraction from sodium iron phosphate with a Maricite structure. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 263, p. 1–8.

41. Li, C., Miao, X., Chu, W., Wu, P., Tong, D.G. Hollow amorphous NaFePO_4 nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2015, vol. A3, p. 8265–8271.

42. Heubner, C., Heiden, S., Schneider, M., Michaelis, A., 2017. In-situ preparation and electrochemical characterization of submicron sized NaFePO_4 cathode material for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 233, p. 78–84.

43. Tang, W., Song, X., Du, Y. High-performance NaFePO_4 formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2016, vol. A4, p. 4882–4892.

44. Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S. Research development on sodium-ion batteries. *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, p. 11636–11682.

45. Kundu, D., Talaie, E., Duffort, V., Nazar, L.F. The emerging chemistry of sodium-ion batteries for electrochemical energy storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, vol. 54, p. 3431–3448.

46. Kim, J., Seo, D., Kim, H. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2015, vol. 8, p. 540–545.

47. Kapaev, R.R., Chekannikov, A.A., Novikova, S.A. Activation of NaFePO_4 with maricite structure for application as a cathode material in sodium-ion batteries. *Mendeleev Commun.*, 2017, vol. 27, p. 263–264.

48. Kapaev, R., Chekannikov, A., Novikova, S. Mechanochemical treatment of maricite-type NaFePO_4 for achieving high electrochemical performance. *J. Solid State Electrochem.*, 2017, vol. 21, p. 2373–2380.

49. Irisarri, E., Ponrouch, A., Palacin, M.R., Review - Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2476.

50. Gotoh, K., Ishikawa, T., Shimadzu, S., Yabuuchi, N., Komaba, S., Takeda, K., Goto, A., Deguchi, K., Ohki, S., Hashi, K., Shimizu, T., Ishida, H. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery, *J. Power Sources*, 2013, vol. 225, p. 137.

51. Bommier, C., Luo, W., Gao, W.-Y., Greaney, A., Ma, S., Ji, X., Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements, *Carbon*, 2014, vol. 76, p. 165.

52. George Hasegawa, Kazuyoshi Kanamori, Naokatsu Kannari, Jun-ichi Ozaki, Kazuki Nakanishi, Takeshi Abe, Studies on electrochemical sodium storage into hard carbons with binder-free monolithic electrodes, *J. Power Sources*, 2016, vol. 318, p. 41–48.

53. Ponrouch, A., Palacín, M.R., On the high and low temperature performances of Na-ion battery materials: Hard carbon as a case study, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 54, p. 51.

54. Zhao, J., Zhao, L., Chihara, K., Okada, S., Yamaki, J.-i., Matsumoto, S., Kuze, S., Nakane, K., Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries, *J. Power Sources*, 2013, vol. 244, p. 752.

55. Y. Yan, Y.X. Yin, Y.G. Guo, A sandwich-like hierarchically porous carbon/graphene composite as a high-performance anode material for sodium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 2014, vol. 4, article No. 1301584.

56. Huan Liu, Mengqiu Jia, Bin Cao, Renjie Chen, Xinying Lv, Renjie Tang, Feng Wu, Bin Xu, Nitrogen-doped carbon/graphene hybrid anode material for sodium-ion batteries with excellent rate capability, *J. Power Sources*, 2016, vol. 319p. 195–201.

57. Yin, L., Wang, Y., Han, C., Kang, Y.-M., Ma, X., Xie, H., Wu, M., Self-assembly of disordered hard carbon/graphene hybrid for sodium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2016, vol. 305, p. 156

58. Luo, W., Bommier, C., Jian, Z., Li, X., Carter, R., Vail, S., Lu, Y., Lee, J.-J., Ji, X., Low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent, *ACS Appl. Materials and Interfaces*, 2015, vol. 7, p. 2626.

59. Y. Cao, L. Xiao, M.L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L.V. Saraf, Z. Yang, J. Liu, Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications, *Nano Lett.*, 2012, vol.12, p. 3783–3787.

60. K. Tang, L. Fu, R.J. White, L. Yu, M.M. Titirici, M. Antonietti, J. Maier, Hollow Carbon Nanospheres with Superior Rate Capability for Sodium-Based Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 873–877.

61. Hongmei Tang, Dong Yan, Ting Lu, Likun Pan. Sulfur-doped carbon spheres with hierarchical micro/mesopores as anode materials for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 241, p. 63–72

62. H.G. Wang, Z. Wu, F.l. Meng, D.l. Ma, X.l. Huang, L.m. Wang, X.b. Zhang, Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanosheets as Low-Cost, High-Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries, *Chem.Sus.Chem.*, 2013, vol. 6, p. 56–60.

63. Skundin A.M./ in: Using Carbon Nanomaterials in Clean-Energy Hydrogen Systems (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Using Carbon Nanomaterials in Clean-Energy Hydrogen Systems, Sudak, Crimea, Ukraine, 22-28 September, 2007), Series: NATO Science for Peace and Security Series, Subseries: NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Baranowski, B.; Zaginaichenko, S.; Schur, D.; Skorokhod, V.; Veziroglu, A. (Eds.) 2009, p. 285–290.

64. Damian Goonetilleke, James C. Pramudita, Mohammad Choucair, Aditya Rawal, Neeraj Sharma. Sodium insertion/extraction from single-walled and multi-walled carbon nanotubes: The differences and similarities, *J. Power Sources*, 2016, vol. 314, p. 102–108.

65. Tomohiro Matsushita, Yosuke Ishii, and Shinji Kawasaki. Sodium ion battery anode properties of empty and C₆₀-inserted single-walled carbon nanotubes, *Mater. Express*, vol. 3, No. 1, 2013, p. 30–36.

66. Ganggang Zhao, Guoqiang Zou, Xiaoqing Qiu, Sijie Li, Tianxiao Guo, Hongshuai Hou, Xiaobo Ji. Rose-like N-doped Porous Carbon for Advanced Sodium Storage, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 240, p. 24–30.

67. Lei Wang, Chenglong Yang, Shuo Dou, Shuangyin Wang, Jintao Zhang, Xian Gao, Jianmin Ma, Yan Yu. Nitrogen-doped hierarchically porous carbon networks: synthesis and applications in lithium-ion battery, sodium-ion battery and zinc-air battery, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 219, p. 592–603.

68. Wen, Y., He, K., Zhu, Y., Han, F., Xu, Y., Matsuda, I, Ishii, Y., Cumings, J., Wang, C., Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries, *Nat. Commun.*, 2014, vol. 5, p. 4033.

69. Marta Cabello, Xue Bai, Taras Chyrka, Gregorio F. Ortiz, Pedro Lavela, Ricardo Alcántara, Jos´e L. Tirado. On the Reliability of Sodium Co-Intercalation in Expanded Graphite Prepared by Different Methods as Anodes for Sodium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, p. A3804-A3813.

70. Alberto Ramos, Ignacio Cameán, Nuria Cuesta, Cristina Antuña, Ana B. García. Expanded graphitic materials prepared from micro- and nanometric precursors as anodes for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 187, p. 496–507.

71. Gui-Zhi Wang, Jian-Min Feng, Lei Dong, Xi-Fei Li, De-Jun Li. Antimony (IV) Oxide Nanorods/Reduced Graphene Oxide as the Anode Material of Sodium-ion Batteries with Excellent Electrochemical Performance. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 240, p. 203–214.

72. Xiong Liu, Guobao Xu, Huaping Xiao, Xiaolin Wei, Liwen Yang. Free-standing Hierarchical Porous Assemblies of Commercial TiO₂ Nanocrystals and Multi-walled Carbon Nanotubes as High-performance Anode Materials for Sodium Ion Batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 236, p. 33–42.

73. Xuli Ding, Yangyang Huang, Guolong Li, Yang Tang, Xiaocheng Li, Yunhui Huang. Phosphorus nanoparticles combined with cubic boron nitride and graphene as stable sodium-ion battery anodes. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 235, p. 150–157.

73. Weihua Chen, Shihan Qi, Mingming Yu, Xiangming Feng, Shizhong Cui, Jianmin Zhang, Liwei Mi. Design of FeS_2/rGO composite with enhanced rate and cyclic performances for sodium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, p. 1–9.

75. Jiabao Li, Dong Yan, Xiaojie Zhang, Shujin Hou, Dongsheng Li, Ting Lu, Yefeng Yao, Likun Pan. In situ growth of Sb_2S_3 on multiwalled carbon nanotubes as high-performance anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 228, p. 436–446.

76. Zhiming Liu, Taeseup Song, Joo Hyun Kim, Zhangpeng Li, Juan Xiang, Tianchi Lu, Ungyu Paik. Partially reduced SnO_2 nanoparticles anchored on carbon nanofibers for high performance sodium-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2016, vol. 72, p. 91–95.

77. Zhiming Zhou, Hongmei Xiao, Fan Zhang, Xiaolong Zhang, Yongbing Tang. Solvothermal synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanowires embedded in 3D graphene networks as an anode for high-performance sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, p. 430–436.

78. Fei Pan, Weimin Zhang, Jingjing Ma, Ningna Yao, Li Xu, Yu-Shi He, Xiaowei Yang, Zi-Feng Ma. Integrating in situ solvothermal approach synthesized nanostructured tin anchored on graphene sheets into film anodes for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 196, p. 572–578.

79. Wei Qin, Dongsheng Li, Xiaojie Zhang, Dong Yan, Bingwen Hu, Likun Pan. ZnS nanoparticles embedded in reduced graphene oxide as high performance anode material of sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 191, p. 435–443.

80. Xiaojie Zhang, Taiqiang Chen, Dong Yan, Wei Qin, Bingwen Hu, Zhuo Sun, Likun Pan. $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{reduced graphene oxide}$ composites as high-performance

anode materials for sodium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, p. 616–621.

81. Nam, D-H., Kim, T-H., Hong, K-S., Kwon, H-S., Template-free electrochemical synthesis of Sn nanofibers as high-performance anode materials for Na-ion batteries, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, p. 11824.

82. Changhyeon Kim, Ki-Young Lee, Icpyo Kim, Jinsoo Park, Gyubong Cho, Ki-Won Kim, Jou-Hyeon Ahn, Hyo-Jun Ahn. Long-term cycling stability of porous Sn anode for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 317, p. 153–158.

83. Yayi Cheng, Jianfeng Huang, Ruizi Li, Zhanwei Xu, Liyun Cao, Haibo Ouyang, Jiayin Li, Hui Qi, Caiwei Wang. Enhanced cycling performances of hollow Sn compared to solid Sn in Na-ion battery, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, p. 227–233.

84. Liang, L., Xu, Y., Wang, C., Wen, L., Fang, Y., Mi, Y., Zhou, M., Zhao, H., Lei, Y., Large-scale highly ordered Sb nanorod array anodes with high capacity and rate capability for sodium-ion batteries, *Energy and Environ. Sci*, 2015, vol. 8, p. 2954.

85. S. Liao, Y. Sun, Jing Wang, H. Cui, Chengxin Wang. Three dimensional self-assembly ZnSb nanowire balls with good performance as sodium ions battery anode, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, p. 11–17.

86. Guanhua Wang, Xunhui Xiong, Zhihua Lin, Chenghao Yang, Zhang Lin, Meilin Liu. Sb/C composite as a high-performance anode for sodium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 242, p. 159–164.

87. Sainan Liu, Zhigao Luo, Jiahao Guo, Anqiang Pan, Zhenyang Cai, Shuquan Liang. Bismuth nanosheets grown on carbon fiber cloth as advanced binder-free anode for sodium-ion batteries, *Electrochem. Comm.*, 2017, vol. 81, p. 10–13.

88. Liu, Y., Zhang, N., Jiao, L., Chen, J., Tin Nanodots Encapsulated in Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers as a Free-Standing Anode for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Adv. Mat.*, 2015, vol. 27, p. 6702.

89. Fei Pan, Weimin Zhang, Jingjing Ma, Ningna Yao, Li Xu, Yu-Shi He, Xiaowei Yang, Zi-Feng Ma. Integrating in situ solvothermal approach synthesized nanostructured tin anchored on graphene sheets into film anodes for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 196, p. 572–578.

90. Jeongyeon Lee, Joong Kee Lee, Kyung Yoon Chung, Hun-Gi Jung, Haesik Kim, Junyoung Mun, Wonchang Choi. Electrochemical Investigations on TiO_2 -B Nanowires as a Promising High Capacity Anode for Sodium-ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 200, p. 21–28.

91. Chengcheng Chen, Yanying Dong, Songyue Li, Zhuohan Jiang, Yijing Wang, Lifang Jiao, Huatang Yuan. Rapid synthesis of three-dimensional network structure CuO as binder-free anode for high-rate sodium ion battery. *J. Power Sources*, 2016, vol. 320, p. 20–27.

92. Giuseppina Meligrana, Warunee Lueangchaichaweng, Francesca Colò, Matteo Destro, Sonia Fiorilli, Paolo P. Pescarmona, Claudio Gerbaldi. Gallium oxide nanorods as novel, safe and durable anode material for Li- and Na-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 235, p. 143–149.

93. Lu, Y.C., Ma, C., Alvarado, J., Kidera, T., Dimov, N., Meng, Y.S., Okada, S., Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2015, vol. 284, p. 287–295.

94. Zhang, Y., Guo, L., Yang, S., Three-dimensional spider-web architecture assembled from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery, *Chem. Commun.*, 2014, vol. 50, p. 14029.

95. Xie, M., Wang, K., Chen, R., Li, Li, Wu, F., A facile route to synthesize sheet-like $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with improved sodium storage properties, *Chem. Res. in Chinese Universities*, 2015, vol. 31, p. 443.

96. Zhiming Zhou, Hongmei Xiao, Fan Zhang, Xiaolong Zhang, Yongbing Tang. Solvothermal synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanowires embedded in 3D graphene networks as an anode for high-performance sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, p. 430–436.

97. Hasegawa, G., Kanamori, K., Kiyomura, T., Kurata, H., Nakanishi, K., Abe, T., Hierarchically porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for Li- and Na-ion batteries: Effects of nanoarchitectural design and temperature dependence of the rate capability, *Adv. Energy Mater.*, 2015, vol. 5, Article No. 1400730.

98. Kim, K-T., Yu, C-Y., Yoon, C.S., Kim, S-J., Sun, Y-K., Myung, S-T., Carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanowires showing high rate capability as an anode material for rechargeable sodium batteries, *Nano Energy*, 2015, vol. 12, p. 725.

99. Zhou, Q., Liu, L., Tan, J., Yan, Z., Huang, Z., Wang, X. Synthesis of lithium titanate nanorods as anode materials for lithium and sodium ion batteries with superior electrochemical performance, *J. Power Sources*, 2015, vol. 283, p. 243.

100. Markéta Zukalová, Barbora Pitna Lásková, Mariana Klementová, Ladislav Kavan. Na insertion into nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel: An electrochemical Study. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 245, p. 505–511.

101. Youngjin Kim, Yuwon Park, Aram Choi, Nam-Soon Choi, Jeongsoo Kim, Junesoo Lee, Ji Heon Ryu, Seung M. Oh, Kyu Tae Lee. An Amorphous Red Phosphorus/Carbon Composite as a Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 2013, vol. 25, p. 3045–3049.

102. Jiangxuan Song, Zhaoxin Yu, Mikhail L. Gordin, Shi Hu, Ran Yi, Duihai Tang, Timothy Walter, Michael Regula, Daiwon Choi, Xiaolin Li, Ayyakkannu Manivannan, Donghai Wang. Chemically Bonded Phosphorus/Graphene Hybrid as a High Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 6329.

103. Gui-Liang Xu, Zonghai Chen, Gui-Ming Zhong, Yuzi Liu, Yong Yang, Tianyuan Ma, Yang Ren, Xiaobing Zuo, Xue-Hang Wu, Xiaoyi Zhang, Khalil Amine. Nanostructured Black Phosphorus/Ketjenblack–Multiwalled Carbon Nanotubes Composite as High Performance Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, p. 3955.

104. Longkai Pei, Qing Zhao, Chengcheng Chen, Jing Liang, and Jun Chen. Phosphorus Nanoparticles Encapsulated in Graphene Scrolls as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 2015, vol. 2, p. 1652.

105. Liu W., Yuan X., and Yu X. Core-shell structure of polydopamine-coated phosphorus-carbon nanotube composite for high-performance sodium-ion batteries. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, p. 16675.

106. Yujie Zhu, Yang Wen, Xiulin Fan, Tao Gao, Fudong Han, Chao Luo, Sz-Chian Liou, Chunsheng Wang. Red Phosphorus–Single-Walled Carbon Nanotube Composite as a Superior Anode for Sodium Ion Batteries. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, p. 3254.

107. Boyang Ruan, Jun Wang, Dongqi Shi, Yanfei Xu, Shulei Chou, Huakun Liu, Jiazhao Wang. Phosphorus/N-doped Carbon Nanofiber Composite as Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* 2015, vol. 3, p. 19011.

108. Xu J., Ding J., Zhu W., Zhou X., Ge S. and Yuan N. Nano-structured red phosphorus/porous carbon as a superior anode for lithium and sodium-ion batteries. *Sci. China Mater.*, 2018, vol. 61, p. 371.

109. Li W., Yang Z., Li M., Jiang Y., Wei X., Zhong X., Gu L., and Yu Y. Amorphous Red Phosphorus Embedded in Highly Ordered Mesoporous Carbon with Superior Lithium and Sodium Storage Capacity. *Nano Lett.*, 2016, vol. 16, p. 1546.

110. Ryoo R., Joo S.H., Kruk M., and Jaroniec M. Ordered Mesoporous Carbons. *Adv. Mater.*, 2001, vol. 13, p. 677.

111. Lee J., Kim J., and Hyeon T. Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2073.

112. Gao H., Zhou T., Zheng Y., Liu Y., Chen J., Liu H., and Guo Z. Integrated Carbon/Red Phosphorus/Graphene Aerogel 3D Architecture via Advanced Vapor-Redistribution for High-Energy Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2016, vol. 6. Article No. 1601037.

113. Liu Y., Zhang A., Shen C., Liu Q., Cao X., Ma Y., Chen L., Lau C., Chen T.C., Wei F. and Zhou C. Red Phosphorus Nanodots on Reduced Graphene Oxide as a Flexible and Ultra-Fast Anode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Nano*, 2017, vol. 11, p. 5530.

114. Wu N., Yao H.-R., Yin Y.-X., Guo Y.-G. Improving the electrochemical properties of the red P anode in Na-ion batteries via the space confinement of carbon nanopores, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 24221.

115. Wu Y., Liu Z., Zhong X., Cheng X., Fan Z., and Yu Y. Amorphous Red Phosphorus Embedded in Sandwiched Porous Carbon Enabling Superior Sodium Storage Performances. *Small*, 2018, vol. 14, Article No. 1703472.

Импульсный генератор малых кластеров металлов для спектральных исследований методом матричной изоляции: кластеры никеля

Кузнецов Илья Александрович

Введение

Данная работа является продолжением серии экспериментов, посвященных исследованиям низколежащих электронных состояний кластеров переходных металлов. Проблема интересна, так как данных по этой теме крайне мало. Основная причина – это сложность эксперимента, обусловленная тем, что для получения кластеров металлов и их изучения требуются специфические условия.

Существует несколько типов испарителей для генерации кластеров: испарители с радиационным нагревом, нагревом электронной бомбардировкой, индукционным или лазерным нагревом металла или ячейки. Так или иначе в каждом из них используется прямой или косвенный нагрев металла или ячейки [6]. Но у таких подходов есть существенный недостаток — в результате их работы возникает мощный поток ИК излучения, который может оплавливать матрицу.

В данной работе использовался метод катодного распыления, удобный по многим причинам, которые будут разобраны ниже. К тому же пока что нет универсального метода, которым можно было бы воспользоваться для получения кластеров определенного состава.

Свойства, которыми должна обладать установка, решающая поставленную задачу, можно сформулировать следующим образом. Она должна состоять из блока генерации кластеров, который можно было бы настраивать на различные режимы работы с целью получения кластеров различного состава, оптического блока, на котором происходило бы изучение методом матричной изоляции. Для катодного распыления требуется высокое постоянное напряжение а также давление рабочего газа внутри катода порядка 10^{-2} мм.рт.ст., причем внутри установки должен быть глубокий вакуум.

Установки с такими характеристиками у нас не было, к тому же мы внесли ряд особенностей, которые отличают её от аналогов. Целью данной работы было создание такой установки.

План работы представляет собой следующую последовательность действий: создание установки, нахождение режима работы, спектральное изучение получающихся матриц.

Обзор литературы

Постановка задачи

Проблема изучения электронных свойств малых кластеров металлов известна давно, однако методов её решения не так много. Прямое спектральное изучение низколежащих электронных состояний в газовой фазе связано с большими трудностями в первую очередь из-за низких концентраций кластеров в равновесных условиях. Если двухатомные молекулы ещё могут быть получены в значимых количествах, то более тяжелых в равновесном паре практически нет. Поэтому большинство успешных работ посвящено изучению молекул вида Me_2 , а именно определению их основных состояний [14]. Также основная часть информации получена с использованием резонансных методов. Применение этого подхода к трем и более атомным системам малоперспективно как из-за низких концентраций, так и в связи со сложностями в расшифровке и интерпретации вращательной структуры в спектрах многоатомных молекул. Исследованиям кластеров переходных металлов в последние тридцать лет уделялось довольно много внимания. Однако реальных успехов в понимании их электронного строения не так много. Для кластеров $(Ni)_n$, которые предлагается изучать, экспериментальные измерения проводились всего в нескольких работах [1, 2, 7, 9], причем эти работы слабо согласуются между собой. Первые три работы посвящены матричным исследованиям в видимой и УФ области атомов и малых кластеров никеля. В работе [1] измерен один колебательно разрешенный переход, отнесенный к молекуле димера никеля, определено начало перехода и частота колебания в верхнем состоянии. В работе [7] для Ni_2 найдено три электронных

перехода в области $18000\text{--}27000\text{ см}^{-1}$, причем два из них имели разрешенную колебательную структуру. Однако ни один из них не совпал с данными [1], а измеренные частоты колебаний для верхних состояний превышают найденную в [1] более чем в полтора раза. Там же две полосы в видимой области отнесены к Ni_3 . В [2] получена лазерноиндуцированная флуоресценция Ni_2 , измерена колебательная частота в основном состоянии, однако приводимое в работе начало перехода не совпадает ни с [1] ни с [7]. Работа [2] – газофазная. Димер никеля изучен в сверхзвуковом потоке с использованием резонансной двухфотонной ионизации. Переходов в тех областях, которые сообщались в [1, 2, 7], не наблюдали, возможно, из-за сильной предиссоциации при энергиях выше 16680 см^{-1} . Зато зарегистрировано несколько систем полос в диапазоне $11000\text{--}16000\text{ см}^{-1}$. Для одного из переходов частично разрешена вращательная структура, определено межъядерное расстояние в основном состоянии Ni_2 и оценена энергия диссоциации. В трех работах изучались матричные реакции Ni_2 : [10] с ацетиленом, [11] с молекулярным кислородом, [12] с метанолом, водой, водородом и монооксидом углерода, [22] диоксидом углерода, [27] трехатомные кластеры никеля с различными органическими лигандами. Во всех этих работах по ИК-спектрам идентифицированы соответствующие комплексы, рассчитывались их структуры и колебательные частоты, и обсуждалось электронное строение. Для реакции Ni_3 и Ni_4 литературных данных нет. Это связано с тем, что во всех случаях источником кластеров в матрицах служил атомарный никель, образующийся при термическом испарении металла, а малые кластеры образовывались уже в матрицах за счет вторичных процессов. При этом невозможно добиться состава с преобладанием кластеров определенного размера, соответственно концентрации изучаемых продуктов крайне малы, фактически регистрировать можно только соединения Ni_2 .

Помимо экспериментальных, за последние два десятилетия был выполнен ряд расчетных исследований, в основном ориентированных на

построение адекватных алгоритмов расчета электронной структуры малых кластеров переходных металлов, способных с приемлемой точностью воспроизводить экспериментальные данные (например, [13]).

В литературе в настоящее время принято мнение, что для количественного описания систем с атомами переходных металлов желательно выходить за рамки однопериодического приближения и описывать состояния малых кластеров как суперпозиции состояний с определенным спином.

Прямой расчет электронных состояний кластеров переходных металлов, особенно высокоспиновых состояний, в настоящее время достаточно затруднен, в частности из-за проблем с учетом спин-орбитального взаимодействия. В ряде работ [14, 16, 26, 30, 32] использовались различные варианты метода DFT. Однако, точность такого рода расчетов пока не ясна. В недавней работе [21] предсказано, что наиболее интенсивный переход димера никеля должен наблюдаться в области 600 см^{-1} .

Поэтому идея изучения электронных состояний кластеров в матрицах выглядит довольно привлекательно. При этом возможно использовать как резонансные лазерные методы, так и спектры поглощения, если только удастся создавать в матрицах достаточные количества кластеров различного состава. Ряд работ [15, 17, 21] в которых реализован этот подход, позволил получить данные для довольно большого числа двухатомных молекул и некоторых трехатомных. При этом использовалось термическое испарение металлов, а кластеры образовывались в процессе образования матриц за счет димеризации атомов в "кипящем слое".

Далее, как правило, изучались спектры поглощения, при этом регистрировались переходы с наибольшими вероятностями, обычно в видимой и УФ областях. Низколежащие, представляющие наибольший интерес (именно потому, что о них совсем мало данных) чаще всего оставались недоступными. Исключение составляет относительно недавняя работа [28] по Co_2 , где в ИК-области было измерено несколько низколежащих

состояний, с применением обычной в настоящее время техники Фурье-спектроскопии. В этой работе металл испарялся термически и конденсировался в неоновую матрицу при температуре 3°K. При этом образовывалось достаточное для изучения количество Co_2 .

В работах [29, 30] сообщали о наблюдении в матрицах из Ag и Xe электронных переходов в ИК-области кластеров Ni_3 и Ni_n ($n>3$). В обоих случаях металл испарялся при взрыве никелевых проволочек, а в качестве материала матриц использовался аргон с примесями ряда газов (метан, закись азота, пары воды). Это делалось для отделения полос кластеров никеля от полос продуктов их реакций со всеми возможными примесями и для изучения именно продуктов такого рода реакций. Отнесение к Ni_3 основывалось на изотопном эффекте в наблюдаемых переходах. Эти примеры показывают, что прямое наблюдение в ИК-области переходов малых кластеров возможно при наличии подходящего метода генерации кластеров.

Сначала мы пытались использовать методику взрыва проволочек для более подробного изучения кластеров никеля – результаты кратко описаны в экспериментальной части. Однако довольно быстро обнаружили, что эта методика существенно ограничивает область достижимых концентраций металла, поскольку по чисто стерическим причинам количество взрывааемых проволочек не может быть больше 6. В то же время, при термическом испарении металлов сложно ожидать избирательного образования кластеров больших, чем Me_2 . Поэтому было бы хорошо разработать нетермический метод испарения, при котором обеспечивался бы неравновесный состав пара с достаточно большой вероятностью образования Me_n ($n>2$) до осаждения металла на подложку. Это было бы возможно реализовать, если бы испаряемые атомы попадали бы в область вязкого газового потока из инертного газа, и подхваченные этим потоком, уносились на формирование матрицы, дополнительно слипаясь в потоке. Такой метод генерации существует – метод катодного распыления из полого катода.

Разряд в полом катоде

Полым катодом называется катод, рабочая поверхность которого имеет отрицательную кривизну или состоит из отдельных поверхностей, ограничивающих часть пространства газоразрядного прибора и создающих полость. В качестве полых катодов используются трубки круглого или прямоугольного сечения, а также две плоские параллельные друг другу пластины любой формы, имеющие электрическое соединение.

Самостоятельные разряды в газах делятся на два основных типа тлеющий и дуговой. Основное различие между ними заключается в следующем. Суммарная эмиссия электронов с катода в тлеющем разряде складывается из отдельных актов эмиссии, обусловленных попаданием на катод ионов, возбужденных атомов, быстрых нейтральных атомов, а также фотонов, образующихся в разрядном промежутке (гаммаэмиссия в общем виде). В дуговом же разряде эмиссия электронов происходит с макроскопических участков катода в результате действия высокой температуры или сильного электрического поля у поверхности этого участка (термоэлектронная или автоэлектронная эмиссия), т.е. в результате факторов, воздействующих на довольно протяженный участок катода непрерывно. Удобная внешняя характеристика разряда, позволяющая отнести его к дуговому либо к тлеющему величина катодного падения [18, 19].

Считается, что разряд с падением напряжения на электродах порядка 20 В и ниже обычно является дугой. Если же напряжение горения порядка 100 В и выше, то это тлеющий разряд. Однако, есть ряд особенностей. В случае дуги с полым катодом выделить катодное падение потенциала из общего напряжения горения часто бывает затруднительно. В этом случае при подаче газа через катодную полость часто появляется значительный градиент потенциала в плазме, расположенной вне полого катода. При этом общее падение на разрядном промежутке может достигать величин порядка 1000 В, а катодное падение потенциала будет менее 20 В [20].

Эффект полого катода

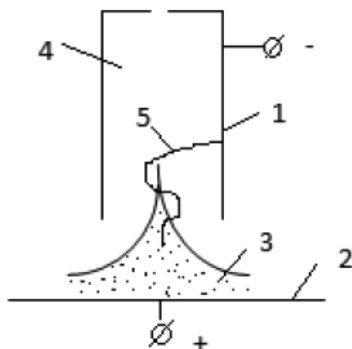


Рисунок 1. Схема эффекта полого катода 1 – катод, 2 – анод, 3 – плазма, 4 – темное катодное пространство, 5 – траектория электрона, совершающего колебания внутри полости.

В отличие от плоского катода, в полом катоде силовые линии электрического поля искривлены. Изза этого граница плазмы приобретает воронкообразный характер и её вершина входит вглубь полости. Электроны, ускоренные на каком-либо участке катодного падения, входят в этот тонкий конический стержень с большими скоростями, проходят его насквозь, попадая в противоположный участок катодного падения. Далее они замедляются встречным полем, останавливаются, и начинают движение в обратном направлении, вновь проходя через плазму. При этом, замедляясь во встречном поле электроны формируют заметный отрицательный объемный заряд, который компенсирует положительный объемный заряд пространства катодного падения и способствует приближению границы плазмы к поверхности катода. Также электроны более эффективно ионизируют газ и увеличивают плотность плазмы, прижимающейся к катоду.

В результате действия этих факторов плазма прорывается внутрь катода, ток резко растет, напряжение на разрядном промежутке резко падает. Возникает эффект полого катода, обусловленный осцилляцией внутри него

большого числа быстрых электронов, которые сталкиваясь с атомами газа приводят к возникновению электронной лавины.

Яркость разряда критически зависит от давления. При давлениях газа внутри катода порядка 10^{-1} мм.рт.ст. проявляется эффект полого катода. При уменьшении давления разряд становится неустойчивым и гаснет. При увеличении давления свечение проникает вглубь катода и может заполнить его полностью. Такой разряд называют аномальным тлеющим разрядом с полым катодом, полностью покрытым свечением.

Разряд в полном катоде происходит с распылением последнего. Это обстоятельство используют для получения пучков металлов, в том числе тугоплавких. Но существует ряд проблем. Во-первых, при постоянном разряде катод нагревается и потоком ИК излучения может оплавить матрицу, ухудшив её оптические свойства. Во-вторых, стоит проблема поддержания внутри катода нужного давления. Для эффекта полого катода нужно давление порядка 10^{-1} мм.рт.ст., в то время как в криостате 10^{-6} мм.рт.ст. Но эти проблемы удалось решить, подавая газ в катод импульсно. Регулируя давление входного потока газа и время его подачи, можно создавать внутри катода нужное давление. Регулируя же частоту этих импульсов, можно добиться того, что испаритель будет успевать охлаждаться без использования дополнительного охлаждения.

Импульсные методы удобно использовать ещё по одной причине: оптические свойства матриц помимо прочего зависят от скорости осаждения вещества. Можно настроить частоту импульсов таким образом, чтобы матрица формировалась ровно, успевая остыть. В этом случае сигнал будет выше и будет легче изучать слабые полосы в спектрах поглощения.

Ещё одна проблема – возможность попадания в матрицу ионов. При этом возникают реакционные центры, приводящие к образованию разного рода вторичных продуктов. Это может существенно затруднить идентификацию полос. Эта проблема также частично решается тем, что атомы

распыленного металла попадают в вязкий поток газа, в котором создаются условия для кластеризации до попадания на подложку.

Список литературы

1. M. Moskovits and J.E. Hulse. The ultraviolet-visible spectra of diatomic, triatomic, and higher nickel clusters. J. Chem. Phys. 66, 3988 (1977)
2. A. Fakhruddin and E. R. Nixon. The A \rightarrow X system of Ni₂ in argon matrices, J. Chem. Phys., 71(8), 1979
3. A.B. Anderson, Theory of ultraviolet spectra for Ni₂ and Ni₃ and hypothesis for argon matrix frequency shifts for Ni atoms, J. Chem. Phys., 66, 5108 (1977).
4. J.C. Pinegar, Jon D. Landenberg, C.A. Arrington, E.M. Spain, and Michael D. Morse, Ni₂ revisited: Reassignment of the ground electronic state, J. Chem. Phys., 102(2) 666(1995).
5. Стронг Д. Техника физического эксперимента. Ленинградское газетно-журнальное и книжное издательство 1948 с. 119.
6. Москович М, Озин Г, Криохимия М, Мир 1979.
7. T.C. DeVore et al., Chem. Phys. Lett., 35, 78 (1975).
8. D.I. Davlyatshin, L.V. Serebrennikov, and A.V. Golovkin, Small Nickel Clusters: Two Low-Lying Ni₃ States, Rus. J. Phys. Chem. A, 2009, Vol. 83, № 12, pp. 2087-2094.
9. M.D. Morse, G.P. Hansen, P.R.R. Langridge-Smith, Lan-Sun Zheng, M.E. Geusic, D.L. Michalopoulos and R.E. Smalley, Spectroscopic studies of the jet-cooled nickel dimer. J. Chem. Phys., 80(11) 5400 (1984).
10. E. Kline et al., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2402.
11. F. Allonti et al. The Ni₂ + O₂ reaction: the IR spectrum and structure of Ni₂O₂. A combined IR matrix isolation and theoretical study. J. Chem. Phys. 8. 3715 (6) (2006)
12. Л.В. Серебренников, А.В. Головкин, Д.И. Давлятшин, А.Л. Серебренникова, Взаимодействие кластеров никеля Ni_n (n=14) с молекулами

метана, воды и пероксида водорода, вестн. моск. унта, сер 2. химия т. 54 №6 (2013)

13. C.V. Diaconu et al. J. Chem. Phys.. 121. 20. 10026 (2004)
14. G.A. Cisneros, M. Castro, D.R. Salahub. DFT study of the structural and electronic properties of small Nin ($n = 2-4$) Clusters. International Journal of Quantum Chemistry, Vol. 75, 847 (1999)
15. E.M. Nour, C. AlfaroFranco, K.A. Gingerich and J. Laane. Spectroscopic studies of nickel and iron clusters at 12 K. J. Chem. Phys. 86, 4779 (1987); doi: 10.1063/1.452699
16. Rosendo Pou-Amerigo, Manuela Merchan, and Ignatio Nebot-Gil. The chemical bonds in CuH, Cu(2), NiH, and Ni(2) studied with multiconfigurational second order perturbation theory. J. Chem. Phys. 101 (6), 1994
17. H. Wang, H. Haouari, R. Craig, J.R. Lombardi, and D.M. Lindsay. Raman spectra of mass-selected nickel dimers in argon matrices. J. Chem. Phys. 104(10), 1996
18. Юрасова В.Е. Современные теории катодного распыления и микрорельеф разрушаемой поверхности, Ж. техн. физ., 28, 1966 (1958)
19. Моргулис Н.Д. Катодное распыление. Успехи физ. наук, 28, вып. 2-3, 202(1946); 31, 288 (1947)
20. Москалев Б.И., Разряд с полым катодом. М., "Энергия", 1969 с. 10
21. A.V. Cheskidov, A.A. Buchachenko, D.S. Bezrukov. Ab initio spin-orbit calculations on the lowest states of the nickel dimer. The Journal of Chemical Physics 136, 214304 (2012); doi: 10.1063/1.4721624
22. N.R. Walker, R.S. Walters, G.A. Grieves, and M.A. Duncan. Growth Dynamics and Intracuster Reactions in Ni + (CO₂)_n via infrared spectroscopy. J. Chem. Phys. 121, 10498 (2004)
23. D.E. Milligan, D.E. Mann, M.E. Jacox, and R.A. Mitsch. Infrared Spectrum of CF₂. J. Chem. Phys. 41, 1199 (1964)
24. D.E. Milligan, M.E. Jacox, and J.J. Comeford. Infrared spectrum of the free radical CF₃ isolated in inert matrices. J. Chem. Phys. 44, 4058(1966)

25. G.A. Ozin and W.J. Power. Nickel vapor-olefin chemistry. 2. Binary perfluoroethylenenickel complexes $(C_2F_4)_nNi$ (where $n = 1, 2$, or 3). Evidence for a destabilizing effect in high stoichiometry perfluoroolefin complexes. *Inorg. Chem.* 16, 2864 (1977)
26. J.O. Noell, M.D. Newton, P.J. Hay, R.L. Martin, and F.W. Bobrowicz. An ab initio study of the bonding in diatomic nickel. *J. Chem. Phys.* 73, 2360(1980); doi:10.1063/1.440386
27. D.A. Morgenstern, C.C. Bonham, A.P. Rothwell, K.V. Wood, and C.P. Kubiak. Trinuclear nickel clusters, $[Ni_3(m_3-L)(m_3-I)(m_2-dppm)_3]_n + (L = I^-, CO, CNCH_3, CN_{2,6-Me_2C_6H_3}, CN-i-C_3H_7, CN-t-C_4H_9, CN-n-C_4H_9, NO^+)$ and the “dimer of trimer” hexanuclear nickel clusters $\{[Ni_3(m_3-I)(m_2-dppm)_3]_2(m_3, m_3', n^1, n^1' -CN-R-NC)^{2+}, (R = -(CH_2)_6-, p-C_6H_4):$ characterization of large clusters by mass spectrometry, *Polyhedron*, Vol. 14. №9, p. 1129 (1995)
28. D. Danset and L. Manceron, Electronic absorption spectrum and low-lying electronic states of Co_2 isolated in solid neon. *J. Chem. Phys.*, 6, 3928 (2004)
29. Давлятшин Д.И., Серебренников Л.В., Головкин А.В. Взаимодействие малых кластеров никеля с молекулами метана. *ЖФХ*. 2009. 83. № 12. С. 2387
30. Серебренников Л.В. Давлятшин Д.И., Головкин А.В. ИК-спектры в матрицах и квантово-химические расчеты продуктов взаимодействия малых кластеров никеля с молекулами воды. *ЖФХ*. 2009. 84. № 12. С. 2276
31. S.P. Walch. Computed potential surfaces for six low-lying states of Ni_3 . *J. Chem. Phys.* 86, 5082 (1987); doi: 10.1063/1.452651
32. G.L. Arvizu and P. Calaminici. Assessment of density functional theory optimized basis sets for gradient corrected functionals to transition metal systems: The case of small Ni_n ($n < 5$) clusters. *J. Chem. Phys.* 126, 194102 (2007); doi: 10.1063/1.2735311
33. J.W. Moskowitz, H. Basch and M.D. Newton. The electronic structure of small nickel atom clusters. *J. Chem. Phys.* 73(9), 4492 (1980)

34. M.Park, R.H.Hauge, J.L.Margrave. Reactions and Photochemistry of Atomic and Diatomic Nickel with Water at 15K. High Temp. Sci., v.25, 1 (7) (1988).

Электрохимическая деструкция органических соединений в растворах электролитов

Синицын Павел Алексеевич

Введение

Широкое использование токсичных органических веществ в различных отраслях промышленности вызывает необходимость очистки от них сточных вод и отработанных технологических растворов. Электрохимические технологии (электродеструкция, электрокоагуляция, электрофлотация и др.) перспективны для обезвреживания растворов, содержащих органические загрязнители. Рассматриваемые методы не требуют применения большого количества реагентов и легко поддаются управлению и контролю.

Несомненным преимуществом метода электродеструкции является то, что под воздействием электрического тока разрушаются молекулы органических токсикантов. Благодаря этому, при электрохимическом обезвреживании жидкофазных отходов не возникают неизбежные для сорбционных методов проблемы регенерации сорбентов и утилизации концентрированных растворов органических веществ. Однако применение электрохимических методов обработки жидкофазных растворов требует информации о продуктах электродных реакций.

Для практики наиболее желательно добиться полной минерализации органического вещества, однако достичь этого удастся не всегда. К веществам, относительно трудно поддающимся деструкции в условиях электролиза, относят, в частности, ароматические соединения, азосоединения и некоторые типы поверхностно-активных веществ. В этом случае знание продуктов электрохимических превращений совершенно необходимо, поскольку возникает риск образования в растворе высокотоксичных соединений.

Во многих исследованиях считается целесообразно введение в растворы, подвергаемые электродеструкции, хлорида натрия. Однако в этом случае резко возрастает вероятность образования токсичных хлорорганических

производных, что нельзя признать оптимальным. По этой причине более приемлемым, с точки зрения экологии, следует считать взаимодействие органических загрязнителей с активными формами кислорода, которые могут как непосредственно образовываться на аноде, так и получаться в результате химических взаимодействий (например, по реакции Фентона).

Для эффективного осуществления деструкции активными формами кислорода необходимо правильно подобрать материал электродов, плотность тока, температуру, время электролиза. Такая информация будет способствовать выработке оптимальных технологических решений. Ее получение и составило основную цель настоящей работы.

В качестве объектов исследования были выбраны замещенные фенол-производные гидроксibenзoлoвoгo типa. Трудность окисления фенолов связана с наличием в их молекулах как достаточно прочных связей углерод-углерод, так и трудноокисляемых бензольных колец. В общем случае сложно добиться полной минерализации фенол-производных при электролизе. Информация об электрохимическом поведении таких веществ зачастую отсутствует в литературе, что делает актуальной задачу ее получения.

Цель работы. Получение информации об электрохимическом поведении фенола и его производных и установление на ее основе принципиальной возможности применения электрохимического метода для обезвреживания жидких отходов, содержащих эти вещества.

1.1 Электрохимическая деструкция или анодное окисление органических загрязнителей

Очистка сточных вод и отработанных технологических растворов от органических загрязнителей различной природы – важная задача, стоящая перед современными наукой и технологией, что вызвано высокой токсичностью многих органических соединений, широко применяющихся в различных отраслях промышленности, и, соответственно, необходимостью уменьшения их негативного воздействия на окружающую среду.

Электрохимическое окисление или электроокисление (ЭО) является наиболее популярной электрохимической процедурой удаления органических загрязнителей из сточных вод [1,2,3,4]. К достоинствам электрохимических методов можно отнести относительную простоту применяемых технологических схем, отсутствие необходимости использования дополнительных реагентов, а также возможность достижения относительно низких концентраций загрязнителя [5,6]. Этот метод был недавно использован для обесцвечивания и удаления красителей из водных растворов. Он заключается в окислении загрязняющих веществ в электролизере и протекает по двум основным механизмам [7]:

А) Прямое анодное окисление (или прямой перенос электрона на анод), что приводит к неудовлетворительной дезактивации. В данном варианте скорость электроокисления выражается фундаментальными уравнениями электрохимической кинетики. В частном случае, если процесс электродеструкции протекает с электрохимическим контролем, скорость электрохимической реакции в первом приближении может быть выражена уравнением Батлера-Фольмера.

Б) Химическая реакция с электрогенерированными веществами из водного раствора на аноде, например, физически адсорбированный «активный кислород» (физически сорбированный гидроксильный радикал (ОН)) или хемосорбированный «активный кислород» (кислород в решетке анода из оксида металла (МО)). Действие этих окислителей приводит к полной или частичной дезактивации.

Существование непрямого или опосредованного окисления с различными гетерогенными веществами, образованными в результате электролиза воды, позволило предложить два основных подхода к снижению загрязнения в сточных водах с помощью ЭО [2,4,8]:

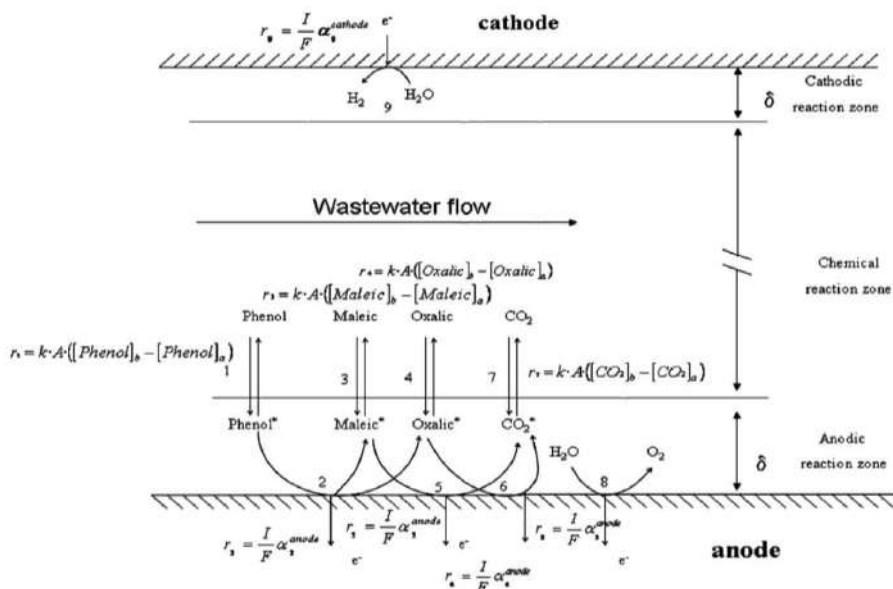


Рисунок 1.1.1 Принципиальная схема электродеструкции фенола в проточном электролизере с инертными электродами.

(А) Метод электрохимического преобразования, при котором нелетучая или низколетучая органика избирательно превращается в биоразлагаемые, низкоактивные соединения, обычно карбоновые кислоты, с хемосорбированным «активным кислородом».

(Б) Способ электрохимического сжигания, при котором органика полностью минерализуется, то есть окисляется до CO₂ и неорганических ионов с помощью физически сорбированного ОН. Этот радикал является вторым самым сильным окислителем, известным после фтора, с высоким стандартным потенциалом ($E_0=2,80$ В по сравнению с СВЕ), который обеспечивает его быструю реакцию с большинством органических веществ, дающих дегидрированные или гидроксильные производные, вплоть до превращения в CO₂.

В обоих случаях высокое напряжение подается на электрохимическую ячейку для одновременного окисления загрязняющих веществ и воды, тем

самым поддерживая активность анода. Использование низких напряжений в электролизере часто приводит к потере активности анода, поскольку некоторые побочные продукты, образующиеся в результате прямого анодного окисления, могут адсорбироваться на его поверхности, и, следовательно, эта процедура не используется для очистки сточных вод на практике.

Было обнаружено, что природа материала анода сильно влияет как на селективность, так и на эффективность процесса ЭО. Чтобы объяснить это поведение, автором была предложена комплексная модель разрушения органических веществ в кислой среде, включая конкуренцию с реакцией выделения кислорода [8]. Предсказания этой модели вполне соответствуют недавним результатам, полученным с проводящими алмазными электродами, такими как ДБА (допированный бором алмаз, Boron Doped Diamond), которые демонстрируют самое высокое из известных значений перенапряжения O_2 [9].

При использовании этой технологии имеется острая необходимость в решении таких задач, как:

- 1) корректный выбор электродного материала (как анода, так и катода);
- 2) оптимизация схемы процесса деструкции с целью добиться высоких значений массообменных процессов в ячейке.
- 3) точное определение промежуточных и конечных продуктов электроокисления. Это помогает избежать синтеза опасных и токсичных веществ, при проведении электрохимической обработки;
- 4) экономический фактор – уменьшения затрат электроэнергии (выражаемых в А×ч/л) на обработку жидкофазных отходов. Обычно решение этого вопроса связано с пунктами 1,2 списка.

1.2 Электрокоагуляция для очистки стоков красителей от органических загрязнений

Традиционной физико-химической обработкой разделения фаз для обеззараживания сточных вод красителей перед сбросом в окружающую среду является метод коагуляции. Он заключается в добавлении коагулянтов, таких как ионы Fe^{3+} или Al^{3+} , обычно в форме хлоридов, для седиментации

красителей. Электрохимическая технология может производить аналогичные эффекты с помощью метода ЕС [1,3,10]. Этот метод использует ток для растворения железных (или стальных) или алюминиевых жертвенных анодов, погруженных в загрязненную воду, в результате чего образуются соответствующие ионы металлов, которые дают различные Fe (II) (и / или Fe (III)) или Al (III) катионы с гидроксид-ионом в зависимости от pH среды, как видно на рис. 1 [11].

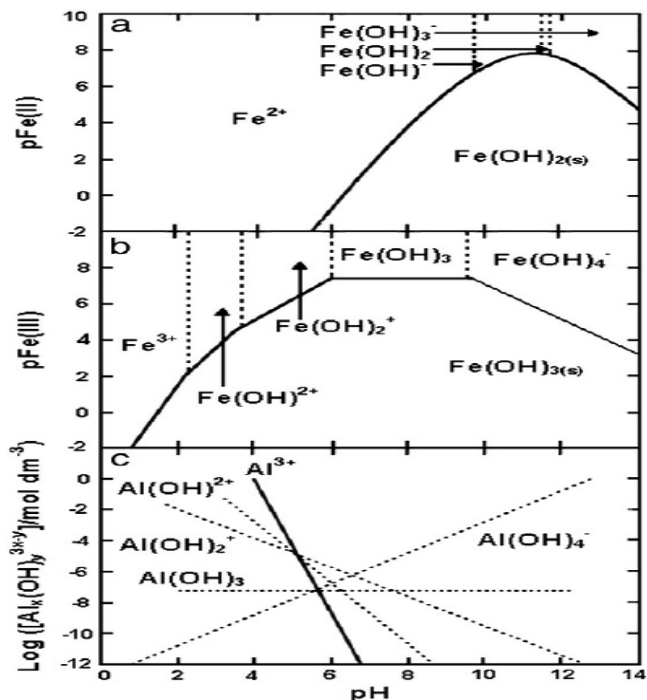


Рисунок 1.2.1 Диаграммы зоны преобладания для (а) Fe (II) и (б) Fe (III) химических веществ в водном растворе.

Прямые линии (на Рис.1) представляют равновесие растворимости для нерастворимых $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ соответственно, а пунктирные линии представляют пределы отношений между растворимыми химическими веществами. Диаграмма растворимости Al (III) частиц в зависимости от pH

Эти частицы действуют как коагулянты или дестабилизирующие агенты, которые вызывают нейтрализацию заряда для отделения красителей от стоков. Коагулированные частицы также могут быть отделены электрофлотацией, когда они прикреплены к пузырькам газообразного H_2 , выделяющимся на катоде (или/и O_2 на аноде), и транспортируются к верхней части раствора, где в пенной фазе происходит их удаление. В целом, следующие основные процессы протекают во время применения технологии электрокоагуляционной очистки [11]:

- (1) электродные реакции для получения ионов металлов из анодов Fe или Al и газообразного H_2 на катоде;
- (2) образование коагулянтов в сточных водах;
- (3) удаление красителей с помощью коагулянтов путем седиментации или электрофлотацией с выделенным H_2 (O_2);
- (4) другие электрохимические и химические реакции, включающие восстановление органических примесей и ионов металлов на катоде и коагуляцию коллоидных частиц.

Так же рассмотрим некоторые положительные аспекты при использовании технологии электроседиментации (ЕС) [12]:

- (1) более эффективное и быстрое отделение органического вещества, чем при коагуляции;
- (2) контроль pH не требуется, за исключением крайних значений;
- (3) необходимое количество химических веществ несоизмеримо мало;
- (4) количество образовавшегося осадка меньше по сравнению с коагуляцией. Например, осадок, образованный в методе ЕС с Fe, содержит более высокое содержание сухих и гидрофобных твердых веществ, чем то, которое образуется при коагуляции под действием $FeCl_3$ с последующим добавлением NaOH или извести;
- (5) эксплуатационные расходы намного ниже, чем в большинстве традиционных технологий.

Однако этот метод имеет ряд существенных недостатков [3]:

(1) пассивация анода и осаждение осадка на электродах, которые могут тормозить электролитический процесс в режиме непрерывной работы;

(2) высокие концентрации ионов железа и алюминия в стоках, которые необходимо удалять.

1.3. Электродные материалы, используемы в процессах электроокисления

1.3.1 Анод на основе диоксида свинца PbO_2

Свинцовые аноды являются одними из самых востребованных нерастворимых анодов в гальванике, эксплуатируясь во многих серноокислых, хромовокислых и фосфорнокислых электролитах. Реже свинец применяется в качестве растворимого анода в процессах свинцевания и электроосаждения двух/трехкомпонентных сплавов, легированных свинцом. Также, электродные материалы из диоксида свинца являются экономически выгодными при использовании их в процессах электродеструкции, так как цена на свинец довольно низка[13].

PbO_2 является одним из классических материалов с высоким уровнем перенапряжения кислорода, что позволяет ожидать высоких показателей конечного электрохимического окисления органических веществ. Анодное окисление на основе анода PbO_2 было продемонстрировано в качестве возможного подхода для дезактивации органических загрязнителей; однако производительность этого процесса сдерживается его обычной электрохимической активностью и относительно низкой стабильностью. Это поведение было четко подтверждено в работе [13]. Авторами была проведена электрохимическая обработка растворов метилового красного (225мг/л) в растворе Na_2SO_4 0,5 М с использованием различных анодных материалов в проточной ячейке, при 500 мА (что соответствует анодным потенциалам выделения O_2). Выделена явная зависимость сравнительного удаления ХПК от материала анода, уменьшающаяся в следующем порядке: $Si / BDD > Ti / PbO_2 > Pt > Ti / TiO_2, 50Ru0,45Sn0,05O_2$. В случае Ti / PbO_2 ХПК снижается почти до

нуля за 11 ч, что означает почти полное окисление азокрасителя и всех его побочных продуктов [14].

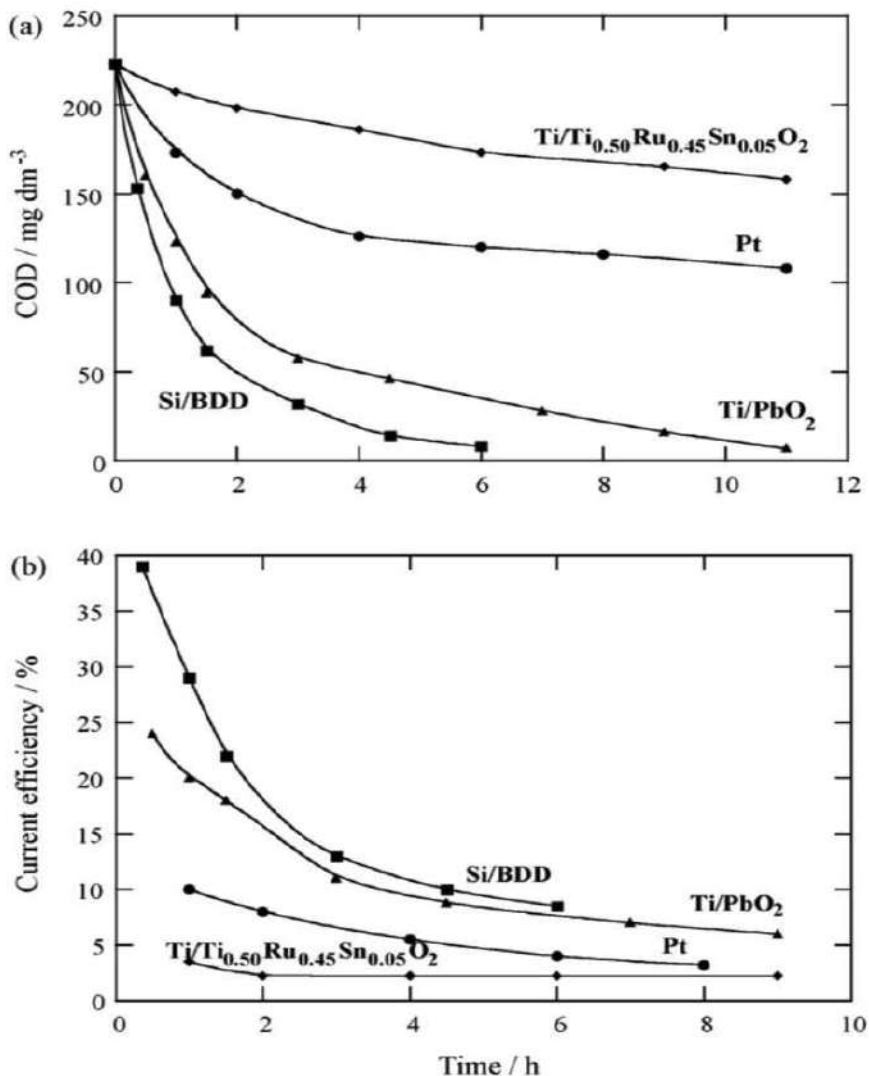


Рисунок 1.3.1.1 Сравнение (а) удаления ХПК и (б) эффективности тока как функции времени электролиза для электрохимического окисления 300 см³ 225 мг/дм³ ХПК Метилового Красного в присутствии 0,5 М Na₂SO₄ при 25°C

с использованием различных анодов площадью 16 см² в ячейке с катодом из нержавеющей стали при 500 мА и расходе 180 дм³/ч [14]

Однако текущая эффективность снижается с 24 до 7% в течение 9 часов, что зависит от pH раствора, скорости потока и плотности тока, подаваемого на ячейку. При оптимальных условиях - 50 мА/см², скорости потока 2,4 дм³/ч и 25,8 градусах Цельсия, эффективность обесцвечивания 90% была достигнута только при $Q = 0,3$ Ач/дм³ (8 мин), а полное удаление цвета было обнаружено при $Q = 0,4$ Ач/дм³ (10 мин) для всех анодов. Другие авторы описали ускорение разложения кислотного красного 14, когда ЭО проводят с анодом Ti/PbO₂-Co-Bi в сочетании с нанофазным катализатором TiO₂, суспендированным в электролизированном растворе, содержащем Na₂SO₄ в качестве фонового электролита [100].

Анодное окисление на основе анода PbO₂ было продемонстрировано в качестве возможного подхода для дезактивации органических загрязнителей. В этом исследовании авторами были изготовлены эффективные электроды Ti / TiO₂-RNTs / Sb-SnO₂ / PbO₂-ND с электрохимически восстановленными нанотрубками TiO₂ в качестве промежуточного слоя и наноалмаза в качестве легирующей примеси.

По сравнению с другими электродами, сконструированные Ti / TiO₂-RNTs / Sb-SnO₂ / PbO₂-ND продемонстрировали более высокие значения перенапряжения выделения кислорода, большую активную площадь и меньшее сопротивление переносу заряда. Таким образом, средняя эффективность по току 30% может быть достигнута за 120 мин с TiO₂-NTs / Sb-SnO₂ / PbO₂, что в 1,5 раза выше по сравнению с типичным электродом Ti / Sb-SnO₂ / PbO₂. Было обнаружено, что эффективность удаления ХПК может быть увеличена с 49% до 69% после 120-минутной обработки в присутствии 10 mM Cl⁻ в электролите. После 6 ч электролиза было удалено 74% ТОС и 31% и 22% исходного N было превращено в ионы NH₄⁺ и NO₃⁻ соответственно. И щавелевая кислота, глиоксиловая кислота, малоновая кислота и уксусная кислота были определены количественно как промежуточные продукты.

Наконец, было подсчитано, что ускоренный срок службы электрода $\text{Ti} / \text{TiO}_2\text{-RNTs} / \text{Sb-SnO}_2 / \text{PbO}_2\text{-ND}$ примерно в три раза больше, чем у электрода $\text{Ti} / \text{Sb-SnO}_2 / \text{PbO}_2$. В целом, это исследование представляет большой интерес для инженерного сообщества для разработки эффективного электродного материала для очистки сточных вод.

1.3.2 Допированные бором алмазные (ДБА) электроды

Активно продолжаются работы в направлении окисления органических примесей сточных вод на новом электродном материале – допированного бором алмазе (ДБА), обладающего способностью селективно генерировать OH^\bullet -радикалы. Фенол был выбран в качестве модельного электрохимически трудно окисляемого вещества, образующего полимерную пленку на аноде в результате полимеризации фенокислых радикалов. Методом циклической вольтамперометрии и препаративными электролизами в проточной ячейке продемонстрировано, что отравления поверхности ДБА электрода не наблюдалось, скорость процесса на протяжении 75 ч электролиза не снижалась и вся масса фенола полностью подвергалась окислительной деструкции до CO_2 [9].

Тонкие пленки ДБА представляют собой относительно новые электродные материалы, которым уделяется большое внимание, поскольку они обладают несколькими технологически важными характеристиками, включая инертную поверхность с низкими адсорбционными свойствами, замечательную устойчивость к коррозии даже в сильноокислых средах и чрезвычайно высокое перенапряжение выделения O_2 [13]. Благодаря этим свойствам они являются отличными материалами для процессов электроокисления. ДБА - аноды были определены как неактивные электроды, поскольку ожидается, что они не обеспечивают какого-либо каталитически активного центра для адсорбции реагентов и / или продуктов в водных средах.

Гидроксильный радикал (ДБА (OH^\bullet)), образующийся в результате окисления воды на их поверхности, затем считается ответственной частицей для электрохимического сжигания органических загрязнителей, хотя более

медленные реакции с другими АФК (H_2O_2 и O_3) и более слабыми электрогенерированными окислителями (таким как пероксодисульфат, пероксодикарбонат или пероксодифосфат) так же возможны.

Многие работы показали, что использование тонкой пленки ДБА в ЭО обеспечивает полную минерализацию с высокой эффективностью тока различных органических веществ в реальных сточных водах [11,13]. Этот синтетический материал, нанесенный на несколько подложек, недавно был применен для обработки красителей. Важно отметить, что большинство исследований проводилось на электродах на основе Si [15,16], несмотря на трудности, связанные с их промышленным перемещением из-за хрупкости и относительно низкой проводимости подложки Si. В некоторых работах были проверены отложения ДБА на подложке Nb [17,18], хотя крупномасштабное использование этого металлического субстрата, вероятно, невозможно из-за его чрезмерно высокой стоимости. Образцы небольших анодов Ti / ДБА также были испытаны на разрушение нескольких красителей [13,17], поскольку Ti обладает всеми необходимыми свойствами, чтобы быть хорошим и недорогим материалом подложки. Однако синтетический способ нанесения стабильных алмазных пленок на Ti в промышленных масштабах пока недоступен, поскольку появляются трещины, которые вызывают отслоение алмазной пленки во время длительного электролиза.

В таблице 3 собраны экспериментальные результаты обесцвечивания и разложения, полученные для ЭО с алмазными анодами выбранных растворов без хлоридных красителей, с учетом типа используемого носителя. На таблице ниже представлено сравнение результатов процесса электроокисления различных красителей, использующихся в промышленности, на ДБА – электродах с различной по природе подложкой.

Таблица 1.3.2.1 Сравнение результатов обесцвечивания и разложения различных красителей, не содержащих хлор, с использованием разных подложек для ДБА электродов

Краситель/Анод	C_0 мг/дм ³	I (мА/см ²)	Время (ч)	Удаление цвета(%)	Разложение органики (%)
Ti/ДБА анод Кислотный оранжевый 7	750	20	6.5	95	89-92
Nb/ДБА анод Синий 19	25	50	8.5	95	82
Станд. Красный 29	40	35	4.5	98	-
Si/ДБА анод Кислотный красный 27	100	80	6.5	100	94
Кислотный оранжевый 7	300	20	5.5	100	98
Кислотный красный 2	200	31.2	4.5	100	-
Индиго	450	44	9	100	96
Эриохром черный Т	100	30	4	100	100
Метилоранж	240	25	4	100	100
Кислотный синий 22	350	25	6	100	100
Конго красный	300	20	4	100	100

1.3.3 Электроды на основе углерода

Некоторые аноды, состоящие из углеродистых материалов, таких как гранулированный активированный уголь [19], стеклоуглерод [20] и графит [20], были испытаны на ЭО красителей.

В качестве альтернативных анодов также использовали полипиррол [21] и перовскитоподобный $BaPb_{0.9}Sb_{0.1}O_3$ [22]. Отдельные результаты, приведенные в конце таблицы 2 для этих электродов, свидетельствуют об их низкой способности к разложению. Например, электрохимическое сжигание 80 мг дм³ амаранта с 0,1 М Na_2SO_4 в фосфатном буфере с pH 6,6 с использованием трехэлектродной двухкамерной ячейки привело к эффективности обесцвечивания 99% с удалением ХПК только 52% после 8 ч электролиза при постоянной плотности тока $i=0,5$ мА/см² [23]. Окислительные

характеристики в этой гальваностатической обработке были намного выше, чем в потенциостатических условиях, где 95% удаления цвета и около 35 и 30% распадов ХПК и ТПК, соответственно, были получены за 500 мин электролиза [20].

Интересное исследование [24] было сфокусировано на выборе лучшего электролита для электрохимического обесцвечивания растворов индиго с pH 7,0. Они использовали неразделенный резервуарный реактор с двумя графитовыми электродами по 7,5 см² для обработки раствор, объемом 100 см³ и содержащий 200 мг дм³ этого красителя с солью 0,035 М при напряжении ячейки 5 В. Использование сульфатных и нитратных сред приводит к очень низкому удалению цвета через 30 мин электролиза, поскольку оба электролита бесполезны на практике. Напротив, повышение эффективности обесцвечивания на 81, 90, 93 и 98% можно наблюдать для KI, Na₂S₂O₅, NaCl и KBr. Наименьшее энергопотребление в 84 кВт · ч м³ было обнаружено для NaCl, затем 92 кВт · ч м³ для KBr, тогда как значительно более высокие значения 123 и 136 кВт · ч м³ были определены для KI и Na₂S₂O₅ соответственно. Без электролита было получено 14% удаления цвета и затрачено 6,93 кВт · ч м³ энергии при циркуляции и плотности тока $i = 0,43$ мА/см². Более высокая эффективность в NaCl была связана с опосредованным окислением электрогенерированными активными формами хлора, такими как ClO.

1.3.4 Платиносодержащие электроды

Исследования по электроосаждению платины в водных растворах всесторонне отражены в обзоре, опубликованном в журнале «Platinum Metals Review» [25]. Электролиты, содержащие простые соли платины, являются нестабильными, и получаемые из них осадки – низкого качества.

В последнее несколько десятилетий были изучены многие катализаторы, такие как монокристаллическая Pt, сплавы, основанные на Pt, и модифицированная Pt с добавлением других металлов/неметаллов. Платинированные электрокатализаторы хорошо известны тем, что они

активны для электрохимического окисления органических молекул в кислой среде. Однако адсорбированный монооксид углерода CO, образующийся в результате реакции, отравляет электрод и резко снижает активность чистой платины. Для повышения электрокаталитических характеристик платины широко используется добавление второго элемента для формирования биметаллического катализатора [25-26]. Увеличение перенапряжения для выделения кислорода помогает улучшить производительность электрода в реакции электроокисления органических молекул, при этом экспериментально установлено, что допирование оксидных поверхностей оловом и свинцом может оказаться эффективной стратегией.

Как показано в работе [26] Pt-Sn/C катализаторы, синтезированные с помощью метода пропитки-восстановления (химического осаждения), обладают более высокой каталитической активностью в реакции электроокисления этиленгликоля, метанола и этанола, чем чистая Pt. Окисление метанола на титановом и платино-титановом электроде изучено в работе [27]. Авторами статьи [28], которыми был разработан проточный реактор для изучения кинетика процесса анодного окисления формальдегида, отметили, что при добавлении Pt к оксидным анодам происходит избирательный процесс окисления с высокой электрокаталитической активностью. Анодное окисление и косвенное гальваностатическое окисление с образованием H_2O_2 – самые обычные методы достижения минерализации загрязнителей, то есть их полного преобразования в CO_2 , воду и неорганические ионы. Это демонстрируют результаты работ по окислению гербицидов [28]. Условия и методы нанесения платины очень важны при изготовлении платиновых электродов. Детализацию подготовки подложек к платинированию можно найти в металлургической справочной литературе [29]. Подготовка к платинированию, как правило, проводится в два этапа: сначала проводится травление подложки в горячей царской водке с последующей промывкой бидистиллированной водой. Это обеспечивает удаление значительной части органических примесей и стандартизацию

микрорельефа поверхности. Окончательная подготовка осуществляется путем катодно-анодной активации в фоновом растворе 0,5 М H₂SO₄, сначала при катодном токе (5 мА/см²) в течение 30 мин., а затем при анодном токе, также в течение 30 мин. При промежуточной смене растворов электрод промывается бидистиллятом. Платинирование проводится в гальваностатическом режиме (ток ~ 5 мА/см²) из щелочного раствора цис-диаминодинитроплатины с рН=11 [29]. Растворы для платинирования готовят на бидистилляте. Ход электроосаждения контролируется многократной регистрацией потенциодинамических I-E (токопотенциал) зависимостей. В нашей работе при получении платинированных электродов мы использовали эту методику электроосаждения платины из кислых и щелочных растворов промтой и комплексной солей Pt и Ti фольгу. В работе [19] с использованием Pt фольги как электрода выполнено исследование потенциодинамического и гальваностатического окисления фенола и хлорфенолов (моноклорфенолов, дихлорфенолов, 2,3,6-, 2,4,5- и 2,4,6-трихлорфенолов и пентахлорфенола) в 1М NaOH. Получен ряд активности фенол > моноклорфенолы > дихлорфенолы > трихлорфенолы > пентахлорфенол. Электролиз был проведен при плотности тока 30 мА/см² в течение 10 ч. Авторы отметили, что уменьшение концентрации субстрата мало зависит от строения молекул и содержания в них хлора. Наблюдаемое снижение активности после 4-5 ч авторы связали с дезактивацией электрода из-за эффекта полимеризации и диффузионными затруднениями. Электросаждение при электролизе полимерных пленок субстратов подтверждается данными ИК-фурье спектроскопии *insitu* (ссылка) и хроматографическими данными самих авторов. Насыщенные молекулы образуются вследствие раскрытия бензольного кольца. В работе [30] изучено электрохимическое окисление фенола в фоновом растворе 1М NaOH и 0.5 М H₂SO₄ с концентрациями 0.0125-0.1 М. Авторы считают, что селективное окисление вещества, которое идёт параллельно с образованием оксида платины PtO_x, происходит не на платине, а на оксиде платины. Энергия активации электрохимического

процесса практически одинаковая в кислой и щелочной среде и составляет 14,6–15,2 кДж/моль, что указывает на один и тот же механизм электроокисления в кислой и щелочной среде. Кроме Pt электрокатализаторов в последнее время проявляется интерес к Pd и Ir электродам, их биметаллическим сплавам, а также металлам подгруппы железа [30]. В работе [31] сопоставлена активность Pt и Ir электрокатализаторов в окислении NH_3 и NH_4OH в нейтральном растворе. Электроокисление NH_3 и NH_4OH на Pt и Ir происходит одинаково. Пики анодного тока NH_4OH на Pt- и Ir-электродах прямо пропорциональны концентрации NH_4OH . При $C=0,013$ М токи анодных максимумов наблюдались при 0,4 В на Pt и 0,8 В на Ir. При этом плотность тока в максимуме на Ir катализаторе в 2,5 раза выше, чем на Pt. Присутствие CO не мешает определению NH_4OH на Ir и мешает на Pt. Сделан вывод о пригодности Ir-катализатора для электрохимического сенсора NH_3 .

Биметаллические системы, например Pt-Ir, чаще оказываются более активными, чем монометаллические. Это было, например, установлено для нанесенных катализаторов Pt-Ir/ Al_2O_3 [31], полученных пропиткой или по гель методу, и использованных в реакциях превращения гексана (гидрогенолиз). Новые тенденции – введение в состав металлического электрода углеродных нанотрубок [32]. Авторы данной работы получили электрод из хлоридов металлов с использованием высокотемпературного синтеза. Композитный материал был активен в электровосстановлении кислорода. Однако, отмечено, что можно получить и неактивные формы катализаторов из-за агломерации УНТ при термообработке. Активность металлических электродов из благородных металлов зависит от способов их получения. В работе [32] электрод был изготовлен методом катодного напыления покрытий с использованием магнетронных устройств и различных способов генерации плазмы. В результате были получены пористые слои с развитой поверхностью и размером частиц 50-100 нм, характеризующиеся минимальным содержанием драгметалла и высокой адгезионной прочностью. Активность электродов, изготовленных методом магнетронного напыления, в

1.5-2 раза 28 превышает активность химически осажденных покрытий. Использование платинированных и иридированных электродов в электрохимических производствах с результатами испытаний при многолетней эксплуатации суммируют в своем обзоре авторы статьи [31]. Остается проблемой извлечение платиновых металлов из отработанных промышленных растворов [33]. В этой связи практически важное значение сохраняет разработка электрокатализаторов, не содержащих благородные металлы. Наиболее удобные для таких целей оксиды и сложнооксидные системы. Токопроводящим слоем является металлическая пластинка (фольга). Самым подходящим металлом является титан. Титан в качестве подложки используется при изготовлении как электродов из благородных металлов [34], так и оксидных анодов, например [33].

1.4. Электрохимическое окисление фенола и его производных

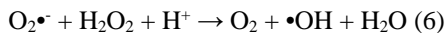
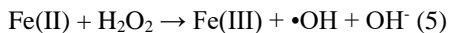
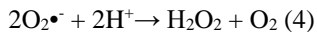
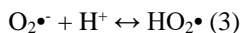
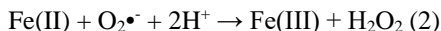
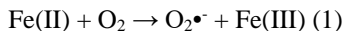
Фенол и его производные являются одним из наиболее распространенных органических загрязнителей окружающей среды. Опасность, которую несут фенолы, заставляет постоянно разрабатывать технологии их обезвреживания и утилизации. Для этого широко и активно применяются электрохимические методы, в частности – электроокисление.

В работе [8] авторами была проведена электродеструкция с применением реагента Фентона четырех фенольных соединений, как в виде смесей, так и в виде отдельных молекул.

Ячейка для электролиза включала в себя катод из Ti-сетки, контактирующей с композитом из наночастиц Fe_3O_4 на хитозане, полученном химическим путем; и алмаз допированный бором (ДБА) в качестве анода. Полученный результат оказался неплох; показатели разложения и удаления ХПК после четырех часов электролиза составили: для фенола и м-хлорфенола 95%, 88% для о-хлорфенола и 57% для п-хлорфенола соответственно. Авторы считают, что разложение стало возможным благодаря образованию гидроксильных радикалов как на поверхности ДБА (т.е. ДБА (\bullet OH)) в результате окисления воды, так и в объеме в результате реакции Фентона.

Композитный катод позволил протекать непрерывной электрогенерации H_2O_2 и восстановлению Fe(III) до Fe(II) . Реакция между H_2O_2 и Fe(II) в твердой или жидкой фазе дает $\bullet\text{OH}$. Хотя, стоит отметить, что исчезновение фенолов происходило намного медленнее в отсутствие композитного катализатора.

Также стоит обратить внимание на интересную концепцию проведения электролиза вместе с добавлением реагента Фентона. Ниже представлена наглядная схема образования $\bullet\text{OH}$ радикалов по механизму Фентона:



Радикал $\bullet\text{OH}$ является самым сильным окислителем после фтора. Это дает основу для предположения, что большее количество радикалов при проведении процесса электроокисления позволяет добиться более быстрого проведения этого процесса, а главное, добиться более полной минерализации органического загрязнителя в растворе.

В работе [35] проводилась электродеструкция фенолов в растворах со щелочным pH. Из результатов можно сделать вывод, что добавление в раствор пероксида водорода увеличивает эффективность процесса электроокисления фенольных соединений, равно как и пропускание кислорода через ячейку при проведении процесса. Авторы цитируемой работы утверждают, что в результате проведенных экспериментов им удалось достичь полной деструкции фенола с образованием только неорганических продуктов (CO_2 и воды). Однако оснований для этого вывода исследователи в данной статье предоставили недостаточно. Отсутствие органических продуктов было подтверждено только лишь по отсутствию полосы поглощения в УФ части спектра, которая относится к карбоксильной группе. Таким образом, не было доказано отсутствие других продуктов электроокисления и, кроме того,

вследствие эффекта сопряжения (например, в малеиновой кислоте) положение полосы поглощения, соответствующей –COOH-группе, может изменяться.

Однако авторы справедливо отмечают зависимость скорости окисления от природы материала анода. Высказано предположение о том, что окисление фенола происходит в результате вторичных реакций, действующим началом являются активные формы кислорода, образующиеся при электролизе. Необходимо отметить, что схема процесса окисления, приводимая авторами, весьма условна: вряд ли в щелочном растворе могут существовать малеиновая и фумаровые кислоты, диоксид углерода, да и сам фенол в таких средах переходит в фенолят-ион.

Более реалистичные предположения о продуктах электрохимической деструкции фенола высказаны в [13,14]. В цитируемых работах отмечается, что продуктами окисления фенола являются гидрохинон, катехол, 1,4-бензохинон, малеиновая и фумаровая кислоты. Конкретный состав продуктов окисления зависит от количества электричества, пропущенного через [14] раствор. Преимущественное образование углекислого газа происходит лишь при пропускании $> 50 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ и температуре раствора 90°C . Однако и в этих условиях степень конверсии фенола в углекислый газ менее 100% и, повидимому, в сточных водах присутствуют органические продукты его неполного окисления.

Следует отметить, что наличие среди продуктов окисления весьма токсичных хинонов, безусловно, усложняет процесс обезвреживания сточных вод. С другой стороны, полученные данные внушают некоторый оптимизм, поскольку они свидетельствуют о возможности разрушения достаточно устойчивой системы бензольного кольца в условиях электрохимической обработки жидкофазных отходов. Правда, необходимо учесть тот факт, что фенольная группа является донорной, повышающей электронную плотность на бензольном кольце, что способствует его более легкому разрушению. Необходимо отметить, что кроме непрямого окисления молекулы фенола могут вступать и собственные электрохимические реакции. Этот путь

окисления реализуется в области не слишком положительных потенциалов электрода и в первом приближении может быть описана схемой [35]:

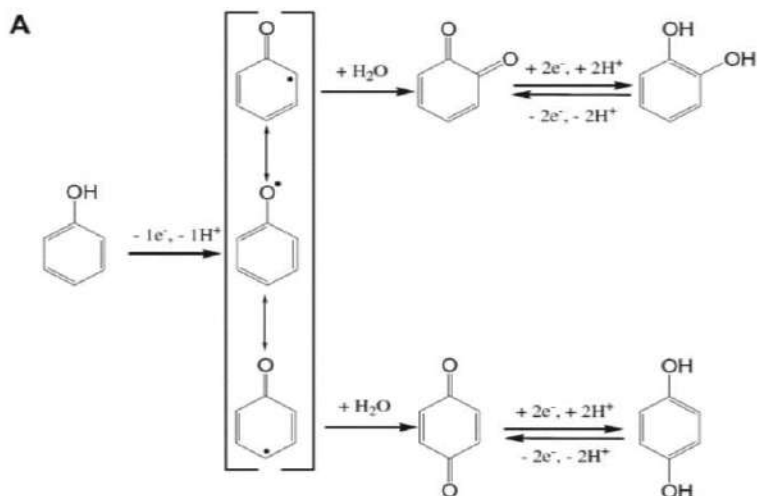


Рисунок 1.4.1 Стадийная схема электроокисления фенола

Повышение электронной плотности в результате донорного характера фенольной группы приводит к возможности образования радикала (неспаренный электрон делокализован между орто- и пара- положениями). В дальнейшем происходит взаимодействие этого радикала с молекулами воды, приводящее к образованию хинонов. В цитируемой работе отмечается, что 15 процесс электрохимического окисления фенолов является pH-зависимой реакцией, из циклических вольтамперограмм следует, что он необратим ($E_{окисл} = 0.9$ В). При более высоких потенциалах анода (1.1 В, с.в.э.), особенно в кислых растворах, процесс электроокисления фенолов является самоингибирующим. Из потенциостатических транзиентов тока следует резкое уменьшение анодного тока с течение времени, связанное с образованием полимерных продуктов, блокирующих электродную поверхность. Образование полимерных продуктов электроокисления фенола происходит и в нейтральных фосфатных буферных растворах [36]. В этих условиях единственной возможностью остается не прямое окисление

фенольных соединений активными формами кислорода. Непрямое электрохимическое окисление фенолов возможно и в хлоридсодержащих растворах [5,18], образование HClO в растворе способствует более эффективному протеканию процесса. Однако в этом случае возможно образование достаточно токсичных органических соединений, содержащих хлор. Следует отметить, что возможна электрохимическая деструкция хлорфенолов [17]. Вообще говоря, процесс электрохимического окисления фенолов чувствителен к природе заместителей в бензольном ядре [37]. Непрямое окисление фенольных соединений может быть оптимизировано путем создания оптимальной конструкции реактора, например, в проточном режиме [38].

1.5. Сравнение комбинированных электрохимических методов, используемых для дезактивации фенола

Среди различных отходов фенольные соединения представляют собой семейство загрязняющих веществ, особенно токсичных для водной фауны и флоры. Эти соединения выделяются в поверхностные воды большим числом различных отраслей промышленности, главным образом, фармацевтическими заводами, нефтеперерабатывающими заводами, коксохимическими заводами, целлюлозной и пищевой промышленностью и несколькими другими химическими заводами [1,2], что представляет опасность для окружающей среды. Фенол также является типичной молекулой, присутствующей в большинстве ароматических продуктов, что подчеркивает актуальность развития методов для его утилизации. Он токсичен для рыб при уровне концентрации 1–2 ppm [7], считается смертельным для большинства водных организмов, подвергающихся воздействию концентраций 10–100 ppm [8]. Более того, фенол является крайне токсичным соединением для человека [12]. Следовательно, удаление фенола из сточных вод является важной экологической проблемой. Фенол относится к непокорным загрязнителям для обычных физико-химических и биологических обработок. С другой стороны, усовершенствованные процессы окисления (АОП) были определены как

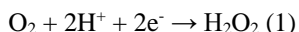
эффективные процессы очистки сточных вод, содержащих токсичные и стойкие органические загрязнители. В этих процессах используют гидроксильный радикал, мощный окислитель, который способен разрушать целевые загрязнители [6]. Окислительная деградация фенола в водных средах была предметом нескольких исследований и таких методов как, реагент Фентона [7], процесс, подобный Фентону, с использованием железа с нулевой валентностью [8], озонирование [9], фотодеградация, фотофентон [10,11] и гетерогенный фотокатализ [12,13].

Однако высокая стоимость химических продуктов, реакции паразитов, строгие условия применения и / или умеренная эффективность минерализации ограничивают большинство из этих методов. В данной работе [14], например, автор изучал минерализацию синтетических образцов фенола (1 мМ) с помощью различных современных процессов окисления. В наилучших условиях снижение общего содержания органического углерода (ТОС) на 10, 37, 45 и 65% было получено для систем Фентон, O_3 / H_2O_2 , $O_3 / H_2O_2 / UV$ и O_3 / UV соответственно. Снижение химической потребности в кислороде (ХПК) в оптимальных условиях составило 30%.

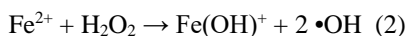
Электрохимия предлагает новые способы переработки органических отходов. Усовершенствованные процессы электрохимического окисления (АЕОР), такие как анодное окисление [16–18], электро-фентон [19–22], электро-фентон, связанный с анодным окислением [23–25], солнечный фотоэлектро-фентон [26], и другие электро-фентоноподобные процессы [27, 28], разработанные в течение последнего десятилетия, представляют собой возникающие и перспективные АОП. Кроме того, было проведено множество работ по анодному окислению для разложения фенола в водном растворе с использованием различных анодов, таких как Pt [29], PbO_2 [16], легированный висмутом PbO_2 [30], $Ti / SnO_2 - Sb$ [31] и борондопированный алмаз. [32,33]. Фокедей и Ван Лиерде [34] изучали электрохимическое окисление фенола путем сочетания анодной и катодной реакций, обеспечиваемых титановым

анодом, легированным Sb-SnO₂, и сетчатым углеродным катодом из стекловидного тела.

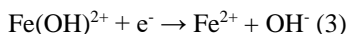
В данной работе авторы изучили окислительное разложение водных растворов фенолов в кислой среде с помощью электрофентоновского процесса с использованием углеродного войлочного катода и платинового анода, чтобы оценить эффективность минерализации этого процесса. Процесс основан на электрохимическом производстве реагента Фентона, смеси ионов двухвалентного железа (используемых в качестве катализатора) и перекиси водорода, которая способна генерировать гидроксильные радикалы [35,36]. Перекись водорода непрерывно генерируется в загрязненной кислотой среде в результате двухэлектронного восстановления растворенного O₂. В других электрохимических экспериментах с углеродным войлочным катодом использовались новые катализаторы для обеспечения реакций, подобных Фентону. Эти исследования показали, что pH 3 усиливает электрохимическое производство перекиси водорода [27,37]. Фактически, учитывая насыщенную концентрацию кислорода в экспериментальных условиях (0,45 мМ <[O₂] <0,58 мМ), pH 3 обеспечивает идеальные условия для оптимизации электрохимического производства перекиси водорода в соответствии со следующим уравнением, избегая образования пероксо- и сульфатных комплексов в высших кислотных средах [38]:



Добавление каталитического количества ионов трехвалентного железа или двухвалентного железа в обрабатываемый раствор позволяет повысить мощность окисления электрогенерированного H₂O₂ в соответствии с реакцией Фентона (реакция (2)):

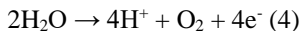


При pH 3 (оптимальное значение для реакции (1)) преобладающим видом Fe (III) является Fe(OH)²⁺, и электрохимическое восстановление записывается в соответствии с реакцией (3):

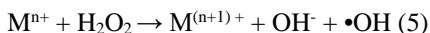


Сумма реакций (2) + (3) указывает на электрокатализ реакции Фентона.

С другой стороны, выделение H_2O_2 также электрокатализируется, поскольку кислород, необходимый для реакции (1), может быть получен путем окисления воды на аноде из Pt (реакция (4)):



Гидроксильные радикалы образуются каталитическим и контролируемым образом, что позволяет минерализовать органические загрязнители (превращение в CO_2 , H_2O и / или минеральные ионы) [16–28]. Классический электро-фентоновский процесс проводится с одной из форм окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ($E_0 = 0,77 \text{ В}$). Однако любая подходящая гомогенная окислительно-восстановительная пара $\text{M}^{(n+1)+} / \text{M}^{n+}$ может быть использована в соответствии с реакцией (5):



Несколько катионов металлов были испытаны в качестве катализаторов [39,40].

В этом случае на эффективность электрофентоновского процесса влияет стандартный потенциал используемой окислительно-восстановительной пары $\text{M}^{(n+1)+} / \text{M}^{n+}$ и влияние катализатора на поглощение.

В этой статье сообщается об исследовании, касающемся влияния природы и концентрации катализатора на электрофентоновую деструкцию фенола и эффективности минерализации этого метода для обработки водных растворов фенола. Было проведено детальное исследование в водной среде, чтобы показать жизнеспособность процесса электрофентона для удаления фенола и его гидроксильированных и / или хиноидных метаболитов из сточных вод.

Ароматические и алифатические интермедиаты, образующиеся в ходе контролируемых током электролизом, были идентифицированы хроматографическими методами. Наблюдение за распадом фенола и выделением его промежуточных продуктов реакции окисления во время электро-фентоновой обработки, а также измерения удаления ТОС позволили

предложить вероятный путь минерализации фенола, включая реакции гидроксильных радикалов, которые контролировали разрушение фенола и преобладающих ароматических углеводородов. Метод конкурентной кинетики [37,41] с использованием равных начальных концентраций фенола и 4-гидроксibenзойной кислоты (4-ГБА) позволил получить абсолютную константу скорости разложения фенола гидроксильными радикалами при pH 3. Влияние плотности тока и исходного объема на скорость минерализации также была изучена.

Электрохимическую обработку проводили путем электролиза 0,33 мМ водных фенольных растворов в кислой среде (pH 3) при постоянном токе 100 мА в течение 4 ч, чтобы изучить влияние природы катализатора на минерализацию. эффективность. Для железа и кобальта наблюдалось разное поведение по сравнению с медью и марганцем. Более высокие выходы минерализации (около 80 и 78% для железа и кобальта, соответственно, за 4 часа электролиза) были получены, когда в качестве катализатора использовали 0,1 мМ ионов железа (II) или кобальта (II). Также наблюдались более сильные изменения цвета, что можно объяснить образованием хинонов [7,11]. В этих случаях концентрации катализатора, превышающие 0,1 мМ, снижали эффективность обработки, что можно объяснить реакциями очистки.

Когда в качестве катализатора используется медь или марганец, оптимальная концентрация катализатора выше. При низкой концентрации катализатора выход минерализации остается низким по сравнению с железом или кобальтом (около 35% для 1 мМ Cu^{2+} или 0,1 мМ Mn^{2+}).

Оптимальная эффективность минерализации была получена для 5 мМ Cu^{2+} и 1 мМ Mn^{2+} , но скорости минерализации всегда оставались ниже по сравнению с ионами железа и кобальта в качестве катализатора. Во время экспериментов с медью и марганцем наблюдались отложения металлов, свидетельствующие об изменении концентраций катализатора и уменьшая образование гидроксильных радикалов.

1.6 Электрохимическая деструкция углеводов

Электрохимическая деструкция была применена для обезвреживания стоков, содержащих нефть и продукты ее переработки [9], а также ароматические углеводороды [10,11]. Окисление происходит по «непрямому» механизму, авторы цитируемых работ отмечают решающую роль гидроксильных радикалов в процессе электроокисления. При этом большое значение приобретает растворимость углеводов в растворах, подвергаемых электролизу. В частности, авторы работы [11] применяли водно-креозольные растворы для того, чтобы эффективно окислить полиароматические углеводороды, что представляет особенный интерес, учитывая повышенную устойчивость ароматических систем. Электроокисление проходит по электрокаталитическому механизму, предусматривающему участие оксидов, входящих в состав материала анода и в первом приближении может быть описано схемой [11]:



1.7 Электроокисление азотсодержащих органических соединений

Важным вопросом, который решается в настоящее время, является поиск путей электрохимического обезвреживания сточных вод и отработанных технологических растворов анилинокрасочной промышленности. Методы и подходы, используемые для электродеструкции фенольных соединений, в принципе, могут быть использованы и при обработке жидкофазных отходов, содержащих анилин и родственные соединения. Однако прямое электрохимическое окисление жидкофазных отходов, подлежащих очистке, затруднено по причине анодной полимеризации анилина [22], приводящей к образованию полимера на поверхности анода. При больших анодных потенциалах эта пленка окисляется до пернигранилиновой формы, которая обладает относительно низкой электропроводностью, блокирует поверхность анода и затрудняет процесс очистки. По этой причине окисление анилина и родственных соединений как

правило осуществляют путем взаимодействия с активными частицами, образующимися при электролизе. Например, в [23] проведено непосредственное окисление анилина активными формами кислорода, образующимися на PbO_2 -аноде. Указывается, что процесс окисления проходит через ряд промежуточных стадий, о чем свидетельствует изменение окраски раствора в ходе электролиза. Однако авторы цитируемой работы утверждают, что им удалось достичь большой степени полного окисления анилина до углекислого газа и азота. Для окисления анилина перспективно использование различных медиаторов. Например, введение в раствор ионов Fe^{2+} в сочетании с применением внешней поляризации позволяет реализовать механизм реакции Фентона [24]. Генерация радикалов, обладающих высокой химической активностью, происходит в результате реакции: $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$. В процессе электролиза пероксид водорода образуется на аноде, а регенерация ионов Fe(II) происходит в результате процесса на катоде. В результате в растворе поддерживается достаточная для окисления органических веществ концентрация гидроксильных радикалов, что способствует эффективному окислению органических загрязнителей. В качестве медиаторов целесообразно использовать и другие частицы, например, соединения Ce(IV) , Co(III) [25]. Существенное внимание также уделяется обработке жидкофазных 17 отходов, содержащих азокрасители. Дополнительные трудности связаны с устойчивостью молекул азокрасителей, высокой прочностью $-\text{N}=\text{N}-$ связей, небольшой долей молекул, окисляющихся до азота и диоксида углерода. Это ставит перед исследователями задачу идентификации продуктов окисления азокрасителей.

Для обезвреживания отработанных технологических растворов, содержащих азокрасители, может быть использован электролизер с разделенными катодным и анодным пространствами и платиновым анодом [26]. Авторы цитируемой работы сумели достичь полного обесцвечивания исследованных красителей в течение 1 часа. Существенная роль в механизме электроокисления отводится гидроксильным радикалам и пероксиду водорода.

Однако напряжение на электрохимической ячейки достаточно велико (12 В), что может привести к большим энергозатратам в процессе обработки жидкофазных отходов. Эффективность процесса окисления азокрасителей может быть улучшена следующими способами: 1) Разработка новых анодных электродных материалов. Такой подход был применен, например, в недавно опубликованной статье [27]. На предложенных авторами Ni/Sb – SnO₂ - анодах происходит образование озона, что способствует более быстрому окислению органических веществ в растворе. Авторы цитируемой работы предприняли попытку идентификации продуктов окисления. Отмечается образование в растворе различных органических кислот. Модификация анодных материалов соединениями меди и кобальта, приводящая к более эффективному образованию в растворе гидроксильных радикалов была использована в [28]. 2) Использование различных медиаторов, в частности, реакции Фентона [29]. Окисление молекул азокрасителей происходит в результате взаимодействия с OH• -радикалами, образующимися по реакции Фентона. 3) Применение различных методов, позволяющих оптимизировать 18 подвод реагирующих веществ к поверхности электрода, улучшить массообмен в электролизе, в частности, ультразвука [30], и использовании эффекта электромиграции [31]. Применение указанных технологий проводится совместно с электролизом. 4) Модификация материала катода. Крайне интересный подход реализован в [32]. В цитируемой работе генерация OH• -радикалов и пероксида водорода происходит в результате не анодного, а катодного процесса восстановления кислорода по двухэлектронному маршруту, приводящего к образованию пероксида водорода [33]. С этой целью авторы [32] проводили модификацию платины, применяемой как катодный материал, хинонами. Интересно отметить, что электрохимические методы обезвреживания могут быть использованы и для электродеструкции красителей, не содержащих азогрупп, в частности, кубового красителя индиго [34]. Однако вопрос о применимости метода электродеструкции должен рассматриваться отдельно для каждого вида красителя.

1.8 Электрохимическая деструкция как способ очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ (ПАВ)

Рассматривая электрохимическое поведение поверхностно-активных веществ нужно выделить следующие особенности:

1. Сильные адсорбционное взаимодействие молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) с поверхностью электродных материалов, очень часто проходящая совокупно со сложными процессами разложения молекул ПАВ. Молекулы ПАВ могут частично или же полностью тормозить процесс электроокисления, блокируя активные центры на поверхности электродов. [39] Это применимо для неионогенного класса поверхностно-активных веществ. Так же следует учитывать электростатическое взаимодействие между уже адсорбированными молекулами ПАВ.

2. В промышленности задача очистки жидкофазных стоков от гидрофильных ПАВ является довольно актуальной и насущной задачей (когда ΔG образования коллоида > 0). Такие вещества начинают образовывать мицеллы в толще раствора уже по достижении довольно низкой критической концентрации мицеллообразования. Это ведет к некоторым необратимым последствиям. Прежде всего, кардинально начинают меняться важнейшие характеристики массопереноса: падает коэффициент диффузии рассматриваемых частиц, который в первую очередь зависит от степени агломерации этих частиц и от концентрации непосредственно ПАВ. Для наглядности, в работе [40] такая зависимость приведена для широко используемого в промышленности неионогенного ПАВ ПЭО-1500 (Brj). Из приведенных авторами данных следует, что коэффициент диффузии при изменении концентрации ПАВ от $7,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л до $7,8 \cdot 10^{-4}$ уменьшается в 40 раз. Именно поэтому, авторы в первую очередь рассматривают сложную диффузионно-адсорбционную кинетику адсорбции этого поверхностно-активного вещества. Во-вторых, в случае, когда в присутствии в электролите мицелл ПАВ происходит установление на поверхности электрода сложных электрохимических, адсорбционных и химических превращений.

3. Возможно появление не только монослойной адсорбции на поверхности электрода, а так же и полислойной адсорбции. При некоторых значениях потенциала электрода происходит изменение состояния уже адсорбированных молекул поверхностно-активных веществ, к примеру, их периориентация. Этот эффект может приводить к появлению пиков на циклических вольтамперограммах, соответствующих этим изменениям.

4. Для ионогенного класса ПАВ необходимо держать во внимании работу вхождения ионов поверхностно-активных веществ во внешнюю плоскость Гельмгольца двойного электрического слоя, что является необходимостью для вступления этого вещества в электрохимические превращения на электродах. В общем случае такое влияние может быть описана через двойнослойный множитель в кинетическом уравнении (уравнении Фрумкина). Образующиеся при концентрации выше критической концентрации мицеллообразования мицеллы также характеризуются наличием нескольких заряженных границ.

5. В частных случаях адсорбированные ПАВ могут не просто ингибировать протекающие на электродах электрохимические реакции, но и являться катализатором этих процессов [39,41]. В работе [41] авторы указывают на то, что микроструктуры поверхностно-активных веществ, присутствующие непосредственно на поверхности электрода, стабилизируют анион-радикалы. Этот эффект несомненно может быть использован в ряде реакций, при которых происходит гидрирование ароматических соединений. Так же, сложные равновесные состояния, существующие в растворах ПАВ, являются отличной почвой для использования их с целью электродеструкции органических соединений [39]. Следовательно, эти явления могут быть использованы в технологиях дезактивации жидкостных стоков.

Рассматривая электродеструкцию поверхностно-активных веществ, также следует выделить два положительных для промышленной практики момента. Во-первых, сами ПАВ, их продукты мецеллообразования и адсорбированные продукты их электроокисления могут вступать в

электрохимические реакции на электродах [40,41]. Во-вторых, возможно применение с этой целью химических реакций молекул ПАВов с активными формами кислорода и хлора, образующимися на аноде, что, в общем-то типично для процессов электродеструкции органических веществ. В [42] различные анионоактивные ПАВы были окислены активными формами хлора, образующимися на аноде. Авторы цитируемой работы обнаружили чёткую корреляцию: чем больше концентрация хлорида натрия в растворе, тем эффективнее идет процесс электроокисления поверхностно-активных веществ. Окисление активными формами хлора оказывается столь эффективным, что с его помощью удаётся провести электродеструкцию некоторых трудноокисляемых катионных поверхностно-активных веществ [42]. Следует однако отметить, что присутствие активных форм хлора в растворе может вызвать нежелательное образование в растворе, подвергаемому очистке, токсичных хлорорганических веществ.

Выводы

Из описанной здесь работы можно сделать следующие выводы:

Электрохимическое окисление является успешной и практически значимой технологией для очистки сточных вод, содержащих фенольные соединения. Двухокись углерода является основным продуктом реакции при электролизе незамещенных гидроксibenзолов.

Щавелевая кислота является основным промежуточным продуктом при окислении ароматических соединений. Это говорит о том, что расщепление ароматического кольца происходит быстрее, чем окисление карбоновых кислот.

Как прямые, так и опосредованные процессы электрохимического окисления влияют на электрохимическую обработку сточных вод, содержащих фенол и его производные. Однако изучение большого количества данных, представленных в этой работе, позволяет сделать вывод, что массообмен не ограничивает процесс, и что неорганические реагенты, образующиеся в результате окисления воды или солей, содержащихся в

отходах, на поверхности анода, играют важную роль в общем процессе окисления.

Эффективность процесса сильно зависит от концентрации органических загрязнителей и их природы. Влияние плотности тока менее важно.

Экспериментальное поведение предполагает, что большая часть электрохимического окисления ароматических соединений на анодах BDD является химическим, а не напрямую электрохимическим, поскольку оно не ограничено массопереносом. Таким образом, опосредованные электрохимические процессы должны учитываться при разработке моделей электрохимического окисления сточных вод.

Список литературы

1. Rajeshwar K, Ibanez J.G. Fundamentals and Application in Pollution Abatement. - San Diego, CA, Academic Press, 1997. – P. 776.
2. Pletcher D, Walsh F.C. Industrial Electrochemistry. – London: Blackie Academic & Professional, 2nd ed, 1993. – P. 664.
3. Brillas E, Cabot P.L, Casado J, in: Tarr M. (Ed.). Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants Environmental and Industrial Applications. - New York, Marcel Dekker, 2003. - P. 235 – 314.
4. Martí'nez-Huitle C.A, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes // Chem. Soc. Rev. – 2006. – V. 35. - P.1324 – 1340.
5. Comninellis Ch, Chen G. Electrochemistry for the Environment. – Springer – Verlag, New York, 2010. – P. 561.
6. Sequeira C. A. C. Environmental Oriented Electrochemistry // Elsevier Science B.V. - 1994. – V. 59. – P. 718
7. Martinez-Huitle C. A, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the waste - water treatment: direct and indirect processes. // Chem. Soc. Rev. – 2006. - V. 35 - P. 1324 – 1340.

8. Comninellis Ch. Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment // *Electrochim. Acta.* – 1994. – V. 39. - P. 1857 – 1862.
9. Marselli B, Garcia-Gomez J, Michaud P.A, Rodrigo M.A, Comninellis Ch. Electrochemical degradation of anionic surfactants // *Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150. - P. 79 – 83.
10. Chen G. Electrochemical technologies in wastewater treatment // *Sep. Purif. Technol.* – 2004. – V. 38. - P. 11 – 41.
11. Modirshahla N, Behnajady M.A, Kooshaiian S. Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation // *Dyes Pigments.* – 2007. – V. 74. - P. 249 – 257.
12. Talat-Mehrabad J, Khosravi M, Modirshahla N, Behnajady M.A. Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of co-doped Ag–Mg–TiO₂-P25 by photodeposition and impregnation methods // *Desalination and Water Treatment.* – 2016. – V. 57 (22). - P. 10451 - 10461.
13. Panizza M, Cerisola G. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2007 – V. 75. - P. 95 – 101.
14. Yijie Liu, Tong Sun, Qing Su, Yizhen Tang, Xing Xu, Muhammad Akram, Bo Jiang. Highly efficient and mild electrochemical degradation of bentazon by nano-diamond doped PbO₂ anode with reduced Ti nanotube as the interlayer // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2020. – V. 575. - P. 254 - 264.
15. Moisés I. Salazar-Gastélum, Edgar A. Reynoso-Soto, Shui W. Lin, Sergio Perez-Sicairos, Rosa M. Félix-Navarro. Electrochemical and Photoelectrochemical Decoloration of Amaranth Dye Azo Using Compositd Dimensional Stable Anodes // *Journal of Environmental Protection.* – 2013. – V. 4. - P. 136 - 143.

16. Faouzi A.M, Nasr B, Abdellatif G. Electrochemical degradation of anthraquinone dye Alizarin Red S by anodic oxidation on boron-doped diamond // *Dyes Pigments*. – 2007. – V. 73, no. 1. – P. 86 – 89.
17. Sakalis A, Fytianos K, Nickel U, Voulgaropoulos A. A Brief Review on Environmental Application of Boron Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes // *Chem. Eng. J.* – 2006. – V. 119, no. 2-3. – P. 127 – 133.
18. Kraft A, Stadelmann M, Blaschke M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process // *Hazard. Mater.* – 2003. – V. 103, no. 3. – P. 247 – 261.
19. Xiong Y, Strunk P.J, Xia H, Zhu X, Karlsson H.T. Large - Scale Synthesis of Monodisperse Nanorods of Se/Te Alloys Through a Homogeneous Nucleation and Solution Growth // *Advanced Materials*. – 2001. - V. 13, issue 18. – P. 1380 - 1384.
20. Carneiro P.A, Osugi M.E, Fugivara C.S, Boralle N, Furlan M, Zanoni M.V.B. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution // *Chemosphere*. – 2005. – V. 59, no. 3. - P. 431 – 439.
21. Lopes A, Martins S, Morao A, Magrinho M, Goncalves I. Use of a Dual Arrangement of Flow Cells for Electrochemical Decontamination of Aqueous Solutions Containing Synthetic Dyes // *Electrocatalysis*. - 2013. - V. 4. - P. 274 – 282.
22. Carlos A, Martínez-Huitle, Enric Brillas. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – V. 87, issues 3 – 4. – P. 105 – 145.
23. Fan L, Zhou Y, Yang W, Chen G, Yang F. Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model // *Dyes Pigments*. – 2008. – V.76, issue 2. - P. 440 – 446.

24. Cameselle C, Pazos M, Sanroma'n M.A. Selection of an electrolyte to enhance the electrochemical decolourisation of indigo. Optimisation and scale-up // *Chemosphere*. – 2005. – V. 60, issue 8. – P. 1080 – 1086.
25. Avdyukhina V. M., Katsnelson A. A., Revkevich G. P. Structural changes and their kinetics in hydrogen-containing palladium systems // *Platinum Metals Review*. - 2002. - V. 46, no. 4. - P. 169 – 179.
26. Neto A.O, Dias R. do R, Tusi M. M, Linardi M, Spinac'e E.V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 166, issue 1. – P. 87 – 91.
27. Abdel Rahim A, Hassan H.B. A Titanium and platinum modified titanium electrodes as catalysts for methanol electro-oxidation // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517. – P. 3362 – 3369.
28. Fukunaga M.T, Guimarães J.R, Bertazzoli R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with anode // *Chemical Engineering Journal*. – 2008. – V.136, issues 2 – 3. – P.236 – 241.
29. Бельский М.А, Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. - М. Изд. Metallurgy, 1985. – С. 137 – 138.
30. Comninellis C, Chen G. *Electrochemistry for the Environment*. - New York: Springer, 2010. – P. 553 – 563.
31. HAN Yi-Ping, LUO Peng, CAI Chen-Xin, LU Tian-Hong. Electrocatalytic Performance of Ultrafine Ir Catalyst for Oxidation of Ammonia // *Chin. J. Appl. Chem*. – 2008. – V. 25, no. 3. – P. 361 – 365.
32. Пирский Ю. К, Крупенникова О.С. Биметаллические палладиевые электрокатализаторы на основе углеродных нанотрубок и хлоридов Co, Ni, Fe // *Ученые записки Таврического национ. универ.им. В.И.Вернадского*. – 2013. – Т. 26 (65). – №2. – С. 248 – 255.
33. Janseen L.J.J, Koene L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection // *Chemical Engineering Journal*. – 2002. – V.85. – P. 137–146.

34. Chatzisymeona E, Fierrob S, Karafyllisa I, Mantzavinos D. Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies // *Catalysis Today*. – 2010. – V.151. – P. 185–189.
35. Teodor Adrian Enache, Ana Maria Oliveira-Brett. Phenol and parasubstituted phenols electrochemical oxidation pathways // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. - V. 655. - P. 9 – 16.
36. Sornambikai Sundaram, Senthil Kumar Annamalai. Selective immobilization of hydroquinone on carbon nanotube modified electrode via phenol electro-oxidation method and its hydrazine electro-catalysis and *Escherichia coli* antibacterial activity // *Electrochimica Acta*. – 2012. - V.62. - P. 207–2017.
37. Rajkumar D, Kim J. G, Palanivelu K. Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment // *Chem. Eng. Technol.* – 2005. - V. 28. - P. 98 – 105.
38. Ernst E. Ferg, Shawn Gouws, Basanda Pongom. Electrochemical oxidation of phenol using a flow-through micro-porous lead dioxide/lead cell // *S. Afr. J. Chem.* – 2012. - V. 65. - P. 165 – 173.
39. Louhichi B, Ahmadi M.F, Bensalah N, Gadri A. Electrochemical degradation of an anionic surfactant on boron-doped diamond anodes // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. - V.158. - P. 430–437.
40. Zhongni Wang, Feng Liu, Quanxuan Zhang, Xilian Wei, Dezhi Sun, Ganzuo Li, Gaoyong Zhang. Adsorption kinetics of Brij 35 at air/solution interface // *Indian Journal of Chemistry*. – 2005. - V. 44A. - P. 2051 – 2054.
41. Thomas c Franklin, Stephen Gipson. The Effect of cationic surfactant films on the electrochemical oxidation of inorganic anions // *Surface Technology*. – 1982. - V. 15. - P. 345 – 355.
42. Panizza M, Clematis D, Cerisola G. Electrochemical treatment of poorly biodegradable DPC cationic surfactant // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2016. - V. 4. - P. 2692 – 2697.

43. Panizza M., Michaud P.A, Cerisola G, Comninellis Ch. Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 507. - P. 206 – 214.

44. Montilla F, Michaud P.A, Morallo'n. E, Va'zquez J.L, Comninellis, Ch. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes // Electrochim. Acta. – 2002. – V. 47, issue 21. – P. 3509 – 3513.

Разработка и апробация методики определения адгезии на границе волокно – матрица

Черевинский Антон Павлович

Введение

Армированные волокнами композиты в настоящее время представлены материалами различной структуры армирования с разнообразным сочетанием волокон и матриц [1-4]. Волокнистый композиционный материал представляет собой систему со сложной иерархической структурой. Компоненты такой системы (волокно и матрица) обычно существенно различаются по упруго-прочностным и деформационным свойствам, теплофизическим характеристикам, стойкости к различным воздействиям. Важную (а в ряде случаев определяющую) роль в обеспечении требуемого уровня свойств композиционного материала играют характеристики межфазной области «волокно– матрица» [5]. В большинстве волокнистых композитов основная функция матрицы – равномерно распределять нагрузку между армирующими волокнами, поэтому состояние граничного слоя «волокно–матрица» во многом определяет степень реализации прочности армирующего наполнителя в композите. В связи с этим, возникает необходимость измерять силу адгезионного взаимодействия, применяемого наполнителя среде используемой матрицы, для достижения оптимальных или наивысших прочностных характеристик композитного материала. Именно поэтому методы прямого измерения адгезионной прочности в системе «волокно-матрица», являются необходимыми в изучении адгезионных взаимодействий в волокнистых композитах.

Основная сложность при исследовании адгезионной прочности в системе волокно – матрица, являются сложность приготовления и испытания образцов. На сегодняшний день, лучшие прочностные свойства демонстрируют пластики, армированные углеродным волокном (УВ), но работа с филаментами УВ, в современных методиках, осложняется их

диаметром (5-9 мкм), высоким модулем упругости и, как следствие, хрупким механизмом их разрушения.

Целью данной работы является разработка и апробация методики определения адгезионных свойств в системе волокно-матрица, применимой к волокнам микрометрических размеров (углеродным волокнам).

Для достижения поставленной цели, были выделены следующие задачи:

- Изучить и проанализировать данные литературных источников о явлении адгезии, адгезионном взаимодействии и методах (методиках) исследования адгезионной прочности на границе волокно – матрица.
- Разработать методику препарирования образцов для адгезионных исследований в системе «волокно-матрица».
- Провести апробирование разработанной методики адгезионных исследований на границе волокно – матрица для волокон микрометрических размеров: измерить усилие отрыва волокна из матрицы, исследовать волокна после отрыва, рассчитать адгезионную прочность адгезионной пары волокно-матрица.

Обзор литературы

1.1 Адгезия в системе «волокно – матрица»

Армированные полимерные композиционные материалы представляют собой системы, включающие в себя армирующие волокна и полимерные матрицы или связующие [6]. Прочностные характеристики таких материалов зависят от технологических и физико-химических факторов, зачастую связанных друг с другом. Когда говорят о прочности армированных композитов, скорее всего, имеется в виду адгезионная прочность соединения «волокно-матрица» t_0 в элементарной ячейке композита. Также от неё зависит объём вклада прочностных характеристик волокон в общую прочность ПКМ и механизм разрушения материала. Поэтому поверхность раздела «волокно-матрица» во многих работах [7] рассматривается как третий компонент ПКМ.

На рисунке 1 схематично представлена зависимость прочности однонаправленного ПКМ от прочности адгезионного соединения.

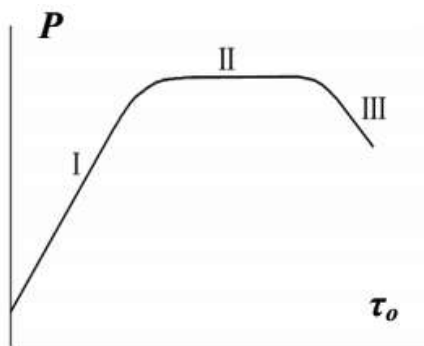


Рис. 1 - Схема зависимости прочности композитов P от адгезионной прочности соединения «волокно-матрица» τ_0 [8].

При $\tau_0 = 0$ прочность P определяется как прочность пучка несвязанных волокон. Такая монотонная зависимость (I) характерна для ПКМ на основе неорганических волокон и некоторых органопластиков. На этом участке разрушение ПКМ происходит путём расслаивания по границе раздела (адгезионное разрушение) и увеличение адгезионной прочности этого участка приводит к увеличению прочности всего композита. Участок (II) не зависит от τ_0 и соответствует разрушению ПКМ по волокну, либо по матрице (когезионное разрушение). Подобная зависимость наблюдается у некоторых ПКМ на основе органических волокон. Увеличение τ_0 может привести к уменьшению прочности ПКМ (III). Подобная область существует вследствие развития магистральной трещины при увеличении жёсткости матрицы. Возникновение адгезионной прочности соединения «волокно-матрица» является следствием адгезии. Таким образом, понимание этого явления крайне важно.

1.1.1 Явление адгезии

Адгезия – поверхностное явление, обеспечивающее возникновения механической прочности при контакте двух разных тел (конденсированных фаз). Молекулярное притяжение или химическое взаимодействие контактирующих фаз и являются причиной адгезии. Явление адгезии является

причиной образования прочного контакта (склеивания) между твёрдым телом – субстратом и клеящим агентом – адгезивом, а вместе они являются основными компонентами адгезионного соединения. В армированных ПКМ субстратами являются волокна, а адгезивом – связующие (матрицы).

Адгезию можно охарактеризовать количественно через работу адгезии W_a – работа, необходимая для обратимого изотермического разделения двух приведённых в контакт конденсированных фаз по площади единичного сечения [8].

Далее адгезия будет рассматриваться в системе контактирующих фаз: «адгезив – субстрат» при формировании адгезионного соединения в армированном ПКМ.

1.1.2 Адгезия и адгезионная прочность соединения «адгезив-субстрат»

Адгезия не является синонимом термину адгезионной прочности. Как правило, об адгезии судят по результатам измерений адгезионной прочности соединения «адгезив-субстрат» τ_0 , которая определяется экспериментально различными методами.

Адгезия характеризуется равновесной обратимой термодинамической работой адгезии [W_a , Дж/м²], равной сумме удельных свободных поверхностных энергий исходных контактирующих фаз за вычетом их удельной межфазной энергии, возникающей при формировании межмолекулярного адгезионного контакта (соединения) или равной энергии, затрачиваемой на образование двух единичных свободных поверхностей контактирующих фаз при разрушении адгезионного соединения. Работа адгезии характеризуется классическим уравнением Дюпре:

$$W_a = \gamma_t + \gamma_j - \gamma_{tj} \quad (1),$$

где γ_t , γ_j – удельная поверхностная энергия поверхности твердого тела и жидкости, соответственно, а γ_{tj} – удельная межфазная энергия твердое тело

– жидкость. Из представленного выражения следует, что адгезионный межмолекулярный контакт образуется и является стабильным, если $W_a > 0$. Если $W_a < 0$, то адгезионное соединение не образуется.

Так как равновесное состояние адгезионного соединения на практике может реализоваться только в случае его формирования из жидкой и твердой фаз или из двух несмешивающихся жидких фаз через смачивание, то уравнение Дюпре часто записывается через равновесный краевой угол смачивания, определяемый уравнением Юнга:

$$W_a = \gamma_{ж}(1 + \cos\theta) \quad (2),$$

где $\cos\theta$ – равновесный краевой угол смачивания.

Равновесное состояние и разрушение адгезионного соединения двух конденсированных фаз может реализоваться только в случае его формирования из жидкой и твердой фаз или из двух несмешивающихся жидких фаз в процессе смачивания, поэтому все приведённые выше выражения могут быть применены только к процессам формирования таких соединений в их равновесном состоянии. Равновесные адгезионные соединения двух твердых фаз при этом могут быть получены при близких к равновесным превращениям жидких фаз в твердые. Если в качестве жидких фаз используются полимеры или полимеробразующие композиции (клеи, покрытия, герметики, компаунды) в вязко – текучем состоянии, то достижение равновесного смачивания затруднено их высокой вязкостью, а их превращение в твердое состояние может осуществляться в результате фазовых или релаксационных переходов (стеклования и гелеобразования, реже кристаллизации) при охлаждении расплавов полимеров, а также при химических превращениях или удалении растворителя при нагревании с последующим охлаждением или в изотермических условиях. [9].

Адгезионную прочность можно охарактеризовать как силу, необходимую для разрушения адгезионного соединения, отнесенную к

площади адгезионного контакта $[\tau_0] = \text{Н/м}^2$ или к связанной с ней величине, например, к линейной плотности нити $[\tau_0] = \text{Н/текс}$, к ширине пленки $[\tau_0] = \text{Н/м}$ или $[\tau_0] = \text{Н/(м}\cdot\text{с)}$, если учитывается скорость отрыва пленки адгезива от субстрата. Как видно, размерность τ_0 зависит от способа ее определения и от характера приложения усилия. Таким образом, адгезионная прочность является кинетической величиной. Стоит отметить, что адгезионная прочность – величина статическая и определяется случайным расположением дефектов на поверхности раздела «адгезив-субстрат». Из этого следует, что τ_0 очень чувствительна к размеру экспериментальных образцов.

В рассмотренной системе соединения «волокно – матрица» (рис. 1), значительный вклад в обеспечении прочности ПКМ вносит адгезионная прочность, поэтому важно рассмотреть факторы, определяющие величину τ_0 :

1) Энергия связей, действующих через поверхность раздела определяется химической природой адгезива и субстрата, а именно наличием функциональных групп, способных к химическому взаимодействию, и степенью конверсии реакционноспособных групп;

2) Число связей, образующихся на границе раздела определяется числом активных центров на поверхности субстрата и тем, насколько эти центры могут участвовать во взаимодействии с адгезивом. Ключевую роль во взаимодействии с адгезивом будет играть смачивание субстрата. Чем больше различных дефектов, пузырьков воздуха и нарушений сплошности появляется при смачивании на границе раздела, тем меньшее число активных центров может взаимодействовать с адгезивом;

3) Дефектность границы раздела так же определяется способностью адгезива смачивать субстрат. При плохом смачивании дефекты, возникшие на границе раздела, в дальнейшем (при механических испытаниях) становятся концентраторами напряжения, то есть источниками падения адгезионной прочности;

4) Действующие на границе раздела «волокно-матрица» остаточные напряжения, возникающие в результате изменения градиента температур при

охлаждении от температуры формирования (отверждения) соединения до температуры испытания. Остаточные напряжения зависят от разности термических и механических характеристик компонентов адгезионной пары и от того, на сколько сильно температура испытания отличается от температуры стеклования адгезива;

5) Структура приповерхностных слоёв определяет механизмы зарождения, развития и распространения дефектов, ответственных за разрушение адгезионных соединений [10].

1.1.3 Поверхностная энергия межфазных границ и ее связь с работой адгезии

При взаимодействии двух поверхностей между ними необратимо возникает слой, который отделяет одну поверхность от другой. Подобный слой называют межфазной границей раздела. Фаза – гомогенная (однородная) по составу и всем физическим и химическим свойствам часть системы, характеризующаяся определенной функциональной зависимостью между параметрами состояния и отделенная от других частей системы видимой поверхностью. Главной особенностью поверхностей раздела фаз в том, что на малых расстояниях от геометрической поверхности, которая разделяет фазы, физические и химические свойства веществ существенно отличаются от их аналогичных свойств в макроскопических фазах. Таким образом, поверхность раздела фаз представляет собой тонкий слой малой (несколько молекулярных диаметров) толщины, обменивающийся с прилегающими макроскопическими фазами веществом и энергией.

Любая поверхность раздела фаз характеризуется межфазной поверхностной энергией. Это энергия на границе раздела с конденсированной (жидкой или твердой, неорганической или органической, в том числе полимерной) фазой в условиях термодинамического равновесия [9]. Межфазная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу площади поверхности, называется удельной межфазной энергией, обозначается γ_{12} и оценивается в Дж/м² или Н·м/м².

Величина удельной межфазной поверхностной энергии полимеров, при наличии только Ван-дер-ваальсовых дисперсионных, диполь-дипольных и индукционных связей и отсутствии какого-либо специфического взаимодействия типа водородных, ионных, координационных или металлических связей, примерно равна средней геометрической удельной свободной поверхностной энергии контактирующих фаз:

$$\gamma_{12} \approx (\gamma_1^{1/2} - \gamma_2^{1/2})^2 = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (3),$$

где γ_1 и γ_2 – удельная поверхностная энергия контактирующих фаз.

В случае органических, в том числе полимерных фаз при расчете удельной межфазной поверхностной энергии по удельной свободной поверхностной энергии контактирующих фаз для учета различий в их общем мольном объеме вводится близкий к 1 коэффициент:

$$\Phi = \frac{4(V_1V_2)^{1/3}}{(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^2} \quad (4),$$

где V_1 и V_2 – молярный объём контактирующих фаз. Учитывая данный коэффициент, выражение (3) принимает форму:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\Phi(\gamma_1\gamma_2)^{1/2} \quad (5).$$

При сравнительно малом различии в удельной свободной поверхностной энергии фаз, что характерно для органических, в том числе полимерных фаз, величина удельной межфазной поверхностной энергии в таких системах обычно мала [9].

Удельная свободная поверхностная энергия $\gamma_{1,2}$ непосредственно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия, приводящего к сцеплению молекул в конденсированных (твёрдых) фазах. Так, для разделения на две части твердого тела единичного сечения (рис.2а) необходимо затратить работу против сил молекулярного притяжения, называемую работой когезии:

$$W_k = 2\gamma \quad (6).$$

Это приводит к образованию двух новых поверхностей с удельной свободной поверхностной энергией γ . Работа когезии связана с макроскопическими характеристиками твердых тел: теоретической прочностью F , модулем Юнга.

Аналогичные рассуждения приводят к выражению, связывающему удельную свободную поверхностную энергию межфазных границ с работой адгезии W_a – работой обратимого изотермического процесса разделения соединения двух конденсированных фаз вдоль межфазной поверхности единичного сечения (рис.2б) и характеризуется уравнением Дюпре (1).

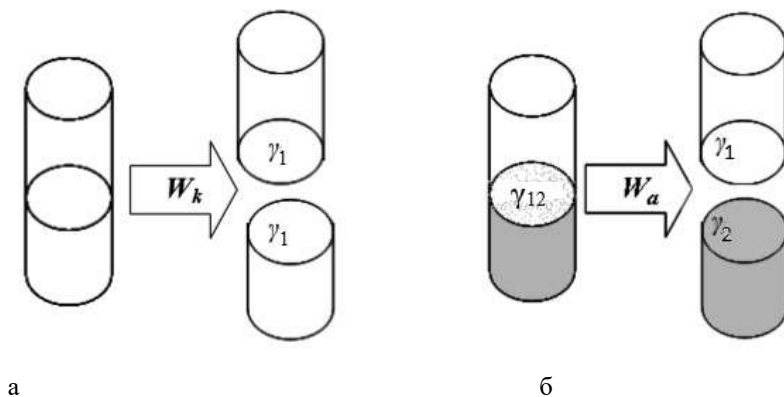


Рис.2 - Схема, иллюстрирующая работу когезии (а) и работу адгезии (б) [8].

Как видно, работа когезии по разделению твердого тела на две части единичного сечения приводит к образованию двух поверхностей с равной

удельной поверхностной энергией, такое разрушение материала называется когезионным. В результате разрушения адгезионного соединения, коем является соединение на рисунке 2б, образуются поверхности двух фаз, характеризующиеся γ_1 и γ_2 , исчезает межфазная поверхность с удельной межфазной энергией γ_{12} . Подобное разрушение называется адгезионным.

В реальных условиях разрушение полимерных адгезионных соединений редко протекает по межфазной границе, т.е. является чисто адгезионным, а определяемая при этом работа разрушения, резко влияющая на разрушающее напряжение, или прочность адгезионных соединений, практически всегда значительно превосходит рассчитываемую равновесную работу адгезии вследствие протекания процессов неравновесного (неупругого) локального пластического или вязко-упругого деформирования, сопровождающихся необратимым рассеиванием энергии. Поэтому для оценки реальной работы разрушения и прочности адгезионных полимерных соединений используются различные методы измерения адгезионной прочности.

1.2 Методы измерения адгезионной прочности соединения «волокно-связующее»

Все существующие методы измерения адгезионной прочности τ_0 можно разделить на методы косвенных и прямых измерений. К косвенным измерениям можно отнести измерения адгезионной прочности при помощи изменения поверхностной энергии волокон, например, химическое модифицирование поверхности, аппретирование, привитие полимерных макромолекул на поверхность, а также модифицирование самой матрицы [11-15], что в свою очередь, влияет на смачивание этих волокон (рис. 3).

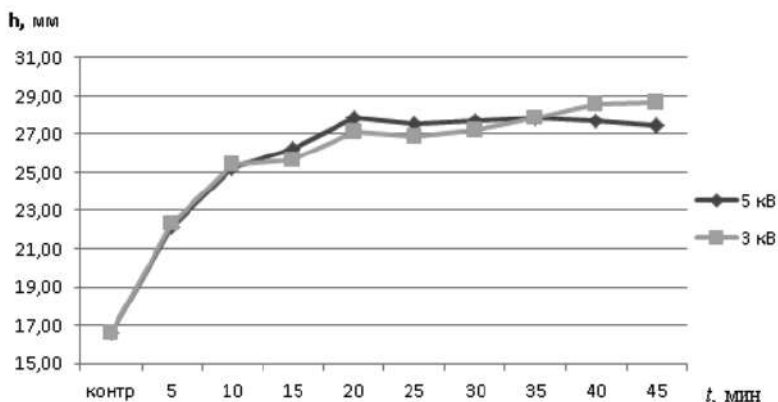


Рис. 3 - Зависимость высоты капиллярного поднятия эпоксидной смолы (h) по УВ от режимов обработки. Варьирование времени обработки. ($P = 50$ Па, $G = 0,04$ г/с, плазмообразующий газ – воздух) [12].

Данные методы опираются на второй и третий факторы, определяющие величину τ_0 , которые были описаны выше. Однако они не учитывают ряд других факторов, также влияющих на адгезионную прочность системы, поэтому данные методы считаются оценочными. Как правило, подобные методы требуют подтверждения другими методиками, например, в работе [16] авторы подтверждают свои измерения с помощью механических испытаний на растяжение адгезионного соединения, полученного внахлест, которое является типичным представителем методов прямых измерений адгезионной прочности.

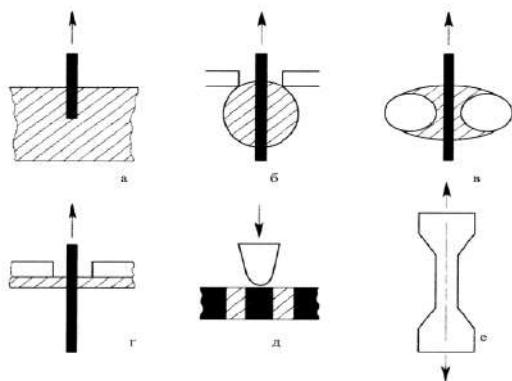
Методы прямого измерения τ_0 можно условно разделить на макро- и микромеханические. В макромеханических методах объектами исследования являются реальные ПКМ – слоистые пластики, испытания которых проводят при различных видах нагружения. Это могут быть испытания на сдвиг, кручение или отрыв [17], если адгезив и субстрат находятся в твердом состоянии, или определение усилия отслаивания адгезива от субстрата [18], если они находятся в высокоэластическом состоянии.

В микромеханических методах объектами являются волокна вместе с прилегающим к ним слоем связующего, которые вместе представляют собой

элементарную ячейку армированного пластика. Измерение адгезионной прочности именно в такой ячейке максимально приближается к реальным ПКМ, поскольку для большинства волокон, используемых в настоящее время, невозможно приготовить образцы в виде пластин с поверхностью, идентичной поверхности волокон. Образцы для микромеханических испытаний отличаются от других адгезионных соединений формой и размерами.

Одним из достоинств микромеханических испытаний является их малозатратность по материалам. Действительно, для изготовления экспериментальных образцов не требуется больше количество компонентов, что существенно сказывается при определении адгезионной прочности образцов с новыми синтезированными связующими или волокнами новых составов.

В настоящее время для измерения τ_0 в системах «волокно-матрица», как правило, применяются различные варианты метода выдергивания (pull-out), метод фрагментации, метод выталкивания т.е. методы, использующие разрушение адгезионного соединения при сдвиге (рис. 4).



Основная проблема при изготовлении экспериментальных образцов для микромеханических испытаний заключается в обеспечении оптимальной

площади контакта волокна со связующим. Если площадь контакта будет слишком большая, то силы адгезии волокна к связующему будут преобладать над силами когезии волокна, что приведет к обрыву волокна при сдвиговой нагрузке (испытаниях), а не к выдергиванию его из адгезива. Волокно должно быть погружено на достаточно малую длину, которая зависит от природы волокна и связующего, диаметра и состояния поверхности волокна. Наиболее удобным показателем для определения максимальной глубины погружения волокна в адгезив является отношения длины погружения (L) к диаметру этого волокна (D), оно не должно превышать значения 10-20 [10].

Во всех методиках pull-out при разрушении адгезионного слоя измеряют силу F , необходимую для выдёргивания (выталкивания) волокна из слоя адгезива, а также площадь контакта S субстрата и адгезива. Адгезионную прочность каждого образца рассчитывают по формуле:

$$\tau_i = \frac{F_i}{S_i} \quad (9).$$

Для выполнения формулы (9) необходимо соблюдение нескольких условий:

- сечение волокна должно быть круглым;
- диаметр волокна, погружённого в слой адгезива, постоянен;
- адгезив должен равномерно распределяться по поверхности волокна;
- видимая и истинная площади контакта волокна и адгезива должны быть равны;
- распределение касательных напряжений на поверхности раздела контактирующих фаз должно быть равномерно.

1.2.1 Макромеханические методы измерения адгезионной прочности

Уже довольно давно в отечественном сегменте пользуется популярностью методика pull-out, активно применяемая командой Ю.А. Горбаткиной (рис.5). В своих работах [10,19], которые направлены на

выявление зависимостей адгезионной прочности от концентраций модификаторов в реактопластичном связующем, для оценки изменения адгезии она прибегает именно к данной методике.

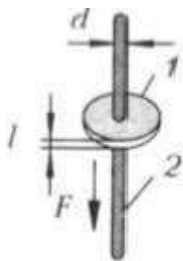


Рис. 5 - Схема образца, используемого для определения адгезионной прочности соединений полимеров с волокнами диаметром $d = 80 \dots 100$ мкм методом выдергивания (pull-out). 1 – полимер, толщиной l , 2 – «волокно» [8].

Образцы для методики готовятся в алюминиевых тиглях глубиной около 3 мм и диаметром – 8 мм. В центр дна тиглей вставляется проволока, которая имитирует моноволокно. Далее тигль заливается некоторым количеством полимера. Изменяя количества насыпаемого адгезива регулируется длина адгезионного соединения, то есть, площадь контакта. Далее образцы отверждаются и подвергаются механическим испытаниям. На рисунке 5 представлена схема образца:

Стоит отметить, что для механических испытаний, полученных образцов, были разработаны несколько специальных адгезиометров, которые включают в себя систему нагружения, силоизмеритель и устройства для крепления и термостатирования образцов.

В работе [20] С.В. Котомин описывает разработанный способ определения связи волокно-матрица, основанный на использовании адгезионной ячейки в виде узла из петли на микропластике, полученном пропиткой комплексной нити расплавом термопласта.

На рисунке 6 представлены схемы установки для пропитки нитей расплавами полимеров (а) и получения образца для определения прочности адгезионной связи (ПАС) (б):

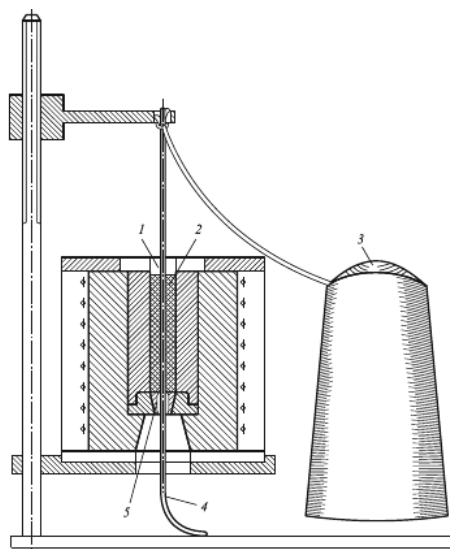


Рис. 6а – Схема установки для пропитки нитей расплавами полимеров:

1 – нагревательная камера; 2 – расплав полимера; 3 – катушка с волокном; 4 – кончик пропитанной нити; 5 – калибрующий капилляр [20];

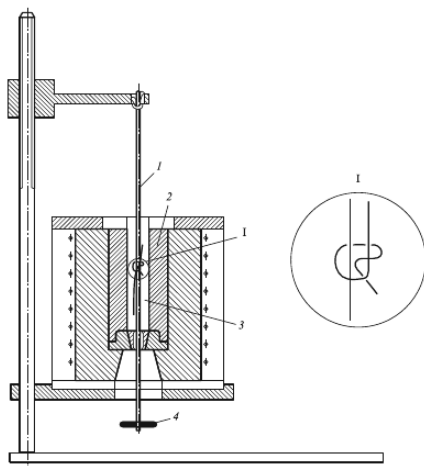


Рис. 6б - Схема получения образца для определения ПАС между волокном и термопластичным связующим (б): 1 – нить, образующая петлю, 2 – микропластик, 3 – рабочая камера вискозиметра; 4 – груз [20].

Через заданные промежутки времени нить вытягивается сквозь калибрующий капилляр диаметром 1,16 мм, вырезается из зоны пропитки участок длиной 10 см и взвешивается. Для расчёта массы полимера, которые пропитал нить, из общей массы микропластика вычитается значения массы сухой нити и оболочки полимера. Массу оболочки рассчитывают аппроксимацией к начальному моменту пропитки.

Адгезионный контакт формируется из микропластика 2, охваченного петлёй из нити, помещенного в термокамеру 3 капиллярного вискозиметра (рис. 6б). полимерная оболочка при плавлении связывает микропластик с петлёй, при этом формируется адгезионный контакт волокно-полимер-волокно. Контроль усилия прижатия петли к микропластику обеспечивается грузом 4, подвешанным на нижнем конце нити 1, формирующей петлю. После отверждения под натяжением образец подвергается механическим испытаниям на растяжение. В одном зажиме разрывной машине фиксируется конец микропластика, в другом – конец нити, образующей петлю. При достижении напряжения сдвига уровня прочности связи полимер-волокно происходит отрыв микропластика от петли, сопровождаемый резким снижением усилия растяжения до уровня трения по поверхности микропластика. Расчёт ПАС проводится по значению максимального усилия F , отнесенного к линейной плотности нити (текс).

1.2.2 Микромеханические методики

Как подмечалось выше, наиболее достоверные результаты измерений адгезионной прочности можно получить в микроячейке, моделирующей адгезионное соединение волокна с адгезивом. В лаборатории армированных пластиков ИФХ РАН командой Ю.А. Горбаткиной была разработана методика, которая может применяться для прямых измерений непосредственно исследуемого волокна. Методика получила название «метод трёх волокон». В ней используется моноволокно (1) с известным диаметром d , которое помещается между двух перпендикулярно расположенных стеклянных волокон (3) (рис. 7). Слой связующего толщиной l образуется под действием капиллярного эффекта между стеклянными волокнами и обволакивает исследуемое волокно. Система отверждается и подвергается механическим испытаниям на выдёргивание.

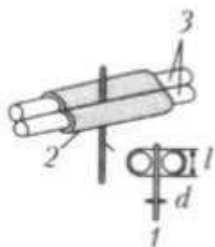


Рис. 7 – Схема образца метода «трех волокон»: 1 – «тонкое волокно», адгезия к которому определяется, 2 – слой полимера, 3 – два «толстых волокна», на которые наносится адгезив [8].

Данная методика очень трудоемка и в ней отсутствует возможность регулировать область контакта волокна и связующего. Данное утверждение следует из того, что область контакта определяется диаметром вспомогательных волокон, который постоянен и задаёт определенную величину слоя связующего. Известно, что для точного определения адгезионной прочности в системе волокно – связующее, необходимо реализовать максимально допустимую площадь контакта адгезионной пары, что проблематично достичь данной методикой. Из этого следует, что методика имеет ограничения при исследовании тонких волокон с диаметрами менее 10 мкм. (углеродных волокон).

В зарубежной литературе [21,22] самым распространенной и широко используемой методикой прямых измерений адгезионной прочности является методика microbond (рис.8).

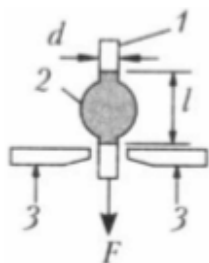


Рис. 8 – Схема образца microbond: 1 – моноволоконно с диаметром d , 2 – капля связующего, 3 – лезвия, l – протяженность адгезионного контакта [8].

Данная методика, как и предыдущая, относится к методу pull-out. На рисунке 8 видно, что на волокно (1) с диаметром d «сажается» капля связующего определённой величины с протяженностью адгезионного контакта l . Капля отверждается, после чего волокно с каплей закрепляется

вертикально для исключения влияния сил гравитации в перпендикулярном направлении относительно сил, вытягивающих волокно (рис. 9).

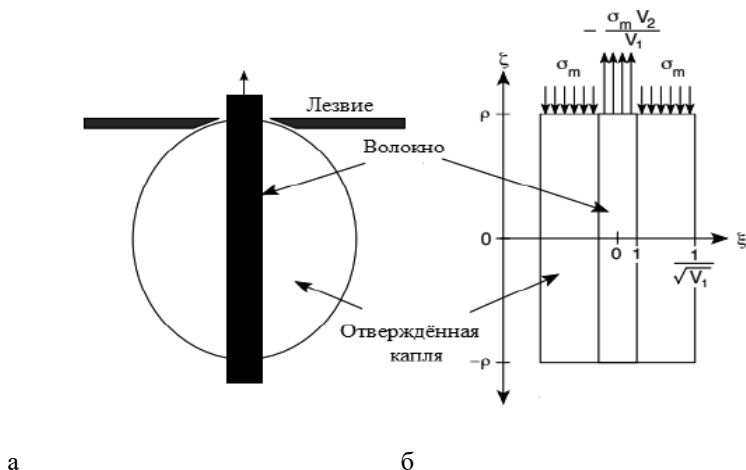


Рис. 9 – Образец microbond безразмерной длины $2r$. а – модель образца, б - идеализированная цилиндрическая модель в условиях испытательного нагружения. σ_m - это напряжение, приложенное к капле во время теста. ξ и ζ представляют собой безразмерные радиальные и осевые координаты соответственно. Напряжения на верхней части волокна и матрицы уравниваются. Другими словами, чистая осевая нагрузка на любое поперечное сечение ($\sigma_0 = V_1\sigma_f + V_2\sigma_m$) принимается равным нулю [23].

Суть методики в создании капли на моноволокне, которая отверждается и раскалывается о лезвия при механических испытаниях на выдёргивание волокна из капли.

Рассмотренная методика может применяться к углеродным волокнам, но также, как и методика «трёх волокон» ограничена в исследовании адгезионной прочности для систем с диаметром волокна менее 10 мкм, так как малый диаметр волокна обуславливает и малый размер капли, что в свою очередь, снижает воспроизводимость результатов и увеличивает ошибку эксперимента, что хорошо видно в работе [24]. В ней авторы, с помощью

ультразвукового метода нанесли на углеродное волокно капли размерами от 10 мкм и выше (рис. 10):

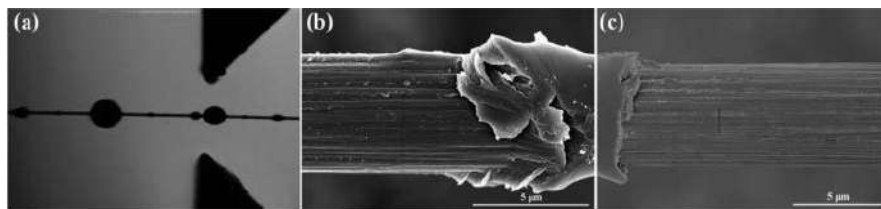


Рис. 10 - Изображение испытания на микроразрушение (a) и СЭМ – изображения капли ~10 мкм (b,c) [24].

Видно, что капли связующего, нанесенные на углеродное волокно с помощью ультразвукового метода, имеют разный диаметр. Конечно, среди всех возможных нанесённых капель, будут капли с нужной протяженностью адгезионного контакта, реализующие максимальную (или близкую к ней) площадь адгезионного контакта, однако эта вероятность мала. Также стоит обратить внимание на то, что при таких малых размерах дополнительно необходимо решение технической проблемы, связанной с размерами лезвий и тонкой настройкой расстояния между ними.

Выводы

1. При создании новых или улучшении существующих ПКМ и прогнозировании их свойств, необходимо знать факторы, влияющие на адгезионную прочность.

2. Адгезионная прочность может измеряться косвенными и прямыми методами. Косвенные методы заключаются в оценке адгезии косвенными признаками, например, способностью субстрата смачиваться или образовывать большое количество активных центров.

3. Современные методики прямого измерения адгезионной прочности в системе «волокно-матрица» для волокон, чей диаметр менее 10 мкм (УВ), трудоёмкие и не надежные.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. №1. С. 36–39.
3. Раскутин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 344–348.
4. Гращенков Д.В., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н. Высокотемпературные металломатричные композиционные материалы, армированные частицами и волокнами тугоплавких соединений // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 318–328.
5. Hughes J.D.H. The carbon fibre/epoxy interface – a review // Composites Science and Technology. 1991. Vol. 41. P. 13–45.
6. Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ// Томский политехнический университет. 2013. 115 с.
7. Нелюб В.А. Высокопрочные углепластики на эпоксидной матрице с регулируемым адгезионным взаимодействием: дис. соиск. к.т.н. 05.17.06. М.: 2015, 152 с.
8. Ю.Г. Богданова. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов// Учебное пособие МГУ им. М.В. Ломоносова. 2010. 68 с.
9. Бабаевский П.Г. Термодинамические свойства полимеров// Учебное пособие по дисциплине «Физика и химия материалов и процессов». МАИ (НИУ), 2017.
10. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам//М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018. 216 с.
11. А.Е. Карноухов, Е.О. Романов. Изучение влияния ВЧИ плазмы стеклянных волокон к эпоксидной матрице// Сборник статей XI

Международной научно-практической конференции. И.: «Наука и просвещение», 2018, 12-14 с.

12. Страхов И. С., Губанов А. А., Устинова М. С., Кривцов Д. И., Варшавский В. Я., Ваграмян Т. А., Плющий И. В., Коршак Ю. В. Электрохимическая модификация поверхностных свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрилла// Научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана «Наука и образование», 2013, 14 с.

13. Губанов А.А., Плющий И.В., Страхов И.С., Седышев Д.В., Шаповалов Р.В., Коршак Ю.В., Ваграмян Т.А., Кривцов Д. И. Электрохимическая обработка углеродного волокна на основе полиакрилонитрила с целью улучшения адгезии к эпоксидным смолам. Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности», том 22, №2, 2014, 44-50 с.

14. Губанов А.А., Коршак Ю.В. Электрохимическая обработка углеродных волокон на основе полиакрилонитрила (ПАН) в системе $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с целью повышения прочности композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности», том 22, №4, 2014. 27-31 с.

15. Mustafa L. M., Yermakhanova A. M., Ismailov M. B. THE EFFECT OF CARBON FABRICS MODIFICATION ON THE STRENGTH OF CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC// Журнал «Комплексное использование минерального сырья», №2, 2019, 68-75 с.

16. В.В.Кудинов, И.К.Крылов, Н.В.Корнеева, В.И.Мамонов, А.Г.Колмаков, М.В. Геров. Сдвиговая прочность композиционного материала, армированного сверхвысокомолекулярными полиэтиленовыми волокнами// Физика и химия обработки материалов 2012, №5, с.66-70.

17. А.Д. Зимон. Адгезия плёнок и покрытий. М.: Химия, 1971, 351 с.

18. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. 1979.

19. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г, Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам// Высокомолекулярные соединения, 2016. Т. 58А, №5, 439-447 с.
20. Котомин С.В. Оценка прочности адгезионной связи волокно-термостатичная матрица методом петли// Инженерный журнал: наука и инновации, 2015, вып. 12. URL: <http://engjournal.ru/catalog/msm/pmcmm/1426.html>
21. Salehi-Kholin, J. J. Stone, W-H Zhong. Improvement of Interfacial Adhesion between UHMWPE Fiber and Epoxy Matrix Using Functionalized Graphitic Nanofibers// Journal of COMPOSITE MATERIALS, Vol. 41, No. 10/2007. 1163-1176 с.
22. Qing Wu, Ruyi Zhao, Jianfeng Zhu, Fen Wang. Interfacial improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by tuning the content of curing agent in sizing agent// Applied Surface Science, 2019, 12 с.
23. J. A. Nairn, R. J. Scheer. A Simple Fracture Mechanics Method for Measuring the Interfacial Toughness with Microbond Tests// Third Int'l Conf. on Deformation and Fracture of Composites, 1995, 616–625 с.
24. Qing Wu, Ruyi Zhao, Jianfeng Zhu, Fen Wang. Interfacial improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by tuning the content of curing agent in sizing agent// Applied Surface Science. 2019, 12 с.

**Создание композиционного материала на основе полимеров с
высокой степенью сопряжения и наноразмерных металлоорганических
кластеров**

Шевдин Артем Александрович

Введение

Интерес к полимерам, содержащим атомы металла, которые связаны по типу π -комплексов с органическими макромолекулами, объясняется возможностью получения на основе таких полимеров каталитически активных систем. Описаны каталитические системы, представляющие собой комплексы переходных металлов, π -координированных на полимерном носителе, играющем роль макролиганда [1-2]. Особый интерес представляют π -комплексы с полисопряженными полимерами из-за специфичности физико-химических, электрофизических и каталитических свойств, присущих последним. В частности, на их основе могут быть получены металлоорганические ферромагнетики - материалы, поглощающие или рассеивающие электромагнитные поля. В то же время известно большое количество π -ацетилен-дикообальт-гексакарбонильных комплексов, в которых лигандами служат различные моно- и дизамещенные ацетилены [3].

Введение металлов в полимерную матрицу придает полимерам дополнительный комплекс специфических свойств (оптических, каталитических, электрофизических, магнитных и др.). Поэтому представляется интересным синтезировать π -комплексы карбониллов металлов с полисопряженными полимерами, содержащими реакционноспособные этинильные группы $-C\equiv CH$.

Таким образом, создание материалов, обладающих специфическими свойствами, является очень актуальной задачей. Например, были получены полимеры (допированный полиацетилен) с проводимостью, равной проводимости меди [46]. Другим интересным примером является топохимическая твердофазная полимеризация монокристаллов дизамещенного диацетилена в результате которой были получены образцы

полимеров с подвижностью носителей тока как у меди. К сожалению, в настоящее время, не удалось получить из этих образцов соответствующие материалы как из-за трудностей их получения, так и из-за нестабильности получаемых материалов. Поэтому уменьшается количество публикаций, посвященных этим проблемам.

Тем не менее разработка новых направлений по применению полиацетиленов является важной, в особенности, при наличии предварительных перспективных результатов. Таким направлением может быть синтез специальных полимерных магнитных материалов.

Обзор литературы

Обзор литературы посвящен анализу различных методов синтеза полисопряженных полимеров. Особое внимание уделено методам полимеризации ацетиленовых мономеров и, прежде всего, анионной полимеризации. Именно метод анионной полимеризации ацетиленовых мономеров определенного строения дает возможность регулировать внутримолекулярное строение полимерных цепей и проводить целенаправленную модификацию полимеров.

Кроме того, в обзоре представлены работы, посвященные синтезу разнообразных металлоорганических соединений полисопряженных полимеров и прежде всего полиацетиленов.

Результатом литературного обзора по теме должны быть выводы о выборе наиболее целесообразного исходного вещества, пригодного для синтеза парамагнитных полимерных π -комплексов кобальта и о выборе подходящих способов получения как парамагнитного полимера, так и его комплексов.

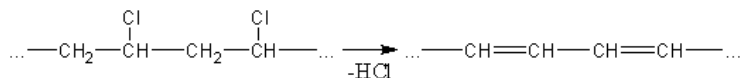
1.1. Синтез полимеров с системой полисопряжения

1.1.1. Полимераналогичные превращения

Одним из методов получения полимеров с системой сопряженных связей (ПСС) является метод полимераналогичных превращений в цепях

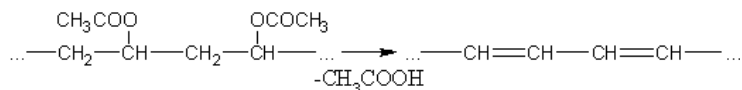
макромолекул. Поэтому большой интерес представляет метод получения полисопряженных систем путем внутримолекулярных превращений полимеров с высокой молекулярной массой (20000-500000) - дегидрогалогенированием галогенсодержащих полимеров, дегидратацией поливинилового спирта и др. [4-7].

Наиболее типичным примером является образование цепи сопряжения в поливинилхлориде [7]. Потемнение ПВХ под действием тепла, света и ионизирующих излучений происходит из-за образования системы сопряженных двойных связей. При этом полимер приобретает способность проводить электрический ток:

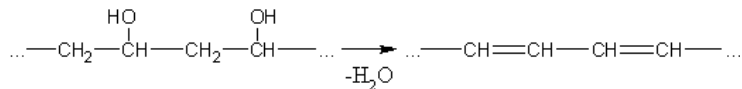


Аналогичные превращения претерпевают поливинилиденхлорид и поливинилбромид [7].

Полиен можно получать также из поливинилацетата при отщеплении уксусной кислоты:

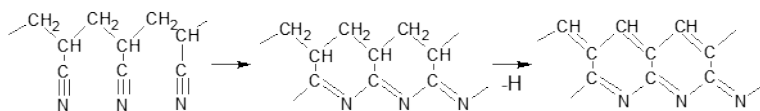


Для синтеза полисопряженных систем можно использовать поливиниловый спирт или его эфиры [7], которые при нагревании или облучении выделяют воду или спирт без заметной деструкции цепи:



В 1959 г. появилось сообщение о получении полупроводникового термостойкого материала термическим превращением полиакрилонитрила [5]. Уже давно известно, что полиакрилонитрил при нагревании меняет окраску: становится сначала желтым, затем красно-бурым и, наконец, черным. В настоящее время установлен, что термическое превращение ПАН приводит к

получению полимера, состоящего из конденсированных пиридиновых циклов с сопряжением как по связям $C\equiv C$, так и по связям $C\equiv N$:



Процесс внутримолекулярной циклизации, связанный с переходом связи $C\equiv N$ в $C=N$ -связь, заканчивается до 270°C . При более высокой температуре происходит дегидрирование с образованием лестничного полностью сопряженного полимера.

1.1.2. Поликонденсация

В химии полимеров с системой сопряжения поликонденсация является наиболее общим методом, позволяющим широко варьировать природу цепи сопряжения, характер функциональных групп и структуру ПСС, а следовательно, управлять их реакционной способностью, физико-химическими и электрофизическими свойствами [6].

К поликонденсации следует относить полиреакции, протекающие за счет взаимодействия функциональных групп или реакционных центров мономеров и сопровождающиеся замещением участвующих в реакции атомов или групп и гибелью активных центров в каждом акте роста полимерной цепи.

Спецификой процессов формирования ПСС, особенно в случаях, когда возможна плотная упаковка макромолекул, является понижение реакционной способности активного центра в процессе роста, обуславливающее обрыв цепи при сравнительно малых степенях полимеризации. Эта специфика проявляется не только в процессах полимеризации, но также при синтезе ПСС методами поликонденсации. Действительно, все полученные этим методом полимеры с развитой системой сопряжения обладают средним молекулярным весом не более 6000-8000, хотя и содержат малые доли фракции с более высоким значением \bar{M}_n .

В работе [7] приведена классификация реакций, протекающих по поликонденсационному механизму:

- 1) поликонденсация, протекающая по типу замещения (S_N , S_E , S_R);
- 2) поликонденсацию, протекающую по типу реакций присоединения - отщепления.

К первому типу реакций можно отнести окислительную поликонденсацию; поликонденсацию, сопровождающуюся дегалогенированием, дегидрогалогенированием или деазотированием; полиазосочетание; поликоординацию; ониевую полимеризацию; полирекомбинацию и т.п.

Второй тип включает реакции, в которых промежуточной стадией является присоединение атакующего реагента к кратной связи, сопровождающееся отщеплением низкомолекулярных продуктов. Сюда относятся реакции полиазинирования, поливинилирования (с использованием реакции Виттига), конденсации карбонилсодержащих мономеров с фенолами и ароматическими аминами, полиэтерификация, полиамидирование, циклополиконденсация и др.

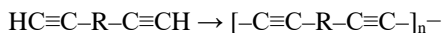
Ниже приведены примеры некоторых типичных реакций поликонденсации.

Окислительная поликонденсация

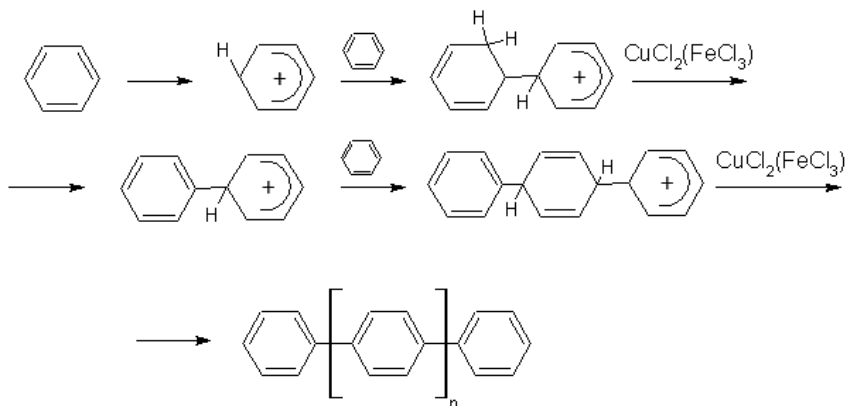
Окислительная поликонденсация протекает с отщеплением водорода (или других атомов) в результате взаимодействия мономеров с кислородом или другими окислителями.

Отрыв атомов при действии окислителей возможен не только при действии окислителей по связи C-H, но также и от функциональных групп (ОН, SH, NHR и т.п.). Поэтому методом окислительной поликонденсации можно получать карбо- и гетероцепные полимеры с насыщенными цепями и ПСС с более или менее протяженными фрагментами сопряжения (полиацетилены, полифенилены и др.)

В 1870 г. Глезер установил, что при окислении фенилацетиленида меди кислородом воздуха образуется дифенилдиацетилен [8]. С тех пор эта реакция используется как общий метод получения ди- и полиинов с применением в качестве окислителя ферроцианида калия или раствора хлорной меди и хлористого аммония в присутствии кислорода:



Наряду с синтезом полиинов метод окислительной дегидрополиконденсации дает возможность синтезировать полиарилены, и, в частности, полифенилены на основе ароматических углеводородов. Так, П. Ковачек с сотр. осуществил дегидрополиконденсацию бензола (при 35-80°C) под действием системы, состоящей из катализатора (AlCl_3), сокатализатора (H_2O) и окислителя (CuCl_2) [9]. В общем виде образование полифенилена из бензола предложено выразить следующей схемой:



Образующийся в результате этой реакции полифенилен представляет собой нерастворимый, неплавкий продукт коричневого цвета с содержанием парамагнитных центров (ПМЦ) 10^{16} - 10^{17} спин/г, характеризующийся высокой термостабильностью (в инертной атмосфере до 700-800 °C).

Таким образом, в результате синтеза ПСС с помощью проведения различных реакций поликонденсации образуются, как правило, неакционноспособные, очень высокоплавкие или неплавкие и

нерастворимые продукты, мало- или не пригодные к последующему применению.

Пиролиз нафталина, антрацена

Ранее сообщалось об образовании парамагнитных полимеров с системой сопряжения в процессе термообработки антрацена при 450°C [10].

Значительный интерес представляют результаты рентгеноструктурного анализа полимерных фракций антрацена, параллельно с которыми определялись межплоскостные расстояния исходного антрацена, а также биантрила, который, по предположению авторов, является промежуточным между антраценом и его полимерной фракцией. Результаты исследования, представленные на рис. 1.1.2-1, показали, что все полимерные фракции имеют кристаллическую структуру, отличную от антрацена.

Наличие диффузных колец на рентгенограммах полимерных фракций антрацена указывает на присутствие в них рентгеновски аморфных участков. В качестве примера на рис. 1.1.2-2 приведена фотография рентгенограммы одной из полимерных фракций антрацена, полученной при 450°C.

На основании рентгеноструктурного анализа, а также определения элементарного состава антрацена ($C : H = 1,66 - 1,68$) авторы заключили, что растворимые в бензоле полимерные фракции состоят из 6-9 мономерных звеньев, соединенных между собой в положении 1,4.

Данные о концентрации парамагнитных центров в полиантраcene в вакууме в основном коррелируют с результатами определения молекулярных весов фракций, с учетом содержания нерастворимых продуктов. Как правило, чем выше \bar{M}_{cp} полимера, тем выше концентрация парамагнитны центров в нем [11].

Авторы работы не рассматривают механизм получения полиантрацена, но, скорее всего, протекает реакция поликонденсации, что позволяет включить эту работу в данный раздел обзора.

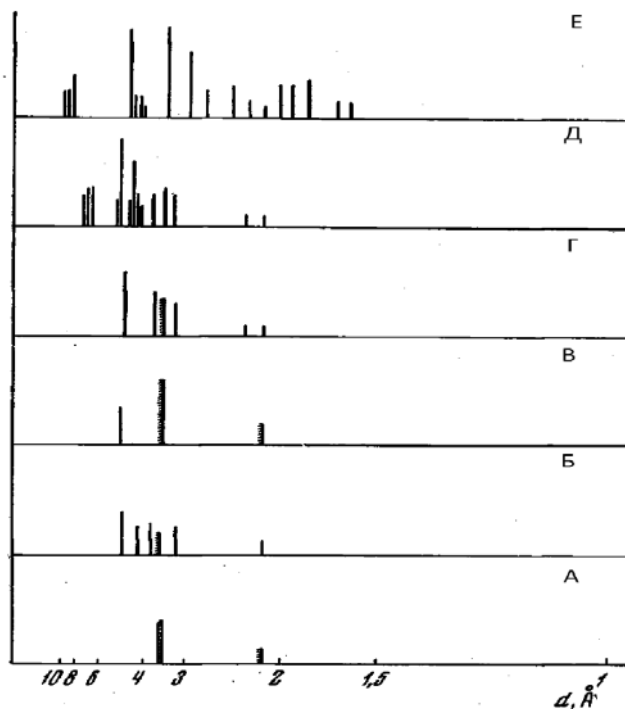


Рисунок 1.1.2-1. Рентгенограмма антрацена, биантрила и полимеров антрацена Полиантрацен I получен при трехчасовой термообработке при 450°C; полиантрацен II - при термообработке в течении 4час. 15мин при 450°C:

А - полиантрацен (нерастворимая фракция); Б - полиантрацен из антрацена, активированного ПМЧ; В - полиантрацен II (растворимая фракция); Г - полиантрацен I (растворимая фракция); Д - биантрил; Е - антрацен.

d - Межплоскостные расстояния [Å]



Рисунок 1.1.2-2. Рентгенограмма растворимой полимерной фракции, полученной при термообработке антрацена при 450°C

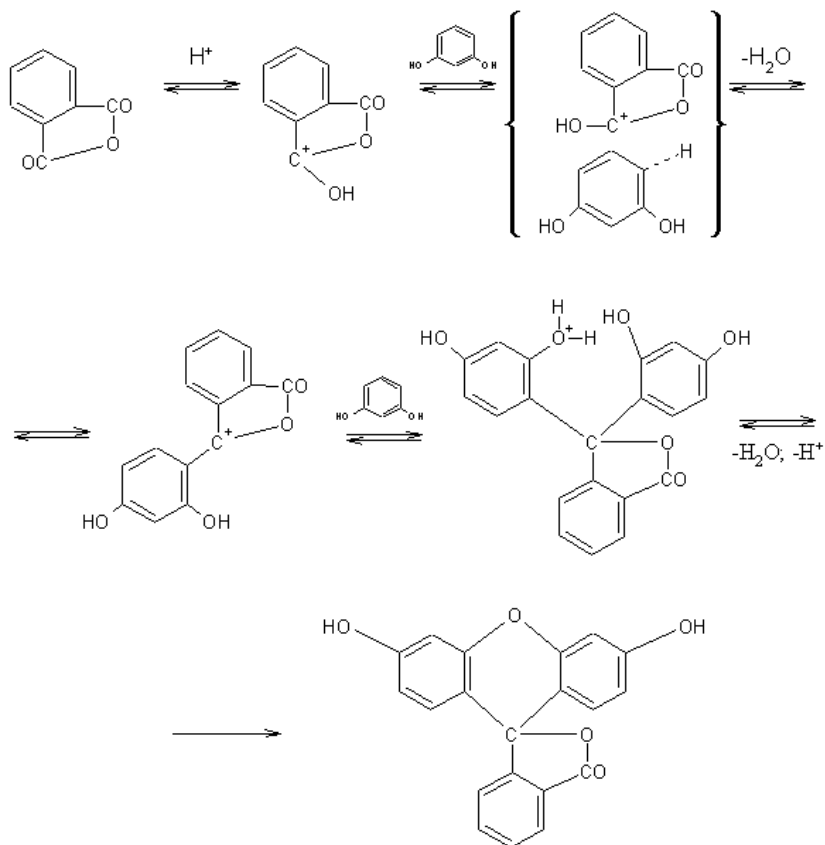
Поликонденсация карбонилсодержащих мономеров с соединениями, содержащими подвижный атом водорода

В органической химии известно большое число соединений, в которых реализуется сильная поляризация алкильной (например, метильной) группы. Такая поляризация обуславливает прототропные превращения и специфику реакций присоединений и конденсации [12].

Повышение реакционной способности алкильного радикала может проявляется при его сопряжении с электроотрицательными карбонильными, оиевыми группами или гетероциклами. Наличие поляризованного алкильного радикала повышает реакционную способность в присутствии основных или кислотных катализаторов.

К реакции конденсации по карбонильной группе, протекающей в присутствии кислотных катализаторов, относится взаимодействие ангидридов ароматических двухосновных кислот с фенолами или ароматическими аминами. Поликонденсация этого типа применяется для синтеза

трифенилметанового и ксантовых красителей. Обычно в качестве катализаторов этой реакции используется хлорид цинка или сильные минеральные кислоты. Механизм конденсации ангидридов дикарбоновых кислот еще окончательно не выяснен. Вероятно, этот процесс протекает с участием карбокатионов, реагирующих с активными центрами ароматических ядер фенолов, например:



Макнейл и Вайс применяли эту реакцию для синтеза поликсантонов. Проводя поликонденсацию двухатомных фенолов (резорцин, гидрохинон) с фталевым ангидридом при эквимольных соотношений реагентов в присутствии хлорида цинка при 200-250°C, они получили темноокрашенные полимеры, растворимые в щелочи [13].

1.1.3. Полимеризация ацетиленов

Интерес к изучению процессов полимеризации ацетилена и его производных объясняется возможностью получения макромолекул линейной, циклической и линейно-циклической структуры, а также различных типов димеров, тримеров, содержащих олефиновые и ацетиленовые связи.

Различные аспекты рассматриваемого вопроса изложены в ряде обзоров и монографий [14, 15]. Изученные ацетиленовые мономеры общей формулы $RC\equiv CR'$ по типу своих заместителей у связи $C\equiv C$ принадлежат к различным классам органических соединений: алкильные, ароматические и гетероароматические заместители, кислоты, простые и сложные эфиры кислот, альдегиды, амиды кислот и др.

Своеобразие реакционной способности алкинов определяется прежде всего высокой электронной плотностью тройной связи, цилиндрической симметрией для распределения электронов относительно оси молекулы и слабой поляризуемостью π -электронов, что затрудняет электрофильную и облегчает нуклеофильную атаку тройной связи. Благодаря указанным особенностям алкины легко образуют π -комплексы и ацетилениды металлов. Таким образом, следует ожидать наибольшей легкости полимеризации алкинов под действием анионных и комплексных (на основе соединений переходных металлов) катализаторов. С другой стороны, необходимо иметь в виду, что легкость отщепления ацетиленового протона способствует обрыву и передачи цепи, а сильные основания вызывают ацетилен-алленовую перегруппировку [15].

Движущей силой полимеризации непредельных соединений является относительная слабость кратных связей углерод-углерод по сравнению с одинарной связью.

Радикальная полимеризация

- Термическое инициирование

Наиболее детально изучены превращения фенилацетилена (ФА), как самого простого и доступного мономера [14, 16-17]. Начиная примерно со 120°

из ФА образуется аморфный, растворимый, окрашенный линейный полиен. Молекулярная масса полимера \bar{M}_n мало зависит от условий полимеризации.

Термическую полимеризацию ФА удовлетворительно объясняет бимолекулярный механизм инициирования. Считают, что при этом возможно образование двух наиболее устойчивых бирадикалов: триплетного (транс-1,4) и синглетного (цис-1,3). На первом происходит главным образом рост цепи линейного полимера, на втором - трифенилбензолов. Это приводит к нарушениям внутримолекулярной структуры с образованием в полимерной цепи фениленовых и циклогексадиеновых фрагментов с различными заместителями.

Аналогично ФА полимеризуются пиридилацетилены и 2-метил-5-этинилпиридин [14, 17-18].

Ацетиленовые производные конденсированных ароматических углеводородов, в частности 9-этинилантрацен, сравнительно легко полимеризуются при 100-120°C. Однако при этом происходит нарушение внутримолекулярной структуры с образованием 9, 10-антриленовых фрагментов [19].

- Полимеризация в присутствии радикальных инициаторов

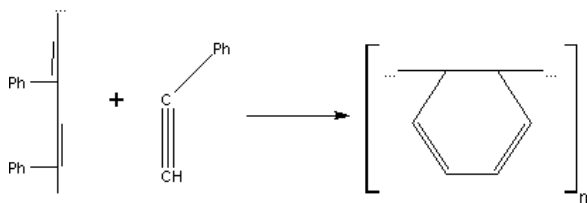
Иницированная радикальная полимеризация ацетиленов не имеет каких-либо преимуществ по сравнению с чисто термическим процессом. Об этом свидетельствует весьма ограниченный выбор инициаторов; существенный вклад в ряде случаев термических процессов, затрудняющих изучение кинетики реакции; невысокая конверсия мономера; низкий молекулярный вес образующегося полимера; загрязнение полимера продуктами разложения инициатора. Интересно, что при иницированной радикальной полимеризации ацетиленов конверсия мономеров не превышает (или незначительно превышает) конверсию по сравнению с чисто термической полимеризацией. Внутримолекулярная структура полимеров также отличается неопределенностью и имеет не только звенья $-\text{HC}=\text{CR}-$ [18].

- Радиационное и фотоиницирование

Наиболее детально изучена радиационная полимеризация ФА [20]. Она проводилась в широком интервале температур ($-196 - +100^{\circ}\text{C}$), в массе и в растворе, под действием иницирующих облучений различной мощности и в широкой области доз.

Механизм радиационной полимеризации ФА определяется в основном температурой процесса.

Серьезным недостатком радикальных способов полимеризации является неопределенность внутримолекулярной структуры полимерных молекул. Так, например, авторы [14] считают, что в молекулах поли-фенилацетилена имеются фениленовые и циклогексадиеновые фрагменты, имеющие заместители в различных положениях и образующиеся в результате протекания реакции Дильса-Альдера между мономером и образовавшейся полимерной цепью:



Кроме того, применение радикальных способов полимеризации терминальных диацетиленов общей формулы $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ всегда приводит к получению нерастворимых продуктов, в том числе интересного мономера пара-диэтинилбензола [21].

Полимеризация под действием соединений переходных металлов

В [14] достаточно подробно рассмотрены вопросы полимеризации замещенных ацетиленов в присутствии разнообразных соединений переходных металлов. Ниже рассмотрена только часть имеющейся информации об этом, поскольку этому вопросу посвящены десятки статей.

Длительное время изучаются различные реакции ацетиленов на солях Cu (I), сопровождающиеся образованием нерастворимых в органических растворителях аналогов купрена. В случае превращения ФА на CuO при $250-$

350°C в растворимый полиен с $\bar{M}_n = 7000$ предполагается, что полимеризация протекает через стадию образования линейного сопряженного-полиена, который в результате межмолекулярной реакции Дильса-Альдера переходит в трехмерный продукт.

Предложено несколько механизмов циклической олигомеризации и линейной полимеризации ацетиленов, что является отражением, прежде всего, большого разнообразия использованных каталитических систем [14, 47-48]. Однако противоречивость или отсутствие ряда данных по кинетике и химизму процессов, часто обусловленные экспериментальными трудностями, позволяет говорить об этих механизмах лишь как о гипотетических [22]. Несмотря на большое разнообразие соединений переходных металлов, являющихся катализаторами полимеризации ацетиленов, первой стадией реакции линейной полимеризации и циклотримеризации считают координацию ацетиленов на переходном металле по типу π -комплекса.

Как и в случае радикальной полимеризации монозамещенных ацетиленов в структуре полимерных цепей часто присутствуют фениленовые и циклогексадиеновые фрагменты, а при полимеризации терминальных диацетиленов $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ всегда образуются частично- или полностью нерастворимые продукты [21]. Поэтому и этот способ не пригоден для синтеза растворимых, перерабатываемых продуктов из терминальных диацетиленов.

Катионная полимеризация

Выше говорилось о том, что электрофильная атака на тройную связь затруднена. Поэтому катионная полимеризация ацетиленовых мономеров либо затруднена, либо невозможна [14]. Так, например, полимеризация протекает с трудом для мономеров, имеющих электродонорные алкильные заместители.

Анионная полимеризация

Как отмечалось выше, склонность алкинов к взаимодействию с нуклеофильными реагентами должна определять их более высокую

реакционную способность в процессе анионной полимеризации по сравнению с радикальной и катионной.

Подтверждением этому служит анионная полимеризация в мягких условиях толана (30-70⁰C) [23], который термическим путем образует полимер только при высоких температурах выше 300⁰C [24]. При этом было доказано, что уже при температуре выше 250⁰C происходит деструкция цепей политолана. Таким образом, термическая полимеризация не может быть путем синтеза бездефектного политолана.

С увеличением электрофильности заместителей у тройной связи реакционная способность мономеров возрастает.

Рассмотрим более подробно некоторые общие закономерности и особенности элементарных стадий процесса анионной полимеризации ацетиленов.

Инициирование. С использованием для инициирования переноса электрона с металлоароматического комплекса (например натрий-нафталин) на мономер заподимеризованы толан, тетронитрил и др. Инициирование путем переноса электрона происходит мгновенно и сопровождается образованием окрашенных продуктов.

Большую группу веществ составляют полярные инициаторы, вызывающие раскрытие тройной связи мономера с образованием карбанионов. Относящиеся к этому классу металлоорганические соединения иницируют полимеризацию дизамещенных и цианзамещенных ацетиленов. Аналогичным образом иницируют полимеризацию дизамещенных и монозамещенных ацетиленов такие слабые нуклеофилы, как соли и алкоголяты щелочных металлов. Конечно, в этом случае мономеры должны иметь очень сильные электроноакцепторные заместители, например группу -CN. Полимеризация в присутствии солей щелочных металлов может протекать одновременно через анион-радикал и карбоний-ионы [25].

Особый тип реакции инициирования наблюдается при полимеризации монозамещенных ацетиленов под действием сильных нуклеофильных агентов,

например: ФА на $n\text{-BuLi}$, а также метил-, этил- и фенилацетилена на литиевой и натриевой солях в ДМСО. В этом случае кислый ацетиленовый атом водорода замещается на металл, а рост цепи осуществляется внедрением мономера по связи углерод-металл. В пользу такого механизма свидетельствует полимеризация ацетиленов на ацетиленидах щелочных металлов [26].

Рост цепи. Для ацетиленов, как и в случае анионной полимеризации винильных мономеров, существуют, вероятно, различные типы активных центров роста цепи с различной реакционной способностью. Исследование полимеризации ацетиленов в ДМСО показало, что рост цепи происходит на активных центрах, представляющих собой сольватированный комплекс карбаниона с мономером. Прибавление в систему сильно диссоциирующей соли ($\text{NaNO}_3, \text{NaI}$) затрудняло или прекращало полимеризацию. Большой избыток соли подавлял и первоначальную координацию ацетиленида и мономера. Полученные данные позволили сделать вывод, что рост цепи в сильно сольватирующей среде с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \geq 23$) осуществляется преимущественно свободными анионами.

Обрыв цепи. Обрыв цепи может вызываться различными причинами и, прежде всего, обрывающими агентами в виде посторонних примесей (вода, спирты, галогены и др.). Автообрыв полимерной цепи может происходить за счет переноса на активный центр каких-либо атомов или групп от мономеров или растворителей из полимеризационной системы. Например, масс-спектрометрическое изучение полигексафторбутина-2, полученного в присутствии CsF , показало, что инициирование осуществляется ионом F^- , а перенос протона с растворителя на карбанион обрывает цепь [25].

Отсутствие факторов, приводящих к обрыву цепи, предполагает образование "живущих" полимеров. Действительно, полиацетилен, полученный на натриевой соли ДМСО, в течении длительного времени сохраняет способность давать блок-сополимеры с акрилонитрилом,

метилметакрилатом и стиролом. При этом ряд активности винильных мономеров соответствует таковому для их анионной полимеризации.

В [39] описан синтез блок-сополимеров либо путем предварительной полимеризации дифенилбутадиина (ДФБ) в присутствии $n\text{-BuLi}$ с последующим добавлением изопрена к части реакционной смеси, либо путем полимеризации изопрена в присутствии натрий-нафталинового комплекса с последующим прибавлением ДФБ. Результаты исследований свидетельствовали о том, что синтезированные образцы блок-сополимеров представляли собой индивидуальные соединения, не содержащие примеси гомополимеров. Поэтому отсутствие обрыва и передачи цепи при гомополимеризации и блок-сополимеризации ДФБ свидетельствовали о наличии "живых" цепей при полимеризации ДФБ в описанных условиях.

Некоторые экспериментальные факты позволяют говорить об уменьшении реакционной способности "живущего" полимера с ростом длины полимерной цепи и об увеличении длины полиеновой цепи, находящейся в равновесии с мономером, при понижении температуры реакционной смеси. Следовательно, даже в процессе "живой" полимеризации может иметь место прекращение роста цепи из-за достижения термодинамического равновесия системы. В этом случае изменение скорости полимеризации в ходе реакции объясняется только увеличением резонансной стабилизации аниона в процессе роста сопряженной цепи. Проведенные расчеты подтверждают эти выводы.

Было показано [27], что именно анионный способ полимеризации терминального пара-диэтинилбензола формулы $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$ приводит к получению полностью растворимого полисопряженного полиенового полимера вследствие селективной полимеризации мономера только по одной связи $-\text{C}\equiv\text{CH}$. В результате образуется полимер следующей структуры $-\text{[HC} = \text{C}(\text{n} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}\equiv\text{CH}) -]_n -$. Таким образом в каждом звене полимера присутствует боковой заместитель $-\text{PhC}\equiv\text{CH}$ [27]. Это дает возможность проводить различные полимераналогичные превращения за счет

реакционноспособных фрагментов $\text{—C}\equiv\text{C—}$ и $\equiv\text{C—H}$. Использование подобных полимеров открывает возможность получения самых различных комплексов, структура которых будет задана как полимерной цепью, так и комплексообразующим агентом. Регулированием типа и количества комплексообразующего агента может позволить получать в полимере небольшие металл-органические фрагменты, так и достаточно протяженные кластеры металлов.

Таким образом, предпочтительным синтезом полисопряженных полимеров является полимеризация ацетиленовых и диацетиленовых мономеров. В зависимости от строения мономеров необходимо выбирать соответствующий метод синтеза, при этом наиболее перспективным представляется анионный метод полимеризации.

1.2. Синтез металлоорганических соединений

Существует достаточно большое количество публикаций, в том числе обзоров, по синтезу, исследованию свойств и применению металлосодержащих полимеров [28-30].

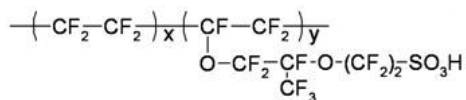
Однако имеется крайне ограниченное количество публикаций о синтезе ацетиленовых мономеров и, тем более, полисопряженных полимеров, содержащих металлы. Низкомолекулярные, не способные к полимеризации, металл – этинильные комплексы в обзоре рассматриваться не будут.

1.2.1. Синтез металлоорганических соединений не полисопряженных полимеров

В данном разделе приведены в качестве примеров некоторые публикации, демонстрирующие разнообразные подходы к синтезу и применению таких металлоорганических соединений, которые не имеют полисопряженные полимерные цепи.

Нафийон-иономер перфторсульфоната, впервые синтезирован Вальтером Гроттом в конце 60-тых годов [32]. Этот материал под названием Nafion обладает множеством уникальных свойств, важнейшим из которых является

свойство протонной проводимости, используемое при производстве топливных элементов. Основной функцией подобной мембраны является пропуск ионов водорода и задержание электронов. Мембрана Nafion представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомомера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами:



За счет ярко выраженных гидрофобных свойств перфторированного скелета и наличия полярных сульфогрупп в мембране происходит самоорганизация, в процессе которой образуются транспортные каналы, богатые водой и сульфогруппами, которые разделены гидрофобными полимерными цепями. Такая уникальная структура обеспечивает мембранам Nafion® одновременно высокую протонную проводимость и механическую прочность. Кроме того, такие мембраны имеют чрезвычайно высокую химическую стойкость (как к гидролизу, так и к окислению), сравнимую с тефлоном и высокую термостойкость [32].

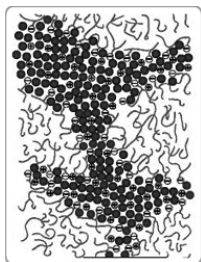


Рисунок 1.2.1-1.

Структура мембраны Nafion

В работе [33] проведена иммобилизация ионов железа на пленку Нафион с целью создания перспективного материала является для проведения фотореакции Фентона в нейтральном диапазоне pH. Пленка была хорошим комплексообразующим агентом для железа, которое оказалось стабильным в

условиях окисления и в водных условиях. Эффективность этого нового фотокатализатора была продемонстрирована на разложении 4-хлорфенола.

Подобная работа с применением ионов железа была проведена на образцах такой же пленки с целью создания Фентон - катализатора для разрушения другого токсичного вещества - 2,4-дихлорфенола [34].

С применением полиакриловой кислоты, поли-4-винилпиридина и поли(2-Н,Н-диметиламиноэтил)метакрилата были синтезированы металлосодержащие соединения путем комплексообразования с ионами железа в водных растворах раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Степень внедрения ионов железа в полимерных матрицах зависела от относительного содержания функциональных групп в полимерах. Изучены полимеры, такие как полиакриловая кислота, поли-4-винилпиридина и поли(2-Н,Н-диметиламиноэтил)метакрилата. Содержание металлов в полимерных комплексах было 9.0 - 30.0 (для акриловой кислоты на основе сополимеров); $0.1 \div 5.3$ (для сополимеров 4-винилпиридина), $19.7 \div 34.4$ (для поли(2-Н,Н-диметиламиноэтил)метакрилата) мг ионов металла на грамм полимерного носителя, соответственно. Была предпринята попытка оценить структуру Fe-содержащих полимерных материалов методом Мессбауэровской спектроскопии [35-36]. Однако синтезированные образцы не были испытаны в качестве полимерных пленочных компонентов катализатора Фентона.

В диссертации [37] проведен многостадийный синтез комплекса полистирола с карбонилем молибдена. Для этого вначале полистирол был обработан $n\text{-BuLi}$ для введения в п-положении Li. Далее добавляли циклопентенон с образованием в п-положении пентадиена. Затем полученное соединение обрабатывали карбонилем $\text{Mo}(\text{CO})_3$, в результате чего был закреплен карбонил Mo на полистироле. Этот комплекс предложено использовать для гидрогенолиза органических соединений.

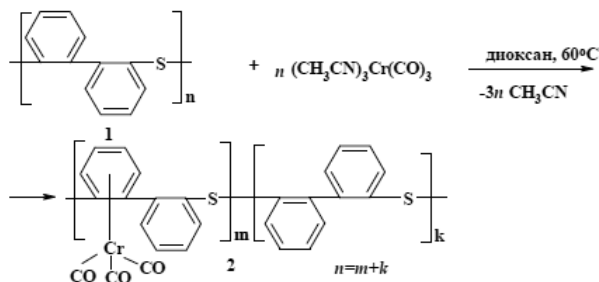
В работах [38] описан синтез п-этинилстирола, который затем был закомплексован с карбонилем кобальта. На основе этого мономера за счет полимеризации по связи $\text{C}=\text{C}$ был получен соответствующий полимер.

Полимеры предложено использовать в подготовке высокодисперсных (наноразмерных) металлов или оксидов металлов в полимерных пленках путем разложения металлоорганических радикалов, которые химически прикреплены вдоль полимерной цепи.

Вышеописанные в данном разделе металлосодержащие полимеры не относятся к классу ПСС. Однако предложенные авторами этих работ подходы к получению и применению описанных разнообразных материалов с большим успехом могут быть применены и при использовании соответствующих металлосодержащих полиацетиленов.

1.2.2. Синтез металлоорганических соединений полисопряженных полимеров

В работе [2] проведена реакция модификации поли-2,2'-дифениленсульфида. Для введения хромтрикарбонильной группы в ароматический секстет поли-2,2'-дифениленсульфида в качестве источника $\text{Cr}(\text{CO})_3$ использовали трис(ацетонитрил)хромтрикарбонил:



По данным элементного анализа комплекс содержал 2,4 % хрома, что свидетельствовало примерно о 15 % - ной координации хрома с ароматическими фрагментами макромолекулы (один атом хрома приходился на каждое седьмое ароматическое кольцо). Строение комплекса подтверждено методами ИК- спектроскопии, а также ^1H и ^{13}C ЯМР- спектроскопии.

В работе [31] получены π -арен-металл-трикарбонильные комплексы на основе карбонилы молибдена, хрома, ванадия и различных полифениленов.

Методом твердофазной топохимической полимеризации получен полидиацетилен, на основе которого синтезированы незначительно отличающиеся структурой комплексы с соединениями родия [28]. Однако эти комплексы могут селективно гидрировать либо только диены, либо только акрилонитрил.

Сообщалось [40], что специальная обработка пиролизом некоторых полимерных комплексов позволила получить образцы материалов, уменьшающих в 10 раз добротность поля в волноводе спектрометра ЭПР по сравнению с феррит-содержащими материалами. Это свидетельствовало о появлении в материале ферромагнитных свойств.

Таким образом, на основе замещенных полиацетиленов и полидиацетиленов могут быть синтезированы металл-полимерные комплексы, обладающие интересными свойствами. Поэтому синтез таких материалов и исследование их свойств представляется весьма перспективным.

Заключение по литературному обзору

Рассмотрение литературного обзора в целом позволяет сделать следующие выводы:

- металлоорганические полимерные соединения, в том числе на основе полимеров с системой сопряженных связей, обладают комплексом полезных свойств;
- полимеры с системой сопряженных связей могут быть синтезированы различными путями;
- наиболее перспективным путем синтеза полимеров с системой сопряженных связей является гомо- и сополимеризация моно- и дизамещенных ацетиленовых мономеров, позволяющий регулировать внутримолекулярное строение получающихся полимеров;
- вследствие особенности электронного строения связи $C\equiv C$ анионная полимеризация моно- и дизамещенных ацетиленовых мономеров является предпочтительной по сравнению с другими методами их полимеризации;

- с использованием замещенных полиацетиленов могут быть синтезированы металлоорганические соединения с необычными свойствами.

С учетом вышесказанного была поставлена цель: получение парамагнитного ПДЭБ и последующий синтез на его основе металлоорганического комплекса.

ВЫВОДЫ по работе

- Проанализирована литература, посвященная получению ПСС. В результате анализа литературных данных был сделан выбор получения ПСС в пользу методов анионной полимеризации и полимеризации под действием МПВ. В качестве исходного ацетиленового мономера был выбран п-диэтинилбензол, полимеризация которого в описанных в методической части условиях позволяет получать растворимый полимер;

- Проведена анионная полимеризация п-диэтинилбензола в присутствии $n\text{-BuLi}$ с образованием растворимого полимерного продукта и изучена структура полученного растворимого полимера;

- Проведена полимеризация под действием металлов переменной валентности с образованием растворимого полимерного продукта и изучена структура полученного растворимого полимера;

- Методом ГПХ была установлена молекулярная масса полученных полимеров;

- Проведен синтез парамагнитного π -комплекса поли-п-диэтинилбензола с дикобальтоктакарбонилом, обладающего парамагнитными свойствами;

- Показано, что комплексы имеют меньшую устойчивость при термоокислительной деструкции по сравнению с исходным полимером за счет первоначального отрыва карбонильных групп;

- При температурах 300, 400 и 500°C проведен пиролиз синтезированного полимерного комплекса при постоянном вакуумировании образцов;

- Образцы пиролизатов были исследованы методом РФЭС;

- Образец порошка пиролизата полученного при 500°C реагирует на поднесение к нему магнита, что свидетельствует о наличии ферромагнитных свойств;

- Для точного описания магнитных свойств требуются значительные количества образца (не менее 20г).

Список литературы

1. Юффа. А.Ф., Лисичкин Г.В. // Успехи химии. (1978) Т. 47, № 8, С. 1414.
2. Зачернюк Б.А., Васильков А.Ю., Соловьева Е.Н., Чернова Н.С., Родловская Е.Н., Силкина Т.А., Неделькин В.И.. // Металлополимерные комплексы на основе полиариленсульфидов (2009). XVI Всероссийская конференция структура и динамика молекулярных систем. Яльчик-2009. Сборник статей Ч.1. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2009. - 314 с. Секция 1. Подсекция "Полимерные, композиционные и мембранные материалы". ISBN978-5-8158-0706.
3. Greenfield H., Stenberg H.W., Friedel R.A. // J. Am. Chem. Soc. (1956) V. 78, N 1, P. 120.
4. Берлин А.А., Черкашин М.И., Сельская О.Г., Лиманов В.Е. // Высокомолекулярные соединения. (1959), Т. 1, С. 1817.
5. Топчиев А.В., Гейдрих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А., Кренцель Б.А., Кустанович И.М., Полак Л.С. // Доклады Академии Наук СССР. (1959), Т. 128, С. 312.
6. Берлин А.А. // Химическая промышленность (1960). № 5, С. 375.
7. Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э., Каргин В.А., Карпачева Г.П., Кренцель Б.А., Хутарева Г.В. // Химия полисопряженных систем (1972), "Химия", Москва.
8. Glaser K. // Ann. (1870), V. 154, P. 159.
9. Kovacic P., Kyriakis A. // Tetrahedron Letters (1962), V. 467.

10. Берлин А.А., Вонсяцкий В.А., Любченко Л.С. // Известия АН СССР, Отд. хим. н. (1962), С. 1312.
11. Григоровская В. А., Кушнерев М. Я., Скачкова В. К. // "О структуре и некоторых особенностях полимерных фракций, Высокомолекулярные соединения (1968), Т. 10, № 10, С. 2310.
12. Чубар Б. // Механизмы органических реакций, "Издатинлит" (1963), С. 150.
13. Mc Neill R., Weiss D.E. // Austral. J. Chem.(1959), V. 12, № 4, P. 643
14. Чаусер М.Г., Родионов Ю.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. // Успехи химии (1976), Т. 45, № 4, С. 695-697, 701.
15. Вартамян С.А., Баданян Ш.О. // Успехи химии (1967), Т. 36, С. 1563.
16. Берлин А.А., Блюменфельд Л.А., Черкашин М.И., Калмансон А.Э., Сельская О.Г. // Высокомолекулярные соединения (1959), Т. 1, С. 1361.
17. Банцырев Г.И., Щербакова И.М., Черкашин М.И., Калихман И.Д., Чигирь А.Н., Берлин А.А. // Известия Академии Наук СССР (1970), сер. хим., С. 1762.
18. M G. Chauser , Yu. M. Rodionov & M. I. Cherkashin // Study of Radical Polymerization of Arylacetylenes, Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry Volume 11, 1977 - Issue 6 Pages 1113-1135.
19. C. Simonescu, S. Dumitrescu, V. Perces // IV симпозиум "Полимеры-73", Варна, 1973, тезисы докл., том I, стр. 466.
20. Баркалов И.М., Берлин А.А., Гольданский В.И., Дзантиев Б.Г. // Высокомолекулярные соединения (1960), Т. 2, С. 1103.
21. Чаусер М.Г., Ермакова В.Д., Черкашин М.И. // Успехи химии (1972), Т. 41, № 8, С. 1494.
22. L.S. Meriwether, E.C. Colthup, G.W. Kennerly, R.N. Reusch // J. Org. Chem. (1962), V. 27, P. 3930.
23. Кисилица П.П., Черкашин М.И., Мисин В.М., Черкашин А.А., Болондаева Н.И. // Наука (1973), С. 39.

24. Кисилица П.П., Черкашин М.И., Берлин А.А. // Известия Академии Наук СССР, сер. хим. (1967), С. 1959.
25. Дворко Г.Ф., Шилов Е.А. // Теор. и exper. химия (1967), Т. 3, С. 606, 612.
26. J. Wallach, J. Manassen // J. Polymer Science (1969), A-1, 7, P. 1983.
27. Глаголев Н.Н., Мисин В.М., Зайченко Н.Л., Черкашин М.И. // Химическая физика (1986), Т. 5, № 7, С. 972-977.
28. Alaa S. Abd-El-Aziz, Charles E., Jr. Carraher, Charles U., Jr. Pittman, John E. Sheats, Martel Zeldin // Transition Metal-Containing Polymers (Vol 6) 219 pages Wiley-Interscience ISBN: 0471684457.
29. Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Kestelman V.N, //Macromolecular metal carboxylates and their nanocomposites, Springer, Berlin, Heidelberg, 2010, 305 p.
30. Помогайло А.Д. //Катализ иммобилизованными комплексами, 1991, 448 с.
31. Сергеев В.А., Вдовина Л.И., Кононенко Н.Э. // Высокомолекулярные соединения. (1982) Т. 24А, № 6, С. 1304.
32. http://www.poly-com.ru/membranes_2.htm
33. Maletzky, P.; Bauer, R.; Lahnsteiner, J.; Pouresmael B. // Immobilisation of iron ions on nafion and its applicability to the photo-fenton method. Chemosphere, 1999, 38 (10), P. 2315-2325.
34. S. Sabhi, J. Kiwi // Degradation of 2,4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts(2001), Water Research, 35(8), P 1994-2002.
35. S. Ch. Turmanova // EXPRESS Polymer Letters 2007, Vol.1, No.9, P. 585-593.
36. S. Turmanova, D. Paneva, I.Mitov // Polymer Bulletin. May 2010, Volume 64, Issue 9, pp 891-905.
37. J. E. Frommer, <http://resolver.caltech.edu/CaltechETD:etd-08052009-075725>.

38. C. U. Pittman, Jr., M. D. Rausch // Organometallic polymers, Pure Appl. Chem., 58(4), 617-622 (1986).
39. Мисин В.М., Черкашин М.И. // Анионная блок-сополимеризация дифенилбутадиина, Доклады АН СССР (1980), т.256, №1, с. 96-98
40. Мисин В.М., Глаголев Н.Н., Мисин М.В. // Материал на основе поли-п-диэтинилбензола для защиты от электромагнитных полей. Сборник научных трудов 11 Международная Плесская конференция по магнитным жидкостям, (Сентябрь 2004), Плесс, Россия, с. 341-344
41. Iwashita Y., Ishikawa A., Kainosho M. // Spectroscopic study on bond hybridization of co-ordinated acetylenes// Spectrochim. Acta.Part A.-1971.-Vol.27,N2.-p/271-20
42. Мисин В.М., Черепанова Е.С., Любченко Л.С., Черкашин М.И. // Исследование полимеров на основе дифенилзамещенных ацетиленов методом ЭПР. Часть I. Экспериментальное исследование парамагнетизма полимеров в ходе реакции анионной полимеризации // Журнал физич. химии, 1985, т.59, №11, С. 2824-2831.
43. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. // Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во Сиб. отд-ния АН СССР, 1962. - 240 с.
44. Лебедев Я. С, Муромцев В. И. // ЭПР и релаксация стабилизированных радикалов. М.: Химия, 1972, с. 256.
45. Керингтон А., Мак-Легман Э. // Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970, с. 175, 207, 172
46. Рахимов А.И., Рахимова Н.А., Бабкин В.А., Титова Е.С. // Синтез, структура, физико-химические свойства и применение полиацетилена. Казань. Вестник Казанского технологического университета, 2014.
47. Yoshiki Chujo // Conjugated polymer synthesis: methods and reactions. Wiley-VCH, Weinheim. 2010.

48. Yong Liu, Anjun Qin, Ben Zhong Tang // Polymerizations based on triple-bond building blocks. Progress in Polymer Science, 2018. Volume 78 , March 2018, Pages 92-138

Композитные плазмонные наноструктуры на основе золота и органокремнезема

Шишмакова Елена Михайловна

Введение

На сегодняшний день весьма перспективными функциональными объектами являются плазмонные композитные наночастицы (КНЧ) со структурой ядро–оболочка на основе золота или серебра. При этом КНЧ может представлять собой металлическое ядро с кремнеземной оболочкой, либо иметь «инвертированную» структуру, т.е. кремнеземное ядро и металлическую оболочку.

Варьирование размера металлического ядра или толщины оболочки позволяет настраивать положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) таких КНЧ, что делает их привлекательными объектами для решения практических задач как фотоники и оптоэлектроники, так и медицины [1–4].

В отличие от классического способа формирования кремнеземного ядра (оболочки) на основе тетраалкоксисиланов в целом ряде случаев более перспективно применение функционализированных триалкоксисиланов, в первую очередь, – γ -меркаптопропилтриметоксисилана (МПТМС) [5].

Дополнительные возможности открываются при использовании в качестве ядер плазмонных КНЧ анизотропных частиц на основе МПТМС, например, тороидальной формы, самопроизвольное формирование которых впервые продемонстрировано в работе [6]. Для таких композитных структур должен наблюдаться не только существенный (вплоть до среднего ИК-диапазона) батохромный сдвиг полосы ЛППР, но и значительное усиление электромагнитного поля вблизи их поверхности.

В связи с широкой применимостью и востребованностью плазмонных КНЧ весьма актуальной для исследователей становится проблема разработки более эффективных методов синтеза и улучшения оптических характеристик структур на основе золота и органокремнезема.

Обзор литературы

1. Явление локализованного поверхностного плазмонного резонанса

В последние десятилетия большое внимание исследователей уделяется разработке способов получения функциональных наночастиц (НЧ) на основе благородных и переходных металлов, неметаллов, оксидов, а также композитных структур различной природы [7–13]. Такие частицы находят широкое применение при создании новых катализаторов, в оптоэлектронике, медицине, биохимии, наносенсорике и т.д. [1–4,14,15].

В настоящее время интенсивно развиваются исследования в области коллоидно-химического синтеза наночастиц на основе золота и серебра. Уникальные физико-химические свойства НЧ обусловлены способностью металла поглощать излучение с определенной длиной волны.

Основным отличительным оптическим свойством таких наночастиц, вызывающим интерес у исследователей, является наличие локализованного поверхностного плазмонного резонанса, а также возможность его тонкой «настройки» на нужную длину волны [16–20].

Явление ЛППР обусловлено совпадением собственной частоты колебаний электронов проводимости в наночастицах металла с частотой падающего излучения [21, 22]. При воздействии электромагнитной световой волны на металлические НЧ электроны проводимости начинают смещаться относительно положительно заряженных ионов кристаллической решетки металла. Этот сдвиг носит коллективный характер, и движение электронов согласовано по фазе. Смещение электронов создает вблизи поверхности частицы нескомпенсированные заряды. Впоследствии возникает соответствующая возвращающая сила, величина которой прямо пропорциональна величине смещения. Таким образом, электроны начинают совершать когерентные колебания в осциллирующем внешнем поле, которые и называются поверхностным плазмоном [23]. Поэтому можно утверждать о

наличии собственной частоты коллективных колебаний подвижных электронов проводимости металлической НЧ.

Поскольку поверхностные плазмоны представляют собой электромагнитные волны, распространяющиеся и локализованные строго вдоль границы раздела металл – диэлектрик (вакуум), как следствие, они оказываются чувствительны даже к незначительным изменениям граничных условий, например, к процессу адсорбции молекул на поверхности металлических наночастиц. Данное свойство позволяет использовать явление поверхностного плазмона для обнаружения сверхмалых концентраций биохимических соединений различной природы [24].

Первая теория, количественно описывающая явление поверхностного плазмонного резонанса и объясняющая красный цвет коллоидных растворов наночастиц золота, была написана Ми в 1908 году [25]. Основанием для теории послужило точное решение уравнений Максвелла для плоской электромагнитной световой волны, которая взаимодействует с небольшой сферой, обладающей аналогичной металлу макроскопической диэлектрической константой, зависящей от частоты. Данная теория описывает эффекты, характерные для сферических НЧ произвольных размеров.

Оптические свойства наночастиц несферической формы, например, наностержней и наносфероидов, несколько сложнее по своей сути, поскольку возвращающая сила, действующая на свободные электроны, весьма чувствительна к кривизне поверхности частицы. В зависимости от формы наночастиц значительно изменяется частота их поверхностных плазмонов. Таким образом, форма НЧ является одним из наиболее важных факторов в определении положения спектральной линии плазмонного резонанса. Для несферических частиц был предложен метод Т-матрицы Уотермана [26].

Эффективное возбуждение поверхностного плазмона происходит в том случае, когда частота падающего излучения ниже плазмонной частоты, т.е. собственной частоты колебаний свободных электронов. [27]. У большей части металлов плазмонная частота расположена в ультрафиолетовой области

спектра. В связи с этим, возбуждение ЛППР в металлических НЧ происходит под действием электромагнитного излучения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. В случае совпадения частоты колебаний падающего излучения с собственной частотой колебаний электронов проводимости возникает оптический резонанс, приводящий к резкому усилению электромагнитного поля вблизи поверхности частицы и увеличению сечения экстинкции. В результате в спектрах поглощения света появляется один или несколько пиков (полос поглощения или полос ЛППР) [28].

Количество и положение полос ЛППР в спектрах экстинкции плазмонных наноструктур определяются природой металла, зависят от формы и размера наночастиц, от диэлектрических свойств среды. Положение полосы ЛППР можно «настраивать» на определенную длину волны, изменяя размер, форму и структуру частиц [29]. С увеличением размеров плазмонных НЧ возрастает интенсивность полосы поглощения, наблюдается уширение пика ЛППР и его батохромный сдвиг [30, 31].

Число пиков в спектрах поглощения плазмонных наночастиц зависит от характера разделения зарядов в процессе возбуждения плазмонов. В небольших частицах сферической формы под действием электромагнитного излучения происходит образование диполя (рис. 1). Для частиц благородных металлов с диаметром ядер порядка 10 – 100 нм полоса ЛППР наблюдается в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Положение ЛППР для сферических наночастиц золота варьируется в узком диапазоне длин волн 520 – 580 нм с ростом диаметра частицы [20].

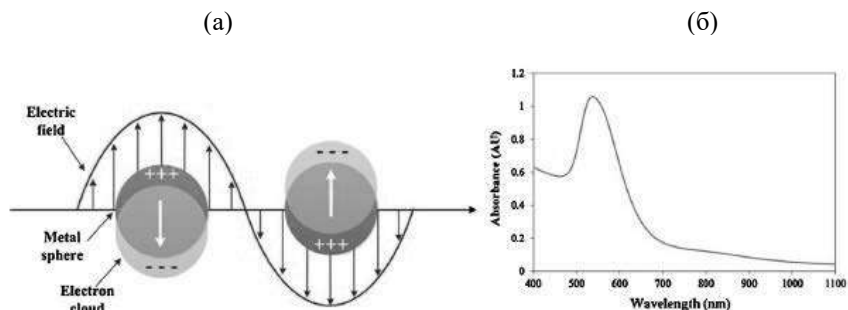


Рисунок 1. Схематическое изображение явления ЛППР для сферической наночастицы металла [32] (а). Положение полосы ЛППР для золотых наносфер [33] (б).

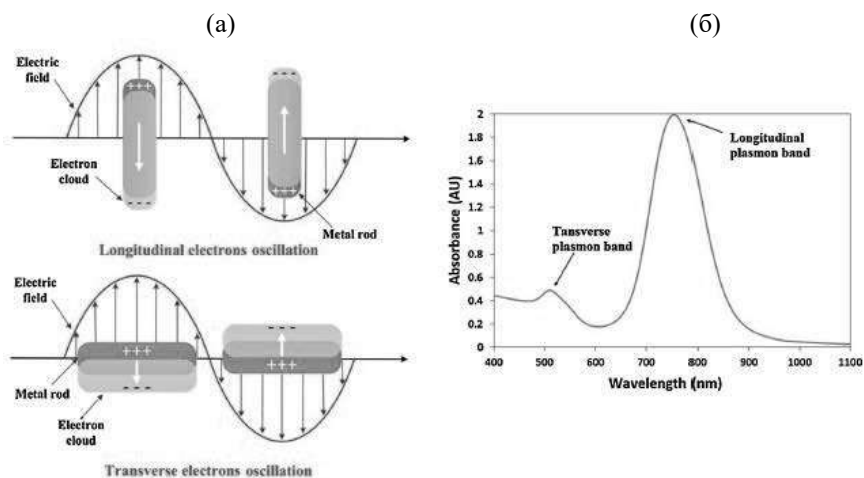


Рисунок 2. Схематическое изображение явления ЛППР на цилиндрических НЧ (а) и положение полосы ЛППР для золотых наностержней (б): продольный и поперечный плазмон, соответствующие колебаниям электронов вдоль продольной (рис.2а сверху) и поперечной оси (рис.2а снизу) цилиндра [33].

По мере укрупнения частиц увеличивается вероятность появления таких систем разделенных зарядов, как квадруполь и мультиполи, что приводит к появлению дополнительных полос ЛППР в спектрах экстинкции.

Цилиндрические частицы, например, наностержни, обладают двумя полосами ЛППР, что соответствует образованию двух диполей, колеблющихся в разных направлениях: вдоль и поперек цилиндрической оси (см.рис. 2). Варьирование геометрических параметров таких частиц приводит к изменению частот возбуждения продольного и/или поперечного плазмона, что влияет на положение полос ЛППР [18].

Оптические свойства композитных плазмонных наночастиц со структурой ядро–оболочка в первую очередь определяет природа входящего в состав металла. Варьирование размера и/или формы металлического ядра, а также толщины оболочки в инвертированных структурах (см. рис. 3) позволяет настраивать положение локализованного поверхностного плазмонного резонанса композитных наночастиц [34]. Кроме того, такое варьирование позволяет обеспечить требуемое соотношение относительных вкладов рассеяния и поглощения в спектр экстинкции наноструктур. Все это делает весьма перспективным применение плазмонно-резонансных КНЧ не только при создании различных устройств наноплазмоники, но и для использования в медицине [14, 15, 19, 34–44].

В настоящее время в медицине широко используются плазмонные золотые наночастицы (ЗНЧ). В частности для термоллиза раковых опухолей методом плазмонной фототермической терапии в качестве термосенсибилизаторов используют различные виды ЗНЧ: наносферы, наноклетки, наностержни, нанооболочки. Такая терапия основана на способности НЧ золота конвертировать энергию электромагнитного излучения в тепло. Впервые сферические наночастицы золота диаметрами 20 и 30 нм использовали в качестве нанотермосенсибилизаторов в 2003 г [45]. Также ЗНЧ активно исследуются для терапии новообразований в качестве радиосенсибилизаторов, результативность действия которых зависит от условий облучения.

Изменение характера покрытия золотых наночастиц способно увеличить эффективность накопления в опухолевой ткани [46].

Дополнительная модификация поверхности ЗНЧ химически инертной оболочкой из кремнезема способствует стабилизации частиц золота, снижает их агрегацию в кровотоке, предотвращает нежелательную адсорбцию молекул на поверхности золота.

Использование полиэтиленгликоля (ПЭГ) также увеличивает стабильность ЗНЧ. Наночастицы золота, конъюгированные с молекулами ПЭГ, дольше циркулируют в кровотоке по сравнению с непокрытыми ЗНЧ [47]. Постепенно ПЭГ-покрытые НЧ накапливаются в ткани опухоли благодаря повышенной проницаемости кровеносных сосудов патогенной области из-за нарушения структуры эндотелиальных клеток [48]. Так, например, в работе [49] показано, что при внутривенном введении пегилированных золотых наностержней мышам с привитой меланомой удалось достичь полного разрушения опухоли методом фототермолиза.

Для эффективного проведения терапии раковых опухолей (например, импульсной лазерной гипертермии – ИЛГ) необходимо использование лазеров с длиной волны в диапазоне от 600 до 1100 нм, что соответствует терапевтическому окну прозрачности биологических тканей. В этом оптическом диапазоне поглощение света биотканью минимально, поэтому достигается максимальная глубина проникновения электромагнитного излучения [50]. В ближней ИК-области находятся два таких диапазона: в интервале длин волн 650–950 нм и 1000–1350 нм [51]. Когда плазмонные НЧ на основе золота, предварительно введенные в опухоль, подвергают воздействию лазерного излучения с длиной волны близкой или совпадающей с положением ЛППР, значительная часть поглощенного света трансформируется в тепло. Это приводит к сильному нагреванию НЧ, и, как следствие, к термолizu раковых клеток [17, 19, 35-42]. В этой связи особый интерес вызывают наночастицы, максимум ЛППР которых находится в диапазоне 650–1350 нм.

Возможностью настройки ЛППР на длину волны, соответствующую «окну прозрачности», обладают как золотые наностержни, так и КНЧ с

инвертированной структурой, т.е. с диэлектрическим (например, кремнеземным) ядром и металлической оболочкой (рис. 3). В качестве кремнеземного ядра в таких структурах могут использоваться частицы как сферической, так и анизотропной формы. Для «инвертированных» КНЧ сферической формы варьировать положение ЛППР возможно в диапазоне длин волн от 600 до более 1000 нм [15].

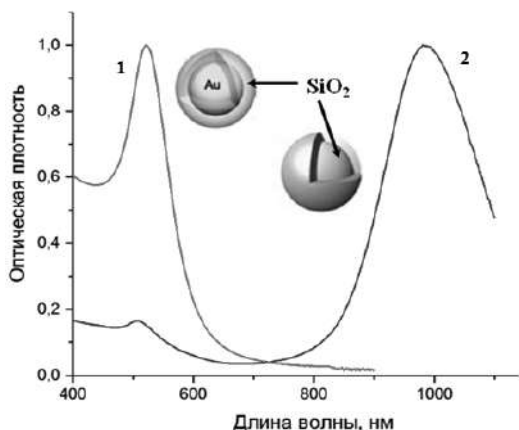


Рисунок 3. Положение ЛППР для сферических плазмонных композитных наночастиц Au–ядро/SiO₂–оболочка (1) и SiO₂–ядро/Au–оболочка (2).

Возможность контролировать вклады рассеяния и поглощения в спектре экстинкции сферических КНЧ из диэлектрического ядра и золотой оболочки позволяет создавать наноструктуры, которые могут одновременно использоваться при диагностике и терапии (тераностике) злокачественных новообразований [34]. Золотые наноболочки рассеивают свет в ближней ИК-области, что позволяет анализировать биоткань методом оптической когерентной томографии, поглощение света способствует селективному разрушению клеток карциномы методом фототермии.

В работе [43] продемонстрирована возможность использования КНЧ с золотой оболочкой в качестве контрастирующих агентов для диффузной оптической томографии. Результаты клинических исследований КНЧ с

золотой оболочкой с использованием фототермической терапии опухолей впервые были описаны в работе [52] в 2008 г. Так же показано, что такие частицы обладают сильным двухфотонно-индуцированным сигналом фотолюминесценции, что весьма перспективно для их использования при визуализации объемных тканей.

Плазмонные КНЧ, состоящие из золотого ядра и кремнеземной оболочки также активно используются при тераностике опухолей. Такие частицы могут обеспечивать направленную доставку лекарственных препаратов в патогенную область, если встроить целевые молекулы в кремнеземную оболочку, что значительно повысит эффективность терапии опухолей.

Возможность встраивания молекул флуорофора (красителя) в слой на основе кремнезема позволяет создавать КНЧ с интересными оптическими свойствами, так называемые нанолазеры (спазеры), что расширяет область применения таких наночастиц [5, 53-55]. Так, например, в работе [55] сообщается о перспективах использования КНЧ с красителем родамином В, встроенным в слой органокремнезема, при оптической визуализации опухолевой ткани печени мышей методами флуоресцентной и магнитно-резонансной томографии.

2. Получение сферических наночастиц золота

Одним из способов получения ЗНЧ является разрушение металла под действием тока высокого напряжения. В настоящее при синтезе плазмонных НЧ используют метод лазерной абляции [56]. Преимуществом данного метода является полное отсутствие каких-либо примесей в дисперсионной среде. Однако полученные гидрозоли характеризуются достаточно широким распределением частиц по размерам и неоднородной формой.

С точки зрения возможности получения частиц с достаточно узким распределением по размерам более распространен метод получения коллоидных НЧ из галогенидов золота [57]. В большинстве случаев синтез проводят в водных средах, не так часто - в органических. Помимо источников

ионов металла и химического восстановителя в реакционную систему вводится вещество-стабилизатор, способное адсорбироваться на поверхности формирующихся наночастиц металла и предотвращающее их агрегирование благодаря электростатической стабилизации. В зависимости от способа синтеза структура и состав двойного электрического слоя ЗНЧ будут различны.

Золото обладает самым высоким электрохимическим потенциалом (+1.498 В у пары $\text{Au}^{3+}/\text{Au}^0$), следовательно ионы Au^{3+} легко восстанавливаются [58]. Чаще всего в качестве источников ионов Au^{3+} выступает золотохлористоводородная кислота (ЗХВК) HAuCl_4 . А в качестве восстанавливающих агентов могут использоваться, например, танин [59, 60], борогидрид натрия [61], лимонная и щавелевая кислоты [59, 62], цитрат натрия [59, 63-66], поливинилпирролидон [67].

Сведберг и Жигмонди [68, 69] исследовали кинетику восстановления HAuCl_4 перекисью водорода. На основании данных кинетики электропроводности установлено, что первоначально из образовавшегося высокопересыщенного коллоидного раствора восстанавливается 30% ЗХВК. На следующем этапе происходит конденсация золота и образуются очень мелкие частицы-зародыши (~2 нм), процесс восстановления практически приостанавливается. Зародыши могут одновременно образовывать нестабильные крупные агрегаты (коалесцировать) и выступать центрами конденсации последующего восстановления ионов золота, что приводит к росту частиц. По завершению процесса формирования НЧ определенного размера золь приобретает рубиновую окраску (рис. 4).

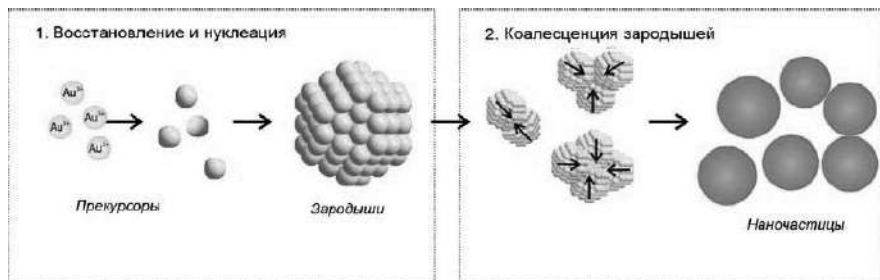


Рисунок 4. Процесс формирования золотых наночастиц. [70]

От соотношения скоростей процессов нуклеации и роста частиц напрямую зависит степень дисперсности золя. Скорость формирования зародышевых частиц зависит от концентрации реагентов, от вида восстановителя и определяется, главным образом, степенью пересыщения раствора [58]. Высокая скорость образования зародышей (нуклеация) и низкая скорость конденсации частиц приводит к формированию частиц небольших размеров. И наоборот, высокая скорость роста частиц при медленной стадии процесса зародышеобразования обеспечивает формирование крупных наночастиц.

В настоящее время наиболее распространенным методом для получения сферических ЗНЧ размерами от 5 до 200 нм [59, 63-66] является цитратное восстановление HAuCl_4 .

В 1951 г. Туркевич с соавт. провели фундаментальное исследование процессов нуклеации и роста золотых наночастиц [59]. Также было проведено систематическое изучение влияния таких параметров синтеза, как температура, природа восстановителя и pH, на форму и размер наночастиц.

По результатам экспериментов авторы пришли к выводу, что оптимальным способом получения монодисперсных зольей сферических ЗНЧ является использование цитрата натрия, поскольку в присутствии других восстановителей (ацетилен, танин, лимонная и щавелевая кислоты и др.) не удалось достичь узкого распределения частиц по размерам. Адсорбируясь на поверхности формирующихся наночастиц, цитрат-ионы препятствуют их агрегации (рис. 5).

В процессе синтеза 1%-ный раствор цитрата натрия добавляли к 0.01% кипящему раствору ЗХВК. При нагревании реакционной смеси до 100°C средний диаметр синтезированных ЗНЧ составил 20 нм, а при снижении температуры до 80°C – 16.5 нм [59]. Показано, что варьирование соотношения ЗХВК и цитрата натрия также влияет на размеры формирующихся частиц. В 1973 г. в работе [63] Френс наглядно продемонстрировал возможность

формирования ЗНЧ различного диаметра в диапазоне от 16 до 147 нм, изменяя соотношения между реагентами.

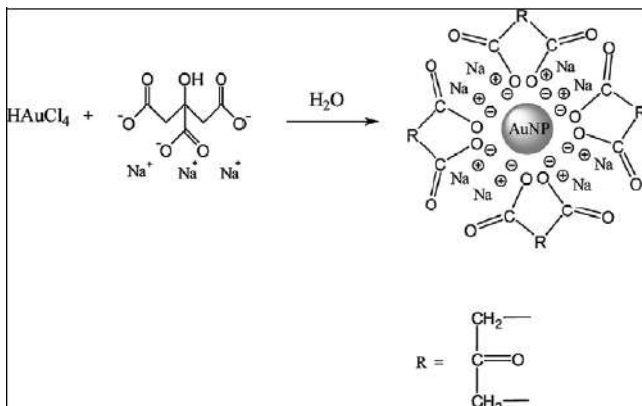


Рисунок 5. Схема синтеза сферических ЗНЧ цитратным методом. [57]

Изменение порядка внесения реагентов - цитрат натрия, а затем ЗХВК, позволяет синтезировать частицы размерами порядка 5 – 10 нм. [64, 65]. При высоком молярном соотношении цитрата и HAuCl_4 происходит усиление стабилизации образующихся ЗНЧ [65]. Подробное описание влияния на итоговый размер частиц путем варьирования концентраций и соотношений реагентов приводится в работах [71,72]. Использование концентрации ионов Au^{3+} равной 0.6 мМ приводит к образованию монодисперсных зольей ЗНЧ (индекс полидисперсности < 0.1) в широком интервале величин молярных соотношений цитрата натрия и ЗХВК (от 4: 1 до 18: 1) [72].

Одним из параметров, влияющих на размеры синтезируемых ЗНЧ в процессе цитратного синтеза является pH реакционной среды, которое можно контролировать соотношением цитрата натрия к ЗХВК [73]. Широкое распределение частиц по размерам с эллипсоидной формой наблюдалось при pH ниже 5.0, повышение pH выше отметки 6.0 привело к формированию сферических ЗНЧ с узким распределением размеров.

Регулирование значений pH также можно осуществлять внесением через определенные интервалы гидроксида натрия. В работе [62] в кипящий раствор

ЗХВК вносили лимонную кислоту и NaOH, строго контролируя время их введения. В результате были синтезированы ЗНЧ диаметром 6 – 15 нм.

Для получения ЗНЧ со средним диаметром ~ 5 нм, часто одновременно с цитратом натрия, используют цианоборогидрид [74], борогидрид натрия [61], танин [59, 60]. Например, в работе [60] были синтезированы высокомонодисперсные наночастицы золота диаметром ~3.5 нм. По мнению авторов, основным фактором, влияющим на формирование большого числа частиц малого размера (7×10^{13} мл⁻¹) с весьма узким распределением по размеру, является использование в процессе нуклеации незначительных количеств танина с избытком цитрата натрия. Регулируя температуру, pH, концентрацию цитрата натрия, а также соотношение затравочных ЗНЧ и вводимых порций ЗХВК на каждой стадии, получены цитрат-стабилизированные наночастицы контролируемых размеров от 3.5 до 10 нм. Показано, что происходит резкое усиление интенсивности плазмонной полосы в золях с частицами диаметром ~ 8 нм.

Согласно анализу литературных данных различные методы цитратного синтеза не позволяют получать ЗНЧ диаметром менее 5 нм [71, 72], поэтому наночастицы золота ультрамалых размеров (1–3 нм), как правило, синтезируют методом Даффа. Восстановление ЗХВК хлоридом тетракис(гидроксиметил)фосфония проводят в присутствии гидроксида натрия [75] при комнатной температуре. Одной из особенностей данной методики, является длительная выдержка дисперсий (около 14 дней) перед использованием. По мнению авторов работы [76] необходимость такой выдержки может быть связана с медленным восстановлением ионов Au³⁺ через квазиметаллическое состояние до металлического. Это подтверждается возникновением полосы ЛППР в спектре зольей по окончании созревания.

Получение монодисперсных зольей крупных сферических ЗНЧ осложняется тем, что с ростом среднего диаметра металлических частиц возрастает полидисперсность коллоидных растворов. Метод многостадийного синтеза позволяет разделить процессы зародышеобразования и последующего

роста частиц, и поэтому активно используется для получения субмикронных ЗНЧ с узким распределением по форме и размерам [66, 77]. Для этого в коллоидном растворе создаются условия только для роста уже сформировавшихся зародышевых (затравочных) ЗНЧ, а образования новых частиц-зародышей не происходит.

Основываясь на классическом методе Френса/Туркевича, авторы работы [66] разработали более совершенный и перспективный метод доращивания затравочных наночастиц золота для получения монодисперсных квазисферических частиц разного размера вплоть до ~ 200 нм. Такие наночастицы, характеризующиеся узким распределением по размерам, синтезировали, кинетически контролируя рост частиц восстановлением HAuCl_4 с помощью цитрата натрия. Торможение вторичной нуклеации во время гомогенного роста контролировали поддержанием определенных условий: температуры, концентрации раствора прекурсора и pH. Показано, что по мере уменьшения концентрации затравочных ЗНЧ от $\sim 7.5 \times 10^{11}$ до $\sim 1.5 \times 10^{11}$ мл⁻¹ средний размер целевых частиц значительно увеличивался. Но использование слишком низких концентраций затравочных НЧ относительно введенного прекурсора неизбежно приводит к зарождению новых частиц.

Данный метод является более перспективным по сравнению с традиционным методом Френса, поскольку он позволяет: получать частицы с высокой дисперсностью, лучше контролировать размеры наночастиц и их распределение по размерам, а также получать золи золота более высокой концентрации. Золотые наночастицы, синтезированные по данной методике, могут быть в дальнейшем модифицированы огромным разнообразием молекул. Поэтому, предложенный метод является наиболее перспективным для его применения в различных областях науки: биомедицине, фотонике, электронике и др. Описанная в статье [66] методика применялась в данной работе при синтезе сферических наночастиц золота.

Несколько иной подход в получении монодисперсных золей наночастиц золота описан в работе [78]. Для восстановления HAuCl_4 использовали

изоаскорбиновую кислоту. В качестве вещества-стабилизатора применяли гуммиарабик. Регулируя pH среды и концентрацию восстановителя, были сформированы ЗНЧ в диапазоне от 80 нм до 5 мкм. Было обнаружено, что наряду с конденсационным процессом на размеры НЧ оказывает влияние сопутствующая агрегация наноразмерных частиц.

В некоторых случаях необходимо использование органических растворителей [79], которые могут одновременно являться и восстановителями ионов золота. Вследствие нестабильности органозолой в реакционную систему вносят стабилизирующие вещества, например, поливинилпирролидон.

Достаточно часто органозоли золота получают микроэмульсионным (двухфазным) методом, путем перевода частиц из водной среды в органическую. Последующее введение в органическую фазу поверхностно-активных веществ, изменяющих гидрофильную поверхность ЗНЧ на обратную, обеспечивает интенсивный перенос частиц в новую фазу [79]. Наряду с ПАВ было предложено использовать алкантиолы, образующие плотные монослои на поверхности НЧ золота [80] за счет возникновения прочной семиполярной связи между атомами Au-S.

В работе [80] показана возможность переноса ЗНЧ цитратного гидрозоля в среду тетрагидрофурана или циклогексана с добавлением различных алкантиолов. Модифицированный двухфазный (водно-толуольный) способ синтеза ЗНЧ предложили Браст с соавт. [81]. Смешивали водный раствор ЗХВК и раствор тетраоктиламмонийбромид в толуоле. Ионы AuCl_4^- из водной фазы переходят в органическую благодаря взаимодействию с бромидом тетраоктиламмония, выполняющего роль переносчика между фазами. Затем вносили восстановитель борогидрид натрия и додекантиол. В результате формировались агрегативно-устойчивые, стабилизированные слоем додекантиола ЗНЧ средним диаметром 1 – 3 нм. Выявлено, что происходит полное покрытие сформировавшихся моноразмерных частиц тиолигандом, препятствуя их последующему росту, при этом нуклеация

зародышей происходит непрерывно [82]. Модифицирование методики данного способа позволяют синтезировать НЧ от 15 до 40 нм [83].

Также в литературе приводятся данные по синтезу наночастиц золота с применением полимеров, например, полиакриламида [84], поливинилпирролидона [67], полиэтиленгликоля [85].

3. Формирование наночастиц органокремнезема

В настоящее время наночастицы органокремнезема, находят широкое применение в различных областях науки, в том числе и в биомедицине. Возможность формирования различного типа плазмонных композитных наноструктур объясняет неугасающий интерес ученых к систематическому изучению структурно-морфологических особенностей органокремнезема.

Впервые информация о наночастицах кремнезема, синтезированных с использованием прекурсора тетраалкоксисилана (на основе метильных и этильных или *n*-пропильных, *n*-бутильных, *n*-пентильных радикалов), появилась в работе Штёбера с соавт. в 1968 г [86]. В качестве катализатора в процессе золь – гель синтеза использовали аммиак в среде этанола или изопропанола. Размер целевых НЧ составил 0.05 – 2 мкм. Однако для этого требовалось большое количество органического растворителя, что приводило к появлению нежелательных примесей.

Одним из наиболее часто используемых прекурсоров для синтеза сферических НЧ в этаноле является тетраэтоксисилан (ТЭОС) [87]. Применение таких НЧ в медицине предполагает предварительное встраивание биомолекул в слой кремнезема, поэтому возникает необходимость дополнительной модификации поверхности кремнеземных НЧ функциональными группами, это несколько усложняет процесс синтеза.

В последнее время появляется много работ, посвященных исследованию функционализированных триалкоксисиланов [54, 88, 89]. В качестве замены «классического» прекурсора ТЭОС выделяют наиболее перспективный γ -меркаптопропилтриметоксисилан (МПТМС) (см., например, [5, 90-93]).

Во-первых, наличие тиольной группы в молекуле МПТМС позволяет создавать композитные наночастицы без дополнительной стадии модифицирования поверхности золота при наращивании кремнеземной оболочки (также как и при формировании КНЧ с инвертированной структурой) за счет формирования прочных связей Au–S. Во-вторых, появляется возможность проводить золь – гель синтез НЧ в водных средах в связи с лучшей растворимостью в воде этого прекурсора. При этом в слой органокремнезема могут быть встроены молекулы различных соединений (например, красителей) [5, 92]. Достаточно пористая структура органокремнезема позволяет удерживать большое количество молекул флуорофора по механизму физического захвата. Одним из важных аспектов, способствующих применению таких НЧ при терапии опухолей, является возможность проведения реакции S-нитрозилирования для обеспечения направленной доставки NO к клеткам [93].

На рисунке 6 приводится микрофотография поверхности частиц на основе МПТМС. На ПЭМ-изображении заметно наличие пор в структуре органокремнезема.

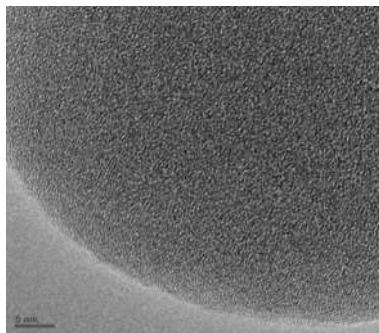


Рисунок 6. ПЭМ-изображение поверхности частицы на основе МПТМС.

Синтез НЧ из органокремнезема в процессе гидролитической конденсации МПТМС в водной среде впервые провел Трау с соавт. [94, 95]. Сначала гидролиз и конденсацию МПТМС проводили в кислой среде, затем процесс конденсации продолжали в щелочной среде. В зависимости от

концентрации введенного в систему МПТМС (0.25–250 мМ) размер органокремнеземных НЧ варьировался от 50 нм до 3 мкм.

В исследованиях [96, 97] авторы получили достаточно монодисперсные НЧ органокремнезема на основе МПТМС диаметром ~ 1.2 и 2.5 мкм.

Накамура с соавт. [98-100] продемонстрировали возможность одностадийного формирования НЧ на основе МПТМС в щелочных средах. Показано, что важным фактором для управления размером формирующихся НЧ, является соотношение концентраций МПТМС и раствора аммиака, оказывающих определенное влияние на процессы конденсации и гидролиза МПТМС [99].

Результаты анализа влияния таких параметров синтеза, как температура и концентрация МПТМС приведены в работах [87, 101, 102]. Показано, что средний размер синтезируемых НЧ уменьшается по мере увеличения температуры процесса и снижения концентрации прекурсора.

Исследованию механизмов формирования НЧ на основе МПТМС посвящено не так много работ. В статьях [100, 102] проводится аналогия с механизмом эмульсионной полимеризации для органических полимеров. Однако уникальность процесса гидролиза МПТМС связана с его молекулярным строением [92]. Первоначально в водной среде происходит «самогидролиз», а затем и конденсация МПТМС. Добавление аммиака на данной стадии ведет значительному ускорению процессов поликонденсации и сшивке цепей (рис. 7).

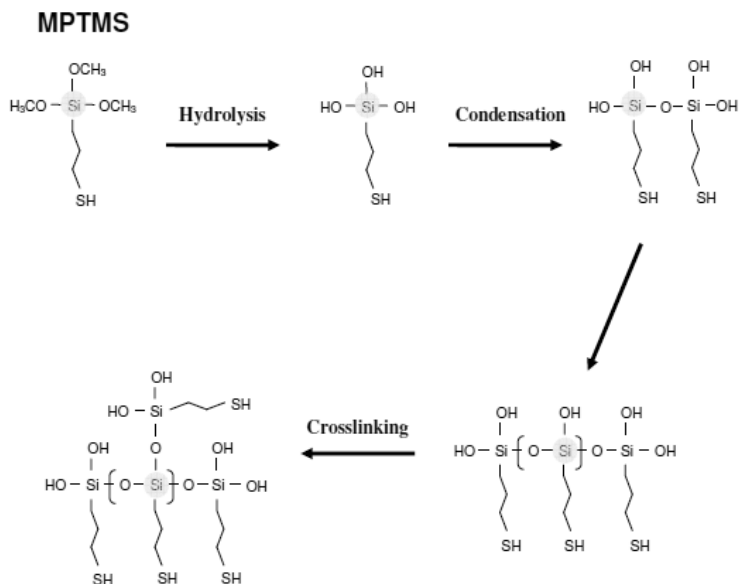


Рисунок 7. Гидролиз и конденсация МПТМС при формировании НЧ [92].

В работе [92] предложена улучшенная методика получения монодисперсных НЧ субмикронных размеров при комнатной температуре, предполагающая постоянное перемешивание образца в процессе синтеза. Было обнаружено [92], что формирование НЧ начинается с гомогенной нуклеации мелких НЧ органокремнезема. При внесении катализатора в течение первого часа наблюдался очень быстрый рост частиц, обусловленный высоким содержанием гидролизованного МПТМС, и после постепенного замедления скорости роста НЧ на протяжении 10 ч реакция завершалась. Изображение синтезированных НЧ, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), приведено на рисунке 8.

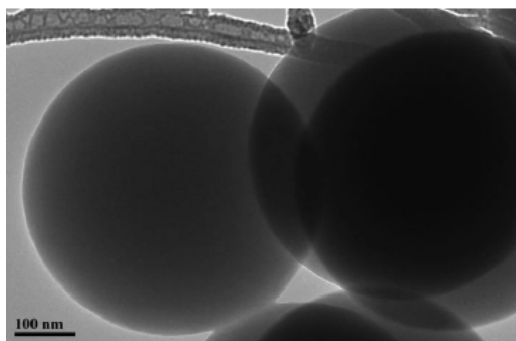


Рисунок 8. ПЭМ-изображение органокремнеземной НЧ на основе МПТМС [92].

Следует отметить, что основным продуктом золь – гель синтеза во всех приведенных статьях были органокремнеземные сферы различных размеров. Результаты экспериментов Карцевой с соавт. свидетельствуют о том, что в зависимости от концентрации прекурсора в водной среде гидролиз и конденсация МПТМС может приводить, в том числе, и к формированию наночастиц тороидальной формы [6].

Тороидальные НЧ являются весьма перспективными объектами для исследований в области наноплазмоники, оптоэлектроники и медицины. Однако в литературе не так много сведений, посвященных проблеме коллоидно-химического синтеза таких частиц.

Большинство авторов, рассматривающих данную проблематику, описывают получение органических тороидов в процессе самосборки белков, пептидов, ДНК, различных дифильных блоксополимеров [103-108]. Не так давно стали появляться работы, посвященные получению НЧ тороидальной формы из кремнезема или органокремнезема [93, 109, 110]. При этом зачастую реакцию проводят с применением мицеллярных темплатов и структурообразующих веществ. Например, в работе [109] использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и (S)-2-метил-1-бутанол. По окончании реакции необходимо удаление темплата поверхностно-активного вещества (ПАВ). Поскольку молекулы ПАВ токсичны, применение таких НЧ в медицине невозможно.

Поэтому весьма актуальной задачей является разработка бестемплатного золь – гель синтеза органокремнеземных тороидов (ОКТ). Возможность самопроизвольного формирования наноразмерных органокремнеземных тороидов с использованием прекурсора МПТМС впервые продемонстрировали ученые из ИФХЭ РАН [6]. В работе [111] Карцева с соавт. определили оптимальные условия, при которых достигается практически 100%-ный выход тороидальных частиц. Показано, что путем варьирования концентрации прекурсора, pH реакционной среды, а также температурно-временных условий синтеза появляется возможность управлять процессом формирования тороидальных структур. Также было показано, что такие тороиды могут быть использованы в качестве “ядер” при создании нового типа плазмонных композитных частиц с Au- или Ag-оболочкой [6].

Наличие в составе ОКТ большого количества серосодержащих функциональных групп позволит напрямую (т. е. без предварительной модификации) формировать на их поверхности достаточно плотный слой затравочных наночастиц Au. Создание композитных структур с использованием сферических наночастиц на основе МПТМС так же возможно за счет образования прочных связей Au-S при формировании золотой оболочки.

Поскольку метод бестемплатного синтеза был использован впервые для получения частиц-ядер тороидальной формы, наряду с оптимизацией условий синтеза таких наночастиц возникает необходимость изучения механизмов их формирования и особенностей структуры.

Поэтому одной из целей нашей работы является исследование морфологии наночастиц на основе МПТМС, в частности, влияния соотношения тиольных групп и дисульфидных связей на их форму.

4. Определение тиольных групп с использованием реактива Элмана

Для определения наличия поверхностных SH-групп в образцах широко применяется классическая реакция с использованием реактива Элмана. В 1959 году Элман [112] предложил использовать 5,5'-дитиобис-2-нитробензойную кислоту (ДТНБК) в качестве универсального водорастворимого соединения для количественного определения свободных тиольных групп в растворе и, соответственно, для определения тиольных групп в анализируемом образце. Молекулярная структура ДТНБК приведена на рисунке 9.

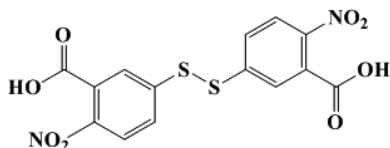


Рисунок 9. Структура молекулы ДТНБК (реактив Элмана).

При взаимодействии SH-групп образца с реактивом Элмана разрывается дисульфидная связь в молекуле ДТНБК, и образуется 2-нитро-5-тиобензойная кислота, которая в нейтральных и щелочных pH переходит в хиноидную форму и имеет ярко-жёлтую окраску. Скорость протекания такой реакции зависит от pH реакционной среды, константы кислотности тиольных групп, а также стерических и электростатических эффектов [113].

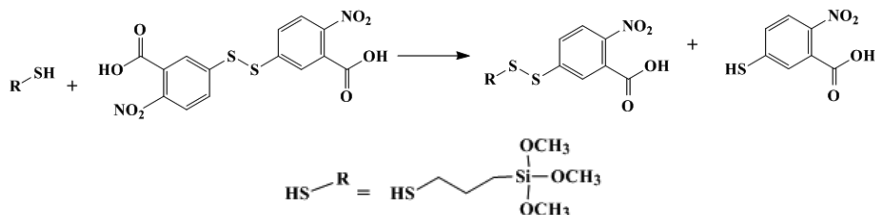


Рисунок 10. Реакция тиол-дисульфидного обмена.

Реакция тиол-дисульфидного обмена (рис. 10) протекает достаточно быстро, при стереохимическом соотношении 1:1 и завершается в течение 15

минут [92]. Образовавшийся продукт (2-нитро-5-тиобензойная кислота) обладает высоким молярным коэффициентом экстинкции и может количественно определяться методом оптической спектрофотометрии в УФ-видимой области.

Количество тиольных групп можно оценить двумя способами: 1) путем сравнения спектров образца и так называемого стандартного соединения (например: цистеина, содержащего тиольные группы) с известной концентрацией; 2) путем расчета, основанного на использовании молярного коэффициента экстинкции.

В работе 1959 года сообщалось, что молярный коэффициент экстинкции для 2-нитро-5-тиобензойной кислоты составляет $13.600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 412 нм и pH 8.0 [112]. Однако более поздние исследования показали, что полученное значение несколько занижено, и следует использовать величину $14.150 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при 412 нм [113, 114]. Варьирование pH реакционной среды в диапазоне 7.6 – 8.6 не приводит к существенным изменениям величины коэффициента экстинкции [114].

Количество выделившейся в ходе реакции 2-нитро-5-тиобензойной кислоты соответствует количеству доступных тиольных групп в образце. По результатам измерения оптической плотности в работе [92] было установлено, что значение интенсивности полосы поглощения продукта 2-нитро-5-тиобензойной кислоты при 412 нм составляет 0.425 (рис. 11). Для сравнения на рисунке приведены данные для кремнеземных частиц, не имеющих в составе SH-групп.

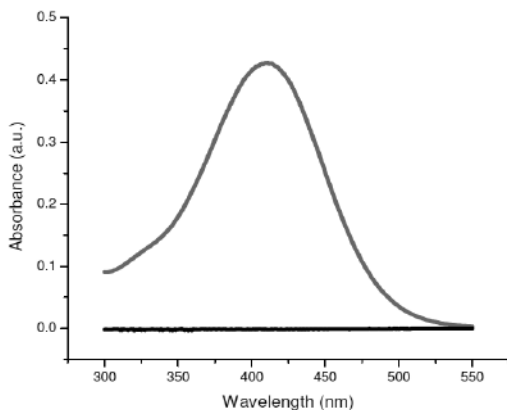


Рисунок 11. Спектры экстинкции образцов частиц органокремнезема на основе МПТМС (красный) и частиц кремнезема на основе ТЭОС (черный) в результате взаимодействия с реактивом Элмана в УФ-видимой области [92].

Для оценки числа поверхностных SH-групп в работе [92] использовали формулу $C = A/(bE)$, где A - величина оптической плотности 2-нитро-5-тиобензойной кислоты, b - длина оптического пути (1 см), C - концентрация SH-групп в образце (М), E - молярный коэффициент экстинкции ($14.150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Последующие расчеты показали, что число поверхностных SH-групп, приходящихся на одну частицу органокремнезема, составляет 1.8×10^{16} (при условии, что плотность органокремнезема 2 г/см^3).

Было выявлено, что экспериментальная величина 1.8×10^{16} составляет всего 60% от расчетной величины числа поверхностных тиольных групп при условии, что все доступные тиолы находятся на поверхности и площадь, занимаемая молекулой МПТМС, составляет 0.4 nm^2 .

В рамках данной работы с целью изучения морфологии органокремнеземных наночастиц сферической и тороидальной формы наряду с методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения и спектроскопии комбинационного рассеяния была использована методика определения тиольных групп с помощью реактива Элмана.

5. Синтез плазмонных композитных наночастиц на основе золота и органокремнезема

Композитные наноструктуры металл/кремнеземная оболочка находят широкое применение в различных областях [115-118], например в плазмонном зондировании [119], в фотонике [120, 121]. Наряду с уникальными оптическими характеристиками металлического золота интерес к созданию КНЧ во многом обусловлен такими свойствами кремнезема, как биосовместимость, оптическая прозрачность, «контролируемая» пористость [117, 118].

Общая методика формирования кремнеземной оболочки поверх металлического ядра впервые была описана Лиз-Марзаном с соавт. в 1996 г. [13] и основана на методе Штёбера, предполагающем использование тетраалкоксисиланов в качестве прекурсора [86] (См. п. II.3). Позже процесс нанесения кремнеземной оболочки известным способом Штёбера исследовали многие группы ученых [87, 115, 116]. В основном речь идет о покрытии наночастиц золота кремнеземом посредством гидролиза и поликонденсации тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в щелочной среде, который как правило добавляют в реакционную систему в виде спиртового раствора. В ходе реакции происходит гидролиз ТЭОС до кремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$ и ее последующая поликонденсация, и сшивка макромолекул с образованием кремнезема.

Для эффективного формирования кремнеземной оболочки в работе [13] поверхность золота предварительно покрывали монослоем связующего вещества 3-аминопропил-триметоксисилана (АПТМС). А затем покрывали тонким слоем кремнезема (с использованием силиката натрия) перед переносом в спиртовую среду, где происходило формирование плотных оболочек.

Основываясь на работе [13] был разработан упрощенный метод прямого одностадийного кремнеземного покрытия цитрат-стабилизированных НЧ золота, серебра и платины в среде этанола с дополнительным введением

цитрата натрия [87, 116]. Однако данный метод требует использования значительного количества этанола [87].

Граф с соавт. предложили использовать дифильный полимер поливинилпирролидон в качестве стабилизирующего металлические НЧ агента [115]. Данный метод имеет ряд недостатков, связанных как с необходимостью и трудностью удаления избытка молекул полимера перед переносом частиц в среду этанола, так и с образованием полидисперсных КНЧ.

Альтернативным одностадийным методом получения монодисперсных КНЧ с кремнеземными оболочками является обратная микроэмульсия [87, 122]. Метод предполагает использование токсичного растворителя циклогексана, способствующего замедлению гидролиза ТЭОС, а также больших количеств ПАВ, трудноудаляемых после синтеза. К недостаткам также можно отнести агрегативную неустойчивость системы и длительность процесса (~ 24 ч.) формирования оболочки [87].

Возникла необходимость поисков более эффективных и экологически чистых способов получения КНЧ, в частности, в водных средах. За основу была взята методика, предложенная Лиз-Марзаном с соавт. [13], поскольку в работе описана технология формирования на золотой НЧ тонкого слоя кремнезема в водной среде, необходимого для повышения агрегативной устойчивости частиц при их переносе в среду этанола. Для формирования слоя кремнезема с использованием силиката натрия, обладающим низким сродством к золоту, на поверхность Au предварительно адсорбировали молекулы АПТМС. Молекулы АПТМС, содержащие аминогруппы $-NH_2$, имеют высокое сродство к Au, поэтому адсорбируются на его поверхности. И в то же время «свободные» группы $-Si(OEt)_3$ являются центрами для полимеризации силикатных групп введенного в систему силиката натрия.

Некоторое время спустя метод Лиз-Марзана был модифицирован Мерфи с соавт. [123]. В качестве поверхностно-связующего агента золота и кремнезема использовали γ -меркаптопропилтриметоксисилан, содержащего тиольные $-SH$ группы.

Силикат натрия активно используется для формирования очень тонких слоев кремнезема, однако возникает ряд проблем, связанных с длительностью процесса (от 24 ч. до нескольких недель), с воспроизводимостью результатов [115], а также с частичной агрегацией частиц при формировании слишком тонкой оболочки [13]. К тому же использование связующих агентов приводит к возникновению дополнительных примесей в реакционной среде.

В работах [99-101, 124-126] продемонстрирована возможность синтеза органокремнеземной оболочки в водной среде с использованием единственного прекурсора МПТМС. Метод одностадийного синтеза значительно облегчает процесс формирования органокремнеземных оболочек и к тому же сокращает время синтеза до нескольких часов [100]. К тому же наличие в составе МПТМС тиольных групп позволяет без дополнительной стадии модификации позволять встраивать различные молекулы в слой органокремнезема, что делает применение данного прекурсора весьма перспективным. К тому же высокая растворимость МПТМС в водной среде позволяет достаточно легко и быстро проводить синтез.

На сегодняшний день существует не так много исследований, посвященных формированию органокремнеземной оболочки на основе МПТМС на НЧ золота, серебра и платины, обладающих уникальными плазмонными характеристиками. Эффективная методика синтеза таких КНЧ разработана относительно недавно [5, 92]. Синтез проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании с использованием цитрат-стабилизированных металлических частиц – ядер и аммиака, катализирующего гидролиз и конденсацию МПТМС. Показано, что толщина оболочек зависит от времени синтеза, при этом с ростом толщины оболочек усиливается ее однородность. Спустя всего 5 ч. после начала синтеза были получены высокомонодисперсные КНЧ с толщиной оболочек 50 нм (рис. 12).

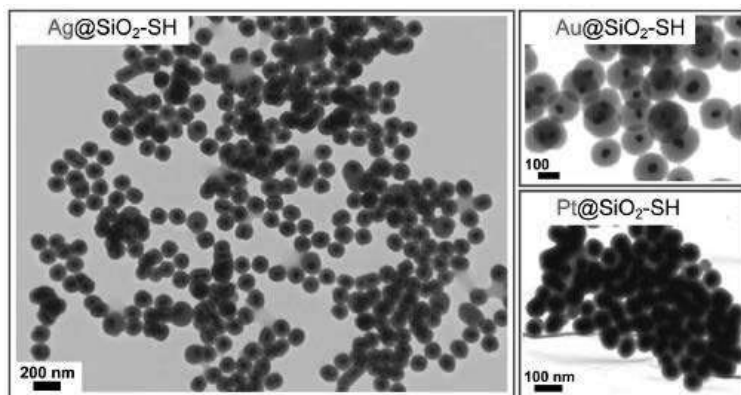


Рисунок 12. ПЭМ-изображения КНЧ с органокремнеземной оболочкой на основе МПТМС, синтезированных на основе НЧ разных металлов [5].

Процесс формирования органокремнеземной оболочки на основе МПТМС на наночастицах серебра приведен на рисунке 12 (сходный механизм реализуется для НЧ Au и Pt) [92]. При интенсивном перемешивании прекурсор гидролизуется в воде, после чего его смешивают с цитрат-стабилизированными НЧ металла и молекулы МПТМС хемосорбируются на поверхности металла с образованием прочных связей металл–S [127]. Далее в щелочной среде происходит конденсация и полимеризация МПТМС с образованием однородной органокремнеземной оболочки на поверхности металлических наносфер.

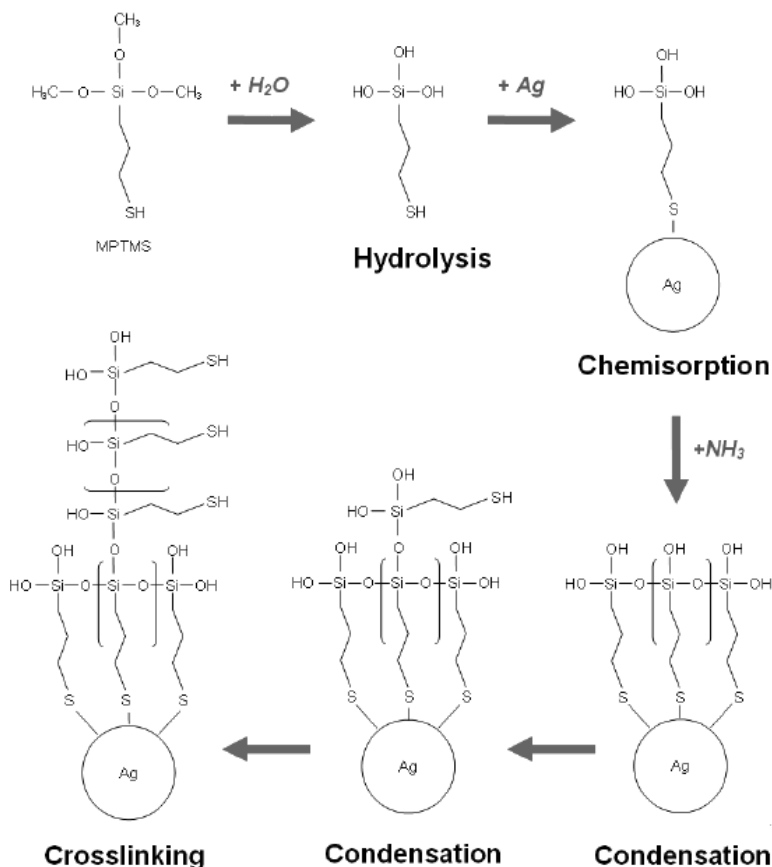


Рисунок 13. Хемосорбция и конденсация МПТМС на поверхности серебряных наночастиц [92].

Появление оболочки изменяет соотношение вкладов рассеяния и поглощения в спектр экстинкции при спектрофотометрическом анализе образцов плазмонных КНЧ. С ростом органокремнеземной оболочки наблюдается небольшой батохромный сдвиг полосы ЛППР и ее уширение [92] (рис. 14).

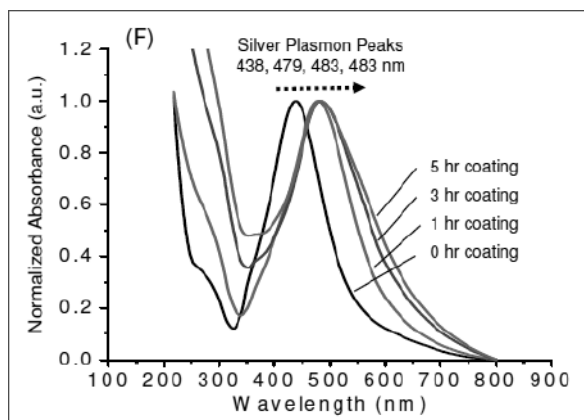


Рисунок 14. Изменение положения полосы ЛППР по мере увеличения толщины органокремнеземной оболочки на НЧ серебра [92].

Как уже было сказано, КНЧ с органокремнеземным ядром и металлической оболочкой обладают возможностью настройки полосы ЛППР на длину волны, соответствующую «окну прозрачности» биологических тканей, что весьма существенно для их применения в медицине (см. лит. обзор п. II.1) [28, 44, 45]. Положение полосы ЛППР в спектрах экстинкции определяется как толщиной металлической оболочки, так и диаметром диэлектрического ядра [34, 127].

Общая методика получения композитных наночастиц с кремнеземным ядром и золотой оболочкой разработана профессором Халас с соавт. [128-130]. Синтез проводят в несколько стадий: первоначально получают монодисперсные кремнеземные НЧ, затем адсорбируют на их поверхности ультрамалые ЗНЧ диаметром ~ 2 нм. Для этого поверхность частиц-ядер предварительно модифицируют функционализированными соединениями. Затем проводят «доразивание» адсорбированных затравочных золотых НЧ до формирования сплошной металлической оболочки требуемой толщины.

Следует еще раз отметить, что методика, предложенная Халас с соавт. подразумевает использование кремнеземных НЧ с последующей модификацией их поверхности функционализированными соединениями,

способными специфически взаимодействовать и с поверхностью частиц-ядер, и с затравочными золотыми частицами. В качестве таких соединений могут быть использованы молекулы, содержащие тиольные или аминогруппы, например, γ -меркаптопропилтриметоксисилан, 3-аминопропилтриметоксисилан, γ -меркаптопропил- и γ -аминопропилтриэтоксисилан [13, 123, 131].

Одним из наиболее распространенных способов синтеза ультрамалых наночастиц золота, использующихся при создании нанооболочек, считается метод Даффа [75, 129, 130, 132, 133]. Получение высокомонодисперсных наночастиц средним диаметром 1 – 3 нм является одним из основополагающих условий, влияющих на получение однородных золотых оболочек.

Согласно данным работы [134] формирование металлической оболочки идет по механизму Вольмера–Вебера. Согласно этой модели, затравочные наночастицы, адсорбированные на поверхности ядер, растут в трех измерениях до тех пор, пока не коалесцируют с образованием сплошного покрытия (рис. 15). Размер затравочных НЧ и плотность их адсорбционного слоя на поверхности ядер оказывают решающее влияние на толщину получаемой металлической оболочки, которая определяет оптические свойства результирующих КНЧ.

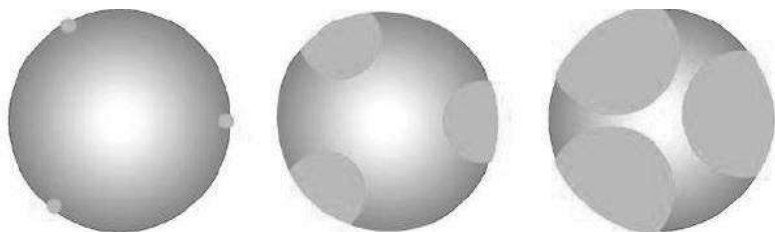


Рисунок 15. Схематическая иллюстрация роста металлической оболочки на поверхности частиц-ядер [134].

Синтез золотой оболочки осуществляют путем восстановления ионов золота на адсорбированных затравочных НЧ, выступающих центрами конденсации. Источником ионов Au^{3+} является HAuCl_4 , в качестве

восстановителя могут использоваться, например, борогидрид натрия [133], гидрохинон [130, 135], н-пропилгаллат [130, 136], аскорбиновая кислота [137], формальдегид [130, 138] и др. Согласно данным [130], наиболее «качественные» с точки зрения однородности металлические оболочки получают при использовании формальдегида. Как правило, синтез проводят в среде гидроксида натрия, катализирующего процесс восстановления ионов Au^{3+} .

Авторы исследования [133] разработали улучшенную методику формирования КНЧ с золотыми оболочками: частицы-ядра были синтезированы на основе МПТМС. Это позволяет формировать достаточно плотный слой затравочных ЗНЧ непосредственно на поверхности органокремнеземных сфер (рис. 16) без использования модифицирующих агентов, что значительно упрощает процесс синтеза композитных частиц.

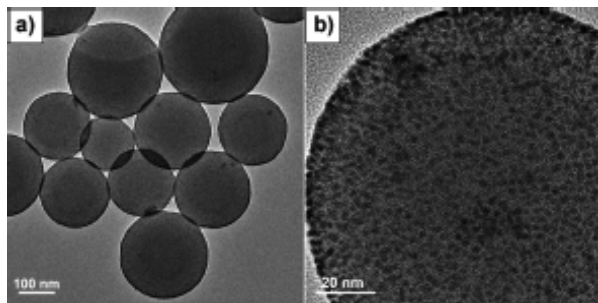


Рисунок 16. ПЭМ-изображения органокремнеземных НЧ, синтезированные на основе МПТМС, с адсорбированными затравочными ЗНЧ [133].

В результате на частицах органокремнезема различного диаметра была сформирована сплошная золотая оболочка толщиной ~ 22 нм (рис. 17 а–с). Положение полосы плазмонного резонанса КНЧ в оптическом диапазоне от видимой до ИК-области спектра можно регулировать, варьируя соотношение толщины металлической оболочки и диаметра ядра. Причем, чем меньше это соотношение, тем больше вероятность появления пика полосы ЛППР в ближней ИК-области [133].

С увеличением диаметра ядер наблюдался bathochromный сдвиг пика поглощения и его значительное уширение (рис. 17 d).

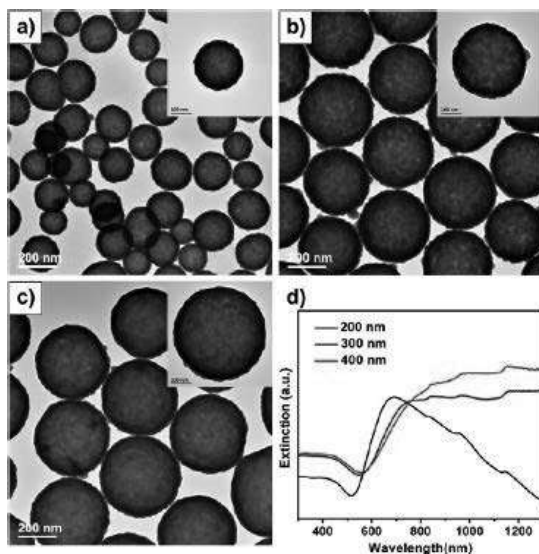


Рисунок 17. ПЭМ-изображения КНЧ с золотой оболочкой, сформированных на ядрах диаметром 200 нм (а), 300 нм (b) и 400 нм (с), и их плазмонные характеристики (d) [133].

Плазмонные КНЧ на основе золота и органокремнезема весьма активно используются в различных областях науки. Однако проблема поиска эффективной и простой методики синтеза не теряет своей актуальности.

Изучению свойств прекурсора МПТМС, являющегося весьма перспективным при синтезе и оболочек и частиц-ядер КНЧ посвящено довольно мало работ. Возможность бестемплатного формирования частиц-тороидов на основе МПТМС была открыта совсем недавно [6]. Поэтому одной из целей данной работы является оптимизация методики синтеза тороидальных частиц и исследование механизмов их формирования.

На сегодняшний день в литературных источниках отсутствуют сведения о получении плазмонных композитных наночастиц тороидальной формы с Au-оболочкой. Так же, как и аналогичные КНЧ с органокремнеземным ядром

сферической формы, анизотропные композиты обладают возможностью настройки плазмонной полосы на длину волны в ближнем инфракрасном диапазоне.

Поэтому следующей задачей данной работы является разработка эффективной методики формирования однородной золотой оболочки на поверхности органокремнеземных тороидов на основе МПТМС, и, в результате, создание КНЧ с уникальными плазмонными характеристиками. Оптимизация методики синтеза сплошной органокремнеземной оболочки на цитрат-стабилизированных золотых ядрах также являлась одной из задач нашего исследования.

Список литературы

1. Boulais E., Lachaine R., Hatef A., Meunier M. // J. Photochem. Photobiol. C. Photochem. Rev. 2013. V. 17. P. 26.
2. Baffou G., Quidant R. // Laser Photonics Rev. 2013. V. 7. P. 171.
3. Lal S., Grady N. K., Kundu J., Levin C. S., Lassiter J. B., Halas N. J. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. P. 898.
4. Ayala-Orozco C., Liu J. G., Knight M. W., Wang Y., Day J. K., Nordlander P., Halas N. J. // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 2926.
5. Shah K.W., Sreethawong T., Liu S.-H., Zhang S.-Y., Tan L.S., Han M.-Y. // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 11273–11281.
6. Карцева М.Е., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 357.
7. Hou Y., Kondoh H., Ohta T., Gao S. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. P. 218.
8. Yazid H., Adnan R., Hamid S.A., Farrukh M.A. // Turk. J. Chem. 2010. V. 34. P.639.
9. Vidya C., Hiremath S., Chandraprabha M.N., Lourdu Antonyraja M. A., Gopala I. V. , Jaina A., Bansala K. // Int. J. Current Eng. Technol. 2013. P. 120.

10. Li H., He X., Liu Y., Huang H., Lian S., Lee S. T., Kang. Z. // Carbon. 2011. V. 49. P. 605.
11. Gorji B., Allahgholi M.R., Fazaeli R., N. Niksirat // J. Appl. Chem. Res. 2012. V. 6. P. 22.
12. Butter K., Kassapidou K., Vroege G.J., Philipse A.P.// J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 287. P. 485.
13. Liz-Marzan, L. M., Giersig, M., Mulvaney, P. // Langmuir. 1996. V. 12. P. 4329.
14. Hirsch L.R., Jackson J.B., Lee A., Halas N. J., West. J. L. // Anal. Chem. 2003. V. 75. P. 2377.
15. Erickson T.A., Tunnell J.W. // Nanomaterials for the Life Sciences V. 3: Mixed Metal Nanomaterials. Ed. C.S.S.R. Kumar. 2009. P. 1.
16. Link S., Mohamed M.B., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 3073.
17. Huang X., Neretina S., El-Sayed M.A. // Adv. Mater. 2009. V. 24. P. 4880.
18. Perez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Liz-Marzán L.M., Mulvaney P. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1870.
19. Jain P.K., Lee K.S., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 7238.
20. Njoki P.N., Lim I.I.S., Mott D., Park H.Y., Khan B., Mishra S., Sujakumar R., Luo J., Zhong C.J. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 14664.
21. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004. V. 73. P. 123.
22. Hutter E., Fendler J. H., Roy D. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 11159.
23. Schasfoort R. B. M., A. J. Tudos. // Royal Society of Chemistry. 2008. P. 395.
24. Мамичев Д. А., Кузнецов И. А. // Молекулярная медицина. 2012. № 6. С. 19–27.
25. MieG. // Annalen der Physik. 1908. V. 330. P. 377–445.
26. Waterman P. C. // Proceedings of the IEEE. 1965. V. 53. P. 805–812.

27. Oates T. W. H., H. Wormeester, H. Arwin // Progress in Surface Science. – 2011. V. 86. № 11-12. P. 328–376.
28. Bardhan R., Lal S., Joshi A., Halas N.J. // Acc. Chem. Res. 2011. V. 44. P. 936.
29. Noguez C. // Journal of Physical Chemistry C. 2007.
30. Evanoff D. D., Chumanov G. // ChemPhysChem. 2005. V. 6. P. 1221–1231.
31. Mertens H., Verhoeven J., Polman A., Tichelaar F. D. // Applied physics letters. 2004. V. 85. P. 1317–1319.
32. Willets K.A., Van Duyne R.P. // Annual Review of physical Chemistry. 2007. P. 267–297.
33. Cao J., Sun T., Grattan K. T. V. // Chemical. 2014. P. 332-351.
34. Loo C., Lowery A., Halas N., West J., Drezek R. // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 709.
35. Huang X.H., El-Sayed I.H., Qian W., El-Sayed M.A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 2115.
36. Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. // Nano Today. 2007. V. 2. P. 18.
37. Xue X., Wang F., Liu X. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 13107.
38. Cole J.R., Mirin N.A., Knight M.W., Goodrich G.P., Halas N.J. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 12090.
39. Dykman L., Khlebtsov N. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 2256.
40. Khlebtsov N., Bogatyrev V., Dykman L., Khlebtsov B., Staroverov S., Shirokov A., Matora L., Khanadeev V., Pylaev T., Tsyganova N., Terentyuk G. // Theranostics. 2013. V. 3. P. 167.
41. Dreaden E.C., Alkilany A.M., Huang X., Murphy C.J., El-Sayed M.A. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 2740.
42. Zhou J., Cao Z., Panwar N., Hu R., Wang X., Qu J., Tjin S.C., Xu G., Yong K.-T. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 352. P.15.
43. Wu C., Liang X., Jiang H. // Opt.Comm. 2005. V. 253. P. 214.
44. Lal S., Clare S.E., Halas N.J. // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. P. 1842.

45. Hirsch L.R., Stafford R.J., Bankson J.A., Sershen S.R., Price R.E., Hazle J.D., Halas N.J., West J.L. // *Proc. Natl.Acad. Sci. USA*. 2003. V. 100. P. 13549–13554.
46. Durymanov M.O., Rosenkranz A.A., Sobolev A.S. *Theranostics*. 2015. V. 5 (9). P. 1007-1020.
47. Glomm W.R. // *J. Dispers. Sci. Technol*. 2005. V. 26. P. 389-414.
48. Fang J., Nakamura H., Maeda H. // *Adv. Drug. Deliv. Rev*. 2011. V. 63 (3). P. 136-151.
49. Von Maltzahn G., Park J.H., Agrawal A., Bandaru N.K., Das S.K., Sailor M.J., Bhatia S.N. // *Cancer Res*. 2009. V. 69. P. 3892-3900.
50. Tuchin V.V. // *J. of Biomedical Photonics & Eng*. 2016. V. 2 (3). P. 030201-1-31.
51. Smith A. M., Mancini M. C., Nie S. M. // *Nat. Nanotechnol*. 2009. V. 4. P.710.
52. Park J., Estrada A., Shar K., Sharp K., Sang K., Schwartz J. A., Smith D. K., Coleman C., Donald Payne J., Korgel B. A., Dunn A. K., Tunnell. J. W. // *Opt. Express*. 2008. V. 16. P. 1590.
53. Joshi P. P., Yoon S. J., Chen Y.-S., Emelianov S., Sokolov K. V. // *Biomed. Opt. Express*. 2013. V. 4. P. 2609.
54. Zhang Y., Qian J., Wang D., Wang Y., He S. // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2013. V. 52. P. 1148.
55. Nakamura M., Hayashi K., Kubo H. , Harada M., Izumi K., Tsuruo Y., Yogo T. // *Scientific reports*. 2017.
56. Urusov A.E., Petrakova A.V., Kuzmin P.G., Zherdev A.V., Sveshnikov P.G.,
Shafeev G.A., Dzantiev B.B. // *Anal. Biochem*. 2015. V. 491. P. 65.
57. Zhao P., Li N., Astruc D. // *Coord. Chem. Rev*. 2013. V. 257, P. 638.
58. Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. // *Успехи химии*. 2019. Т. 88. С. 229–247.
59. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. // *Discuss Faraday Soc*. 1951. V. 11. P.55

60. Piella J., Bastús N.G., Puentes V. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 1066–1075.
61. Birrel G.B., Helbery K.K. // J. Electron. Microsc. Technol. 1987. V. 5. P. 219.
62. Shiba F. // CrystEngComm. 2013. V. 8412. P.15.
63. Frens G. // Nature. 1973. V. 211. P. 20.
64. Mey J. D., Moeremans M. // In Advanced Techniques in Biological Electron Microscopy. Springer-Verlag, Berlin. 1986. P. 229
65. Sivaraman S.K., Kumar S., Santhanam V. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 361. P. 543.
66. Neus G. Bast, Joan Comenge, Víctor Puentes. // American Chemical Society. Langmuir 2011, V.27. P. 11098–11105.
67. Han M.Y., Quek C.H., Huang W. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 362.
68. Svedberg T. // Theodor Steinkopff, Dresden. 1909.
69. Zsigmondy R. // Justus Liebigs Ann. Chem. 1898. V. 301. P. 29.
70. Polte J., Ahner T.T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thünemann A.F., Kraehnert R. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 1296.
71. Nakamura K., Kawabata T., Mori Y. // Powder Technol. 2003. V. 131. P. 120.
72. Zabetakis K., Ghann W.E., Kumar S., Daniel M.C. // Gold Bull. 2012. V. 45. P. 203.
73. X.Ji, X.Song, J.Li, Y.Bai, W.Yang, X.Peng. // J. Am. Chem. Soc., 129, 13939 (2007)
74. Di Scipio R.G. // Anal. Biochem. 1996. V. 236. P. 168–70.
76. Duff D. G., Baiker A., Edwards P. P. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 2301.
76. Дементьева О.В., Карцева М.Е., Сухов В.М., Рудой В.М. // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. №5. С. 38–44.

77. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. // *Langmuir*. 2001. V. 17. № 22. P. 6782–6786.
78. Privman V., Goia D. V., Park J., Matijević E. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999. V. 213. № 1. P. 36–45.
79. Hirai H., Aizawa H. // *J. Colloid Interface Sci*. 1993. V. 161. P. 471.
80. Giersig M., Mulvaney P. // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 3408.
81. Brust M., Walker M., Bethell D. et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 1994. P. 801.
82. Perala S.R.K., Kumar S. // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 9863.
83. Stanglmair C., Scheeler S.P., Pacholski C. // *Eur. J. Inorg. Chem*. 2014. P. 3633.
84. Teranishi T., Miyake M. // *Hyomen*. 1997. V. 35. P. 439.
85. Sakura T., Takahashi T., Kataoka K., Nagasaki Y. // *Colloid Polym. Sci*. 2005. V. 284. P. 97.
86. Stober W., Fink A., Bohn E. // *J. Colloid Interf. Sci*. 1968. V. 26. №1. P. 62–69.
87. Han Y., Jiang J., Lee S. S., Ying J.Y. // *Langmuir*. 2008. V. 24. №11. P. 5842–5848.
88. Yi D.K. // *J. Nanosci. Nanotechnol*. 2011. V. 11. P. 5264.
89. Jia H. W., Qiu L., Wang J. // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 40316.
90. Croissant J.G., Cattoen X., Durand J.-O., Man M.W.C., Khashab N.M. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 19945.
91. Croissant J.G., Fatieiev Y., Khashab N.M. // *Adv. Mater*. 2017. V. 29. P. 1604634.
92. Shah K.W. // *PhD Thesis. National University of Singapore*. 2011.
93. Lo C.-H., Hu T.-M. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. P. 5950.
94. Johnston A.P.R., Battersby B.J., Lawrie G.A., Trau M. // *Chem. Comm*. 2005. P. 848.
95. Miller C.R., Vogel R., Surawski P.P.T., Jack K.S., Corrie S.R., Trau M. // *Langmuir*. 2005. V. 21. P. 9733.

96. Jonsson M. P., Dahlin A. B., Feuz L., Petronis S., Hook F. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 2087–2094.
97. Lee K. L., Lee C. W., Wang W. S. // *J. Biomed Optics* 2007. V.12. №4. P. 044023 -044028.
98. Nakamura M., Ishimura K. // *J. Phys. Chem. C* 2007. V. 111. P. 18892.
99. Nakamura M., Ishimura K. // *Langmuir*. 2008. V. 24. P. 5099.
100. Nakamura M., Ozaki S., Abe M., Doi H., Matsumoto T., Ishimura K. // *Colloids Surf. B*. 2010. V. 79. P. 19.
101. Lee Y.-G., Park J.-H., Oh C., Oh S.-G., Kim Y.C. // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 10875.
102. Lu Z., Sun L., Nguyen K., Gao C., Yin Y. // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 3372.
103. Holder S.J., Sommerdijk N.A.J.M. // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. P. 1018.
104. Jiang Y., Zhu J.T., Jiang W., Liang H.J. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. P. 21549.
105. Kim Y., Li W., Shin S., Lee M. // *Acc. Chem. Res.* 2013. V. 46. P. 2888.
106. Luo H., Santos J.L., Herrera-Alonso M. // *Chem. Comm.* 2014. V. 50. P. 536.
107. Wang Z., Sun F., Huang S., Yan C. // *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 2016. V. 54. P. 1450.
108. Yang C., Gao L., Lin J., Wang L., Cai C., Wei Y., Li Z. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 5546.
109. Zhu W., Li B., Bi L., Wang S., Zhuang W., Li Y., Yang Y. // *Chin. J. Chem.* 2012. V. 30. P. 144.
110. Maggini L., Travaglini L., Cabrera I., Castro-Hartmann P., De Cola L. // *Chem. Eur. J.* 2016. V. 22. P. 3697.
111. Карцева М.Е., Дементьева О.В., Зайцева А.В., Румянцева Т.Б., Салаватов Н.А., Рудой В.М. // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 700.
112. Ellman, G.L. // *Arch Biochem Biophys.* 1959. V. 82. P.70-77.

113. Riddles P.W., Blakeley R.L., Zerner B. // *Meth Enzymol.* 1983.V. 91. P.49-60.
114. Riddles P.W., Blakeley R.L., Zerner B. // *Anal Biochem.*1979. V. 94. P.75-81.
115. Graf C., Vossen D. L. J., Imhor A., van Blaaderen A. // *Langmuir* 2003. V.19. P. 6693–6700.
116. Liu S. H., Han M. Y. // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 961 –967.
117. Liu S. H., Han M. Y. // *Chem. Asian J.* 2010. V. 5. P. 36–45.
118. Liu X., Knauer M., Ivleva N. P., Niessner, R., Haisch C. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 441–446
119. Aslan K., Wu M., Lakowicz J. R., Geddes C. D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 1524–1525.
120. Graf C., Van Blaaderen A. // *Langmuir* 2002. V. 18. P. 524–534
121. Lu Y., Yin Y. D., Li Z. Y., Xia Y. N. // *Nano Lett.* 2002. V. 2.№7. P. 785-788
122. Hartlen K. D., Athanasopoulos A. P., Kitaev, V. // *Langmuir* 2008. V. 24. №5. P. 1714-1720.
123. Obare S. O., Jana N. R., Murphy C. J. // *Nanolett* 2001. V. 1. №11. P. 601-603.
124. Johnston A. P. R., Battersby B. J., Lawrie G. A., Trau M. // *Chem. Commun.* 2005. P. 848–850.
125. Niu D.C., Li Y.S., Ma Z., Diao H., Gu J.L., Chen H.R., Zhao W.R., Ruan M.L., Zhang Y.L., Shi J.L. // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 1–8.
126. Nakamura M., Ozaki S., Abe M., Matsumoto T., Ishimura K. // *J. Mater. Chem.* 2011. Advance Article.
127. Thompson W. R., Cai M., Ho M., Pemberton J. E. // *Langmuir* 1997. V. 13. P. 2291-2302.
128. Westcott S.L., Jackson J.B., Radloff C., Halas N.J. // *Physical Review B* 66. 2002. P. 155431.

129. Oldenburg S.J., Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 288. P. 243.
130. Jackson J.B., Halas N.J. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 2743.
131. Westcott S.L., Oldenburg S.J., Lee T.R., Halas N.J. // Langmuir. 1998. V. 14. P. 5396.
132. Wang H., Tam F., Grady N. K., Halas N. J. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 18218.
133. Gao Y., Gu J., Li L., Zhao W., Li Y. // Langmuir. 2016. V. 32. P. 2251.
134. Taylor R.N.K., Bao H., Tian C., Vasylyev S., Peukert W.// Langmuir. 2010. V. 26. P. 13564.
135. Burry R.W., Vandre D.D., Hayes D.M.J. // Histochem. Cytochem. 1992. V. 40. P. 1849.
136. Zsigmondy R. // Kolloid chemie. 1927.
137. Chen Y., Kim H.// Mater. Lett. 2007. V. 61.P. 5040
138. Kaiser N., Pulker H.K. // Optical Interference Coatings. Springer: Berlin. 2003.

Нитридные комплексы рения (V) с дитиокарбиматными лигандами для радиофармацевтики

Новиков А. П.

Аннотация

Применение рениевых комплексов в качестве терапевтических агентов в ядерной медицине стимулировало исследования химических свойств этих соединений. При разработке и исследовании новых терапевтических радиофармацевтических препаратов на основе комплексов рения в работе [1] исследовали нитридное ядро $[\text{ReN}]^{2+}$. Рассматривали реакцию дитиокарбиматов на основе сульфонида с ядром нитрида рения (V). Мы обобщили данные по приготовлению анионных комплексы с ароматическими, а также флуоресцентными ароматическими группами в сульфонидамидном заместителе, расположенном на дитиокарбиматном остоле. Проанализирована гипотеза, что полярный сульфонидамид и дианионный заряд обеспечат растворимость в воде. Рассматриваются реакции дитиокарбиматных лигандов по отношению к предшественникам рения (V): $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ и $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$. Эти реакции протекают с бис-замещением дитиокарбиматным лигандом, что приводит к образованию дианионного комплекса рения (V), типа $[\text{ReN}(\text{S-S})_2]^{2-}$, где (S-S) обозначает сульфонидамидный фрагмент дитиокарбиматной единицы. Данные спектроскопии, а также синхротронная дифракционная структура металла комплекса с фенилсульфонидамидным остолем, проливают свет на структурные особенности данного класса лигандов и открывают возможности для дальнейших исследований в области молекулярной визуализации и терапевтических областях.

1. Введение

Несмотря на значительный прогресс, достигнутый в разработке диагностических радиоизотопов для методов медицинской визуализации, таких как однофотонная компьютерная томография (SPECT) или позитронно-эмиссионная томография (PET), наличие терапевтических радиоизотопов с соответствующей радиохимией, периодов полураспада и широкий доступ при разумных затратах остается приоритетным для применения в ядерной медицине, особенно в онкологии. Разработка соединений рения в качестве терапевтических радиофармацевтических препаратов остается предметом

интереса для химиков и специалистов по ядерной визуализации как в академических, так и в клинических условиях. На сегодняшний день наиболее распространенным клиническим применением комплексов рения является использование ReHEDP (гидроксизтан-бисфосфоната) для лечения пациентов с терминальным раком кости [2]. Были подробно рассмотрены «Комплексная координационная химия технеция» Альберто [3] и «Рений» Абрама [4]. Литературный обзор охватывает современную химию $^{186/188}\text{Re}$ и $^{99\text{m}}\text{Tc}$ во всем диапазоне доступных степеней окисления и координационных чисел в водных и неводных средах [5-6]. В недавней книге авторов «Глава» также дается обзор развития координационной химии Tc и Re, относящейся к ядерной медицине, с акцентом на ключевые системы лигандов и агентов визуализации [5].

Сильные π -донорные характеристики трианионной нитридной группы вносят основной вклад в стабильность нитридов Tc и Re с высокой степенью окисления. Присутствие дополнительного отрицательного заряда на «нитриде» по сравнению с «оксо» открывает серию комплексов с различными ко-лигандами, или общими зарядами, с таковыми у вездесущих комплексов Re-оксо. Синтез нитридов технеция и рения был впервые проведен Четтом с соавторами, которые показали, что $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ и $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ могут быть синтезированы с использованием гидразина или азида в качестве источника нитрида [7-8]. Эта работа была расширена до ^{99}Tc и $^{99\text{m}}\text{Tc}$: Балдас и соавторами подробно сообщили о нитридных комплексах и предположили, что нитридное ядро можно использовать в радиофармацевтических препаратах на основе $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [9-15]. Парамагнитные частицы Tc (VI) $[\text{TcNCl}_4]$ возникают в результате реакции между пертехнетатом и азидом в кислотном растворе. Его замещение и окислительно-восстановительная химия (тем же синтетическим путем) были применены к синтезу $[\text{ReNCl}_4]$ [16]. Координационная химия и спектроскопические свойства ядер $[\text{TcN}]^{2+}$ и $[\text{ReN}]^{2+}$ были подчеркнуты Абраамом с соавторами и некоторые репрезентативные примеры этой работы показаны на рис. 1 (A – C). В исследовательском пространстве нитридных комплексов Дуатти и его коллеги показали, что нейтральные дитиокарбамато-Тс-нитриды выступают в качестве перспективных агентов для визуализации сердца. В частности, бис(N-этокси, N-этилдитиокарбамато) нитридо технеция (V), TcNOET (рис. 1, соединение D) вошли в клинические испытания, несмотря на то, что задержка ткани миокарда остается неясной.

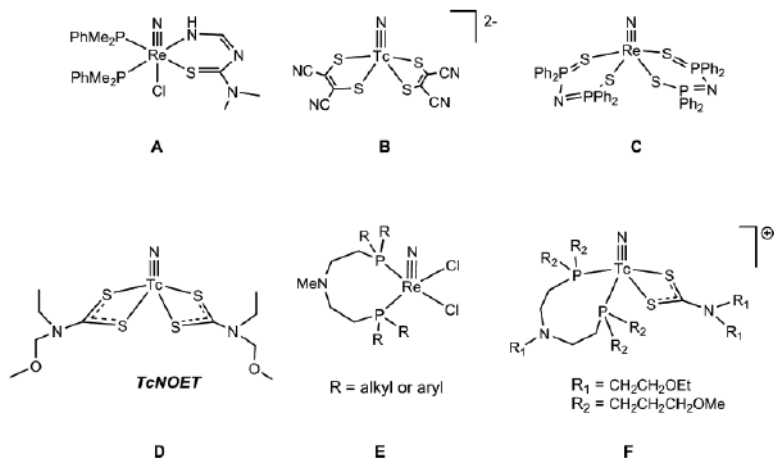


Рис. 1. Типичные примеры комплексов с ядрами TcN и ReN.

Производное гидразина MeSCSNMeNH_2 и его варианты приводили к образованию ядер как $[\text{TcN}]^{2+}$, так и $[\text{ReN}]^{2+}$ непосредственно из соответствующих тетроксометаллатов с высокими выходами [17,18]. Никакие промежуточные соединения не могут быть выделены с ядром Tc, но частицы $[\text{ReO}(\text{NHNMeCSSMe})_2]^+$ возникли в результате реакции $[\text{ReO}_4]^-$ с N-метилированным гидразином в присутствии HCl с последующим добавлением дитиокарбима (dtc) с получением $[\text{ReN}(\text{dtc})_2]$ [19]. Для включения нитридного ядра представляет интерес синтез комплексов со смешанной лигандной системой, аналогичных системам [3+2], которые, как было показано, эффективны для оксокомплексов. Тот же подход для нитридов дает смеси соединений, однако было показано, что стереохимию и стехиометрию нитридных ядер Tc или Re можно контролировать с помощью тридентатных доноров SNS или PNP. В случае лигандов PNP, π -акцептор P отдает предпочтение транс-геометрии [20]. Галогенидные лиганды помещены в цис-положение, могут быть легко замещены бидентатными моноанионными или дианионными лигандами [21]. Этот уровень контроля может быть достигнут с бидентатными азотными лигандами (например, бипи, фенантролин), которые позволяют изолировать цианонитридокомплексы [22]. Использование объемных тиолатных лигандов продемонстрировало стабилизирующее действие на нитридное, арилимидо и нитрильное ядра рения [23].

Рений имеет два бета-излучающих радиоизотопа, ^{186}Re и ^{188}Re , и благодаря тщательной разработке лигандов они могут быть инкапсулированы, а затем нацелены на раковые клетки, где испускаемое бета-излучение разрушает раковые клетки. Оба эти вида представляют собой радиоизотопы, произведенные в реакторах, которые привлекательны для множества терапевтических применений. Пока что Re-186 недоступен из генераторной системы и поэтому должен производиться непосредственно в ядерном реакторе. Однако Re-188 может быть элюирован как перренат из генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ на основе оксида алюминия, и, хотя он имеет гораздо более короткий период полураспада, составляющий 16,9 часа, он по-прежнему совместим с большинством требований к визуализации и терапии *in vivo*, поскольку выделяет бета-частицу с гораздо более высокой энергией (2,12 МэВ и гамма-фотон 155 кэВ, 15%), которая также была бы подходящей для сопряженного ОФЭКТ-изображения.

На сегодняшний день большинство исследований в области создания терапевтических агентов на основе рения сосредоточено вокруг оксо-ядра рения (V). Подход в исследовании Перилса с соавторами заключался в исследовании координации ряда сульфонил-дитиокарбиматных лигандов с нитридом рения (V), ядром $[\text{Re}\equiv\text{N}]^{2+}$. В данной работе основное внимание уделяется синтезу и координационному поведению дитиокарбиматов на основе сульфонамидов (схема 2, **SDTC 1–4**) по отношению к ядру нитрида рения (V). Целью было в работе [1] функционализация основной цепи дитиокарбима путем включения как флуоресцентных, так и нефлуоресцентных ароматических групп в сульфонамидный заместитель. Это позволило наблюдать за поведением этих комплексов на клеточном уровне. На сегодняшний день единственные родственные соединения рения, описанные в литературе, являются нейтральными и включают диэтилдитиокарбаматный лиганд [24-25].

Измерение растворимости в воде является необходимым условием для использования комплексов металлов в биомедицинских целях. Обычно принятый подход заключается в добавлении полярных групп, содержащих карбоксилатные, гидроксильные или сульфонатные группы, к основной цепи лиганда. В работе Перилса с соавторами применяли альтернативный подход с использованием сульфонилзамещенных дитиокарбиматных лигандов. Дитиокарбиматные лиганды были сравнительно мало изучены, и была описана всего пара рентгеновских структур комплексов Re , легко получаемых из сульфонамидов и CS_2 в присутствии основания [26-27]. Они имеют две возможные резонансные формы, как показано на схеме 1. В форме **B** один

отрицательный заряд находится на кислороде сульфонил, образуя заряженную группу, тесно связанную с сульфоновыми кислотами (RSO_3). Предполагается, что такие комплексы могут быть водорастворимыми, и это будет усилено отрицательным зарядом комплекса.

Заместители на сульфонильной основной цепи лигандов, метильная, фенильная, толильная и нафтильная группы, были тщательно выбраны в работе [1], для улучшения кинетической стабильности и модуляции липофильности. Для улучшения понимания поведения этих соединений в клетках в различных условиях и в различных областях концентрации, желательна флуоресцентная лигандная метка (например, на основе нафтила), поскольку она позволила бы контролировать поведение соединения *in vitro*. В работе Перилса сообщается о создании и синтезе ряда лигандов и их новых комплексов. В настоящее время в литературе отсутствуют сведения о рентгеновском строении комплексов Re с этим лигандом. Новые частицы были охарактеризованы в растворе и в твердом состоянии, и было исследовано их поведение в УФ-видимой спектроскопии в растворе. Также сообщается о спектрах флуоресценции нового лиганда с нафтильной меткой и исследованиях его соответствующего комплекса Re(V) . Также было проведено исследование стабильности толилового комплекса $[\text{ReN}(\text{SDTC}_2)_2]_2$ в присутствии воды в течение 6 часов, показавшее многообещающую кинетическую стабильность, совместимую с предполагаемыми доклиническими целями. Комплекс оказался стабильным в присутствии H_2O , при этом УФ-видимые спектры показали незначительные изменения за этот период.

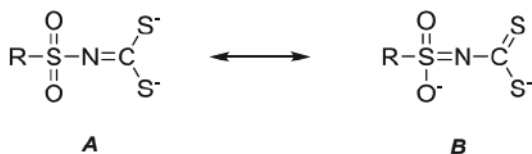


Схема 1. Предлагаемые резонансные формы лигандов на основе дитиокарбимата.

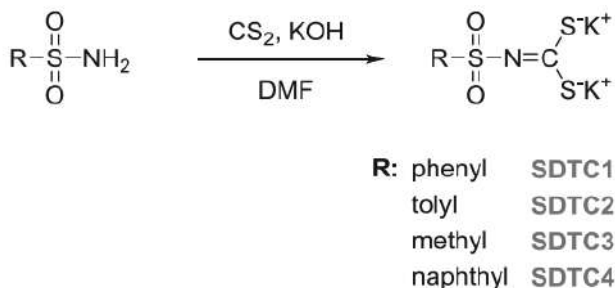


Схема 2. Общая схема синтеза дитиокарбиматных лигандов.

2. Результаты и обсуждения

Данный синтез дитиокарбиматных лигандов сульфонида был получен благодаря усовершенствованию существующих методик и успешно применён для работы с исходными материалами с алкильными и арильными остовами (схема 2).

Добавление дисульфида углерода к сульфонидам в основной среде дало дианионные дитиокарбиматные лиганды в виде солей калия.

Значительная флуоресцентная эмиссия наблюдалась для дианионного лиганда с нафтильным остовом (обозначается SDTC4) с возбуждением и эмиссией в ультрафиолетовой области спектра (рис. 1).

Представляет особый интерес то, что в эмиссионных спектрах и спектрах возбуждения также обнаружены пики меньшей интенсивности в ближней инфракрасной (NIR) области (650–700 нм).

Флуоресценция в этой области особенно привлекательна для биомедицинской визуализации, поскольку интерференция от автофлуоресценции ткани в пробирке и в естественных условиях существенно снижается в NIR.

Реакция лигандов с предшественниками нитрида рения приводит к бис-замещению дитиокарбиматного лиганда и образованию дианионного комплекса рения (V) типа $[\text{ReN}(\text{SS})_2]^{2-}$.

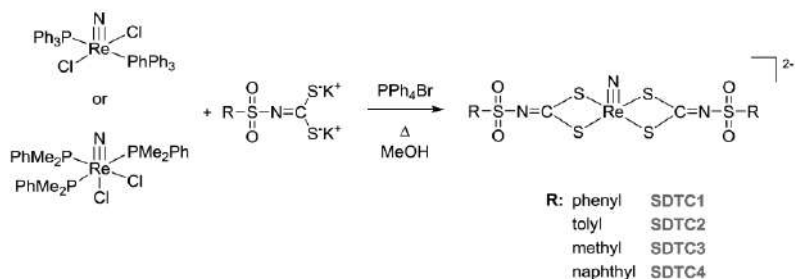


Схема 3. Общая методика получения комплексных анионов $[\text{ReN}(\text{SDTC})_2][\text{PPh}_4]_2$. Два противоиона $[\text{PPh}_4]^+$ не показаны на схеме, показанной выше.

Наиболее близкие примеры к комплексам, полученным в данной работе, изображены на рис. 4.

Во всех примерах расстояния нитрида Re-N практически идентичны, в то время как расстояния Re-S больше варьируются в зависимости от типа лигандов.

Производное дитиолата, **II** [16], представляет более короткие расстояния Re-S, за которыми следуют комплексы, содержащие дитиокарбиматные лиганды, **I** [28] и $[\text{ReN}(\text{SDTC1})_2][\text{PPh}_4]_2$.

Обнаруженные более длинные расстояния согласуются с вероятным появлением канонической формы **B** на схеме 1.

Комплекс с дитиоимидофосфинатными лигандами, **IV** [19], представляет самые длинные расстояния Re-S со значениями около 2,4 Å (рис. 3).

Представление ORTEP комплекса $[\text{ReN}(\text{SDTC1})_2][\text{PPh}_4]_2$, полученное с использованием синхротронного рентгеновского излучения, представлено на рис. 5, а сводка наиболее репрезентативных структурных параметров приведена в таблице 1.

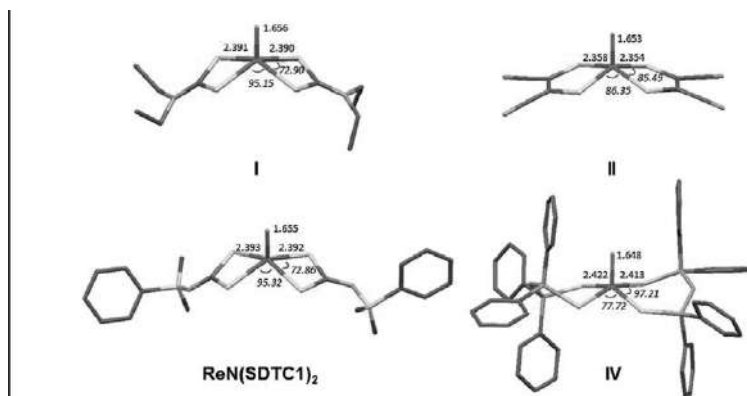


Рис 3. Расстояния (Å) и углы (курсив) комплексов ReN, включая лиганды-доноры S, в геометрии квадратной пирамиды. Атомы водорода опущены для ясности.

3. Выводы и перспективы дальнейших исследований

В данной работе были обобщены данные по синтезу новых лигандов и их меченных $[\text{ReN}]^{2+}$ комплексов. Приведены данные характеристик в растворе и в твердом состоянии, а также кристаллическая структура комплекса металла $[\text{ReN}(\text{SDTC1})_2](\text{PPh}_4)_2$. Это соединение является характерным для ряда и включает основную часть фенилсульфонамида: его геометрия обсуждалась и сравнивалась с расчетами газовой фазы уровня DFT. Также свободный дианионный лиганд SDTC4, выделенный в виде калиевой соли, флуоресцирует во влажных растворителях, однако ясно, что его гашение произошло при координации с центром Re (V).

В процессе исследования был разработан новый аспект координационной химии Re (V) во влажных органических растворителях, который открывает возможность генерирования комплексов, включающих $[\text{S}(\text{O})_2\text{N}]$ фрагмент, известный тем, что он играет роль в селективном восстановительном захвате родственных соединений в гипоксических клетках и тканях: дальнейшая работа в этом контексте в настоящее время ведется в наших лабораториях.

Литература:

1. Perils, J., Cortezon-Tamarit, F., Kuganathan, N., Kociok-Köhn, G., Dilworth, J. R., & Pascu, S. I. (2018). *Inorganica Chimica Acta*, 475, 142–149.
2. M.B. Mallia, A.S. Shinto, M. Kameswaran, K.K. Kamaleshwaran, R. Kalarikal, K.K. Aswathy, S. Banerjee, *Cancer Biother. Radiopharm.* 31 (2016) 139–144.
3. R. Alberto, *Compr. Coord. Chem.* II (5) (2004) 127–270.
4. U. Abram, *Compr. Coord. Chem.* II (5) (2004) 271–402.
5. (a) J.R. Dilworth, S.I. Pascu, The radiopharmaceutical chemistry of technetium and rhenium, in: *The Chemistry of Molecular Imaging*, John Wiley & Sons Inc., 2014, pp. 137–164; (b) J.R. Dilworth, S.I. Pascu, P.A. Waghorn, D. Vullo, S.R. Bayly, M. Christlieb, X. Sun, C.T. Supuran, *Dalton Trans.* 44 (11) (2015) 4859–4873.
6. J.R. Dilworth, P.S. Donnelly, ⁷⁵Re therapeutic rhenium radiopharmaceuticals, in: *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents*, John Wiley & Sons Ltd., 2005, pp. 463–487.
7. J. Chatt, J.D. Garforth, N.P. Johnson, G.A. Rowe, *J. Chem. Soc.* (1964) 1012–1020.
8. J. Chatt, C.D. Falk, G.J. Leigh, R.J. Paske, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2288–2293.
9. J. Baldas, J. Bonnyman, *J. Nucl. Med. Allied Sci.* 29 (1985) 187.
10. J. Kanellos, G.A. Pietersz, I.F.C. McKenzie, J. Bonnyman, J. Baldas, *J. Natl. Cancer Inst.* 77 (1986) 431–439.
11. G.A. Williams, J. Bonnyman, J. Baldas, *Aust. J. Chem.* 40 (1987) 27–33.
12. G.A. Williams, J. Baldas, *Aust. J. Chem.* 42 (1989) 875–884.
13. J. Baldas, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1079–1080.
14. J. Baldas, J.F. Boas, J. Bonnyman, S.F. Colmanet, G.A. Williams, *Inorg. Chim. Acta* 179 (1991) 151–154.
15. J. Baldas, *Technetium Rhenium* 176 (1996) 37–76.
16. U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 231–238.
17. A. Boschi, A. Massi, L. Uccelli, M. Pasquali, A. Duatti, *Nucl. Med. Biol.* 37 (2010) 927–934.
18. A. Duatti, A. Marchi, R. Pasqualini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 3729–3733.
19. F. Demaimay, A. Roucoux, N. Noiret, H. Patin, *J. Organomet. Chem.* 575 (1999) 145–148.
20. A. Boschi, E. Cazzola, L. Uccelli, M. Pasquali, V. Ferretti, V. Bertolasi, A. Duatti, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3130–3137.

- 21.C. Bolzati, A. Boschi, A. Duatti, S. Prakash, L. Uccelli, F. Refosco, F. Tisato, G. Bandoli, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 4510–4511.
- 22.W. Purcell, H.G. Visser, *Transit. Met. Chem.* 40 (2015) 899–906.
- 23.P.J. Blower, J.R. Dilworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 2305–2309.
- 24.J.F. Rowbottom, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 826–830.
- 25.U. Abram, S. Ritter, *Inorg. Chim. Acta* 210 (1993) 99–105.
- 26.P.D. Howes, J.J. Payne, M. Pianka, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* (1980) 1038– 1044.
- 27.L.M. Gomes Cunha, M.M. Magalhães Rubinger, J.R. Sabino, L.L.Y. Visconte, M.R. Leite Oliveira, *Polyhedron* 29 (2010) 2278–2282.
- 28.S.R. Fletcher, A.C. Skapski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1972) 1079–1082.

Конверсия органических соединений технеция для получения металлического технеция и его карбида.

Герман К. Э., Ситанская А. В., Волков М. А.

В данном обзоре проанализированы данные по отработке метода получения металлического технеция из пертехнетатов тетраалкиламмония и его проверка на радиохимическом производстве, отработка способа получения малоуглеродного карбида технеция из пертехнетата тетрабутиламмония. Также проанализировано термическое разложение галогенидных комплексов технеция(IV) и хлоридных полиядерных кластеров технеция с тетраалкиламмониевыми катионами с образованием металлического технеция и малоуглеродного карбида технеция.

ВВЕДЕНИЕ

Целью настоящего обзора являлось представить результаты анализа накопленных в мировой литературе данных по возможностям конверсии ряда органических и неорганических соединений технеция [1-42]. Данный анализ обобщает опыт Лаборатории химии технеция ИФХЭ РАН за последние 20 лет. Одной из важных целевых задач новой технологии переработки ОЯТ, создаваемой в России, является максимально полное замыкание ядерного топливного цикла. Оно подразумевает стадию выделения и ядерную (реакторную или ускорительную) трансмутацию долгоживущих минорных актинидов и Тс. Поскольку физические условия ядерной трансмутации ТУЭ и Тс значительно различаются, последний предполагается вывести при переработке ОЯТ в отдельный поток, сконцентрировать в виде соединений, пригодных к последующей конверсии и выделить в форме, пригодной для трансмутации или долговременного контролируемого хранения. Проанализированы лишь те формы, которые могли бы представлять интерес для выделения макроколичеств технеция из технологических растворов и

продуктов, представляющих собой радиоактивные отходы (РАО) от переработки СНУП отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и перспективные для выделения Тс из РАО, потенциально образующихся при переработке ОЯТ ВВЭР 1000 на ОДЦ ГХК. Наряду с общими требованиями, такими как полнота и стоимость извлечения, могут предъявляться специальные требования к конечным формам выделения технеция из РАО, различающиеся по назначению (долговременное хранение, хранение с возможностью дальнейшего использования, возможность переработки в мишени для трансмутации и т.п.).

Применение органических соединений для получения металлического технеция и его карбида

Существует шесть основных процессов, проводящих к образованию фазы металлического технеция:

- 1) термическое разложение или восстановление соединений технеция в токе водорода [17-18, 19-24],
- 2) термическое разложение гексагалогентехнетатов калия [25], аммония [26-28] и кластерных соединений технеция [29, 30],
- 3) термическое разложение пертехнетатов с органическими катионами в токе инертного газа [31, 32],
- 4) термическое разложение пертехнетатов под высоким давлением (в автоклаве) [33, 34],
- 5) электрохимическое восстановление пертехнетатов [18, 35-40],

Металлический технеций может быть получен восстановлением водородом при повышенных температурах из любого соединения, содержащего Тс. Для устранения взрывоопасных стадий процесса получения металлического технеция в ИФХ АН СССР были проведены исследования по его получению в инертной атмосфере [31, 32]. Было известно, что термическая

устойчивость пертехнетатов в сильной степени зависит от природы катиона (его поляризующего действия, способности образовывать водородные связи и др.). Для пертехнетатов таких катионов, как двухвалентные медь и магний, которым присуще особенно большое поляризующее действие, оказалось свойственным претерпевать термическую диссоциацию на солеобразующие окислы ($\text{MeO} + \text{Tc}_2\text{O}_7$) [1, 41]. Пертехнетат аммония разлагается в инертной атмосфере при температуре, меняющейся по-видимому, в зависимости от времени старения образца, образуя преимущественно двуокись технеция [41, 42].

При исследовании термической устойчивости пертехнетата трифенилгуанидиния [31] и некоторых других пертехнетатов с органическими катионами была обнаружена способность пертехнетатов ароматических аминов, гетероциклических азотсодержащих соединений и других родственных веществ, например, алкалоидов, разлагаться при нагревании до 250-350 °C без введения с систему водорода с образованием фазы металлического технеция.

Восстановителями при этом являлись углерод, окись углерода и другие продукты разложения органического катиона [1, 31]. Удаление газообразных продуктов реакции осуществлялось током инертного газа, пропускающегося через реактор в процессе термического разложения. Получаемый металлический технеция имел следующие параметры кристаллической решетки: гексагональная сингония, $a=2,740\pm0,005\text{\AA}$, $c=4,410\pm0,005\text{\AA}$ [1, 17]. Технеций имел внешне ячеистый вид ввиду наличия в нем 2-5% углерода, приводящего к спеканию порошка при удалении газообразных продуктов разложения [1, 17] и повышении температуры до 1000 °C. Анализа газообразных продуктов в работе [31] не проводили, поэтому предложить механизм термоллиза было невозможно.

Интересным является способ получения металлического технеция из пертехнетата бербериния, поскольку это соединение отличается малой растворимостью в водных растворах [32]. Поскольку это соединение с

легкостью разлагается в окислительных средах, а также является сравнительно редким веществом, добываемым из природного сырья, представляло значительный интерес найти такие промышленно-доступные органические соединения, которые позволяли бы сочетать удобства осадительных методов концентрирования с возможностью получения металлического технеция. Таким классом органических соединений оказались тетраалкиламмонийные производные. Исследование их физико-химических свойств было проведено в процессе разработки технологии получения металлического технеция.

Для осуществления ряда физико-химических исследований были разработаны способы получения карбида технеция. В литературе упоминаются два способа получения. Предложены в работах [14, 42, 43, 47]. Первый способ включает перевод пертехнетата калия в пертехнетат аммония, восстановление аммония водородом при нагревании до металлического технеция и спекание последнего с графитом в инертной атмосфере при температуре около 1270 К. Отмечено, что при 1180 К металл поглощает лишь около 1% углерода без изменения типа кристаллической решетки, что согласуется с данными расчета [44]. Даже при 1270 К некоторая часть металлического технеция остается непрореагировавшей. Большей степени чистоты карбид удастся получить по второму способу, в котором используются органические соединения в качестве науглероживающих агентов. По этому способу [43] проводят нагревание металлического технеция (полученного как в способе, описанном выше) в токе газообразной смеси, содержащей некоторое количество водорода и паров бензола. При этом образуется более реакционноспособный углерод (в результате разложения бензола на поверхности металлического технеция), и степень превращения металлического технеция в карбид несколько возрастает. По данным патента выделяющаяся карбидная фаза имеет состав TsC при плотности 11,5 г/см³, однако позднее было показано что в данном случае непрореагировавшей остается уже часть углерода, а состав соответствует формуле Ts_6C . В работе

[45] были уточнены некоторые дополнительные параметры карбида такие как температура плавления и температура перехода в сверхпроводящее состояние.

Отработка метода получения металлического технеция из пертехнетатов тетраалкиламмония и его проверка на радиохимическом производстве

Как следует из описанного выше механизма термического разложения пертехнетатов тетраалкиламмония, на чистоту металла влияют:

- 1) скорость продувки системы инертным газом на единицу сечения аппарата,
- 2) скорость подъема температуры,
- 3) влажность образцов пертехнетатов тетраалкиламмония,
- 4) массовая загрузка аппарата.

Отклонение режима от оптимальных значений указанных макрокинетических параметров приводило к появлению в металлическом технеции различного ряда примесей.

Содержание примесей контролировали по данным рентгенофазового и химического анализа.

Поскольку интенсивность линий на рентгенограммах зависит от степени дисперсности образцов, в этой серии опытов была принята постоянная температура отжига (1000 °C) и время отжига (1 час).

В аналогичных условиях были приготовлены и эталонные образцы металлического технеция, TcO_2 , TcC , а также эталонные смеси этих веществ.

В качестве граничных значений интервалов макрокинетических параметров приняты те значения, выход за которые не обеспечивает получение металлического технеция требуемой чистоты (99 %).

Следует иметь в виду, что исследованные параметры, с точки зрения их влияния на чистоту металла, не являются независимыми. Поэтому для оптимального режима термического разложения ниже выбраны не граничные, а более узкие интервалы параметров.

Для пертехнетатов тетраметил- и тетраэтиламмония, в случае которых продукты разложения катионов – триметиламин и триэтиламин – отличаются большей летучестью, чем трибутиламин, образующихся при разложении пертехнетата тетрабутиламмония основными параметрами, подлежащими контролю, были величина загрузки аппарата, скорость инертного газа и скорость подъема температуры.

Повышение влажности образцов не приводило к получению дополнительного положительного эффекта, и поэтому термическому разложению в этом случае подвергали образцы, высушенные стандартными методами (над безводным хлоридом кальция и др.).

Загрузка аппарата составляла от 0,2 до 2,5 граммов соли на один трубчатый реактор, время процесса 1,5 часа.

При скорости разложения более 25 градусов в минуту (от 40 град./мин) отмечено появление примеси карбида технеция и свободного углерода. Этим обусловлено установление верхнего предела допустимой скорости подъема температуры 15 градусов в минуту. Поддержание этой скорости необходимо в диапазоне температур от 250 °С до 500 °С.

Нижний предел скорости подъема температуры связан с чрезмерным затягиванием процесса при скоростях менее 5 градусов в минуту.

Верхний предел скорости продувки обусловлен появлением уноса вещества при 30 л/час·см², что было зафиксировано по появлению технеция в поглотительных склянках на выходе из реактора.

При скорости продувки 20 л/час·см² унос технеция с током газа был менее 1%. Во второй поглотительной склянке технеций не обнаружен.

Минимальная скорость продувки системы инертным газом обусловлена появлением продуктов карбонизации триалкиламинов при недостаточно эффективном отводе газообразных продуктов термоллиза из зоны реактора.

С этим же связана необходимость применения влажных образцов при термическом разложении пертехнетата тетрабутиламмония. Верхний предел

влажности образцов пертехнетата тетрабутиламмония связан с появлением диоксида технеция при влажности более 10%.

Проведенные исследования позволили предположить следующий режим термического разложения пертехнетатов тетраалкиламмония, реализация которого позволяет получать металлический технеций требуемой чистоты:

- 1) скорость продувки аргоном или азотом 15-20 л/час·см²;
- 2) оптимальная скорость подъема температуры в момент разложения соли: от 5 до 15 град/мин;
- 3) для пертехнетата тетрабутиламмония – использование образцов соли содержащих от 3 до 7 % воды;
- 4) загрузка аппарата 0,2 – 2,5 грамма соли на реактор.

Предложенный нами вариант этого способа получения металлического технеция, предусматривающий использование для продувки поставляемой промышленностью невзрывоопасной смеси аргон-водород позволяет увеличить производительность данного метода до 10 г технеция на загрузку при сохранении высокой чистоты металла без дополнительного увеличения размеров реактора, и без увеличения длительности процесса.

Применение указанного режима обеспечивает не только получение металлического технеция, но и металлического рения высокой чистоты (не менее 99.5%) [49].

Отработка способа получения карбида технеция из пертехнетата тетрабутиламмония

Исследование механизма разложения пертехнетатов тетраалкиламмония в инертной атмосфере установило возможность протекания вторичных химических реакций между реакционноспособным металлическим технецием и продуктами разложения катионов.

Осуществление этих реакций позволило предположить новый способ получения карбида технеция, положительно отличающийся от описанного Тщебятковским и Рудзинским [43].

По предложенному способу термическому разложению подвергали безводный пертехнетат тетрабутиламмония в токе инертного газа от 0,5 до 1,0 л/час·см² при повышении температуры 750...800 °С.

При этом тетрабутиламмония разлагается с образованием трибутиламина, диоксида углерода, воды и аморфного металлического технеция (вследствие его повышенной реакционной способности) в предложенных в авторском свидетельстве условиях вступает в реакцию с газообразными продуктами термолитиза, образуя с высоким выходом кристаллический кубический малоуглеродистый карбид технеция Тс₆С.

В данном способе, в отличие от способа [43], науглероживающий газ не вводится в систему извне, исходные продукты для получения карбида технеция (трибутиламин и аморфный металл) образуются непосредственно в зоне реакции в процессе разложения исходного соединения и используются в «момент выделения», соответствующий их наибольшей реакционной способности.

Это обеспечивает высокую степень превращения технеция в карбид Тс₆С, выход которого достигает 99,5%.

При температуре ниже 750 °С карбид технеция Тс₆С не образуется, либо не имеет характерной кристаллической структуры. Повышение температуры выше 800 °С при возрастании энергетических затрат не приводит к получению каких-либо положительных эффектов, а потому нецелесообразно.

При токе газа выше 1,5 л/час·см² и скорости подъема температуры выше 30 градусов в минуту наблюдалось появление примеси углерода.

Исследование полученного малоуглеродистого карбида технеция Тс₆С методом рентгенофазового анализа показало наличие единственной фазы с параметром $a=3,98 \text{ \AA}$ (кубическая сингония, тип NaCl). Методом ЭСХА показано отсутствие таких примесей как азот, кислород и других, а также

стехиометрическое отношение технеция к углероду 6:1 в полученном карбиде технеция Tc_6C .

По данным химического анализа содержание технеция соответствует 99,8% чистоте полученного малоуглеродистого карбида. Образование карбида в описанных условиях является характерным для технеция и не отмечалось для его аналогов Mn и Re.

В **таблице 6** приведены условия получения и результаты анализа образцов малоуглеродистого карбида технеция с параметром $a = 3.98 \text{ \AA}$.

Таблица 6 - Условия получения и результаты анализа образцов малоуглеродистого карбида технеция Tc_6C с параметром $a = 3.98 \text{ \AA}$.

№	Скорость газа, л/час·см ²	Скорость подъема температуры, град/мин	Выход карбида технеция, %	Примесь и ее содержание, %
1	0,75	20	99,4	Отсутствует
2	3,00	20	66,3	Металл (33,7)
3	0,05	20	82,7	Углерод (17,3)
4	0,75	20	31,5	Металл (68,5)
5	0,75	2	93,0	Металл (7,0)
6	0,75	100	80,0	Углерод (20,0)
7	0,75	20	99,3	Отсутствует
8	0,25	20	98,3	Углерод (1,7)
9	0,50	20	99,0	Углерод (0,5)
10	1,00	20	99,0	Металл (0,5)
11	0,75	15	99,8	Отсутствует
12	0,75	10	95,0	Металл (5,0)
13	0,75	30	99,8	Отсутствует
14	0,75	45	97,1	Углерод (2,9)

Из таблицы видно, что в качестве конечного продукта в зависимости от макропараметров термолитического разложения можно получить как чистый металл, так и чистый малоуглеродистый карбид Tc_6C .

Термическое разложение галогенидных комплексов технеция(IV) и хлоридных полиядерных кластеров технеция с тетраалкиламмониевыми катионами

Исследования термической устойчивости галогенидных комплексов технеция(IV) и полиядерных хлоридных кластеров технеция проводили аналогично тому, как описано для пертехнетатов в части 2.4. Никаких изменений массы в интервале температур от 20 °C до 250 °C при нагревании этих веществ не обнаружено, таким образом дериватографическое исследование подтвердило отсутствие кристаллогидратов у исследованных галогенидных комплексов технеция(IV) и хлоридных кластеров технеция(I-II) с тетраалкиламмониевыми катионами.

Экспериментальные данные по исследованию термической устойчивости приведены в **таблице 7**. Температурные пределы термической устойчивости гексагалогенотехнетатов(IV) с тетраалкиламмониевыми катионами от 30 °C до 70 °C выше пределов термической устойчивости соответствующих пертехнетатов. Устойчивость падает с ростом длины алкильного заместителя в ряду $[(CH_3)_4N]_2TcHal_6 > [(C_2H_5)_4N]_2TcHal_6 > [(C_4H_9)_4N]_2TcHal_6$. Термическая устойчивость полиядерных галогенидных кластеров технеция незначительно отличается от гексагалогенотехнетатов(IV) и определяется в основном термической устойчивостью катиона.

Разложение $[(CH_3)_4N]_2TcHal_6$ протекает эндотермически в сравнительно узком температурном интервале (365...380 °C) и сопровождается сильным диспергированием кристаллов и образованием неидентифицированного неустойчивого промежуточного продукта, разлагающегося при температуре, близкой или совпадающей с температурой разложения соединения, до металлического технеция. Как и в случае пертехнетатов, имеет место сильное влияние макрокинетических параметров на чистоту образующего металла.

Таблица 7 - Термическая устойчивость и продукты разложения галогенидных комплексов технеция(IV) и кластерных хлоридов технеция с тетраалкиламмониевыми катионами

Соединение	Температура разложения, °C	Газообразные продукты	Твердые продукты (содержание), %
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TcCl}_6$	360...390	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$; HCl; Cl_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (94,9); Tc_6C (5,1)
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TcBr}_6$	360...390	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$; HBr; Br_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (94,9); Tc_6C (5,1)
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{TcI}_6$	350...390	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$; HI; I_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (94,9); Tc_6C (5,1)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{TcCl}_6$	295	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; HCl; Cl_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (90,0); Tc_6C (10,0)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{TcBr}_6$	295	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; HBr; Br_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (90,0); Tc_6C (10,0)
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\text{TcBr}_6$	270	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$; HBr; Br_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (80,0); Tc_6C (20,0)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Tc}_2\text{Cl}_6$	300	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; HCl; Cl_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (95); Tc_6C (5)
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}$	365	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$; HCl; Cl_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (80,0); Tc_6C (20,0)
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Tc}_6\text{Cl}_{12}$	370	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$; HCl; Cl_2	$\text{Tc}_{\text{мет}}$ (90,0); Tc_6C (10,0)

В основу выяснения механизма разложения были положены данные исследования твердых продуктов комплексом физико-химических методов, а также микроскопическое исследование. Газообразные продукты термоллиза определяли по характеристическим полосам поглощения в видимой, УФ- и ИК-области.

Согласно рентгеновским данным, твердые образцы, образующиеся при термическом разложении как полиядерных кластеров технеция, так и

димерных (биядерных) комплексов, являются рентгеноаморфными в диапазоне температур от начальной температуры разложения вплоть до температуры 600...650 °С. Рентгеноэлектронный спектр образцов, подвергнутых изотермической выдержке в течение 1 часа при 500 °С, содержал преимущественно полосу, связанную с наличием в образце металлического технеция.

В образцах, полученных термоллизом комплексных хлоридов технеция с тетраалкиламмониевыми катионами при малых скоростях продувки, обнаружена примесь малоуглеродистого карбида технеция Tc_6C (кубическая фаза с параметром $a=3,98\text{\AA}$, соответствующим литературным данным [43]). Ее образование объясняется высокой химической активностью мелкодисперсного металла, взаимодействующего с продуктами деструкции органических катионов.

В ультрафиолетовом спектре газообразных продуктов термоллиза $[(CH_3)_4N]_2Tc_6Cl_{14}$ и $[(CH_3)_4N]_2Tc_6Cl_{12}$ обнаружена полоса поглощения 44000 см^{-1} , обусловленная наличием триметиламина $(CH_3)_3N$, спектр которого известен из работы [49].

В ультрафиолетовом спектре продуктов термического разложения $[(C_2H_5)_4N]_2Tc_2Cl_6$ наблюдалась полоса поглощения 47250 см^{-1} , принадлежащая газообразному триэтиламину $(C_2H_5)_3N$ по данным Таннебаум с соавторами [48].

При температурах 450...500 °С в спектрах газообразных продуктов термического разложения полиядерных кластерных соединений технеция с тетраалкиламмонийными катионами отмечено появление пяти характерных полос с шагом прогрессии около 900 см^{-1} , идентифицированных как полосы поглощения газообразного аммиака [48]. Появление аммиака при этих температурах может быть связано только с протеканием реакций деструкции органического катиона, либо триалкиламинов.

Основным характерным отличием термического разложения полиядерных хлоридных кластеров технеция является обнаруженный при

микроскопическом исследовании продуктов термоллиза топотаксический характер процесса, то есть разложение соединения по поверхности кристалла вдоль определенного выделенного направления. Микроскопические исследования позволили проследить протекание процесса разложения, который, начинаясь на некоторой, вероятно наиболее нагретой грани кристалла, с образованием плоского поверхностного слоя металла, развивается за счет последовательного превращения контактирующих с металлом слоев кластера в металлический технеций. При этом растрескивания кристаллов в случае $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Tc}_6\text{Cl}_{14}$ не отмечалось. При разложении крупных кристаллов $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Tc}_2\text{Cl}_6$ отмечалось некоторое растрескивание, связанное с протекаем вторичных реакций образования карбида технеция и связанным с этим процессом значительным газ выделением. Поверхность разложения обладала спайностью как с остатком кластера, так и с вновь образующимся металлом. Сокращение размеров кристаллов при разложении происходит с сохранением геометрической формы кристалла.

Проведенный анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы:

1. После проведения осаждения пертехнетатов тетраалкиламмония возможно добиться 99 % извлечения технеция из азотнокислых растворов, а получаемые концентраты могут быть подвергнуты высокотемпературной конверсии в малоуглеродистый карбид технеция Tc_6C или металл Tc в зависимости от применяемых макрокинетических параметров конверсии.

2. Радиохимическая чистота получаемого концентрата соответствует требованиям, предъявляемым к препарату технеция, направляемому на реакторную трансмутацию.

Список использованных источников

1. Спицын В.И., Кузина А.Ф. Технеций. М.: Наука, 1981. 148 с.

2. Петров К.И., Кузина А.Ф., Долгорукова Н.И., Головин Ю.М., Спицын В.И. Колебательные спектры пертехнетатов щелочных металлов [Текст] // Докл. АН СССР. сер.хим. 1972. Т.206. №.4. С. 909-912.
3. Baluka M., Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B. [Текст] // Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. chim. 1972. V.20. N.3. P.271-278
4. Синякова Г.С., Арш Д.Р. Растворимость в системе $KReO_4 - KOH - H_2O$ 25 °С. [Текст] // Известия Академии наук Латвийской ССР. Серия химия, физическая химия. 1976. Т.66. №.4. С.400-402.
5. Davison A., Jones A.G., Abrams M.J. New 2,2,8-bypyridine and 1,10-phenantroline oxohalide complexes of technetium(VII) [Текст] // Inorg. Chem. 1981. V.20. N.12. P.4300-4302.
6. Вашман А. А., Демин А. В., Крылова Н. В. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ. 1997. 172 с.
7. Акопов Г.А., Криницын А.П., Царенко А.Ф. Влияние урана (VI) на экстракцию технеция и циркония (IV) трибутилфосфатом. [Текст] // Радиохимия. 1989. Т.31. №.6. С.67-70.
8. Schwochau K. The analytical chemistry of technetium [Текст] // Inorganic Chemistry Topics in Current Chemistry. 1981. V.96. P. 109-147.
9. Mausolf E., Drossler J., Poineau F., Hartmann T., Czerwinski K.R. Tetraphenylpyridinium pertechnetate: a promising salt for the immobilization of technetium [Текст] // Radiochim. Acta. 2012. V.100. №.1. P.325-328.
10. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М. Металлургия рения. М.: Наука. 2007. 298 с.
11. Перетрухин В.Ф., Герман К.Э., Плеханов Ю.В. Отчет о научно-исследовательской работе по программе фундаментальных исследований РАН «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе». [Текст] 2004. 18 с.
12. Герман К.Э. Синтез и свойства соединений технеция с четвертичными тетраалкиламмониевыми катионами. [Текст] Дисс. канд. хим. наук. Москва. ИФХ АН СССР. 1989. 156 с.

13. German K.E., Kryutchkov S.V., Belyaeva L.I., Spitsyn V.I. Ion association in tetraalkylammonium pertechnetate solutions. [Текст] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1988. V.121. N.2. P.515-521.
14. Герман К.Э. и др. Новые соединения технеция и рения с тетраалкиламмониевыми катионами для разработки методов очистки и получения материалов для трансмутации технеция [Текст] Герман К.Э., Григорьев М.С., Перетрухин В.Ф., Волков М.А., Ситанская А.В., Сафиулина А.М., Лебедев А.В. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы, 2019. – Вып.2(98). С. 60-72.
15. Бойцова Татьяна Александровна. Иммобилизация технеция в устойчивые к выщелачиванию сплавы, полученные из пертехнетатов о-фенентролиновых комплексов железа(II) и меди(II). [Текст] Дисс. канд. хим. наук. С.-Пб. АО «Радиевый институт имени В.Г. Хлопина». 2016. 118 с.
16. Герман К.Э., Крючков С.В., Кузина А.Ф., Спицын В.И. Синтез и свойства новых хлоридных кластеров технеция [Текст] // Докл. АН СССР. Сер.хим. 1986. Т.288. №2. С.381-384.
17. Руководство к практическим занятиям по радиохимии // Под. ред. Ан.Н. Несмеянова // Изд-во "Химия". М. 1968. С.265-272.
18. Busey R.H., Larson Q.V. Tech. Rep. ORNL-2584. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge. Tennessee. 1958. P.5.
19. Fried S. Preparation of technetium metal [Текст] // J. Am. Chem. Soc. 1948. V.70. N.1. P.442.
20. Cobble J.W., Nelson C.M., Parker G.W., Smith-Jr. W.T., Boyd G.E. Chemistry of technetium. II. Preparation of technetium metal. [Текст] // J. Am. Chem. Soc. 1952. V.74. N.7. P.1852.
21. Кузина А.Ф., Облова А.А., Спицын В.И., Малиновский П.А., Корешков В.Г. Получение первого килограмма металлического технеция из продуктов предприятия [Текст] // Доклад на X Отраслевой радиохимической научно-техн. конференции. Томск. 1972.

22. Spitsyn V.I., Kuzina A.F., Zamoshnikova N.N., Oblova A.A. In: Peaceful uses of atomic energy. [Текст] // Proc. of Third Intern. Conf. (Geneva 1964). N.Y. United Nations. 1969. V.10. N.349. P.561-569.
23. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Царенко А.Ф., Облова А.А., Балаховский О.А., Кодочигов П.А., Глазунов М.П., Каймин И.В. Получение металлического технеция и его физические исследования. [Текст] // Радиохимия. 1970. Т.12. №.4. С.617-621.
24. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Облова А.А., Царенко А.Ф. Ионнообменное выделение и получение металлического технеция [Текст] // Тезисы докладов 1-го Всесоюзного совещания «Получение и выделение радиоактивных изотопов». Ташкент. июнь 1980. Изд. ФАН. Ташкент. С.32-40.
25. Nelson C.M., Boyd G.E., Smith Jr.W.T. Magnetochemistry of technetium and rhenium. [Текст] // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V.76. N.2. P.348-352. 25a. Eakins J.D., Humphries D.G. Preparation of technetium metal // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. V.25. N.6. P.737.
26. Виноградов И.В., Конарев М.И., Зайцева Л.Л., Шепельков С.В. Термическая устойчивость гексахлоро- и гексабромотехнетатов аммония [Текст] // Журнал неорганической химии. 1976. Т.21. №.1. С.131-135.
27. Виноградов И.В., Конарев М.И., Зайцева Л.Л., Шепельков С.В. Механизм выделения металлического технеция-99 при термическом разложении $(\text{NH}_4)_2\text{TcX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) в инертной атмосфере [Текст] // Тезисы докладов 1-го Всесоюзного совещания «Получение и выделение радиоактивных изотопов». Ташкент, июль 1988. Изд. ФАН. Ташкент. С.33.
28. Spitsyn V.I., Kuzina A.F., Oblova A.A., Kryutchkov S.V., German K.E., Belyaeva L.I. Study of thermal stability of halogenide technetium complexes // Abstract papers of XXII-nd International Conference of Coordination chemistry. Budapest, Hungary. Aug. 23–27. 1982. V.2. P.811.
29. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Крючков С.В., Симонов А.Е. Термическая устойчивость $(\text{NH}_4)_3\text{Tc}_2\text{Br}_8$ [Текст] // Журнал неорганической химии. 1987. Т.32. №9 С.2180 – 2183.

30. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Облова А.А., Микерин Е.И., Демидов Г.А., Царенко А.Ф. Способ получения металлического технеция // А.С. №523952 (СССР). – Бюлл. изобр. и открытий. 1976. №.29. С.28.
31. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Облова А.А., Долгорукова Н.А. Способ получения соединений технеция, термически разлагающихся до металла // А.С. №568258 (СССР). от 15.04.1977.
32. Кузина А.Ф., Спицын В.И., Глинкина М.И. Способ получения металлического технеция // А.С. №479378 (СССР) от 07.04.1975.
33. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Глинкина М.И., Облова А.А., Мещеряков М.Д. Способ получения металлического технеция // А.С. №492178 (СССР) от 22.04.1975
34. Flag T.F., Bleindner W.E. The electrodeposition of element 43 and standart potential of the reaction $\text{Mo}-\text{MoO}_4^{2-}$ // J. Chem. Phys. 1945. V.13. N.7. P.269-276.
35. Rogers L.B. Electrosepuration of Tc from Re and Mo // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V.71. N.4 P.1507-1508.
36. Bainbridge K.T., Goldhaber M., Wilson E. Influence of the chemical state on the lifetime of a nuclear isomer $^{99\text{m}}\text{Tc}$ // Phys. Rev. 1953.V.90. N.3 P.430-439.
37. Spitsyn V.I., Kuzina A.F., Oblova A.A., Glinkina M.I., Stepovaya A.I. On the mechanism of electrochemical reduction of TcO_4^- ion on platinum cathode in sulfuric acid solutions // In: 8th Radiochem. Conf. Marianske Lazne. ĀSSR. 1975. P.300.
38. Spitsyn V.I., Kuzina A.F., Oblova A.A. On the mechanism of electrochemical reduction of TcO_4^- ion on platinum cathode in sulfuric acid solutions // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1976. V.30. N.1. P.561-566.
39. Voltz R.E., Holt M.L. Electrodeposition of ^{99}Tc from aqueous solutions[Текст] // J. Electrochem. Soc. 1967. V.114. N.2. P.128-131.
40. Зайцева Л.Л., Конарев М.И., Романов В.С., Шепельков С.В. Физико-химические свойства пертехнетата и перрената двухвалентной меди [Текст] // Журнал неорганической химии. 1977. Т.22. №.8. С.2193-2195.

41. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Облова А.А., Шах Г.Е., Гавриш А.А., Беляева Л.И. Термическая устойчивость NH_4TcO_4 [Текст] // Журнал неорганической химии. 1978. Т.23. №.4. С.876-878.
42. Trzebiatowski W., Rudzinski J. Uber die Existenz eines Technetium Carbides [Текст] // Zeitschrift für Chemie. 1962. В.2. N.5. S.158.
43. Бурyleв Б.П. Диаграмма состояний и активность компонентов в системе Тс-С // Металлы. 1985. №.3. С.217-218.
44. Giorgi A.L., Szklarz E.G. Superconductivity of technetium and technetium carbide // J. Less-Common Metals. 1966. V.11. N.5. P.455-456.
45. Вишняков А. В., Кизим Н.Ф. Физическая химия. М.: Химия, 2012. 840 с
46. Мирославов А.Е. Карбонильные комплексы технеция(I)-99 и 99m: синтез, структура, координационная химия в растворах. 2009. Дисс. докт. хим. наук./ ФГУП НПО Радиевый институт им. В. Г. Хлопина". Санкт-Петербург. 2009. 258 с.
47. Кузина А.Ф., Герман К.Э., Спицын В.И. Получение металлического рения термическим разложением перренатов тетраалкиламмония // Доклады АН СССР. сер. химия. 1987. Т.297. №.2. С.380-381.
48. Tannenbaum E., Coffin E.M., Harrison A.J. The Far Ultraviolet Absorption Spectra of Simple Alkyl Amines [Текст] // J. Chem. Phys. 1953. V.21. N.2 P.311-318.
49. Rard J.A., Rand M.H., Anderegg G., Wanner H. Chemical Thermodynamics of Technetium. Elsevier. Amsterdam. 1999. 544 p.
50. Lukens W.W., Bucher J.J., Shuh D.K., Edelstein N.M. Evolution of technetium speciation in reducing grout [Текст] // Environmental Science & Technology. 2005. V.39. P.8064–8070.
51. El-wear S., German K.E., Peretrukhin V.F. Sorption of Technetium on Inorganic Sorbents and Natural Minerals [Текст] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 1992. V.157. N.1. P.3–14.

52. Перетрухин В.Ф., Хижняк Т.В., Ляликова Н.Н., Герман К.Э. Биосорбция технеция-99 и некоторых актинидов донными осадками оз. Белое Косино Московского региона. [Текст] // Радиохимия. 1996. Т.38. №.5. С.471-475.
53. German K.E., Firsova E.V., Peretrukhin V.F., Khizhnyak T.V., Simonoff M. Bioaccumulation of Tc, Pu, and Np on Bottom Sediments in Two Types of Freshwater Lakes of the Moscow Oblast // Radiochemistry. 2003. V.45 N.3 P.250-256.
54. German K. E., Shiryaev A.A., Safonov A.V., Obruchnikova Y.A., Ilin V.A., Tregubova V.E. Technetium sulfide – Formation kinetics, structure and particle speciation [Текст] // Radiochimica Acta. 2015. V.103. N.3. P.199-203.
55. Lee, M.-S. et al. Impeding $^{99}\text{Tc}(\text{IV})$ mobility in novel waste forms. Nat. Commun. 7. -2016. -P.12067.
56. Drout, R.J. Efficient capture of perrhenate and pertechnetate by a mesoporous Zr metal–organic framework and examination of anion binding motifs. [Текст] Chem. Mater. 30. -2018. -P.1277–1284.
57. Amendola, V. et al. Fluorescent sensing of ^{99}Tc pertechnetate in water. Chem. Sci. 5. -2018. -P. 1820–1826.
58. Banerjee, D. et al. Removal of TcO_4^- ions from solution: materials and future outlook. Chem. Soc. Rev. 45. -2016. -P.2724–2739.
59. Li, J. et al. Metal–organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. Chem. Soc. Rev. 47. -2018. -P.2322–2356.
60. Li, B. et al. Creation of a new type of ion exchange material for rapid, high-capacity, reversible and selective ion exchange without swelling and entrainment. Chem. Sci. 7. -2016. -P.2138–2144.
61. Sheng, D. et al. Efficient and selective uptake of TcO_4^- by a cationic metal–organic framework material with open Ag^+ sites. Environ. Sci. Technol. 51. -2017. -P.3471–3479.

62. Zhu, L. et al. Exceptional perrhenate/pertechnetate uptake and subsequent immobilization by a low-dimensional cationic coordination polymer: overcoming the Hofmeister bias selectivity. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 4. -2017. -P.316–322.
63. Li, Y. et al. A mesoporous cationic thorium–organic framework that rapidly traps anionic persistent organic pollutants. *Nat. Commun.* 8. -2017. -P.1354.
64. Li, J. et al. $^{99}\text{TcO}_4^-$ remediation by a cationic polymeric network. *Nat. Commun.* 9. -2018. -P.3007.
65. S. EL-Wear, K. E. German, V. F. Peretrukhin. Sorption of technetium on inorganic sorbents and natural minerals. [Текст] *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol. 157, -1992. -No. 1. -P.3-14.*
66. Спицын В.И., Кузина А.Ф., Крючков С.В., Герман К.Э., Беляева Л.И. Отчет «Разработка и усовершенствование технологии выделения технеция-99 из растворов после переработки твэлов» г. Москва. -1982.
67. Donald A. Palmer, Robert E. Meyer Adsorption of technetium on selected inorganic ion-exchange materials and on a range of naturally occurring minerals under oxic conditions, [Текст] *J. inorg. nucl. Chem. Vol. 43. -1981. -No. 11. -P. 2979-2984.*
68. Sanullah, I. /Optimisation of various factors for the Separation of Technetium Using Anion-Exchange Resin [Text] / I. Sanullah // *Separation science and Technology.* – 1994. – 29(2). – P.239-247.
69. ReillexTM – HPQ anion exchange column chromatography: removal of pertechnetate ion from DSSF-5 simulant at various flow rates [Text] / R. Ashley, J.R. Ball, G.D. Whinter, et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* – 1999. – № 17 – P.1543-1556.
70. Sorption behavior of pertechnenate ion on ReillexTM – HPQ anion exchange resin from Hanford and Melton valley tank waste simulants and sodium hydroxide/sodium nitrate solutions [Text] / K.R. Ashley, J.R. Ball, G.D. Whinter, et al. // *Solvent Extraction and Ion Exchange.* – 1998. – № 16– P.843-851.

71. Масленников А. Г. Растворение, выделение и определение актинидов и продуктов деления в растворах ядерного топливного цикла электрохимическими методами: дисс. докт. хим. наук. М. 2009. 282 с.
72. Перетрухин В. Ф., Муази Ф., Масленников А. Г., Симонофф М., Цивадзе А. Ю., Герман К. Э., Давид Ф., Фурест Б., Сержан К., Леконт М. Физико-химическое поведение урана и технеция на некоторых новых этапах ядерного топливного цикла. // Российский химический журнал. Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2007. Т. LI. №.6. С.12-25.
73. Asanuma N., Harada M., Ikeda Y., Tomiyasu H., (2001) New Approach to the nuclear fuel reprocessing in non-acidic aqueous solutions, J. Nucl. Sci. Technol., V.38(10), 866-871.
74. Rard J.A. (1983), Critical Review of the Chemistry and Thermodynamics of Technetium and Some of Its Inorganic Compounds and Aqueous Species, Lawrence Livermore National Laboratory, Manuscript.
75. Chotkowski M., Czerwinski A., (2014) Thin layer spectroelectrochemical (RVC-OTTLE) studies of pertechnetate reduction in acidic media, J. Radioanal. Nucl. Chem., 300(1) 229 – 234.
76. Maslennikov A.G., Courson O., Peretroukhine V.F., David F., Masson M., (1997). Technetium Electrochemical Reduction in Nitric Solutions at Mercury and Carbon Electrodes, Radiochim. Acta, 78(1) P. 123-129.
77. Poineau F., Weck P.F., German K., Maruk A., Kirakosyan G., Lukens W., Czerwinski K.R., (2010). Speciation of heptavalent technetium in sulfuric acid: structural and spectroscopic studies, Dalton Trans., 39(37), 8616.
78. Chotkowski M., Czerwinski A., (2012) Electrochemical and spectro-electrochemical studies of pertechnetate electroreduction in acidic media, Electrochim. Acta, 76, 165–173.
79. Horányi G., & Bakos I., (1994). Coupled radiometric and electrochemical study of the reduction of TcO_4^- ions at a gold electrode in acidic medium (mechanistic aspects of Tc deposition., J. Electroanal. Chem., 370(1-2), 213– 218.

80. Pihlar B., (1979). Electrochemical behaviour of technetium(VII) in acidic medium, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 102(3), 351–365.
81. Kissel G., & Feldberg S.W., (1969). Disproportionation of the technetate ion in aqueous alkaline media. An electrochemical study, *J. Phys. Chem.*, 73(9), 3082–3088.
82. Founta A., Aikens D. A., & Clark, H.M., (1987). Mechanism and kinetics of the stepwise voltammetric reduction of pertechnetate in alkaline solution to Tc(VI, Tc(V) and Tc(IV), *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 219(1-2), 221–246.
83. Astheimer L., Hauck J., Schenk H.J., & Schwochau K., (1975). Tetroxo anions of hexavalent technetium and rhenium, *J. Chem. Phys.*, 63(5), 1988–1991.
84. Popova N.N., Tananaev I.G., Rovnyi S.I., Myasoedov B.F., (2003) Technetium: behaviour during reprocessing of spent nuclear fuel and in environmental objects, *Russ. Chem. Rev.*, V.72 (2) P. 101-121.
85. Rard J.A. (Ed.), *Chemical Thermodynamics of Technetium*, Elsevier, New York, 1999.
86. Crouthamel C.E., (1957). Thiocyanate Spectrophotometric Determination of Technetium, *Anal. Chem.*, 29(12), 1756–1760.
87. Vongsouthi N., Fattahi M., Grambow B., in: Subatech UMR 6457 Laboratoire de Physique Subatomique et des Technologies Associées, *Scientific Report 2006–2008*, p. 152.
88. Tumanova D.N., German K.E., Peretrukhin V.F., & Tsivadze A.Y., (2008). Formation of technetium peroxides in anhydrous sulfuric acid, *Doklady Physical Chemistry*, 420(1), 114–117.
89. Chotkowski M., Wrzosek B., Grden M., Intermediate oxidation states of technetium in concentrated sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 814 (2018) 83–90.
90. Maslennikov A., Masson M., Peretroukhine V., Lecomte M., (1998). Technetium Electrodeposition from Aqueous Formate Solutions : Electrolysis Kinetics and Material Balance Study, *Radiochim. Acta*, 83(1).

91. Mausolf E., Poineau F., Droessler J., & Czerwinski K.R., (2011). Spectroscopic and structural characterization of reduced technetium species in acetate media. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 288(3), 723–728.
92. Courson O., Le Naour C., David F., Bolyos A., Maslennikov A., Papadopoulos N., (1999). Electrochemical behaviour of technetium in acetic buffer, *Czechoslovak Journal of Physics*, 49(S1), 687–694.
93. Maslennikov A., Masson M., Peretroukhine V., & Lecomte M., (1999). Technetium Electrodeposition from Aqueous Formate Solutions at Graphite Electrode: Electrochemical Study, *Radiochim. Acta*, 84(1). 53.
94. Grassi J., Rogelet P., Devynck J., Tremillon B., (1978) Radiopolarography of technetium (VII) in acedic medium, *J. Electroanal. Chem.*, 88(1978) 97–103.
95. Rulfs C.L., Pacer R., Anderson A., (1967). The polarography of aqueous pertechnetate ion, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 15, 61–66.
96. Horanyl G., Bakos I., (1993) Combined radiometric and electrochemical study of the behavior of Tc(VII) ions on gold and platinized surfaces in acedic media, *J. Appl. Electrochem.*, 23 547–552.
97. Mausolf E., Poineau F., Hartmann T., Droessler J., Czerwinski K., (2011). Characterization of Electrodeposited Technetium on Gold Foil, *J. Electrochem. Soc.*, 158(3), E32.
98. Kremer C., Dominguez S., Pezez-Sanchez M., Mederos A., Kremer E., (1996) Comparative electrochemistry of technetium (V) and rhenium (V) dioxo complexes, *J. Radioanal Nucl. Chem. Letters* 213 263–274.
99. Paquette J., & Lawrence W.E., (1985). A spectroelectrochemical study of the technetium(IV)/technetium(III) couple in bicarbonate solutions, *Canadian Journal of Chemistry*, 63(9), 2369–2373.
100. Rogers L.B., (1949) Electroseparation of Technetium from Rhenium and Molybdenum, *JACS*, 71(4), 1507–1508.
101. Deutsch E., Heineman W.R., Hurst R., Sullivan J.C., Mulac W.A., Gordon S., (1978) Production, detection and characterization of transient hexavalent technetium

in aqueous alkaline media by pulse radiolysis and very fast scan cyclic voltammetry, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 23, 1038–1040

102. Карета А.В., Масленников А.Г., Перетрухин В.Ф., (1999) Электрохимическое восстановление Тс(7) на ртутном электроде в щелочной среде, Радиохимия, Т.41 (4), стр. 317-322.

103. Chotkowski M., Grden M., Wrzosek B., (2018) Intermediate oxidation states of technetium in alkaline solutions, J. Electronal. Chem, online publication, doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.10.003.

104. Mashkin, A.N. Technetium Distribution throughout Purex Process Cycles at RT-1 Plant [Text] / A. N. Mashkin, K. K. Korchenkin, N. A. Svetlakova // Radiochemistry. – 2002. – Vol. 44. – № 1. – P.35-41.

105. Poineau F. / Uranium/technetium separation for the UREX process- synthesis and characterization of solid reprocessing forms [Text] / F. Poineau, J. Du Mazaubrun, D. Ford, et al. // Radiochemica acta. – 2008. – Vol. 96. – P.9-11.

105. Izumida, T. / Precipitates formation behavior in simulated high level liquid waste of fuel reprocessing [Text] / T. Izumida, F. Kawamura // Journal of Nuclear Science and Technology. – 1990. – № 27(3). – P.267-274.

106. Technetium: behavior during reprocessing of spent nuclear fuel and in environment objects [Текст] / N.N. Popova, I.G. Tananaev, S.I. Rovniy, и др. // Russian Chemical reviews. – 2003. – 72(2). – С.101-121.

107. Реэкстракция Pu и Tc карбогидразидом из растворов трибутилфосфата [Текст] / В.Н. Алексеенко, В.И. Марченко, К.Н. Двоеглазов и др. // Радиохимия. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С.227-231.

108. Reduction of pertechnetate by acetohydroxamic acid: formation of [Tc(NO)(AHA)(OH)] and implementation for the UREX Process [Text] / S. Gong C.-M., W. Lukens, F. Poineau, et al. // Inorganic Chemistry. – 2008. – Vol. 28. – № 15. – P.6281-6288.

109. Ways of Technetium and Neptunium Localization in Extraction reprocessing of Spent Nuclear Fuel from Nuclear Power Plants process [Text] / N.D. Goletsky,

B.Ya. Zilberman, Yu.S. Fedorov, et al. // Radiochemistry. – 2014. – Vol. 56. – № 5. – P.501-514.

110. Methyl-hydrazine deoxidize Tc(VIII) in nitric acid in presence of U(VI) and behavior of technetium in U/Pu splitting stage of APOR process [Text] / Fang Liu, Wang Hui, Jia Yong-Fen, et al. // Energy Procedia. – 2013. – № 39. – P.358-364.

111. Separation du technetium: synthese des resultats de l'etude de conversion des pertechnetate en technetium metal ou carbure [Text] / K.E. Guerman, Masson M., Dancausse J. Note technique NT SPHA/00/07. CEA/VALRHO Marcoule (France), 2000. – P.76.

112. Technetium Removal Technology Down-Selection Data Package [Text] / D.J. McCabe, M.R. Poirier, D.T. Hobbs // SRNL-STI-2012-00476, SC. – 2012. – P.35.

113. Обручникова Я.А. Химические формы технеция при его восстановлении и осаждении в азотнокислых растворах [Текст]: дисс. канд. хим. наук: 02.00.01 защищена 12.12.13 / – М., 2013. – 130 с.

Перспективы использования покрытий на основе сплавов тугоплавких металлов (Mo, Re) и металлов группы железа для электрокатализа водородной реакции

Ханин Д.А.¹, Жуликов В.В.², Крутских В.М.², Пшеничкина Т.В.³,
Кузнецов В.В.¹⁻³

¹*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409 Москва, Каширское шоссе, 31*

²*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071 Москва, Ленинский проспект, 31/4*

³*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва А-47, Минусская пл., 9*

Аннотация

В обзоре обобщены результаты исследований по кинетике водородной реакции на сплавах, содержащих тугоплавкий металл (Mo, Re) и металл группы железа. В качестве способа получения покрытий этими сплавами выбраны: 1) катодное осаждение из растворов, содержащих соль металла группы железа и соединения тугоплавкого металла в высшей положительной степени окисления; 2) химическое нанесение покрытий в условиях разомкнутой цепи по окислительно-восстановительной реакции между ионами металла и гипофосфит-ионами.

Химический состав и структура полученных материалов охарактеризованы комплексом современных физических методов: сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), рентгенофазовым анализом (РФА) и анализом тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (XAFS). Определена электрокаталитическая активность электродов в кислых и щелочных растворах и сделаны предположения о кинетике выделения водорода на этих материалах. Особое внимание уделено вопросу устойчивости предложенных материалов в процессе длительного электролиза.

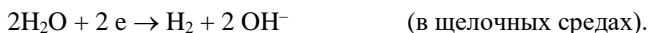
Вступление.

Интерес к получению особо чистого водорода вызван его использованием в качестве топлива в водород-воздушных низкотемпературных топливных элементах (НТЭ) [1–2]. Отравление платиновых анодов, происходящее при электроокислении промышленного водорода, полученного путем конверсии метана или газификацией углеродных материалов [3], делает невозможным внедрение и коммерциализацию НТЭ. Для решения указанной проблемы возможны два подхода. Во-первых, необходимо разрабатывать материалы катализаторов, толерантные к отравлению монооксидом углерода путем модификации их химического и фазового состава. Во-вторых, следует сделать более доступной технологию получения электролитического водорода, характеризующегося высокой чистотой [4]. В настоящее время лишь 4% водорода производится электролизом [5], что связано с высокой энергозатратностью этой технологии. По этой причине необходимо снижение перенапряжений реакций, протекающих в электролизере, что невозможно без получения детальной информации о кинетике и механизме реакции выделения водорода (РВВ) на разрабатываемых электродных материалах. В последнее время особый интерес проявляется к поиску катализаторов РВВ, не содержащих благородных металлов [6,7].

Основные сведения о РВВ

В принципе, получение электролитического водорода может быть осуществлено как из кислых, так и из щелочных растворов. Однако подавляющее большинство электродных материалов, за исключением металлов платиновой группы, растворяется в кислотах. По этой причине на практике для электрохимического получения водорода чаще используются щелочные среды. Однако скорость РВВ в щелочных растворах, как правило, на порядок ниже, чем в кислых. В этой связи необходимо отметить, что природа разряжающейся на катоде частицы в кислых и щелочных растворах

различна. РВВ может быть описана следующими суммарными уравнениями [8]:



Вопрос о химической природе ионов водорода в водных растворах остается дискуссионным. Наиболее вероятными частицами, присутствующими в водных растворах, может быть комплекс Эйгена H_9O_4^+ или катион Цунделя H_5O_2^+ . Моделирование разряда этих ионов на Pt(111)-электроде методом молекулярной динамики проведено в [9]. Согласно проведенным расчетам, при небольшой поверхностной плотности электрического заряда на поверхности электрода ($-7,6$ мкКл/см²) протонсодержащий кластер адсорбируется в слабосвязанном состоянии на расстоянии 0,25–0,3 нм от поверхности электрода, что предшествует переносу электрона. При высоких плотностях отрицательного заряда ($-18,8$ мкКл/см²) адсорбции протонсодержащего кластера на поверхности электрода не происходит.

РВВ – это сложный многостадийный процесс, включающий стадию массопереноса, электрохимические и, возможно, химические стадии. Обычно рассматривают следующие элементарные электрохимические и химические стадии РВВ [8]:

Реакция Фольмера (электрохимическая стадия, образование $\text{H}_{\text{адс}}$):

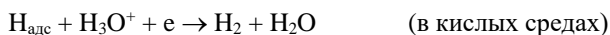


Десорбция $\text{H}_{\text{адс}}$ с поверхности электрода может быть осуществлена в результате химической реакции рекомбинации адсорбированных атомов водорода (реакция Тафеля) или электрохимической десорбции (реакция Гейровского), что может быть представлено следующими уравнениями:

Реакция Тафеля:



Реакция Гейровского:



В принципе, замедленной может быть любая из элементарных стадий РВВ. Однако наиболее часто на практике замедленной оказывается реакция Фольмера. Большее перенапряжение РВВ в щелочных средах на большинстве катодных материалов связано с необходимостью разрыва связи кислород-водород в молекуле воды [10].

Активационный барьер реакции Фольмера в щелочных растворах включает, по крайней мере, три составляющие: энергию адсорбции молекул воды ($E_{\text{адс}}$), энергию активации процесса диссоциации воды ($E_{\text{дисс}}$) и свободную энергию адсорбции атомов водорода ($\Delta G_{\text{адс, H}}$) [11]. Для оценки этих величин необходима информация о структуре поверхностных слоев электродных материалов и межатомных расстояниях в них. Оценка потенциала взаимодействия молекул воды с поверхностью катализатора позволит оценить величину первых двух слагаемых активационного барьера реакции Фольмера. По этой причине необходимо одновременно как развитие новых модельных представлений о кинетике РВВ, так и накопление экспериментального материала в этой области.

Вулканообразная зависимость скорости РВВ от энтальпии образования связи М–Н и основные недостатки ее использования для поиска эффективных электрокатализаторов

В 1972 г. С. Трасатти на основе феноменологического обобщения большого количества экспериментального материала обнаружил, что зависимость логарифма тока обмена от средней энтальпии связи М–Н на большинстве исследованных в то время металлов носит экстремальный характер [12]. Обнаруженная закономерность справедлива не только для РВВ, но и для обратной реакции – ионизации водорода (РИВ). Восходящая ветвь «вулканообразной» зависимости обусловлена увеличением выигрыша в энергии при образовании адсорбированного атома водорода на поверхности

металла. Предполагалось, что уменьшение скорости водородной реакции на нисходящей ветви «вулкана» связано со слишком прочной адсорбцией атомов водорода и блокировкой ими активных мест на поверхности металла. Таким образом, зависимость скорости водородной реакции от энтальпии связи металл-водород подчиняется принципу Сабатье – существует некоторое оптимальное для электрокатализа значение энтальпии связи металл-водород.

Оптимальные значения $\Delta H_{\text{связи}} \text{ М-Н}$ достигаются для платины, которая расположена на вершине «вулкана» и является наилучшим электрокатализатором РВВ. Одним из основных недостатков платины как электродного материала, помимо ее дефицитности, является ее легкая отравляемость монооксидом углерода и продуктами его адсорбции, которая проявляется при примесях СО в водороде на уровне 1–10 ppm. Использование неплатиновых катализаторов водородной реакции, обладающих меньшим сродством к монооксиду углерода, позволило бы решить эту проблему.

В начале 80-х М.Якшич высказал мысль, что путем создания сплавов, включающих металлы, расположенные на восходящей и нисходящей ветвях «вулканообразной» зависимости можно разработать эффективные катализаторы водородной реакции, поскольку в этом случае сплав приобретает электронные свойства, близкие к свойствам платины [13]. Однако такой подход не получил широкого распространения. Это, в первую очередь, связано с ограниченностью представлений о «вулканообразной» зависимости: она учитывает лишь свободную энергию адсорбции атомов водорода на поверхности металла ($\Delta G_{\text{адс. Н}}$) и не рассматривает другие составляющие энергетического барьера реакции Фольмера. По этой причине особенно далеки от действительности предсказания, сделанные на основе «вулкана», для катализаторов РВВ в щелочных растворах.

Положение рения на «вулканообразной» зависимости аномально: логарифм тока обмена водородной реакции для него лишь немного меньше, чем на платине, в то время как энтальпия связи М–Н для рения существенно выше. С теоретической точки зрения выявление природы этой аномалии

представляет существенный интерес. Высказано предположение [14,15], что большая скорость РВВ на рений связана с тем, что в действительности измерения проводились на поверхности не рениевого, а «рениезированного» электрода, покрытого оксидами рения. Согласно современным представлениям, выделение водорода на металлах, расположенных на нисходящей ветви «вулкана» происходит на окисленной поверхности, причем оксиды не восстанавливаются даже в условиях катодной поляризации. В таком случае высокие токи обмена водородной реакции, измеренные на рениевом электроде, связаны с каталитическим действием оксидов рения на реакцию электрохимического выделения водорода. Это стимулирует проведение исследований, связанных с оценкой каталитических свойств оксидов, карбидов, нитридов и других бинарных соединений в РВВ.

Анализируя литературные данные о каталитической активности различных материалов в РВВ, можно выделить следующие перспективные материалы, не содержащие металлов платиновой группы: 1) сплавы тугоплавких металлов (Mo, W, Re) с металлами группы железа [16,17]; 2) системы, содержащие никель (кобальт) и неметалл – фосфор [18–20], серу [21,22], селен [23], углерод [24–26], бор [26]. Разработку способов синтеза материалов, содержащих каталитически активные фазы, следует признать актуальной.

Электрохимический и химический синтез катализаторов РВВ

Рений – редкий и дорогостоящий металл, поэтому предпочтительно использовать тонкие слои ренийсодержащих материалов. Одним из перспективных и относительно простых способов их нанесения может быть электроосаждение из водных растворов. Альтернативным способом получения катализаторов могло бы быть химическое восстановление в условиях разомкнутой цепи. Вопрос приготовления ренийсодержащих катализаторов указанными методами в литературе практически не рассмотрен.

Хотя рений может быть получен электролизом водных растворов, большую каталитическую активность в реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) проявляют сплавы рения с никелем [27,28], которые могут быть получены электролизом [27–29]. Высокая каталитическая активность обнаружена и для сплавов Ni–Re–P, полученных методом бестокового нанесения с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя [30]. Упомянутые методы являются достаточно простыми в реализации.

Известно, что структура сплавов полученных электроосаждением, существенно отличается от структуры металлургических сплавов [31]. Не исключено, что в неравновесных условиях, реализующихся в процессе электрокристаллизации сплавов металлов, образуются структуры, обладающие высокой каталитической активностью. Это делает актуальной задачу подробного охарактеризовывания таких материалов и проведение корреляций между химическим составом и структурой их поверхностных слоев и каталитической активностью в водородной реакции.

Для описания электроосаждения тугоплавких металлов – молибдена и вольфрама – с металлами группы железа обычно пользуются моделью «сопряженных» электрохимических реакций [32–34], предусматривающей адсорбцию соединений тугоплавкого металла на образующихся на поверхности катода продуктах неполного восстановления ионов металла группы железа $M(I)OH$ с образованием реакционноспособного интермедиата, из которого возможно электровосстановление тугоплавкого металла до металлического состояния. В таком случае адсорбционная емкость гидроксоформы $M(I)OH$ определяет максимально возможное содержание тугоплавкого металла в образующихся на катоде покрытиях. Такой подход хорошо подходит для описания электроосаждения сплавов молибдена и вольфрама, которые не могут быть выделены на катоде при электролизе цитратных растворов в металлическом состоянии.

В отличие от молибдена и вольфрама, рений может быть получен в металлическом состоянии при электролизе водных цитратных растворов, поэтому упомянутые ограничения для него отсутствуют, и электролизом могут быть получены материалы, содержащие любое количество рения [27]. Несмотря на это, адсорбированные соединения рения и металлов группы железа безусловно образуются на поверхности катода, что влияет на химический состав и структуру образующихся катодных осадков.

Исследования методом РФЭС показывают, что в составе как CoMo [28], так и ReNi катодных осадков содержится кислород в форме оксид-ионов O^{2-} , количество которого не уменьшается до нуля даже после проведения ионного травления на глубину 20 нм. Следовательно, по крайней мере, часть кислорода в катодных осадках не может быть связана с окислением его поверхности уже после электролиза. Это заставляет предположить, что при электролизе цитратных растворов соединения тугоплавкого металла (Mo, W, Re) восстанавливаются как до металлического состояния, так и до оксидов в промежуточных степенях окисления. При электрокристаллизации всех изученных сплавов электровосстановление соединений металла группы железа происходит до металлического состояния.

Электролитические осадки ReNi и CoMo являются сильно наводороженными. Количество водорода, накопленного покрытиями в процессе их электрохимического осаждения, зависит от состава электролита и режима электролиза и в среднем составляет 4–8 см³ H₂ (н.у.)/г для сплавов ReNi и 6–10 см³ H₂ (н.у.)/г для сплавов CoMo. Абсорбированный покрытиями водород полностью не восстанавливает оксиды тугоплавких металлов в промежуточных степенях окисления до металлического состояния.

Химическое осаждение сплавов NiP является химико-каталитическим процессом, включающим стадию каталитического разложения гипофосфит-ионов на каталитически активной поверхности никеля [35]:



Соединения рения тормозят этот процесс [30], однако химико-каталитическое осаждение сплавов NiReP, содержащих до 40 ат.% рения, возможно. В отличие от электроосаждения, в образующемся покрытии часть никеля находится в окисленном состоянии, в то время как электровосстановление перренат-ионов является практически полным. Отмеченное различие, по-видимому, связано с разным механизмом процессов, происходящих при электроосаждении и химико-каталитическом восстановлении.

Электролитические осадки CoMo, NiMo и ReNi, полученные из цитратных электролитов, являются рентгеноаморфными [27,28]. Исследования тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей показывает отличия в состоянии как тугоплавкого металла, так и металла группы железа, от их состояния в эталонной металлической фольге. Для электролитических осадков отсутствует дальний порядок в расположении атомов, а межатомные расстояния несколько меньше [28]. Координационное число атомов молибдена в CoMo-осадках близко к шести, а рения в ReNi-покрытиях – около семи. XAFS-исследования подтверждают наличие кислорода в электролитических осадках CoMo и ReNi. Для химико-каталитических покрытий NiReP дальний порядок в расположении атомов присутствует, однако как расстояния Ni–Ni и Re–Re несколько меньше по сравнению с эталонной фольгой этих металлов.

Электрокаталитическая активность электролитических осадков CoMo, ReNi и химико-каталитических покрытий NiReP в ПВВ

CoMo и ReNi сплавы, полученные электролизом, проявляют высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода. Логарифм тока обмена водородной реакции в расчете на геометрическую поверхность электрода в 1,0 М NaOH для оптимальных составов сплавов равен –4,5, а для ReNi сплавов –4,0 [А/см²]. В обоих случаях проявляется синергизм в каталитическом действии металла группы железа и тугоплавкого металла: ток

обмена на сплавах металлов на несколько порядков выше, чем на индивидуальных металлах. Не исключено, что высокая каталитическая активность этих материалов связана с наличием в их поверхностном слое оксидов тугоплавкого металла, катализирующих разрыв связи О–Н в молекулах воды.

В процессе длительного электролиза происходит постепенное растворение молибдена из поверхностных слоев CoMo-сплавов, что приводит к снижению удельной каталитической активности. До некоторой степени это явление компенсируется увеличением истинной площади поверхности электрода, однако, в целом, это приводит к нестабильности работы CoMo-катода в процессе выделения водорода в щелочных средах. ReNi катоды лишены этого недостатка, ток, протекающий через этот электрод в потенциостатических условиях стабилен в течение, по крайней мере, нескольких часов.

Тафелевский угол наклона вольтамперных зависимостей для CoMo и ReNi-электродов существенно меньше 120 мВ [30]. Подобная закономерность характерна для электродов, включающих тугоплавкие металлы, и, в частности для ренийевых электродов [36]. Отмеченное различие требует дальнейшего детального изучения и может быть связано, по крайней мере, с двумя причинами. Во-первых, для эффективных катализаторов реакции Фольмера скорости стадий Фольмера и Гейровского становятся сопоставимыми, что приводит к уменьшению «кажущегося» тафелевского угла наклона вольтамперных зависимостей. Во-вторых, количество активных центров, на которых возможен разряд молекул воды, зависит от потенциала, что приводит к сложной вольтамперной зависимости с эффективным тафелевским углом наклона менее 120 мВ. Следует отметить, что вопрос о кинетике РВВ на каталитически активных сплавах тугоплавких металлов с металлами группы железа требует дальнейшего всестороннего изучения.

Существенным недостатком как CoMo, так и ReNi-катодов является их нестойкость в растворах кислот. Этого недостатка лишены NiReP-катоды,

полученные химико-каталитическим осаждением, проявляющие высокую каталитическую активность ($\log j = -3.1$ [A/cm² геом. пов.] в реакции выделения водорода в 0,5 М H₂SO₄, сочетающуюся с достаточной коррозионной стойкостью.

Список использованной литературы

1. I. Staffell, D. Scamman, A.V. Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, N. Shahd, K.R. Warda, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy&Environment Science*, 12 (2019) 463.
2. S. Lamichaney, R. Baranwal, S. Maitra, G. Majumdar, *Clean Energy Technologies: Hydrogen Power and Fuel Cells*, Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials, Elsevier, 2018.
3. G. Postole, A. Auroux, The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: The bonding strength, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 6817.
4. S. Shiva Kumar, V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review, *Materials Science for Energy Technologies*, 2 (2019) 442.
5. Sources for hydrogen International Energy Agency. Technology Roadmap – Hydrogen and Fuel Cells, 2015.
6. A. Serov, K. Artyushkova, E. Niangar, Ch. Wang, N. Dale, F. Jaouen, M.-T. Sougrati, Q. Jia, S. Mukerjee, P. Atanassov, Nano-structured non-platinum Catalysts For Automotive Fuel Cell Application, *Nanoenergy*, 16 (2015) 293.
7. N. Dubouis, A. Grimaud, The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors, *Chemical Science*, 40 (2019) 9165.
8. W. Schmickler, E. Santos. *Interfacial Electrochemistry*. Second Edition. Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. 2010.
9. F. Wilhelm, W. Schmickler, R.R. Nazmutdinov, E. Spohr, A Model for Proton Transfer to Metal Electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 10814–10826.
10. P. Quaino, M.D. Arce, E. Santos, W. Schmickler, A first principles study of the hydrogen reaction in alkaline media: OH effect, *Int. J. Hydr. Energy*, 37 (2012) 14796–14800.
11. Z. Chen, X. Duan, W. Wei, Sh. Wang, B.-J. Ni, Recent advances in transition metal-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 14971.
12. S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 39 (1972) 163.
13. M.M. Jakšić, Electrocatalysis of hydrogen evolution in the light of the Brenner-Engel theory for bonding in metals and intermetallic phases, *Electrochim. Acta*, 29 (1984) 1539.

14. A. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M.E. Rincon, G. Orozco, The Hydrogen evolution reaction on rhenium metallic electrodes: a selected review and new experimental evidence, *Electrocatalysis*, 6 (2015) 263.
15. A. Vargas-Uscategui, E. Mosquera, B. Chornik, L. Cufuentes, Electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction by rhenium oxides electrodeposited by pulse-current, *Electrochim. Acta*, 178 (2015) 739.
16. F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions. A Review, 40 (2015) 256.
17. S.G. Neophytides, S. Zafeiratos, G.D. Papakonstantinou, J.M. Jakšić, F.E. Paloukis, M.M. Jakšić, Extended Brewer hypo-hyper-d-interionic bonding theory II. Strong metal-support interaction grafting of composite electrocatalysts, *Int. J. Hydrogen Energy*, 30 (2005) 393.
18. Z.-p. Li, J.-p. Shang, C.-n. Su, S.-b. Zhang, M.-x. Wu, Y. Guo, Preparation of amorphous NiP-based catalysts for hydrogen evolution reactions, *J Fuel Chem Technol*, 46 (2018) 473.
19. M. Chen, J. Qi, W. Zhang, R. Cao, Electrosynthesis of NiP_x nanospheres for electrocatalytic hydrogen evolution from a neutral aqueous solution, *Chem. Commun.*, 53 (2017) 5507.
20. H. Liu, X. Ma, H. Hu, Y. Pan, W. Zhao, J. Liu, X. Zhao, J. Wang, Z. Yang, Q. Zhao, H. Ning, M. Wu, Robust NiCoP/CoP Heterostructures for Highly Efficient Hydrogen Evolution Electrocatalysis in Alkaline Solution, *ACS Appl Mater Interfaces*, 11 (2019) 15528.
21. X. Geng, W. Wu, N. Li, W. Su, J. Armstrong, A. Al-hilo, M. Brozak, J. Cui, T.-p. Chen, Three-Dimensional Structures of MoS₂ Nanosheets with Ultrahigh Hydrogen Evolution Reaction in Water Reduction, *Adv. Funct. Mater.*, 24 (2014) 6123.
22. D. Liang, Y.-W. Zhang, P. Lu, Zh. G. Yu, Strain and defect engineered monolayer Ni-MoS₂ for pH-universal hydrogen evolution catalysis, *Nanoscale*, 11 (2019) 18329.
23. X. Xia, L. Wang, N. Sui, V.L. Colvin, W.W. Yu, Recent progress in transition metal selenide electrocatalysts for water splitting, *Nanoscale*, 23 (2020) 12249.
24. Y. Liu, G.-D. Li, L. Yuan, L. Ge, H. Ding, D. Wang, X. Zou, Carbon-protected bimetallic carbide nanoparticles for a highly efficient alkaline hydrogen evolution reaction, 7 (2015) 3130.
25. S. Hussain, D. Vikraman, A. Feroze, W. Song, K.-S. An, H.-S. Kim, S.-H. Chun, J. Jung, Synthesis of Mo₂C and W₂C Nanoparticle Electrocatalysts for the Efficient Hydrogen Evolution Reaction in Alkali and Acid Electrolytes, *Front. Chem.*, 7 (2019).
26. H. Vrubel, X. Hu, Molybdenum Boride and Carbide Catalyze Hydrogen Evolution in both Acidic and Basic Solutions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 12703.
27. V.V. Kuznetsov, Yu.D. Gamburg, V.V. Zhulikov, R.S. Batalov, E.A. Filatova, Re-Ni cathodes obtained by electrodeposition as a promising

- electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 317 (2019) 358.
28. V.V. Kuznetsov, Yu.D. Gamburg, V.V. Zhulikov, V.M. Krutskikh, E.A. Filatova, A.L. Trigub, O.A. Belyakova, Electrodeposited NiMo, CoMo, ReNi, and electroless NiReP alloys as cathode materials for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta*, 354 (2020) 136610.
 29. A. Naor, N. Eliaz, E. Gileadi, Electrodeposition of rhenium-nickel alloys from aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 6028.
 30. V.V. Kuznetsov, Yu.D. Gamburg, V.V. Zhulikov, V.M. Krutskikh, E.A. Filatova, A.L. Trigub, O.A. Belyakova, Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts Based on Electrolytic and Chemical-Catalytic Alloys of Rhenium and Nickel, *Russ. J. Electrochem.*, 56 (2020) 821.
 31. P.L. Cavallotti, L. Nobili, A. Vincenzo, Phase structure of electrodeposited alloys, *Electrochim. Acta*, 23 (2005) 4557.
 32. E.J. Podlaha, D. Landolt, Induced Codepositon. III. Molybdenum Alloys with Nickel, Cobalt and Iron // *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1672.
 33. D. Landolt, Fundamental Aspects of Alloy Plating, Plating and Surface Finishing, 88 (2001) 70.
 34. V.V. Kuznetsov, T.V. Pshenichkina, Kinetics of cathodic reactions in the electrodeposition of cobalt-molybdenum alloy, *Russ. J. Electrochem.* 46 (2010) 401.
 35. A. Lelevic, F. C. Walsh, Electrodeposition of NieP alloy coatings: A review, *Surf. Coat. Technol.*, 369 (2019) 198.
 36. V.I. Krasikov, A new approach to the mechanism of hydrogen evolution reaction on rhenium: 3D recombination, *Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*, 34 (2016) 24.

Электрохимические методы анализа в аналитической химии

Жуков А.Ф.¹, Копытин А.В.², Белова Е.В.³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва А-47, Миусская пл., 9

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН 119071 Москва, Ленинский проспект, 31

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 119071 Москва, Ленинский проспект, 31/4

Электрохимические методы анализа основаны на явлениях, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве. В качестве аналитического сигнала в этих методах используют параметры, которые связаны с концентрацией (активностью) или массой определяемого компонента: разность потенциалов электродов, сила тока, количество электричества, электропроводность, омическое сопротивление, ёмкость и др.

Электрохимические методы анализа широко используют для аналитического контроля различных технологических процессов получения неорганических и органических веществ, а также в физико-химических исследованиях кинетики реакций, строения органических соединений, комплексообразования и др.

Современные варианты электрохимических методов анализа характеризуются широким интервалом определяемых содержаний исследуемых компонентов, избирательностью и экспрессностью в сочетании с относительно невысокой стоимостью аппаратуры и простотой выполнения определений. Многие из этих методов легко автоматизируются и компьютеризируются.

Данные методы основаны на использовании электрохимических процессов, происходящих в электролитической ячейке (гальваническом элементе, цепи). Электролитическая ячейка представляет собой электрохимическую систему, состоящую из электродов и электролитов, контактирующих между собой. На границе раздела фаз может происходить электродная реакция между

компонентами этих фаз, в результате которой электрический заряд переходит из одной фазы в другую, и на межфазной границе устанавливается потенциал. В состав электролитической ячейки входят два или три электрода, один из которых - индикаторный или рабочий, второй - электрод сравнения и третий - вспомогательный. Электрод, действующий как датчик, реагируя на фактор возбуждения и на состав раствора (не оказывая влияния на состав раствора за время измерения), является индикаторным. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров от концентрации, природы и структуры вещества, участвующего в электродной (электрохимической) реакции или электрохимическом процессе переноса зарядов между электродами. Электрохимические методы анализа подразделяются на:

- 1) методы без протекания электродной реакции, в которых строение двойного электрического слоя в расчёт не принимается (кондуктометрия);
- 2) методы, основанные на электродных реакциях в отсутствие тока (потенциометрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Электрические параметры (сила тока, напряжение, сопротивление) могут служить аналитическими сигналами, если они измерены с достаточной точностью. Электрохимические методы анализа используют либо для прямых измерений, основанных на зависимости “аналитический сигнал-состав”, либо для индикации конечной точки титрования в титриметрии.

2.1. Потенциометрия

Измерение ЭДС гальванического элемента можно использовать для определения активности (концентрации) ионов в растворе. На практике

широко применяется метод анализа, основанный на измерении ЭДС, который называется **потенциометрией**.

Потенциометрия - физико-химический метод анализа, основанный на измерении ЭДС гальванического элемента, состоящего из электрода сравнения и электрода определения, погруженных в исследуемый раствор.

Потенциометрический метод анализа – один из старейших электрохимических методов. В начале 20-ого столетия он широко использовался для определения рН растворов, определения ряда катионов (серебро, медь, никель и др.), анионов (хлор, бром, сероводород и т. д.), а также ряда органических веществ. Однако, к 30-м годам 20-ого столетия потенциометрический метод в значительной степени был вытеснен другими электрохимическими и оптическими методами анализа. Это было связано с тем, что по своей чувствительности и возможности анализа смеси веществ потенциометрический метод уступал новым методам, таким как полярографический, кулонометрический и др. Значительные трудности возникали из-за необходимости подбора специфических для каждого определения реакций. До последнего времени потенциометрический метод использовался в основном для быстрых обратимых реакций. Необратимые реакции, которые очень часто встречаются в аналитической химии, не могли быть использованы для этого метода, что также снижало его возможности.

Предложенное в начале нашего века потенциометрическое титрование с поляризованными электродами долгое время находило ограниченное применение из-за недостаточно разработанной теории, отличающейся от теории классического потенциометрического титрования с неполяризованными электродами.

Только с 50-х годов 20-ого столетия потенциометрический метод на базе использования поляризованных электродов вступает в новую фазу развития. Создается теория титрования с поляризованными электродами. В настоящее время этот метод нашел широкое применение для определения

неорганических и органических веществ. Преимуществом метода является возможность более четко определить эквивалентную точку титрования.

Потенциометрическое титрование позволяет решать как аналитические задачи – определение концентрации веществ, так и физико-химические – определение произведений растворимости, констант устойчивости, констант диссоциации. Сферы применения потенциометрии разнообразны. Сегодня потенциометрия применяется в различных областях науки и техники, а также находит широкое распространение в медицине.

Основоположником потенциометрии является В. Нернст, который изучал поведение электролитов при пропускании электрического тока и открыл закон. Закон устанавливает зависимость между электродвижущей силой (разностью потенциалов) и ионной концентрацией. Уравнение Нернста позволяет предсказать максимальный рабочий потенциал, который может быть получен в результате электрохимического взаимодействия, когда известны давление и температура. Таким образом, этот закон связывает термодинамику с электрохимической теорией в области решения проблем, касающихся сильно разбавленных растворов.

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \ln a$$

R - универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/(моль·К);

T - абсолютная температура;

F - число Фарадея (96485.35 Кл/моль);

n - число молей электронов, которые участвуют в процессе;

a - активность потенциалопределяющих ионов.

Таким образом, в основе потенциометрии лежит зависимость равновесного электродного потенциала от активности (концентрации) ионов в растворе, в котором находится электрод. При потенциометрическом анализе измеряют электродвижущую силу (ЭДС) обратимых гальванических элементов,

составленных из электродов, помещаемых в исследуемый раствор. Обычно используют гальванический элемент, включающий два электрода, которые могут быть погружены в один и тот же раствор (элемент без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом).

Как и в других электрохимических методах анализа, в потенциометрическом методе электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов в растворе, называется *индикаторным*. Для измерения потенциала индикаторного электрода в раствор погружают второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, он называется *электродом сравнения*.

В потенциометрическом методе анализа в основном используют два класса индикаторных электродов:

- 1) электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов; такие электроды называют *электронообменными*;
- 2) электроды, на межфазных границах которых протекают реакции ионного обмена и комплексообразования; такие электроды называют *мембранными*, или *ионоселективными*.

В случае использования мембранных или ионоселективных электродов в уравнении Нернста записывается активность потенциалопределяющих ионов.

Потенциометрический анализ широко применяют для непосредственного определения активности ионов, находящихся в растворе, — *прямая потенциометрия*, *ионометрия* (с использованием ионоселективных электродов), а также для индикации точки эквивалентности при титровании по изменению потенциала индикаторного электрода — *потенциометрическое титрование*. При потенциометрическом титровании могут быть использованы химические реакции различных типов, в ходе которых изменяется концентрация потенциалопределяющих ионов: кислотно-основное взаимодействие, окисление-восстановление, реакции осаждения и комплексообразования.

Главное достоинство потенциометрического метода по сравнению с другими методами анализа — экспрессность анализа и простота проведения измерений. Время установления равновесного потенциала индикаторных электродов мало, что удобно для изучения кинетики реакций и автоматического контроля технологических процессов. Используя микроэлектроды, можно проводить измерения в пробах объемом до десятых долей миллилитра. Метод дает возможность проводить определения в мутных и окрашенных растворах, вязких пастах, исключая операции фильтрации и перегонки. Потенциометрические измерения относятся к группе неразрушающих способов контроля, анализируемый раствор после измерений может быть использован для дальнейших исследований, что очень важно для использования метода в медицине. Погрешность определения прямым потенциометрическим методом составляет 2-10%, а потенциометрическим титрованием 0,1-0,5%. Интервал определения ионов потенциометрическим методом в различных природных и промышленных объектах находится в пределах от -1 до 14 pH для стеклянных электродов и от 1 до 10^{-5} (10^{-7}) моль/л определяемого иона для других типов ионоселективных электродов.

При измерении ЭДС ячейки, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения, наиболее важным является необходимость поддержания химического равновесия в ячейке, т. е. во время измерений через ячейку не должен протекать электрический ток или он должен быть настолько мал, чтобы не влиять на химическое равновесие в ходе проведения измерений.

В необратимых электрохимических системах потенциал индикаторного электрода устанавливается медленно, и он неустойчив. В этом случае эффективно потенциометрическое титрование с использованием поляризованных электродов — *потенциометрическое титрование под током*. При этом для обеспечения надежной индикации конечной точки титрования используют электрод, поляризованный малым током (10^{-6} А).

Обычно величина тока, протекающего через ячейку, зависит от ряда

факторов: это природа электродов и их чувствительность к поляризации, концентрация реагентов, объем раствора и общее электрическое сопротивление ячейки. В ячейках с высокоомными мембранными электродами последний фактор наиболее важен, так как падение потенциала на ячейке при протекании через нее даже очень небольшого тока ведет к значительным погрешностям. Например, при измерении разности потенциалов в 0,1 мВ при сопротивлении ячейки 100 МОм по закону Ома ток должен быть равен 10^{-12} А. Входное сопротивление вольтметра, имеющего предел измерения 1 В и погрешность измерения $\pm 0,1$ мВ, должно быть настолько большим, чтобы ток не превышал 10^{-12} А, т.е. входное сопротивление должно быть не менее 10^{13} Ом. Большинство выпускаемых приборов, предназначенных для потенциометрии, имеет высокое входное сопротивление (10^{12} - 10^{13} Ом), что обеспечивает возможность измерения ЭДС ячеек с сопротивлением 100 МОм и более. Для передачи очень слабых электрических сигналов от ячейки к измерительному прибору необходим кабель с сопротивлением изоляции, на несколько порядков превышающим сопротивление мембранного электрода.

Индикаторные электроды

В потенциометрии используют обратимые электроды, потенциал которых зависит от активности компонентов электродных реакций. На обратимых электродах быстро устанавливается равновесие, характеризующееся равенством скоростей прямой и обратной реакций.

Электронообменные электроды. В потенциометрическом анализе с использованием окислительно-восстановительных реакций в качестве индикаторных электродов часто применяют электроды, изготовленные из инертных металлов, например, из платины, золота. Потенциал, возникающий на платиновом электроде, зависит от соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм одного или нескольких веществ в растворе.

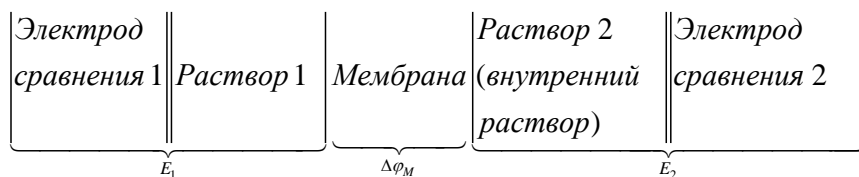
Металлические индикаторные электроды изготавливают в виде плоской

пластинки или скрученной проволоки, материалом может служить также металлизированное стекло. Обычно при погружении в раствор такого электрода быстро устанавливается равновесие. Очень важно перед работой очистить поверхность металла; эффективным методом очистки является быстрое погружение электрода в концентрированную азотную кислоту и последующее многократное промывание дистиллированной водой.

К электронообменным электродам помимо электродов из инертных металлов относят водородный и хингидронный электроды.

Ионоселективные электроды — это электрохимические датчики, позволяющие избирательно определять активность одних ионов в присутствии других. Такие электроды представляют собой гальванические полуэлементы, состоящие из ионоселективной мембраны, внутреннего раствора (или твердого контакта в случае полностью твердофазного электрода) и внутреннего электрода сравнения. Другой полуэлемент образован внешним электродом сравнения, пониженным в стандартный электролит. Контакт между двумя полуэлементами обычно поддерживают с помощью солевого мостика, который можно поместить в корпус электрода сравнения.

При потенциометрических измерениях с использованием ионоселективных электродов, измеряют ЭДС следующей ячейки:



Величины E_1 и E_2 являются табличными величинами или могут быть рассчитаны; $\Delta\varphi_M$ — мембранный потенциал.

$$E = E_2 + \Delta\varphi_M - E_1$$

Если используются ионоселективные электроды без внутреннего раствора сравнения, величина E_2 сохраняется, но принимает другое численное значение

Если мембрана, обладающая полупроницаемыми свойствами, разделяет два раствора, то в этом случае можно говорить о двух граничных поверхностях между двумя растворами (1—2) и внутренней частью мембраны. На границах между мембраной и раствором за счет неравномерного распределения носителей электричества устанавливаются граничные потенциалы. Разность граничных потенциалов в мембране может вызвать движение заряженных частиц, что приводит к установлению разности потенциалов внутри мембраны, — *диффузионного потенциала*. Таким образом, *мембранный потенциал* $\Delta\varphi_M$ определяется как сумма разности граничных потенциалов двух разделов фаз и диффузионного потенциала. Измеряя мембранный потенциал, можно определить концентрацию (активность) ионов в анализируемом растворе.

Сумму потенциалов внутреннего электрода сравнения и мембранного потенциала называют *потенциалом ионоселективного электрода*

$$E_{ИСЭ} = E_2 + \Delta\varphi_M$$

Если мембрана ионоселективного электрода с обеих сторон контактирует с растворами одинакового иона М, активность которого определяется в анализируемом растворе (мешающих ионов Х нет), то мембранный потенциал выражается уравнением, по виду совпадающим с уравнением Нернста для потенциала гальванического элемента в отсутствие переноса заряда

$$\Delta\varphi_M = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M1}}{a_{M2}}$$

где a_{M1} и a_{M2} - активности иона М в растворах 1 и 2. Поэтому для потенциала ионоселективного электрода справедливо уравнение

$$E_{ИСЭ} = const + \frac{RT}{nF} \ln a_{M1}$$

где постоянный член (const) объединяет все величины, не зависящие от активности определяемого иона в анализируемом растворе.

Если в анализируемом растворе присутствует мешающий ион Х с активностью a_X , то потенциал ионоселективного электрода описывается

уравнением Никольского

$$E_{ис\bar{э}} = const + \frac{RT}{nF} \ln \left[a_{M1} + k_{M,X} a_{X1}^{n/Z_X} \right]$$

где $k_{M,X}$ — коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону М на фоне мешающего иона X; Z_X - заряд мешающего иона; a_{X1} — активность мешающего иона.

Ионоселективные электроды можно классифицировать в соответствии с природой активного материала мембраны на следующие типы: а) стеклянные электроды; б) электроды с твердой гомогенной или гетерогенной мембраной; в) электроды с жидкими мембранами на основе ионообменников и нейтральных переносчиков; г) газовые электроды; д) электроды для измерения активности (концентрации) биологических веществ; е) ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ), являющиеся гибридным устройством, включающим ионоселективный электрод и полевой транзистор на основе системы металл — оксид металла.

Основными характеристиками, использующимися для описания работоспособности ионоселективных электродов, являются предел обнаружения вещества, коэффициент селективности, время отклика.

Предел обнаружения — минимальное количество вещества, определяемое с заданной достоверностью с помощью данного ионоселективного электрода. Для ионоселективных электродов предел обнаружения зависит прежде всего от растворимости материала мембраны в анализируемом растворе и обычно составляет 10^{-5} моль/л.

Коэффициент селективности позволяет количественно оценить влияние мешающих ионов X на результаты измерения концентрации определяемых ионов М с помощью ионоселективного электрода. Численное значение его рассчитывается по уравнению Никольского. Коэффициент селективности электродов в общем случае определяется константой скорости гетерогенной реакции обмена определяемого и мешающего иона и подвижностью этих ионов в фазе мембраны.

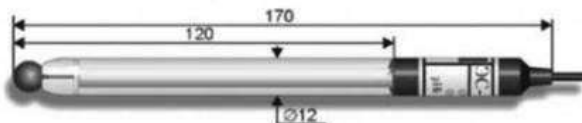
Для оценки коэффициентов селективности используются несколько методов, но наиболее распространенным и рекомендуемым Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) является метод смешанных растворов. В этом случае коэффициент селективности рассчитывают как отношение минимальной концентрации основного иона к концентрации мешающего иона (при условии ее постоянства), при которых выполняется уравнение Нернста. Если коэффициент селективности, меньше единицы, то значит электрод избирателен по отношению к определяемому иону в присутствии мешающего иона. При равенстве коэффициента селективности единице электрод одинаково чувствителен к обоим ионам. Если коэффициент селективности больше единицы, то электрод более чувствителен к мешающему иону по сравнению с определяемым.

Время отклика — время отклика τ_{90} определяется как время, в течение которого потенциал ионоселективного электрода изменяется от величины E_1 до величины $E_x + 0,9(E_2 - E_1)$, т. е. достигает 90% величины общего изменения (от E_1 до E_2 где E_1 и E_2 — значения потенциала электрода, устанавливаемые при перемещении его из одного раствора в другой, отличающийся по концентрации определяемого иона). Обычно для относительно концентрированных растворов (10^{-4} - 10^{-2} М) время отклика не превышает 10-15 с, но для разбавленных растворов (10^{-5} М) может достигать нескольких минут. Время отклика зависит от типа электрода.

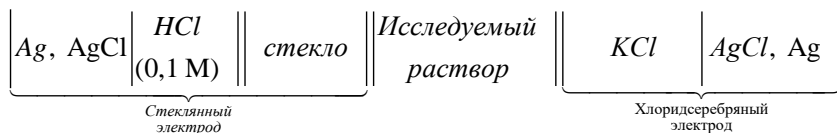
Ниже рассмотрены аналитические аспекты работы основных ионоселективных электродов.

Стеклянные электроды. Это несколько условное название системы, представляющей собой небольшой сосуд из изолирующего стекла, к нижней части которого припаян шарик из стекла специального состава, обладающего заметной электропроводностью. Внутри сосуда заливают стандартный раствор. Такой электрод снабжен токоотводом. В качестве внутреннего стандартного раствора в стеклянном электроде используют 0,1 М раствор хлороводородной кислоты обычно с добавкой хлорида натрия или калия.

Можно использовать также какой-либо буферный раствор с добавкой хлоридов или бромидов. Токоотводом служит хлоридсеребряный электрод, представляющий собой серебряную проволоку, покрытую хлоридом серебра. К токоотводу припаивают изолированный, экранированный провод.



Стеклянный электрод обычно используют в паре с хлоридсеребряным электродом сравнения. Электрохимическую цепь такой системы можно записать следующим образом:



Стеклянная поверхность электрода (его шарик) выполняет роль мембраны, обеспечивая обмен катионами между стеклом и раствором, в результате чего возникает потенциал стеклянной мембраны.

При длительном контакте мембраны с раствором в нее начинают проникать молекулы воды, образуя гидратированный поверхностный слой толщиной 5-10 нм. Существование такого гидратированного слоя фактически является условием функционирования стеклянного электрода. Основные структурные характеристики стекла в гидратированном слое не меняются, но подвижность катионов значительно увеличивается по сравнению с их подвижностью в плотной внутренней части мембраны. Транспорт катионов в гидратированном слое стекла регулируется вакансионным механизмом, согласно которому вакансиями являются катионы в междуузельных положениях. Разность электрических потенциалов на границе раздела раствор — стеклянная мембрана является функцией отношения активностей катиона (например, иона водорода) в растворе и в мембране. Для изготовления мембран чаще

всего используют стекло, содержащее 22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2 .

В лабораторной практике стеклянные электроды применяют, как правило, для измерения pH. Выпускаемые стеклянные электроды пригодны для работы в интервале pH от -1 до 14.

Помимо стеклянных электродов, предназначенных для измерения pH, выпускаются стеклянные электроды для измерения активности ионов щелочных металлов, в частности Na^+ в интервале от 1 до 10^{-6} М, K^+ в интервале от 1 до 10^{-5} М и др.

Перед началом работы стеклянные электроды следует выдержать некоторое время в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты. Ни в коем случае нельзя вытирать стеклянный шарик, так как это может разрушить гелевую поверхность электрода. Категорически запрещается царапать поверхность стеклянного электрода острыми предметами, так как толщина стеклянного шарика составляет десятые доли миллиметра и это выведет из строя чувствительный элемент.

Твердые электроды. В качестве чувствительного элемента для твердых мембранных электродов используются вещества, которые обладают малой растворимостью и ионной проводимостью по катиону или аниону. Перенос заряда в таких веществах происходит за счет дефектов кристаллической решетки в соответствии с механизмом, при котором вакансии занимаются свободными соседними ионами. Указанным выше требованиям отвечают немногие соединения, так как при комнатной температуре очень мало веществ обладают ионным характером проводимости (в основном это фториды некоторых редкоземельных элементов, халькогениды серебра и меди). В качестве мембран в твердых электродах используются монокристаллы и мембраны, полученные прессованием или плавлением порошкообразных соединений и их смесей (Ag_2S , $\text{AgCl—Ag}_2\text{S}$, $\text{AgI—Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S—PbS}$, $\text{CuS—Ag}_2\text{S}$, $\text{CdS—Ag}_2\text{S}$).



Одним из важных электродов на основе твердых соединений с ионным характером проводимости является фторид-селективный электрод, который обладает высокой селективностью по отношению к фторид-ионам в присутствии практически всех других ионов. В качестве мембраны в этом электроде используется монокристалл фторида лантана с добавкой небольшого количества фторида европия для уменьшения омического сопротивления.

Фторид-селективный электрод работает в широком интервале изменения активности фторид-ионов от 1 до 10^{-7} моль/л. Селективность электрода настолько велика, что даже 1000-кратный избыток галогенид-, нитрат-, фосфат- и гидрокарбонат-ионов не влияет на работу электрода.

Предел обнаружения для фторид-селективного электрода связан с растворимостью монокристалла фторида лантана в анализируемом растворе и составляет 10^{-7} моль/л. При работе с фторид-селективными электродами необходимо учитывать, что при снижении pH раствора возможна реакция образования фтористоводородной кислоты. Соответственно активность аниона уменьшается, а потенциал электрода становится более положительным. При высоком значении pH на поверхности электрода образуется слой гидроксида лантана, растворимость которого соизмерима с растворимостью монокристалла фторида этого металла (в раствор переходит эквивалентное количество фторид-ионов). Это приводит к смещению потенциала электрода в отрицательную область. В присутствии комплексообразующих веществ, например, цитрат-ионов, предел обнаружения фторид-ионов посредством

электрода на основе фторида лантана повышается и составляет 10^{-8} моль/л.

Широкое распространение получил сульфидсеребряный электрод, который используется для измерения концентрации как ионов серебра, так и сульфид-ионов. Чрезвычайно малая растворимость, хорошая устойчивость к окислителям и восстановителям, достаточно высокая проводимость, а также простота получения электрода методом прессования или плавления — все это делает сульфид серебра идеальным материалом для изготовления электродов. Учитывая очень низкое произведение растворимости сульфида серебра ($PP = 10^{-51}$), следовало бы ожидать большого рабочего диапазона для этого электрода. Однако реально этот диапазон составляет $1-10^{-7}$ моль/л. В присутствии комплексобразующих веществ или буферных растворов (например, Ag_3PO_4) предел обнаружения значительно ниже и составляет величину порядка 10^{-17} моль/л. Определению мешают только катионы ртути.

Сульфид серебра применяется в качестве инертного связующего при изготовлении галогенидсеребряных электродов. Предел обнаружения и коэффициенты селективности этих электродов определяются растворимостью соответствующих галогенидов. На работу электродов влияют анионы, которые дают с серебром менее растворимые соединения, чем соответствующие галогениды.

Наибольшее применение из электродов данной группы находит хлорид-селективный электрод, для которого предел обнаружения хлорид-ионов равен $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а интервал pH, при котором можно использовать этот электрод, составляет от 0 до 14.

Бромид- и иодид-селективные электроды характеризуются пределом обнаружения соответственно $5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-7} моль/л. С помощью иодид-селективного электрода можно определять цианиды за счет образования цианидного комплекса серебра по реакции:



Цианидный электрод позволяет определять цианиды в интервале концентраций $10^{-6}-10^{-7}$ моль/л при температуре растворов $0-90$ °C и pH $10,5-$

14.

На основе сульфида серебра в смеси с сульфидами некоторых других металлов получают мембраны для электродов, чувствительных к ионам Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} в интервале концентраций приблизительно 10^{-1} - 10^{-6} моль/л. Эти электроды пригодны не только для потенциометрического определения концентрации ионов меди, свинца и кадмия в различных растворах, но и для комплексонометрического титрования.

Все твердые электроды могут использоваться в неводных растворах, что приводит к снижению предела обнаружения.

Как и в случае работы со стеклянными электродами, требуется осторожное обращение с ионоселективными твердыми электродами. Категорически запрещается касаться поверхности электродов острыми предметами, это может вывести из строя мембрану. Появившиеся на поверхности твердых электродов царапины удаляют тонкой наждачной бумагой, после чего поверхность мембраны полируют полиритом или специальной пастой ГОИ.

На практике применяют также твердые гетерогенные электроды, чувствительный элемент которых состоит из активного компонента (те же соединения, что и в гомогенных электродах) и инертного связующего материала (полиэтилен, эпоксидная смола).

Жидкостные электроды. В жидкостных электродах в качестве ионочувствительной мембраны используют раствор электродноактивного соединения в органическом растворителе. Само электродноактивное соединение должно значительно лучше растворяться в органическом растворителе мембраны по сравнению с водным анализируемым раствором и диссоциировать в органической фазе с образованием потенциалопределяющего иона (гидрофобность достигается за счет увеличения молекулярной массы противоиона). В качестве органической фазы мембраны выбирают не смешивающиеся с водой растворители с высокой диэлектрической проницаемостью и небольшим давлением насыщенного пара. Чаще всего используют различные эфиры, например, октиловый и дециловый

эфир фосфорной кислоты, о-нитрофенилоктиловый эфир, дибутилфталат и др. В последнее время наибольшее применение нашли пленочные или пластифицированные электроды, в которых активную фазу закрепляют в поливинилхлоридной матрице. Хотя срок службы этих электродов значительно меньше, чем у электродов с жидкой мембраной, пленочные электроды гораздо удобнее в эксплуатации и более просты в изготовлении.

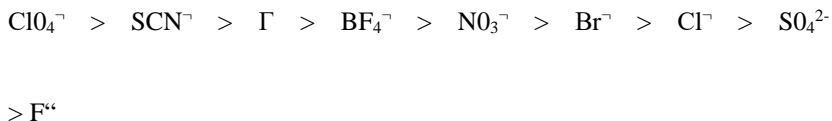
Конструкция пластифицированных электродов аналогична конструкции твердых электродов, только вместо твердой мембраны в корпус электрода вклеена пластифицированная мембрана, а внутрь электрода залит раствор сравнения. В качестве токоотвода используют хлоридсеребряный полуэлемент. Внутренний раствор представляет собой 0,1 М раствор хлорида калия и 0,1 М раствор соли измеряемого иона (для нитрат-селективного электрода, например, нитрат калия).

Перед работой пленочные пластифицированные электроды вымачивают в течение суток в анализируемом растворе. Испарение пластификатора с поверхности электрода приводит к выходу электрода из строя. Поверхностные загрязнения с отвержденных пластифицированных электродов можно удалить фильтровальной бумагой. При наличии в растворе гидрофобных соединений пластифицированный электрод можно погружать в анализируемый раствор только на очень короткое время.

В качестве электродноактивных веществ используют различные классы соединений. Избирательность жидкостных электродов в основном зависит от равновесных факторов, т. е. от отношения констант обмена мешающего и анализируемого иона. В первом приближении коэффициент селективности определяется отношением этих констант.

Ионоселективные электроды на основе ионных ассоциатов. В качестве электродно-активного вещества в таких электродах, чувствительных к анионам, используются соли высокомолекулярных четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований. Константа обмена ионов для этих соединений определяется прежде всего энергиями гидратации, поэтому имеет

место следующий анионный ряд селективности аниончувствительных электродов:



Отсюда следует, что определению концентрации, например, нитратов с помощью соответствующего электрода, мешают ионы, стоящие слева в ряду от нитрат-иона, а ионы, стоящие справа от этого иона, определению не мешают.

В настоящее время выпускаются пластифицированные электроды для определения ионов NO_3^- , ClO_4^- , BF_4^- и другие. Рабочий диапазон определяемых концентраций посредством этих электродов 10^{-1} до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

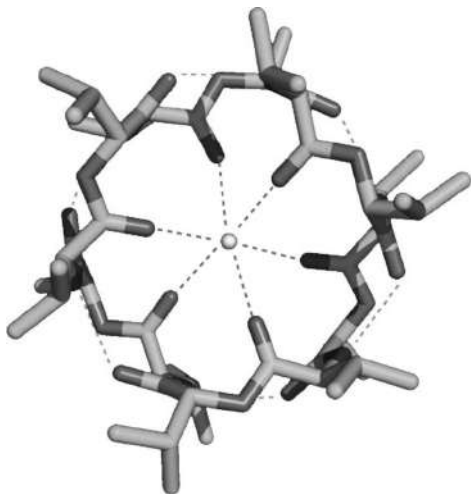
С использованием солей четвертичных аммониевых основ в качестве мембран разработаны также электроды для определения ионов AuCl_4^- , $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, TlCl_4^- , HgCl_3^- , TaF_6^- и других анионных комплексов

Электроды на основе нейтральных переносчиков. Большое распространение в качестве чувствительных элементов ионоселективных электродов получили макроциклические соединения и их аналоги, под которыми подразумеваются фактически любые полидентатные комплексообразующие реагенты. В случае использования нейтральных макроциклических лигандов, при условии образования ими комплексов одинакового состава, избирательность электрода в первом приближении определяется устойчивостью комплексов в водных растворах, т. е. комплекса с нейтральными переносчиками, и константами распределения соответствующего комплекса

$$k_{M,X} = \frac{\beta_X p_X}{\beta_M p_M}$$

где $k_{M,X}$ — коэффициент селективности; p — константа устойчивости комплексов соответствующих ионов; β — константа распределения.

В качестве примера на рисунке изображен валиномицин, используемый в качестве электродноактивного вещества в калий-селективных электродах:



Селективность электродов этого типа очень высока по отношению к определяемым ионам в присутствии мешающих ионов, значения коэффициентов селективности составляют порядка 10^{-3} - 10^{-5} . В настоящее время синтезированы ионофоры для электродов на все щелочные и щелочноземельные элементы. Электроды чувствительны к соответствующим ионам в интервале концентраций от 1 до 10^{-6} моль/л.

Электроды с газочувствительными мембранами

В этих электродах используется газопроницаемая мембрана, которая изготавливается из гидрофобного пластика. Она должна быть тонкой и микропористой и сквозь нее не должны проходить вода и электролиты, так как она обладает водоотталкивающими свойствами. Поры мембран заполнены только воздухом или другими газами. Если раствор, содержащий газообразное определяемое вещество (например, SO_2), контактирует с мембраной, то SO_2 переходит в поры мембраны. Потенциал ячейки определяется в конечном итоге только концентрацией SO_2 во внешнем растворе. С помощью газовых электродов определяют такие газы, как NH_3 , SO_2 , NO_2 , CO_2 , H_2S и др.

Ферментные электроды

Это датчики, в которых ионоселективный электрод покрыт пленкой, содержащей фермент, способный вызвать реакцию органического или неорганического вещества (субстрата) с образованием веществ (ионов, молекул), на которые реагирует электрод. В основе работы электрода лежит ферментативная реакция

Определяемое вещество (субстрат) – Фермент – Ион (молекула)

в результате которой образуется частица, обуславливающая отклик электрода. Поэтому за изменением ее концентрации можно проследить с помощью ионоселективного электрода. Селективность ферментных электродов очень высока, поскольку каждый фермент катализирует только какую-то определенную реакцию.

Основные характеристики наиболее распространенных ионоселективных электродов и области их применения

Определяемый ион (газ)	Концентрация, моль/л	Мешающие ионы	Область применения
NH_3	$10^{-6} \div 0,1$	Низкомолекулярные амины	Биологические жидкости (кровь, плазма, сыворотка, моча), почвы, морская вода, сточные воды, азот в органических соединениях (после разложения по методу Кьельдаля)
Br^-	$5 \cdot 10^{-6} \div 1$	$\text{S}^{2-} > 10^{-7} \text{ М}$ $\text{I}^- > 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$	Атмосферные осадки, биологические жидкости, природные воды, почвы, вина, фотоэмульсии
H_3O^+	$10^{-14} \div 1$	Большие количества металлов	Различные растворы
SO_2	$10^{-4} \div 10^{-2}$	Летучие кислоты	Вина, карбонат в подземных водах, морской воде, концентрированном

Г	$5 \cdot 10^{-7} \div 1$	$S^{2-} > 10^{-7} \text{ М}$	гидроксида аммония Иодометрическое титрование, лекарственные препараты, продукты питания
Cd^{2+}	$10^{-7} \div 0,1$	$Ag^+, Hg (II, I),$ $Cu^{2+} > 10^{-7} \text{ М}; Pb^{2+},$ Fe^{3+} (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для комплексометрического титрования, цинковые отбеливающие растворы
K^+	$10^{-6} \div 1$	Катионные ПАВ, Rb^+ (при соотношении $Rb^+ : K^+ > 5 \cdot 10^{-3}$	Биологические жидкости, физиологические растворы, вины, почвы, удобрения
Ca^{2+}	$10^{-6} \div 1$	Катионные ПАВ, Sr^{2+} (при соотношении $Sr^{2+} : Ca^{2+} > 1$	Биологические жидкости, вина, продукты питания, поверхностные воды почвы, горные породы
Ca^{2+}, Mg^{2+}	$6 \cdot 10^{-6} \div 10$		Определение жесткости воды
Cu^{2+}	$10^{-8} \div 1$	$S^{2-}, Ag^+,$ $Hg (II) > 10^{-7} \text{ М}; Cl^-,$ $Br^-, I^-, Fe^{3+}, Cd^{2+}$ (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для комплексометрического титрования, сточные воды
Na^+	$10^{-6} \div 10$	K^+, Li^+, H^+	Вода, морская вода, почвы, продукты питания, удобрения, физиологические растворы
NO_3^-	$10^{-5} \div 1$	Анионные ПАВ, Cl^- (при соотношении $Cl^- : NO_3^- > 1$	Вода, морская вода, лекарства, почвы, продукты питания, стекла, растения, удобрения, сточные воды

ClO_4^-	$10^{-5} \div 10^{-1}$		Взрывчатые вещества, твердые топлива
Pb^{2+}	$10^{-6} \div 1$	$\text{Ag}^+, \text{Hg (II)}, \text{Cu}^{2+} > 10^{-7} \text{ M}; \text{Fe}^{3+}, \text{Cd}^{2+}$ (высокие концентрации)	Гальванические ванны, индикаторный электрод для титрования сульфат-ионов
$\text{Ag}^+, \text{S}^{2-}$	$10^{-7} \div 1$	$\text{Hg (II)} > 10^{-7} \text{ M}$	Гальванические ванны, сточные воды, фиксажные ванны, вода
BF_4^-	$10^{-6} \div 1$		Гальванические ванны, бор в почвах и растениях
F^-	$10^{-6} \div 1$	$\text{OH}^- > 0,1 \text{ F}^-$	Биологические жидкости, гальванические ванны, зубная паста, кости, питьевая вода, пищевые продукты, рыбный белок, сточные воды, цемент, фосфатные камни
Cl^-	$10^{-5} \div 1$	$\text{S}^{2-} > 10^{-7} \text{ M}; \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-$ (мешают в следовых количествах)	Гальванические ванны, геологические пробы, биологические жидкости, пищевые продукты, растения
CN^-	$10^{-6} \div 10^{-2}$	$\text{S}^{2-} > 10^{-7} \text{ M}; \text{I}^- > 0,003 \text{ CN}^-; \text{Br}^- > 50 \text{ CN}^-; \text{Cl}^- > 500 \text{ CN}^-$	Гальванические ванны, сточные воды

Применение ионоселективных электродов в медицине и биологии

Ионоселективные электроды находят широкое распространение в биологии и медицинской практике для определения pH биологических жидкостей и других показателей, и газового состава крови. Кислородные электроды в составе различных приборов применяются также для определения pO_2 в газовых средах при наркозе, искусственной вентиляции легких, в спортивной медицине, физиологии, санитарно-гигиенических и других

исследованиях. Разработаны и стали находить практическое применение приборы на основе ионоселективных электродов. для определения концентрации K^+ , Na^+ , Cl^- в пробах крови и других биологических жидкостях, концентрации Cl^- в поте с целью диагностики муковисцидоза, ионизированного кальция в крови.

Электроды сравнения

При измерении ЭДС обратимых гальванических элементов необходим полуэлемент, потенциал которого постоянен и не зависит от состава изучаемого раствора — *электрод сравнения*.

Постоянство потенциала электрода сравнения достигается поддержанием в контактирующем внутреннем растворе постоянной концентрации веществ, на которые реагирует электрод. В качестве электрода сравнения наиболее распространен хлоридсеребряный электрод. Его изготавливают путем электролитического нанесения хлорида серебра на серебряную проволочку. Электрод погружают в раствор хлорида калия, который находится в сосудах, связанных солевым мостиком с анализируемым раствором. Так как в концентрированных хлоридных растворах хлорид серебра растворяется с образованием комплексов серебра, растворы хлорида калия перед погружением в них электродов насыщают хлоридом серебра. При работе с хлоридсеребряным электродом необходимо следить за тем, чтобы внутренний сосуд был заполнен насыщенным раствором KCl.

В качестве электрода сравнения применяют также каломельный электрод.

Техника анализа с использованием электродов

Метод стандартов. Если анализ проводится методом прямой потенциометрии, то вначале по стандартным растворам строят калибровочный график или настраивают и градуируют измерительный прибор, а затем по ЭДС элемента, состоящего из индикаторного электрода и электрода сравнения, находят активность или концентрацию определяемых ионов.

При проведении точных анализов постоянные калибровочные графики можно использовать при выполнении следующих условий:

1. калибровочный график должен быть построен с помощью стандартных растворов, состав которых максимально приближен к анализируемому;
2. необходимо строго следить за температурой анализируемых растворов (температура должна отличаться от температуры стандартных растворов не более чем на 1°C);
3. должна быть очень высокой воспроизводимость результатов;
4. для каждой серии анализируемых растворов нужно измерять значение ЭДС в стандартных растворах и соотносить полученные значения с ЭДС, измеренными для проб анализируемых растворов;
5. при построении калибровочного графика необходимо учитывать все значения ЭДС, полученные в стандартных растворах.

Метод добавок, или метод однотоочечного титрования. При работе по этому методу резко сокращается время проведения анализа, которое часто лишь незначительно превышает продолжительность прямой ионометрии. Суть метода заключается в измерении ЭДС ионоселективного электрода и электрода сравнения в анализируемом растворе до и после добавления точно измеренного объема стандартного раствора соответствующего определяемого иона. Для успешного проведения метода добавок необходимо, чтобы коэффициент активности определяемого иона не изменялся и должна быть известна крутизна электродной функции. В этом случае искомая концентрация вещества в анализируемом растворе рассчитывается по формуле:

$$C_M = C_{CT} \left(\frac{V_{CT}}{V_{CT} + V_M} \right) \left[10^{\frac{\Delta E}{S}} - \left(\frac{V_{CT}}{V_{CT} + V_M} \right) \right]^{-1}$$

где C_M — концентрация определяемого вещества анализируемого раствора; C_{CT} — концентрация определяемого вещества в стандартном растворе; V_{CT} — объем добавленного стандартного раствора; V_M — объем исследуемого раствора; ΔE —

изменение потенциала электрода после добавления стандартного раствора; S — крутизна электродной функции.

При использовании метода двойных добавок не обязательно знать величину крутизны электродной функции.

Потенциометрическое титрование. Метод основан на фиксировании точки эквивалентности по резкому изменению потенциала Индикаторного электрода, реагирующего на изменение активности того или иного компонента или продукта реакции.

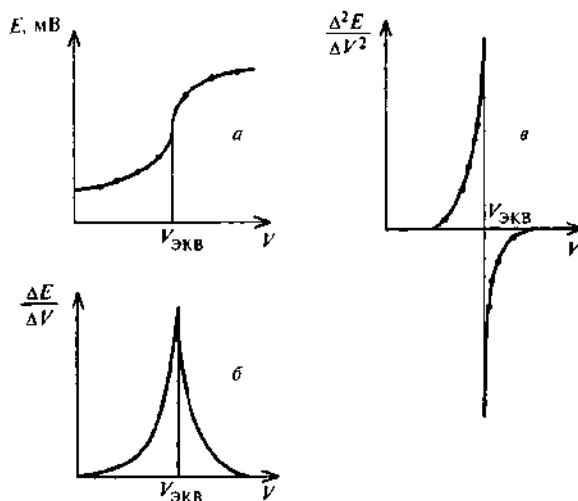
Методы потенциометрического титрования классифицируют по характеру протекающей реакции, а также в зависимости от инструментального оформления. При потенциометрическом титровании используют реакции нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования. К химическим реакциям, применяемым в потенциометрическом титровании, предъявляют следующие требования: реакции должны протекать строго количественно; равновесие основной химической и индикаторной реакций должно восстанавливаться быстро; используемая реакция требует подбора соответствующего электрода, реагирующего на изменение концентрации определяемых или взаимодействующих с ним веществ; в анализируемом растворе не должны протекать побочные реакции.

При потенциометрическом титровании применяются любые типы электродов. В практике окислительно-восстановительного титрования наибольшее распространение нашел платиновый электрод.

Существует несколько вариантов потенциометрического титрования в зависимости от инструментальных особенностей. Варианты титрования с применением неполяризованных электродов: а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя различными индикаторными электродами.

Варианты титрования с применением поляризованных электродов: а) с одним индикаторным электродом и одним электродом сравнения; б) с двумя одинаковыми электродами сравнения.

В отличие от прямой потенциометрии, потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ. Оно позволяет определять концентрацию проб с большой воспроизводимостью, особенно при высоких концентрациях. В методах потенциометрического титрования предъявляются менее жесткие требования к электроду в отношении стабильности, крутизны и стандартного потенциала, поэтому электроды, не пригодные для прямой потенциометрии, могут быть использованы при титровании. Титрованием можно косвенно определять вещества, для которых отсутствуют ионоселективные электроды. Методы потенциометрического титрования позволяют измерять концентрацию определяемого вещества в присутствии мешающих веществ. Результаты определений методом потенциометрического титрования более точны, чем при использовании прямой потенциометрии, так как в этом случае вблизи точки эквивалентности небольшому изменению концентрации соответствует большое изменение потенциала индикаторного электрода.



Способы графического определения точки эквивалентности

В ходе титрования регистрируют ЭДС ячейки после каждого введения порции титранта. В начале титрант добавляют небольшими порциями, по мере

приближения к конечной точке титрования (резкое изменение потенциала при добавлении небольшой порции реагента) порции уменьшают. Для определения конечной точки потенциометрического титрования можно использовать различные способы. Наиболее простой способ состоит в построении кривой титрования — графика зависимости потенциала электрода от объема титранта. Другой способ состоит в расчете изменения потенциала на единицу изменения объема реагента $\Delta E/\Delta V$. Кривая титрования, построенная с использованием этого параметра, зависящего от объема титранта, имеет острый максимум в конечной точке титрования. Объем реагента можно зафиксировать более точно, определив точку, в которой вторая производная потенциала по объему $\Delta^2 E/\Delta V^2$ равна нулю.

Рассмотренные способы основаны на предположении, что кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности и перегиб кривой соответствует этой точке. Это допущение справедливо при условии, что вещества взаимодействуют в эквимолекулярных соотношениях и что электродный процесс полностью обратим.

В настоящее время наиболее часто, особенно при титровании разбавленных растворов, применяют метод Грана, основанный на линеаризации ветвей кривой титрования, лежащих по обе стороны от точки эквивалентности.

Анализ физико-химических и экстракционных свойств одноосновных фосфорорганических кислот, перспективных для технологии редких и рассеянных элементов

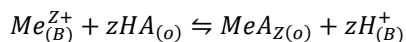
Афанасьев А.В.

С тех пор как впервые при переработке облученного ядерного горючего было обнаружено, что кислые продукты гидролиза трибутилфосфата сами по себе являются весьма эффективными экстрагентами, фосфорорганические кислоты получили широкое распространение в промышленности, позволив осуществить ряд важнейших технологических задач по разделению редкоземельных, трансурановых элементов, получению элементов высокой степени чистоты и др. /1-4/.

Являясь производными ортофосфорных кислот, фосфорорганические кислоты (ФОК), могут быть представлены в общем виде как $XYP(O)(OH)$, где $X, Y=R, OR$ -углеводородные (эфирные) радикалы.

Различают фосфорные— $X, Y=OR$, фосфиновые— $X=R; Y=OR$ фосфиновые— $X, Y=R$ -кислоты. Первые два типа в индивидуальном состоянии представляют собой в основном бесцветные вязкие жидкости с плотностями как больше, так и меньше единицы, фосфиновые же кислоты— это белые порошки с $T_{\text{плав}}^{\sim}$ 65-85°C. Но есть и исключения. Так, дифенилфосфорная кислота и бутилфенилфосфиновая - твердые вещества ($T_{\text{плав}}=60^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{плав}}=55-57^{\circ}\text{C}$ соответственно) /5,6/.

Кислые фосфорорганические реагенты экстрагируют металлы по катионообменному механизму, который может быть описан в общем виде следующей химической реакцией:



В случае сильноокислых водных растворов (когда подавлена диссоциация органической кислоты) экстракция происходит по сольватному механизму с образованием координационной связи между атомом металла и фосфорильным кислородным атомом экстрагента /7/.

Говоря о ФОК как об экстрагентах, следует выделить те их физико-химические свойства, от которых зависит в немалой степени экстракционная способность кислот. В первую очередь к ним относятся /8/:

- 1) способность к полимеризации в органической фазе;
- 2) взаимодействие с органическими растворителями;
- 3) растворимость (как в воде, так и в растворах солей);
- 4) диссоциация в водных и органических растворах.

Основным специфичным свойством фосфорорганических кислот является их ассоциация в растворах. Различными физико-химическими методами, включающими криоскопические /9-12/ и изопиестические /11,13-16/ измерения, ИК спектроскопию /10,17-19/, в настоящее время доказано, что одноосновные (НА) фосфорные, фосфоновые и фосфиновые кислоты димеризованы в полярных разбавителях (гексане, циклогексане, бензоле и CCl_4), мономерны в спиртах и органических кислотах (уксусной), а в ацетоне и хлороформе присутствуют обе формы.

В работах /20-22/ было установлено, что средняя степень ассоциации ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) близка к 2, независимо от природы используемого органического растворителя.

Пеппард и Ферраро /23/ не исключают возможности дальнейшей ассоциации ФОК: анализ ПМр спектров некоторых кислот позволил объяснить зависимость химического сдвига водорода гидроксильной группы от концентрации кислоты, исходя из равновесия "мономер \rightleftharpoons димер \rightleftharpoons агрегат", которое смещается вправо при высоких концентрациях НА.

Бейкер и Бейс /24/ и Дирссен /25,26/ также высказываются в поддержку этого предположения, говоря о существовании тримеров дибутилфосфорной кислоты.

По мнению Кертеса /27/, отклонение от идеальной димеризации может вызываться специфическим неидеальным поведением димеров, а не более высокой ассоциацией. Ту же мысль, обсуждая причины отклонения от идеальности растворов Д2ЭГФК в н-додекане, выражают Данези и

Вандегрифт /28/, рассчитавшие по данным распределения E_u , T_u и S_a коэффициенты активности фосфорорганической кислоты в области ее концентраций 10^{-3} – 1 М.

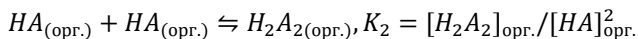
Неидеальность в системах разбавитель-ФОК определяет влияние растворителей на экстракционное поведение фосфорорганических кислот /28,29/. Чтобы охарактеризовать это влияние, Розен и сопр. /29/ ввели понятие параметра разбавителя или параметра неидеальности органической фазы - $dil = \frac{\gamma_z}{\gamma_c}$, где γ_z и γ_c — нулевые (определенные в условиях сильного разбавления) коэффициенты активности соответственно экстрагента и экстрагируемого комплекса металла, Z - заряд иона металла, и представили dil и γ как произведение трех сомножителей, каждый из которых определяет неидеальность раствора неэлектролита:

$$\gamma = \underset{(I)}{\gamma_{в-д-в}} \times \underset{(II)}{\gamma_{атерм}} \times \underset{(III)}{\gamma_{хим}},$$

$$dil = dil_{в-д-в} \times dil_{атерм} \times dil_{хим},$$

(I) - учитывает Ван-дер-Ваальсовы силы, дающие положительную неидеальность $\gamma > 1$; (II) - учитывает атермический эффект (возрастание энтропии при смешении молекул разного размера), дающий отрицательную неидеальность $\gamma < 1$; (III) - учитывает химическое взаимодействие между разнородными молекулами, дающее отрицательную неидеальность $\gamma < 1$. Используя полученные соотношения, авторы /29/ рассмотрели взаимодействие Д2ЭГФК с бензолом и гексаном и пришли к выводу, что наблюдаемая отрицательная неидеальность в этих системах объясняется малой полярностью димеризованных молекул ФОК, а также большой разницей в размерах молекул кислоты и разбавителя.

В работе /30/ изучены системы ДБФК-разбавитель и ТБФ-разбавитель. Найдено, что их неидеальности для растворов в гептане, бензоле CCl_4 и $CHCl_3$ близки друг другу.



где K_2 - константа димеризации.

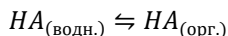
Для определения величины K_2 -используется зависимость коэффициента распределения ФОК от ее концентрации в органической фазе при постоянном составе водной фазы. Таким образом было изучено состояние ФОК в различных разбавителях /13,14,21,25,31-37/. Большое количество данных свидетельствует о том, что для одного и того же разбавителя константа димеризации в первую очередь зависит от длины углеводородного радикала, заметно уменьшаясь с его ростом. Ульянов и Свиридова /31/, в частности, приводят следующие величины $\log K_2$ для диалкилфосфорных кислот, растворенных в н-октане:

Ди-н-бутил	6,87
Ди-н-гексил	4,43
Ди-н-октил	3,54

(Все значения получены для 0,1 М $HClO_4$)

Состав водной фазы по мнению авторов /37/ влияет на характеристики ФОК в двухфазной системе. Подтверждением этому, видимо, являются результаты работы /38/, где показано, что эффективная величина константы димеризации 2ЭГФК в бензоле увеличивается от 35 до 280 при возрастании рН от 0 до 4,5.

Распределение мономерных молекул экстрагента между неполярным разбавителем и водным раствором происходит согласно равновесию:



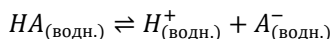
и характеризуется константой равновесия $K_d = [HA]_{орг.} \times [HA]_{водн.}^{-1}$, определяемой совместно с по методу распределения. Богатый экспериментальный материал, накопленный по этому вопросу, систематизирован в /5,35/.

Ягодиным и Тарасовым /39/ приводятся изотермы распределения Д2ЭГФК между водой и рядом разбавителей (включая полярные); изотермы имеют характерную S-образную форму. Авторами отмечается, что если разбавитель взаимодействует с Д2ЭГФК (спирты, ТБФ), то

термодинамическая активность экстрагента в органической фазе снижается, и это приводит, в свою очередь, к падению равновесной концентрации ДЭГФК в водной фазе. Растворимость ФОК и их солей в воде и водных растворах электролитов обычно уменьшается с увеличением длины цепи алкильного радикала /13, 40/ и его разветвления /13/, а также с ростом кислотности водной фазы /39/. Пределы изменения растворимости— $10^{-1} - 10^{-4}$ моль/л.

Для ДЭГФК приводятся определенные разными методами следующие величины растворимостей: $4,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л /39/ и $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л /8/. Растворимость в воде ДЭГФК на порядок выше, чем для ДЭГФК и составляет $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л /8/.

Диссоциация одноосновных ФОК в воде, как и вообще любых одноосновных кислот, протекает по уравнению:



и описывается константой диссоциации $K_a = [H^+]_{\text{водн}} [A^-]_{\text{водн}} / [HA]_{\text{водн}}$.

Сведения о K_a достаточно полно представлены в /5,6,8,41/. Фосфорорганические кислоты являются кислотами средней силы— pK_a от 1,25 до 3,42 /41/. Для ДЭГФК в литературе приводятся растворов, существенно отличающиеся друг от друга: $pK_{a(H_2O)} = 2,85$ /15/, $pK_{a(H_2O)} = 1,76$ /8, 41/, $pK_{a_{\mu=0,1}} = 1,3 - 1,4$ /13, 32/, $pK_{a_{\mu=0,1}} = 1,49$ /42/, $pK_{a_{\mu=0,1}} = 1,72$ /43/ (μ — ионная сила).

В работе /44/ было рассмотрено влияние электролитов на диссоциацию дипропилфосфорной кислоты. Авторы установили, что с увеличением содержания KCl в растворе pK_a и растворимость кислоты ($\log C_{\text{раст}}$) в воде линейно падают.

Зависимость кислотных свойств фосфорных и фосфиновых кислот от их строения изучена в работе /41/. С увеличением цепи алкильного радикала наблюдается уменьшение силы ФОК. Основываясь на полученных данных, авторы /41/ описывают кислотные свойства экстрагентов уравнениями Кабачника:

$$pK_{a(H_2O)} = 1,0 - 0,99 \sum \sigma_f;$$

$$pK_{a(\text{спирт})} = 2,57 - 1,18 \sum \sigma_f;$$

$$pK_{a(\text{ацетон})} = 4,34 - 2,88 \sum \sigma_f,$$

где $\sum \sigma_f$ сумма индукционных констант заместителей у атома фосфора.

Экстракционные свойства ФОК определяются их строением. Тем не менее в литературе практически нет данных по этому вопросу /45/. Качественно подход к выяснению связи между строением и экстракционными свойствами ФОК осуществляется сопоставлением $K_{a \text{ фок}}$ (и $K_{\text{экстр}}$) при введении различных заместителей у атома фосфора в молекулу фосфорорганической кислоты. Электроотрицательные заместители будут укреплять связь фосфора с кислородом в РОН и соответственно ослаблять связь О-Н, что приведет к увеличению силы кислоты и экстракционной способности /45/. Для количественной оценки влияния строения ФОК на их экстракционные свойства Розеном с сотрудниками /45/ предложено использовать сумму значений электроотрицательностей заместителей (X), а также эффективную длину заместителей (l):

$$\lg K_{\text{экстр}} = A - B \sum X - C \sum l \quad (*)$$

Однако, как было обнаружено в работах /6,45/ и подчеркнуто в /46/, на характер приведенной зависимости оказывают влияние природа и валентность металла. Это связано с тем, отмечается в /46/, что одноосновные ФОК - бидентатные лиганды с группами ОН и РО и для них $B = B_{PO} - B_{OH}$ (где B - коэффициент перед суммой электроотрицательностей в уравнении (*)).

Сила кислот возрастает при введении в молекулу электроотрицательных заместителей, но одновременно ослабляется координационная способность фосфорильного кислорода. Поэтому для трехвалентных актиноидов и лантаноидов, слабо координируемых кислородом, $B_{PO} \ll B_{OH}$, экстракционную способность можно повысить,

вводя электроотрицательные заместители σ_A для четырех- и шестивалентных актиноидов решающим является координация кислородом и поэтому для повышения экстракционной способности необходимо снижать электроотрицательность заместителя.

Неоднозначность влияния заместителя на экстракционную способность ФОК, вызванная природой металла, проявляется также при рассмотрении прочности экстрагируемых комплексов (как одного из факторов, определяющих эту способность). Устойчивость последних теоретически должна быть тем выше, чем выше $pK_{a_{\text{фок}}}$, поскольку, как и водород, металлы являются акцепторами электронов, то есть льюисовыми кислотами /47/. Однако более детальное изучение вопроса рядом исследователей /48-52/ показало, что, тогда как замена одного алкильного радикала другим почти не влияет на $pK_{a_{\text{фок}}}$, константы комплексообразования, например РЗЭ, резко меняют величину и наоборот, при существенном различии величин $pK_{a_{\text{фок}}}$ константы устойчивости комплексов ($\beta_{\text{уст.}}$) РЗЭ одного порядка /53/. Обсуждая причины этого, в работе /54/ отмечается, что оценивать взаимосвязь $\beta_{\text{уст.}}$ и $pK_{a_{\text{фок}}}$ следует, учитывая влияние заместителей как на σ -связь, образующуюся при спаривании валентных электронов, так и на π -электронную плотность донорных атомов кислоты, и лишь первая может непосредственно коррелировать с $pK_{a_{\text{фок}}}$.

1.2. Экстракция некоторых двух-, трех- и четырехвалентных элементов одноосновными фосфорорганическими кислотами

Результаты многочисленных работ по экстракции металлов ФОК позволили установить основные закономерности этого процесса при переходе от одной группы металлов к другой /27/: экстрагируемость металлов возрастает с увеличением заряда катиона, тогда как внутри группа равнозаряженных ионов коэффициент распределения изменяется обратно пропорционально ионному радиусу; коэффициент распределения

трехвалентных лантаноидов и актиноидов на четыре порядка выше коэффициента распределения двухвалентных переходных металлов (экстрагируемых, в свою очередь, лучше щёлочноземельных), в то время как четырёхвалентные металлы (цирконий, гафний, торий) экстрагируются еще лучше (коэффициент распределения на два порядка выше коэффициента распределения трехвалентных металлов).

В настоящей главе будут рассмотрены в качестве объектов экстракции ФОК щёлочноземельные металлы, трехвалентные РЗЭ, *Fe (III)*, а также *Zr (IV)* и *Hf (IV)*, *Ce (IV)* и *Pu (IV)*.

Экстракция щёлочноземельных металлов

Экстракции щёлочноземельных металлов посвящено большое количество работ /55-66/, однако, наиболее подробно этот вопрос был изучен Коларжином с сотр. /57-61/ и Макдоуэллом и Колеманом /55, 56/. Ими исследовалось влияние состава водной фазы, концентрации и природа экстрагентов (использовались как диалкил-, так и диарил- фосфорные - фосфоновые- кислоты), разбавителей на коэффициенты распределения щёлочноземельных металлов. Авторами был установлен экстремальный вид зависимости $\log D_{Me^{2+}}$ от pH, причем до $pH \approx 2,5 - 5,0$ (для различных ФОК и разбавителей свое значение pH) эта зависимость была прямолинейная с наклоном +2. При дальнейшем уменьшении кислотности водного раствора происходило падение коэффициентов распределения. Авторами / 57, 60/ было показано, что в области $pH < pH_{\text{макс}}$ механизм экстракции имеет обычный характер и в органической фазе образуется единственный комплекс $MeA_2 \cdot xHA$, в то время как в водной присутствует в основном Me^{2+} . При $pH > pH_{\text{макс}}$ существенную роль начинают играть два процесса: с одной стороны, значительный переход экстрагента в водную фазу и формирование в ней более сложных частиц Me_{A_2} и MeA_6^{2-} , а с другой стороны, образование в органической фазе нового экстрагирующего комплекса $aHA \cdot bNaA$ за счет перехода Na^+ , который присутствует в системах для поддержания ионной

силы $\mu = IM(HNO_3 + NaNO_3)$. В результате чего имеет место изменение механизма экстракции и в органической фазе присутствуют как смешанные $Me(II)-Na$ так и простые ($MeA_2 \cdot xHA$) комплексы. В /55/ отмечается, что образование в органической фазе только $SrA_2 \cdot 4HA$ возможно до содержания в ней 40% NaA .

Количество молекул HA , сольватирующих комплекс MeA_2 , по данным различных авторов сильно отличается. Например, для Ca отношение $Me:(HA)_2$ составляет 1:2 /62,63,67/; 1:2,5 /64/; 1:3 /55,56,65,66/; 1:4 /59,60/. Это, как замечают авторы работ /58,60/, является следствием различной природы экстрагентов и разбавителей, а также состава водной фазы. По их мнению, существует корреляция между степенью полимеризации кислоты и величиной, x в комплексе $MeA_2 \cdot xHA$. Авторы /56/ добавляют, что x зависит также и от общей концентрации ФОК, уменьшаясь с уменьшением последней: при $[Д2ЭГФК] > 0,1$ М образуется $MeA_2 \cdot 4HA$, а при $[Д2ЭГФК] < 0,1$ М — $MeA_2 \cdot 2HA$. В /63/ противоречие в литературных данных связывают с пренебрежением изменением равновесной концентрации водородных ионов.

В ряду $Ca \dots Ba$ количество молекул ФОК, участвующих в образовании комплексов $MeA_2 \cdot xHA$ возрастает /56,58/. Авторы /56/ полагают, что отношение $\sum A/ME$ в, вероятно, определяется предпочтительным для данного металла координационным числом и относительной способностью HA и воды (или других лигандов) обеспечивать это число в соли $Me^{z+}A_z^-$, причем количество лигандов, которое ионы могут присоединять, сильно ограничено их размерами.

Ca , Ba , Sr , по их мнению, способны координировать $6A^-$ групп. В работе /58/ подчеркивается, что из двух элементов Ca , и Sr только для стронция реализуется максимально возможное, согласно электронной конфигурации, координационное число 6. В случае Ca , вследствие меньшего радиуса его иона, максимальное координационное число не достигается, и количество молекул HA , приходящихся на один Ca^{2+} , будет определяться стерическими причинами.

По данным /57,60/ в области $\text{pH} < 2$ длина углеводородного радикала в ФОК не сказывается на экстрагируемости Ca, Sr и только при приближении к $\text{pH} = \text{pH}_{\text{макс}}$ коэффициент распределения значительно возрастает с увеличением длины углеводородной цепочки.

Разветвление алкильных групп уменьшает экстракционную способность алкилфосфорных кислот /58/.

Экстрагируемость щелочноземельных металлов уменьшается с заменой разбавителя: алифатические углеводороды > циклогексан > CCl_4 > ароматические углеводороды /57,62/ и в ряду $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ba}$ /56/. Последнее обусловлено /56/ понижающейся плотностью заряда на атоме.

В работе /62/ приведены значения концентрационных констант экстракций кальция, стронция и бария из среды $\text{HClO}_4 + \text{LiClO}_4 + \text{LiNO}_3$ ($\mu = 0,1\text{M}$) в растворы Д2ЭГФК в различных разбавителях. Для декана рассчитаны величины $K_{\text{экстр}}$:

Кальций	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
Стронций	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
Барий	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

Авторы установили независимость коэффициента распределения металлов от концентрации NO_3^- — иона.

Природа аниона неорганической кислоты незначительно сказывается на распределении щелочноземельных металлов /66/.

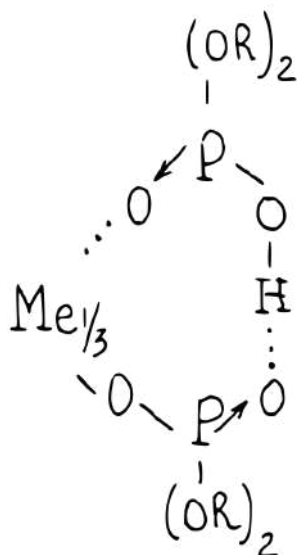
Сведений об экстракции макроколичеств металлов немного /55, 56/ Выделено соединение SrA_2 /55/. ИК спектроскопией и измерением Δp паров над растворителем доказано, что оно имеет полимерный характер.

Экстракция редкоземельных элементов

Экстракция РЗЭ фосфорорганическими кислотами в настоящее время подробно изучена. Например, в обзоре 1977 года /68/ упоминается более 70 работ, касающихся экстракции в Д2ЭГФК.

Исследования механизма процесса при экстракции диалкилфосфорными кислотами различного строения проводились в работах

/69-74/, а диарилфосфорными— в работах /75-79/. В /10,72,73,76,80-83/ даны сведения' об экстракции РЗЭ в диалкилфосфоновые кислоты. Целый ряд исследований свидетельствует о том, что лантаноиды в зависимости от применяемой фосфорорганической кислоты, разбавителя и состава водной фазы экстрагируются в виде различных комплексов: $MeA_3 \cdot 3HA$, $MeA_3 \cdot 2HA$, $MeA_3 \cdot HA$ /11,12,20,72,84/. Все эти результаты получены посредством анализа наклонов логарифмических зависимостей $D_{Me^{3+}}$ от концентрации ФОК и H^+ без какого-либо учета влияния разбавителя. Иной подход к интерпретации экспериментальных данных, был осуществлен в недавно опубликованной работе /28/. Наблюдаемое на практике при переходе от ароматических углеводов к алифатическим отклонение величины тангенса угла наклона в координатах $\log D_{me^{3+}} - \log[(HA)_2]$ от значения, равного 3, к 2,5, авторы связывают с увеличением неидеальности растворов ФОК в алифатических разбавителях по сравнению с ароматическими по мере возрастания концентрации НА, но не с образованием ассоциатов Me^{3+} с пятью молекулами НА, как это сделано в работах /11,20/. Для $MeA_3 \cdot 3HA$ Пеппард /85/ предложил структуру хелатного типа, в соответствии с которой ион металла окружен шестью молекулами экстрагента:



или $Me(HA_2)_3$.

При насыщении органической фазы металлом отношение $Me:HA$ становится равным 3 и образуется соединение состава MeA_3 /86, 87/, выпадающее в осадок /88-90/. Диалкилфосфаты LnA_3 представляют собой полимеры /91-92/. В работе /92/ определены степени полимеризации некоторых ди-2-этилгексилфосфатов РЗЭ: YbA_3 — 400 – 1400; HoA_3 — 7000; LaA_3 ~200 – 800. Эти соединения плохо растворимы в воде и неполярных органических разбавителях. По данным /93/ для диалкилфосфатов растворимость в воде при 25°C уменьшается с увеличением длины цепи алкильного радикала. В случае LaA_3 :

C_1	C_3	C_4	C_5	
1,734	1,0161	0,0033	0,00039	моль/л

Для YbA_3 авторы /93/ приводят значение растворимости CCl_4 , равное $\sim 10^{-7}$ моль/л при комнатной температуре. Крисс /94/, измеряя растворимость NdA_3 (A - анион ДБФК) в различных разбавителях, установила следующий порядок уменьшения растворимости:

CCl_4 > гексан > изооктан > бензол > > этанол

Растворимость солей LnA_3 в органических разбавителях резко

возрастает при добавлении свободных диалкилфосфорных кислот, за счет деполимеризации и образования мономерных комплексов, аналогичных образуемым при экстракции, то есть $\text{Me}(\text{HA}_2)_3$ /89,90/. В работе /95/ при изучении экстракции тербия и европия Д2ЭГФК (в интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-3} М) в различных разбавителях подтверждено образование комплексов $\text{Me}(\text{HA}_2)_3$. Рассчитанные концентрационные константы экстракции сопоставлены с диэлектрической постоянной разбавителя.

Увеличение длины углеводородного радикала приводит к усилению экстракции РЗЭ в диалкилфосфорные кислоты, а разветвление его - к снижению экстрагируемости /96-98/. Мэйсоном и сотр. в работе /98/ представлена сводная таблица значений концентрационных констант экстракции трехвалентных Тм, ЕУ, Рм и Се в ди-2,2-диметилгексилфосфорную (I), ди-2-этилгексилфосфорную (II) и ди-(н-октил)фосфорную (III) кислоты, вычисленных по результатам некоторых своих исследований:

Таблица I

Величины концентрационных констант экстракции РЗЭ из солянокислых растворов с $\mu=1\text{M}$ ($\text{NaCl}+\text{HCl}$) при $t = 22 \pm 2^\circ\text{C}$

элемент	I		II		III	
	гептан	бензол	гептан	бензол	гептан	бензол
тулий	$2 \cdot 10^2$	1	$8,6 \cdot 10^2$	4,6	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$
европий	$7 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-3}$	1,9	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^2$	2
прометий	$1 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	40	$3 \cdot 10^{-1}$
церий	$2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—	20	$1 \cdot 10^{-1}$

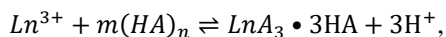
Аналогичное влияние оказывает удлинение и разветвление углеводородного радикала и на экстракцию РЗЭ диалкил(арил)фосфоновыми кислотами /10/:

бутилфенилфосфоновая $D_{\text{Тб}}=4,6 \cdot 10^2$
 2-этилгексилфенилфосфоновая $D_{\text{Тб}}=8,6 \cdot 10$

октилфенилфосфоновая	$D_{\text{Тб}}=5,5 \cdot 10^2$
дифенилфосфоновая	$D_{\text{Тб}}=1,1 \cdot 10^4$

Экстракционная способность лантаноидов с увеличением порядкового номера элемента возрастает /99-101/. Авторы этих работ отмечают также наличие так называемого тетрадного эффекта, обусловленного периодичностью свойств внутри ряда редкоземельных элементов.

Работ, посвященных изучению экстракции макроколичеств РЗЭ немного /88,101-105/. По мнению Михайличенко и Пименовой /88/, изучавших распределение граммовых количеств Но, Ег, Тм и других элементов из солянокислых и азотнокислых растворов в ДЭГФК, предельная концентрация лантаноидов в органической фазе определяется кислотностью водного раствора и природой извлекаемого металла. Хирашимой и др. /101/, также исследовалась экстракция макроколичеств РЗЭ в ДЭГФК и было установлено, что процесс протекает по уравнению:



но m для растворов, в которых разбавителем служит гептан, по экспериментальным данным получается значительно меньше 3 ($2,1 \div 2,2$), в то время как для бензола $m=3$. Авторы, как и авторы /106,107/, которые изучали соответственно экстракцию иттрия в ДЭГФК и разделение РЗЭ с помощью ЭГФК, объясняют этот факт большей степенью ассоциации одноосновных ФОК в алифатических разбавителях, чем в ароматических и полагают, что в гептане $n > 2$. Но в /108/ подчеркивается, что занижение тангенса угла наклона в логарифмических координатах может быть обусловлено не существованием полимерных молекул ФОК, а образованием в органической фазе других или нескольких, отличающихся по составу комплексных форм. Однако по мнению Данези и Вандегрифта /28/ (см. стр. 8) причина уменьшения наклона заключается прежде всего в неидеальности растворов ФОК из-за слабого диполь-дипольного взаимодействия димеров кислоты.

Возможность образования в органической фазе смешанных комплексов РЗЭ с участием неорганических анионов обсуждалась в работах /109-116/.

По данным Ленца и Сматца /109/ при экстракции Nd из азотнокислых растворов ди-2-этилгексилфосфорной кислотой в условиях, близких к насыщению экстрагента, образуется тринитратный комплекс неодама. Когда же органическая фаза далека от насыщения, а концентрация $NO_3^- < 4$ молей, то никаких иных экстрагируемых форм кроме $[Nd(HA_2)_3]$ и $[NdNO_3H_{m-2}A_m]$ не обнаружено. Подобные комплексы, анализируя ИК и электронные спектры экстрактов неодама в Д2ЭГФК, обнаружили также в /110, 111/. В работе /112/ приводятся доказательства существования в растворах Д2ЭГФК трех комплексных форм лантана $La(HA_2)_3$, $LaNO_3(HA_2)_2$, $La(NO_3)_2HA_2$.

В работах Синегрибовой, Ягодина и др. /113,114/ исследована экстракция европия (III) различными фосфорорганическими кислотами в присутствии циркония и гафния. Данные авторов по распределению металла в зависимости от кислотности водной фазы и концентрации экстрагента, элементоорганический анализ насыщенных экстрактов и анализ органической фазы на содержание азота по методу Деварда показали, что европий переходит в фазу экстрагента с нитрат-ионом в отношении $Eu_{3+}:NO_3^- = 1:1$. Исходя из координационного числа европия, равного 6, Плесская /115/ полагает, что в образуемых при этом экстрагируемых комплексах NO_3^- -группа является бидентатной.

Харада и Сматц /116/ изучали экстракцию хлорид-ионов в Д2ЭГФК из солянокислых растворов лантаноидов в зависимости от концентрации HCl и ионной силы μ . Ими определено, что содержание в органической фазе Cl^- -ионов, перешедших только за счёт металла, становится заметным при концентрации хлора в водной фазе не меньше 6 молей, при этом концентрация металла может изменяться в широких пределах и достигать до нескольких десятых моля. Авторы получили эмпирическое соотношение:

$$\log n = 3,10 - 0,33[Cl]_в$$

Где $[Cl]_в$ — концентрация (общая) хлор-ионов в водной фазе, $n = [Me^{3+}]_о : [Cl^-]_о$ — отношение концентрации металла в фазе экстрагента к

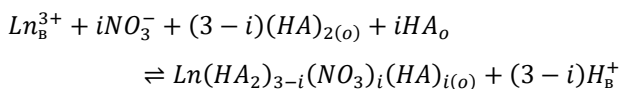
концентрации хлор-ионов в той же фазе, перешедших за счёт металла.

Из него видно, что достигает 1:1 только в системах с очень концентрированными водными растворами HCl (>9 M).

В работах по экстракции трехвалентных РЗЭ одноосновными фосфорорганическими кислотами практически нет сведений, указывающих на существование гидролизированных экстрагируемых комплексов металлов. Даже при извлечении из нейтральных водных растворов этот вопрос остается дискуссионным. Так, в /117/ предполагается образование при pH=6,5 гидролизированных форм $Eu(OH)(HA)_2$, где HA- Д2ЭГФК. Однако основанием высказанному предположению послужила только величина наклона в зависимости $\log D_{Eu} = f[\log(HA)]$, оказавшаяся равная 2. Никакими другими результатами авторы не подкрепляют свою гипотезу. В то же время Пеппардом и др./118/ установлено, что в аналогичных условиях как микро-, так и макроколичества РЗЭ экстрагируются Д2ЭГФК в виде соответственно $Me(HA_2)_3$ и MeA_3 .

Наличие в ФОК фосфорильного кислорода приводит к тому, что в сильноокислых средах, когда диссоциация водорода подавлена, экстракция РЗЭ протекает по сольватному механизму, характерному для некоторых нейтральных экстрагентов /101,119-121/

Михайличенко и Пименова /121/ полагают, что в области умеренно концентрированных по кислоте водных растворов, где азотная кислота начинает экстрагироваться в достаточно больших количествах, и когда в органической фазе присутствуют как димерные, так и мономерные молекулы экстрагента, происходит ступенчатое образование сольвата и экстракция описывается уравнением:



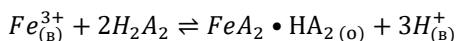
При концентрации $HNO_3 \gg 8M$ состав сольвата выглядит $Ln(NO_3)_3 \cdot 3HA$.

В /101/ найдено, что в области кислотности > 10 М LnX_3 сольватируется четырьмя молекулами $\text{HA} - \text{LnX}_3 \cdot 4\text{HA}$, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$. В обеих работах в качестве экстрагента использовалась ДЭГФК, а разбавителем являлся толуол.

Экстракция трехвалентного железа

Переходя к обзору литературы по экстракции трехвалентного железа диалкилфосфорными кислотами, следует отметить, что значительная часть работ посвящена изучению кинетики процесса извлечения металла /202-211/ и лишь в некоторых /24,122-125/ рассмотрены закономерности экстракции в условиях равновесия.

Карпачевой с сотрудниками /122/ было изучено распределение микроколичеств трехвалентного железа ($< 10^{-4}$ М) из азотнокислых растворов в ДЭГФК, разбавленную деканом. Авторы установили, что в области концентраций 0,5-9,0 М HNO_3 зависимость D_{Fe} от концентрации HNO_3 имеет вид кривой, асимптотически приближающейся к оси абсцисс. Представленные в логарифмических координатах зависимости D_{Fe} от концентрации NO_3^- , ДЭГФК и HNO_3 позволили авторам заключить, что процесс описывается равновесием:



при ионной силе $\mu=3$.

Рассчитанное значение концентрационной константы равновесия оказалось равным $(7,2 \pm 0,7) \cdot 10^4$.

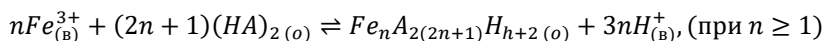
Отличающийся от вышеприведенного состав экстрагируемого комплекса получен в /123,124/. Авторы /123/ определили, что железо (III) экстрагируется из HClO_4 в ДЭГФК в виде двух сольватированных форм $\text{FeA}_3 \cdot 2\text{HA}$ и $\text{FeA}_3 \cdot 3\text{HA}$ в соотношений 0,3:0,7, определенном по методу бумажной хроматографии.

По результатам работы /124/ в интервале pH от 0,1 до 2,0 из водных растворов, содержащих 1 М SO_4 и 0,25 М CH_3COO^- , ди-2-

этилгексилфосфорной кислотой экстрагируется только комплекс $Fe(HA_2)_3$. В работе /24/ также указывается на образование комплекса $FeA_3 \cdot 3HA$ (среда – $HClO_4$, ионная сила $\mu=2$), но при условии, что отношение концентрации железа в органической фазе к экстрагенту менее 0,1. Когда же это отношение больше 0,1, то, как определили авторы в результате изопиестических измерений, в органической фазе существуют смешанные соединения $FeA_8ClO_4 \cdot 5H_2O$ (при $Fe:HA = 0,167 - 0,375$) и $Fe_5A_8ClO_4(OH)_6$ (при $Fe:HA > 0,375$).

Об экстракции полимеров железа свидетельствуют и данные работы /125/.

Сато и Накамура /125/, изучавшие экстракцию из H_2SO_4 и HCl –сред граммовых количеств железа в ДЭГФК, установили следующий механизм процесса:



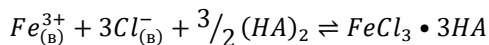
для интервала кислотности водной срази 0,05-1 М. Присутствие Na_2SO_4), и $NaCl$ приводит, по данным авторов, к уменьшению коэффициентов распределения железа, что вызывается образованием в водной фазе комплексов $FeCl^{2+}$ и $FeSO_4^+$.

В /126/ предположено, что из растворов и $\sim 0,4$ М H_2SO_4 с концентрацией по металлу 1-6 г/л железо экстрагируется ДЭГФК (0,05— 0,5 М) в виде $Fe(OH)A_2$.

В работе /127/ отмечается образование в похожих условиях экстрагируемого комплекса с участием иона SO_4^{2-} .

С ростом концентраций HCl и H_2SO_4 коэффициент распределения железа падает, и если для H_2SO_4 кривая зависимости D_{Fe} от концентраций кислоты монотонно убывает, то для HCl она имеет минимум при 4,5М, и затем коэффициент распределения железа вновь возрастает /125/.

Увеличение D_{Fe} авторы объясняют протеканием процесса экстракций металла по сольватному механизму, который в области высоких концентраций HCL становится доминирующим:



Аналогичное поведение металла при экстракции из сильноокислых растворов наблюдалось в работах /128-130/.

Авторы /130/ изучали экстракцию индикаторных количеств железа в ДЭГФК. Минимум зависимости $\log D_{Fe}$ от $\log HX$, где HX- неорганическая кислота, приходится на 1,2-2,0 М HNO_3 и 2,0-2,5 М $HClO_4$. В работе установлено, что железо переходит в органическую фазу только практически в виде FeA_3 , и уже при концентрации железа 10^{-3} М выпадает белый осадок полимера этого соединения.

В /131/ получены соединения металла состава FeA_3 , $FeA_3 \cdot 3HA \cdot 3H_2O$ и $FeA_3 \cdot Fe(HA_2)_3 \cdot 9H_2O$ с моноизооктилметилфосфоновой, моноизооктилфенилфосфоновой и другими кислотами со структурой полимеров. Присоединение воды обуславливается, по мнению авторов, существованием в кислых алкилфосфонатах молекул HA, причем количество молекул воды соответствует количеству молекул кислоты. Предполагается, что вода связывает молекулярные компоненты кислого фосфоната Fe (III).

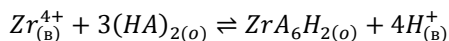
Изучению твердых дибутилфосфатов и ди-2-этилгексилфосфатов железа посвящены работы /91,92,132/. По данным /92/ для FeA_3 (А –анион ДЭГФК) степень полимеризации, определенная экстраполяцией на нулевую концентрацию отношения между молекулярным весом и вязкостью раствора полимера, составляет величину от 0,5 до 10.

Экстракция четырехвалентных элементов

Одна из особенностей экстракции четырехвалентных металлов в ФОК состоит в том, что они обладают способностью образовывать смешанные комплексы, содержащие неорганические анионы. Такое явление наиболее характерно для систем с HNO_3 , $HClO_4$ и HCl . Подробная библиография по экстракции циркония и гафния из азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых сред приведена в обзорах /133- 135/.

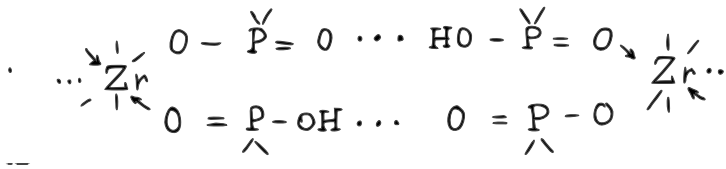
Здесь же остановимся на экстракции циркония и гафния из сернокислых растворов, поскольку именно они в дальнейшем использовались нами в работе для приготовления растворов кислых диалкилфосфатов циркония и гафния.

Анализируя сведения, имеющиеся в литературе по этому вопросу, следует, видимо, считать, что при экстракции Zr (Hf) из сернокислых растворов в диалкилфосфорные (фосфоновые) кислоты происходит образование негидролизованного экстрагируемого комплекса без участия аниона SO_4^{2-} . Наиболее убедительным доказательством тому служат работы /115,136/, в которых авторы применили различные методы исследования состава экстрагируемого соединения и получили совпадающие по этим методам результаты. Так, Сато и Накамура /136/, изучая распределение Zr между сернокислыми растворами с $[H_2SO_4] = 0,1 - 8,0$ М и растворами Д2ЭГФК в керосине, на основании данных ИК и ПМР спектроскопии сделали предположение о наличии у Zr в органической фазе координационного числа 8, которое реализуется за счёт хелатирования двумя HA_2^- -группами и двумя A^- группами экстрагента. В области концентраций H_2SO_4 в водных растворах 0,25-4,0 М имеет место следующий механизм экстракции:



Авторы полагают, что при избыточной концентрации Д2ЭГФК комплексы Zr представляют из себя, главным образом, мономеры— ZrA_6H_2 тогда как увеличение концентрации циркония в Д2ЭГФК ведет к образованию полимерных Zr –Д2ЭГФК комплексов. Плесской /115/ были определены отношения $HA:Zr(Hf)$ в экстрактах, полученных после экстракции Zr(Hf) из 1М H_2SO_4 в Д2ЭГФК, ДБФК, 2ЭГФФК, и выполнен их элементоорганический анализ (после удаления разбавителя), что подтвердило состав комплексов $MeA_4 \cdot 2HA$. Кроме того, отсутствие SO_4^{2-} -ионов в органической фазе при экстракции Zr и Hf было установлено автором /115/ в специальных опытах с использованием изотопа S^{35} ($H_2S^{35}O_4$) и по данным ИК спектроскопии. Представляют интерес результаты Плесской по изучению кислых ди-2-этилгексилфосфатов $Zr(ZrA_4 \cdot 2HA)$ ПМР спектроскопическим методом.

Оказалось, что эти соединения, из-за наличия у кулярных водородных связей, а межмолекулярных, полимерных образований:



К выводу об образовании не содержащих сульфат-ионов комплексов приходит и Навратил /137/, отмечая, что из серноокислых растворов гафний извлекается в ДБФК, ДАФК, ДОФК и Д2ЭГФК в виде $HfA_4(HA)_v$.

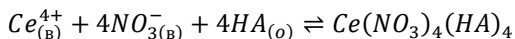
В работе [138] для случая экстракции Hf ди-2-этилгексилфосфорной кислотой ($5 \cdot 10^{(-3)} - 5 \cdot 10^{-4} M$) также установлено существование несодержащих SO_4^{2-} сольватов $HfA_4 \cdot nHA$, где $n = 1; 2$. Для ДБФК в области изменения концентраций от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-4} M$ авторы предполагают образование смешанных сульфатных комплексов, но при этом замечают, что при более высоких концентрациях ДБФК возможно образование соединения $HfA_4 \cdot HA$.

Исследованный комплекс $MeA_4 \cdot 2HA$ не разрушается при контактировании с растворами HNO_3 в диапазоне концентраций 0,1-10 М /115/. Резэкстракция Zr из ДЭЭГФК на 98% происходит только при использовании сильных комплексообразователей $NaHCO_3, NH_4F, (NH_4)_2C_2O_4$ /139/.

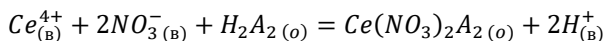
Экстракция четырехвалентных церия и плутония диалкилфосфорными кислотами во многом напоминает экстракционное поведение циркония и гафния в аналогичных системах.

Экстракция церия (IV) из азотнокислых сред в широких пределах концентраций по кислоте (от 1 М до 10 М) характеризуется чрезвычайно высокими коэффициентами распределения $\sim 8 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ /140,141/. Навратилом и Дубининым /142/ изучено распределение Ce^{144} из азотнокислых растворов кислотностью 1-5 М HNO_3 в присутствии 0,5 М

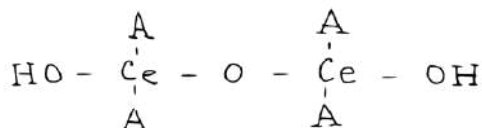
$NaBrO_3$ з в разбавленную CCl_4 дибутилфосфорную кислоту ($1,6 \cdot 10^{-3}$ М ДБФК). Независимость коэффициента распределения церия (IV) от кислотности водной фазы позволила авторам предположить, что при $[HNO_3] \geq 1$ М экстракция протекает по сольватному механизму:



По данным авторов /143/ в условиях насыщения церием Д2ЭГФК (0,0129–1,0 М) зависимость концентрации металла в органической фазе от исходной концентрации экстрагента описывается прямой линией с наклоном, равным 0,5, то есть отношение Д2ЭГФК: $Ce^{4+} = 2:1$ при экстракции из HNO_3 в области концентраций 2–16 М. Химический анализ реэкстрактов и ИК спектроскопические измерения насыщенного металлом экстрагента привели авторов к выводу, что для экстракции церия Д2ЭГФК в интервале изученных концентраций HNO_3 справедливо уравнение:



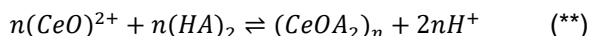
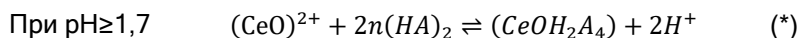
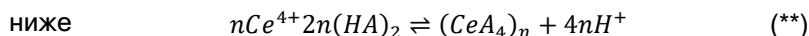
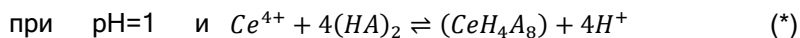
При экстракции весовых количеств $Ce(IV)$ ($4,9 \cdot 10^{-2}$ М) в ди-крезилфосфорную кислоту в CH_3Cl из 0,1–0,3 М HNO_3 было установлено /144/, что церий извлекается в виде полимерных соединений, имеющих линейный характер строения. Например, при $[Ce^{(4+)}]_o : [HA]_o = 2,06$:



Из нейтральных растворов экстрагирован в Д2ЭГФК и выделен после отгонки инертного разбавителя комплекс $[CeO_{1/2}(NO_3)_2]_n$ /145/.

В работах /146,147/ была изучена экстракция церия, из сернокислых растворов. В /146/ рассматривалось несколько вероятных схем реагирования церия (IV) с Д2ЭГФК (0,285–0,15 М), исходя из возможности существования в водной фазе ионов Ce^{4+} , $[Ce(OH)]^{3+}$, $[Ce(SO)_4]^{2+}$ и некоторых других. При насыщении органической фазы церием авторы установили, что отношение НА: Се уменьшается с 4,0 при pH= 1 до 2,0 при pH= 1,7. Кроме того, в ИК

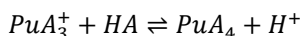
спектрах экстрактов они не обнаружили пиков поглощения, соответствующих группам OH^- и SO_4^{2-} . На основании этого они предложили два варианта механизма экстракции металла:



где уравнениям (*) соответствует экстракция микроколичеств церия, а (**) — макроколичеств. К аналогичному выводу пришли авторы /147/, экстрагируя церий из 0,8 М H_2SO_4 в 0,4 М Д2ЭГФК в уайт-спирите при соотношениях фаз 0:В=5:1. Они установили, что церий переходит в органическую фазу при ее насыщении до отношения $[Ce^{4+}]:[Д2ЭГФК]$ равного 1:4.

Таким образом, можно заключить, что как в случае циркония, церий (IV) экстрагируется из сернокислых растворов без аниона SO_4^{2-} , т.е. не образует смешанных комплексов с этим анионом и анионом органической кислоты.

Коэффициенты распределения Pu (IV) при его экстракции из HNO_3 –растворов по порядку величины сравнимы с $D_{Ce(IV)}$. Авторами /148/ при изучении экстракции Pu^{239} в 0,5 М раствор Д2ЭГФК были получены величины $D_{Ce(IV)}$ от $4,8 \cdot 10^3$ ($[HNO_3] = 8M$) до $2,8 \cdot 10^4$ ($[HNO_3] = 0,1 M$). В литературе имеются некоторые расхождения по поводу состава комплексов, образуемых в экстракционной системе ДБФК- Pu (IV)- HNO_3 , видимо вызванные различными условиями проведения экстракции. Шевченко и Смелов /149/ на основании полученных данных по извлечению Pu (50 мг/л) из растворов с $\mu=6$ М (H, Li) NO_3 предложили описывать механизм экстракции по уравнению:

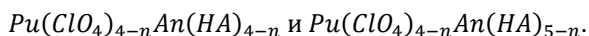


Поскольку влияние ионов NO_3^- на $D_{Pu(IV)}$ по их результатам незначительно, то, как авторы полагают, можно пренебречь возможностью

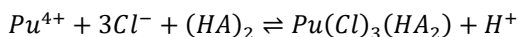
комплексобразования Pu^{4+} с NO_3^- , а также не учитывать существование смешанных комплексных соединений как с ионами A^- и NO_3^- , так и с ионами A^- и OH^- .

Результаты Кучи /150/ свидетельствуют об образовании нитратсодержащих комплексов плутония $Pu(NO_3)_2A_2(HA_2)$ и $Pu(NO_3)(A_3(HA))$ при ионной силе μ равной 6 М $(H, Na)NO_3$ и $PuNO_3A_3(HA)_2$ при $\mu = 1M H(NO_3, ClO_4)$. В работах /91,151,152/ выделены и изучены соединения, подобные перечисленным. Авторы приводят их предполагаемые структурные формулы.

Экстракция плутония (IV) диалкилфосфорными кислотами из $HClO_4$, концентрацией 0,01-1,0 М, сопровождается образованием гидролизированных комплексов металла /148/, в то время, как из 6 М $HClO_4$ $Pu(IV)$ переходит в органическую фазу, по мнению автора /150/, в виде



В солянокислых средах при $[HCl] = 6$ М экстракция Pu , (IV) протекает по механизму /129/:



Сведений об экстракции плутония (IV) в диалкилфосфорные кислоты в виде иона Pu^{4+} то есть без неорганических анионов, за исключением работы /149/, нами не было найдено.

Приведенный обзор работ по экстракции четырехвалентных элементов в одноосновные ФОК доказывает, что для Zr^{4+} , Hf^{4+} и Ce^{4+} при их извлечении из сернокислых растворов имеет место образование негидролизированных экстрагируемых комплексов, не содержащих неорганические анионы. Причем, если в случае циркония и гафния состав образующегося соединения вполне определен— $Zr(Hf)A_4 \cdot 2HA$, то для церия (IV) из литературных данных не ясна форма, в какой он находится в органической фазе. Тем не менее можно предположить существование соединения $CeA_4 \cdot xHA$. В то же время экстракция Ce^{4+} азотнокислых растворов, по-видимому, сопровождается образованием экстрагируемого соединения, содержащего в своем составе

один или несколько нитрат-ионов. В случае плутония (IV) литературных сведений явно недостаточно для того, чтобы заранее определить условия, при которых плутоний экстрагируется без неорганического аниона.

Таким образом, мы видим, что при изучении экстракции одно из центральных мест занимает вопрос, в виде какого иона принимает металл участие в образовании экстрагируемого соединения. Между тем ответ на него невозможен без знания химии водных растворов, без учета комплексообразования металлов с различными лигандами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kooli J., Boden R., Wijkstra J.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol.26, N12, p.2300-2302.
2. Nair S.G.K., Smutz M.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol.29, N7, p.1787-1797.
3. Horner D.E., Crouse D.J., Broun K.B., Weaver B.- Nucl. Sci. and Eng., 1963, vol.17, N2, p.234-246.
4. Cooley C.R., Richardson G.L.- Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 1964, vol.60, N51, p.22-29.
5. Мартынов Б.В. Экстракция органическими кислотами и солями.- М.: Атомиздат, 1978.- 368с. (Справочник по экстракции;Т.3).
6. Ласкорин Б.Н., Бучихин В.П., Федорова Л.А.- Радиохимия, 1972, т.14,№3, с.356-366.
7. Основы жидкостной экстракции/ Ягодин Г.А., Каган С.З., Тарасов В.В. и др.— М.: Химия, 1981.- 400с.
8. Елесин А.А., Иванович Н.А., Зайцев А.А. - В кн.: Комплексообразование и экстракция лантаноидов и актиноидов. Л., 1974, с.85- 92.
9. Peppard D.F., Ferraro J.R., Mason G.W.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1960, vol.16, N3/4, p.246-256.

10. Ferraro J.R., Peppard B.F.- Nucl. Sci. and Eng., 1963, vol.16, N4, p.389-400.
11. Peppard D.F., Mason G.W., Giffin G.J.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1963, vol.27, N7, p.1683-1691.
12. Peppard D.F., Mason G.W., Andrejasich C.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol.28, N10, p.2347-2359.
13. Ульянов В.С., Свиридова Р.А. - Радиохимия, 1963, т.5, №4, с. 419-424.
14. Baes C.F., Jr.- J. Phys. Chem., 1962, vol.66, N9, p.1629-1634.
15. Myers A.L., McDowell W.J., Coleman C.F.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol.26, N11, p.2005-2011.
16. Rao G.S., Mason G.W., Peppard D.F.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol.28, №3, p.887-897.
17. Winand L., Dreze Ph.- Bull. Soc. chim. belg., 1962, vol.71, N7/8, p. 410-422.
18. Ferraro J.R.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol.24, p.475-482.
19. Ferraro J.R., Andrejasich C.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1964, vol.26, N2, p.377-378.
20. Ferraro J.R., Mason G.W., Peppard D.F.- J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, vol.22, N3/4, p.285-291.
21. Szabo E., Szabon J.- Acta chim. Acad. sci. hung., 1966, vol.48, №2, p.299-307.
22. Ульянов В.С., Свиридова Р.А.-Радиохимия, 1970, т.12, № 4, с. 47-64.
23. Ferraro J.R., Peppard D.F.- J. Phys. Chem., 1963, vol.67, N12, p.2639-2643.
24. Baes C.F., Jr., Baker H.F.- J. Phys. Chem., 1960, vol. 64, N1, p.89-94.
25. Dyrssen D.- Acta chem. scand., 1957, vol.11, N12, p.1771-1786.
26. Dyrssen D., Liem H.D.- Acta chem. scand., 1960, vol. 14, N5, p.1091-1099.
27. Кертес А. - В кн.: Последние достижения в области жидкостной экстракции. М., 1974, с.23-92.
28. Danes P.R., Vandegrift G.F.- Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1981, vol.17,

N3/4, p.109-115.

29. Розен А.М., Юркин В.Г., Федосеев Д.А. - В кн.: Химия процессов экстракции. М., 1972, с.88-96.
30. Михайлов В.А., Харченко С.К. - Изв. СО АН СССР, сер.хим.наук, 1967, № 2, вып.I, с.3-6.
31. Ульянов В.С., Свиридова Р.А.-Радиохимия, 1965, т.7, №5, с.538- 544.
32. Ульянов В.С.,Свиридова Р.А.-Радиохимия, 1970, т.12, №1,с.47-64.
33. Потапова С.А.,Фомин В.В.-Радиохимия, 1965, т.7, № I,с.14-25.
34. Kuca L-Collect.Czech,Chem.Cominuns.,1967,vol.32,N2,p.728-746.
35. Kolaric Z.-In:Solvent extraction reviews.New York,1971,vol.1,p.1-63
36. Адайнин Н.А., Баркетов Э.С., Зайцев А.А. - Радиохимия, 1974, т.16, №2, с.186-190.
37. Баркетов Э.С., Адайкин Н.А., Зайцев А.А. - Радиохимия, 1976, т.18, №3, с.399-402.
38. Елесин А.А., Карасева В. А.-Ж. не орган, химии, 1978, т.23, №4, с.1061-1064.
39. Ягодин Г.А., Тарасов В.В. - Радиохимия, 1969, т.11, №.2, с.148- 154.
40. Мамаев Л.А., Каменский А.Н., Смелов В.С. и др. - Ж.неорган. химии, 1968, т.13, № 3, с.847-855.
41. Ласкорин Б.Н., Федорова Л.А., Бучихин Е.П.- В.кн.: Химия процессов экстракции. М., 1972, с.66-74.
42. Komasaawa I., Otake T., Higaki Y.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981, vol.43, N12, p.3351-3556.
43. Смелов В.С., Ланин В.П.,- Радиохимия, 1969, т.11, № 4, с.445-447.
44. Елесин А.А., Иванович Н.А.- Радиохимия, 1976, т.18, № 6, с.832-834.
45. Розен А.М., Николотова З.И., Вашман А.А. и др. - В кн.: Химия процессов экстракции. М., 1972, с.41-61.

46. Розен А.М., Николотова З. И., Карташева Н. А.-Ж. неорганической химии, 1979, т.24, №6, с.1642-1651.
47. Розотти Ф. - В кн.: Современная химия координационных соединений. М., 1962, с.48-56.
48. Золотов Ю.А. Экстракция внутрикомплексных соединений.- М.: Наука, 1968,-313с.
49. Гусева Н.Н., Скленинская Э.В., Карапетянц М.Х., Михайличенко А.И.- Тр.МХТИ им.Д.И.Менделеева, 1972, вып.71, с.97-100.
50. Михайличенко А.И., Гусева Н.Н., Скленинская Э.В., Карапетянц МД. - Ж.неорганической химии, 1971, т.16, № 11, с.3101-3106.
51. Гусева Н.Н., Карапетянц МД., Михайличенко А.И., Скленинская Э.В.- Радиохимия, 1974, т.16, №4, с.508-511.
52. Гусева Н.Н., Скленинская Э.В., Карапетянц МД., Михайличенко А.И.- Радиохимия, 1974, т.16, №2, с.273-275.
53. Синявская Э.И., Шека З.А. - Радиохимия, 1966, т.8, № 4, с.410-416.
54. Петрухин О.М. Некоторые аспекты теории экстракции нейтральных соединений и применения этого метода в аналитической химии.- Дисс. ...д-ра хим.наук.- М., 1975.- 289л.
55. McDowell W.J., Coleman C.P.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol.27, N5, p.1117-1139.
56. McDowell W.J., Coleman C.F.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol.28, N4, p.1083-1089.
57. Kolaric Z., Hejna J., Moravec A.-, J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol.29, N5, p.1279-1285.
58. Sistkova N.V., Kolaric Z., Barta K., Pankova H.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol.30, N6, p.1595-1603.
59. Sistkova N.V., Kolaric Z., Pankova H.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol.31, N9, p.2911-2917.
60. Sistkova N.V., Kolaric Z., Chotivka J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol.32, N2, p.637-647.

61. Sistkova N.V., Kolaric Z., Chotivka V., Pankova H.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol.33, N4, p.1139-1150.
62. Ланин В.П., Смелов В.С., Смык З.А.- Радиохимия, 1972, т.14, №5, с.667-671.
63. Upor E., Klesch K.-Magy.kem.folyoirat, 1974, vol.80, N7, p.298-301.
64. Lieger K.H., Hubenthal K.-Z.anal.Chem., 1965, Bd.207, H.1, s.5-14.
65. Shanhbad P.M., Choppin G.R.-J.Inorg.and Nucl.Chem., 1979, vol.41, №7, p.1033-1035.
66. Peppard D.F., Mason G.W., McCarty S., Johnson F.B.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1962, vol.24, N3, p.321-333.
67. Kimura K.- Bull. Chem. Soc. Jap., 1960, vol.33, N8, p.1038-1046.
68. Kapata Z., Lukas .W. Ekstracja lantanowcow i itru kwaseni dwu(2- - etyloheksylo)fosforowym.Pr. nauk inst. chem. nieorgan. i met. pierwiast. rzadkich pwr. Wroclaw, 1977, N37, 62s.
69. Peppard D.F., Mason G.W.-Nucl.Sci.and Eng., 1963, vol.16, N4, p382-388
70. Mason G.W., Schofer N.L., Peppard D.F.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol.32, N12, p.3889-3892.
71. Peppard D.F., Mason G.W., Bollmeier A.F., Lewey S.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol.33, N3, p.845-856.
72. Kolaric Z., Brazanova S., Chotivka V.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol.33, N4, p.1125-1133.
73. Weaver B., Shoun R.R.-J.Inorg.and Nucl.Chem.1971, vol.33, N6, p.1909-1917.
74. Шевченко Ф.Д., Литвиненко Т.А.- Изв.вузов.Химия и хим.технол., 1969, т.12, №7, с.866-870.
75. Krasovec F., Klofutar C.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol.27, N11, p.2437-2438.
76. Peppard D.F., Mason G.W., Hucher I.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, vol.18, N1, p.245-258.
77. Фомин В.В., Потапова С.Л.- Радиохимия, 1970, т.12, № 2, с.318- 324.
78. Фомин В.В., Потапова С.Л.- Радиохимия, 1972, т.17, №3, с.790-796.

79. Фомин В.В., Потапова С.Л.- В кн.: Комплексообразование и экстракция актиноидов и лантаноидов. Л., 1974, с.109-115.
80. Зайцев А.А., Назарова И.И., Петухова И.В. и др. - Радиохимия, 1974, т.16, №2, с.176-179.
81. Jagodic V., Herak M.J., Sipalo B., Radosevid J.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol.33, N8, p.2651-2659.
82. Jamil M., Zur Nedden P. , Duyckaerts G.- Anal. chim. acta, 1971, vol.55, №1, p.145-151.
83. Михайличенко А.И., Пименова Р.М., Петкер С.Я.- В кн.: Комплексообразование и экстракция актиноидов и лантаноидов. Л., 1974, с.120-125.
84. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol.27, N9, p.2065-2073.
85. Peppard D.F., Mason G.W., Driscoll W.J., Sironen R.J.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1958, vol.7, N3, p.276-285.
86. Крисс Е.Е., Шека З.А.-Ж.неорганической химии, 1960, т.5, № 12, с.2819- 2823.
87. Крисс Е.Е., Шека З.А.-Ж.неорганической химии, 1961, т.6, № 8, с.1930- 1935.
88. Михайличенко А.И., Пименова Р.М.- Ж. неорганической химии, 1969, т.14, 5, с.1611-1617.
89. Крисс Е.Е., Шека З.А.- Докл.АН СССР. Сер.хим., 1961, т.138, \$ 4, с.846-849.
90. Шека З.А., Крисс Е.Е.- Ж.неорганической химии, 1962, т.7, № 3, с.658- 664.
91. Соловкин А.С.- Радиохимия, 1982, т.24, I, с.56-63.
92. Harada T., Smutz M., Bautista R.G.- J. Chem. and Eng. Data, 1972, vol.17, N2, p.203-204.
93. Шека З.А., Синявская Э.И. -Ж.неорганической химии, 1964, т.9, №8, с.1974-1979.
94. Крисс Е.Е. - Ж.неорганической химии, 1963, т.8, \$ 6, с.1505-1511.
95. Kandil A.T., Farah K.- J. Inorg. and Nucl, Chem., 1980, vol.42, N2, p.277-1976, vol.38, N11, p.2077-2079
280.

96. Upor E.~ Magy.kem.folyoirat, 1969, vol.73, N3, p.205-211.
97. Kolaric Z., Pankova H.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol.28, N10, p.2325-2333.
98. Mason G.W., Metta D.N., Peppard D.F.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1976, vol.38, №11, p.2077-2079.
99. Peppard D.F., Mason G.W., Lewey S.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol.31, N7, p.2271-2272.
100. Peppard B.F., Bloomquist C.A.A., Horwitz E.P. et al.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol.32, N1, p.339-343.
101. Hirashima Y., Yamamoto Y., Takaci Sh. et al.- Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, vol.51, N10, p.2890-2893.
102. Кузнецова Ю.С. - В кн.: Редкоземельные элементы. М., 1963, с. 144-160.
103. Goto T., Smutz M.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1965, vol.27, N6, p.1369-1379.
104. Lenz T.G., Smutz M.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol.28, N5, p.1119-1120.
105. Battista C., Mise C., Smutz M.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1966, vol.28, N5, p.1121-1122.
106. Harada T., Smutz M.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1970, vol.32, N2, p.649-661.
107. Fidelis I., Siekerski S.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol.29, N10, p.2629-2635.
108. Баркетов Э.С., Зайцев А.А., Филимонов В.Т.- Радиохимия, 1975, т. 17., №3, с.388-393.
109. Lenz T.G., Smutz M.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, vol.30, N2, p.621-637.
1976, vol.38, N11, p.2077-2079

110. Соколов Е.И., Мелкая Р.Ф., Тебелев Л.Г., Николаев В.М.- Ж. неорган.химии, 1975, т.20, № 9, с.2526-2531.
111. Тебелев Л.Г., Соколов Е.И., Лаптева А.В., Николаев В.М.,- Ж. неорган, химии, 1976, т.21, №7, с. 1880-1884.
112. Kosinski F.E., Bostian H.J.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol.31, N11, p.3623-3631.
113. Синегрибова О.А., Ягодин Г.А., Коцарь Н.С. и др.- Ж.неорган. химии, 1975, т.20, №I, с.189-192.
114. Плесская Н.А., Синегрибова О.А., Ягодин Г.А.- Ж.неорган.химии, 1977, т.22, № 6, с.1640-1644.
115. Плесская Н.А. Исследование экстракционных свойств фосфорорганических кислот, содержащих цирконий и гафний.-Дисс. ...канд. хим.наук.- М.,1979.- 146л.
116. Harada T., Smutz M,- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol.33, N5, p.1481-1491.
117. Marei S.A., Badran A., Haggag A., Hanna E,- J. Radioanal. Chem., 1979, vol.53, N1/2, p.59-70.
118. Peppard D.F., Mason G.W., Maier J.L., Driscoll W.J.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, vol.4, N5/6, p.334-343.
119. Hardy C.J., Scargill D., Fletcher J.M.- J. Inorg. and Nucl. Chem. 1958, vol.7, N2, p.257-275.
120. Патрушева Е.Н., Брежнева Н.Е., Корпусов Г.В.- Радиохимия,1960, т.2, №5, с.541-548.
121. Михайличенко А.И., Пименова Р.М.- Радиохимия, 1969, т.11, № I, с.8-13.
122. Карпачева С.М., Смелов В.С., Верецагин Ю.И. и др.- ^.неорган. химии, 1967, т.12, №7, с.1925-1929.
123. Баркетов Э.С., Зайцев А.А.-Радиохимия, 1975, т.17, № 3,с.371- 372.
124. Biswas R.K., Islam F.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1981,vol.43, N8, p.1929-

- 1932.
125. Sato T., Nakamura T.- In: Proc. Intern. Solv. Extr. Conf., ISEC-71• London, 1971, vol.1, p.238-244.
126. Islam F., Rahman H., Ali M.,- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1979, vol.41, №2, p.217-221.
127. Urbanski T.S.,Minz S.-Nukleonika,1962,vol.7,N11,p.703-713.
128. Быховцев В.Л.- Радиохимия, 1970, т.12,№5, с.792-794.
129. Fardy J.,Chilton J.- J.Inorg.and Nucl.Chem.,1969,vol.31,N10,p.3247-3254.
130. Адайкин Н.И., Барнетов Э.С., Зайцев А.А.и др. - Радиохимия, 1975, т.17, № 2, с.243-249.
131. Федосеев Д.А., Нефедов В.С., Шестериков Н.Н. и др. -Ж.неорганической химии, 1979, т.24, №11, с.3023-3033.
132. Тетерин Э.Г., Соловкин А.С., Шестериков Н.Н.- Ж.неорганической химии, 1975, т.20, № II, с.3038-3043.
133. Соловкин А.О., Ягодин Г.А. Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Экстракционная химия циркония и гафния. 4,1.- М.: ВИНТИ, 1969.- 76с.
134. Соловкин А.С., Ягодин Г.А. - В кн.: Итоги науки и техники.Неорганическая химия. Т.2. М., 1970, с.5-73.
135. Соловкин А.С., Ягодин Г.А. - В кн.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т.5. М., 1976, с.83-157.
136. Sato T, Nakamura T,- J. Inorg. and Nucl.Chem., 1971, vol.33, N4, p.1081-1087.
137. Navratil O.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1969, vol.31, N7, p. 1605-1611.
138. Liem D.H., Sinegribova O.A.- Acta chem. scand., 1971, vol.25, N1, p.277-297.
139. Пепеляева Е.А., Шостенко Н.А., Онисимова И.Б., Ионова Т.И.- Науч.тр.Н.-и. и проект.ин-т редкомет.пром-ти, 1972, т.44,

- с. 116-120.
140. Peppard D.P., Mason G.W., Moline S.W.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, vol.5, N2, p.141-146.
141. Butler T.A., Ketchen E.E.- Ind. and Eng. Chem., 1961, vol.53, N8, p.651-654.
142. Navratil O., Dubinin I.- J. Inorg. and Chem., 1969, vol.31, N2, p.527-532.
143. Михайличенко А.И., Волченкова Н.Г., Пименова Р.М. - Радиохимия, 1970, т.12, № 3, с.466-471.

144. Фомин В.В., Потапова С.А.- Ж.неорган.химии, 1969, т.14, № 4, с. 1068-1072.
145. Peppard D.F., Ferraro J.R.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1959, vol.10, N3/4, p.275-288.
- .146. Tedesco P.H., de Rumi V.B., Gonzalez Quintana J.A.- J. Inorg. and Nucl. Chem., 1967, vol.29, N11, p.2813-2817.
147. Кузин И.А., Гасанов Д.С., Галицкая И.А., Ликаченко А.С.- Ж. прикл.химии, 1978, т.51, № 11, с.2430-2433.
148. Гуреев Е.С., Косяков В.Н., Яковлев Г.Н.- Радиохимия, 1964, т. 6, № 6, с.655-665.
149. Шевченко В.Б., Смелов В.С.- Атом.энергия, 1959,т.6, № 2, с140- 144.

Обзор направлений применения технологий искусственного интеллекта в химии

Лебедев Вячеслав Владимирович

С середины 2010-х годов в научном и деловом сообществах растёт интерес к технологиям, известным под общим названием “искусственный интеллект”. Под искусственным интеллектом понимается “набор средств, позволяющих компьютеру на основании накопленных знаний... получать знания, которые в него не закладывались разработчиками” [1].

По мнению некоторых экспертов, рынок программных продуктов, использующих технологии искусственного интеллекта, до 2025 г вырастет на порядок (встречается предположение о шестидесятикратном росте [2]). Считается, что технологии искусственного интеллекта в недалёком будущем станут активно использоваться практически во всех областях деятельности человека, и научные исследования, в том числе в области химии, не станут исключением.

Стоит кратко описать перспективы применения искусственного интеллекта в химии. Однако вначале необходимо сделать важное вводное замечание. В русском языке слово “интеллект” обозначает способность к обучению, познанию и творческому мышлению. Между тем термин “искусственный интеллект” в современном его понимании пришёл из англоязычных источников. В английском языке слово “intelligence” используется для описания способности не к творческому мышлению, а, скорее, к предсказуемым действиям, основанным на полученных знаниях. Поэтому отметим, что современные технологии искусственного интеллекта работают в строгом соответствии с заложенными в них алгоритмами и способны на выходе представлять новые знания, основанные только на поданной на вход информации.

Перспективы применения технологий искусственного интеллекта в химии обсуждались ещё в предыдущем веке. В частности, в работе 1988 года

были перечислены следующие направления использования искусственного интеллекта в химических исследованиях [3]:

- 1) поиск зависимостей между различными параметрами химических соединений;
- 2) определение путей синтеза химического элемента или соединения;
- 3) интерпретация результатов масс-спектральных исследований с помощью набора правил и действий, предпринимаемых при выполнении определённого правила;
- 4) уточнение сведений о соединениях по спектроскопическим данным;
- 5) поиск нужной информации в массиве документов (т.е. текстов научных статей) и обработка химических терминов и формул, написанных на естественном языке.

За более чем три десятилетия, прошедшие с момента выхода вышеупомянутой работы, был создан ряд программных средств для определения путей синтеза элемента или соединения с использованием искусственного интеллекта. Из современных разработок подобного назначения можно выделить программный модуль AiZynthFinder, загруженный в открытый доступ в 2020 году [4]. Такой модуль написан на языке программирования Python 3; в основе лежит алгоритм поиска в дереве методом Монте-Карло. Входными данными для работы AiZynthFinder являются сведения о целевой молекуле, которую необходимо получить. Сведения записываются с помощью символов, обозначающих химические элементы, их количество, связи и др. На выходе программа предоставляет несколько вариантов пошагового процесса синтеза с указанием соединений, которые нужны на каждом этапе, промышленной доступности таких соединений и т.д. Выданные программой варианты синтеза можно изучать разными способами. Большим достоинством AiZynthFinder является то, что такой модуль снабжён понятным графическим интерфейсом и требует написания малого числа инструкций на языке программирования.

Существенные успехи были достигнуты и в обработке текста на естественном языке. За последние годы было разработано множество методов и подходов, позволяющих представить каждое слово из документа (или массива документов) в виде элемента вектора с учётом семантики: Word2Vec, TF-IDF и др. Реализации таких методов и подходов имеются в библиотеках, написанных на различных популярных языках программирования, в частности, на Python [5, 6]. Обработка естественного языка с помощью технологий искусственного интеллекта в химии получила дальнейшее развитие и по состоянию на 2020 г. используется, в том числе, для перевода текстовых сведений о соединениях в машиночитаемый формат файлов для описания молекулярных структур SMILES [7].

Несколько более скромные результаты были достигнуты в других вышеперечисленных направлениях применения искусственного интеллекта в химии.

Интерпретация результатов масс-спектральных исследований производится, в основном, методами машинного обучения, в частности, с помощью моделей вида “искусственная нейронная сеть”. При интерпретации производится поиск такого спектра из определённой базы данных, который наилучшим образом соответствует спектру, полученному экспериментальным путём [8]. Другой подход состоит в изучении масс-спектра по набору правил [3]. Под правилами понимается набор условий, выполнение которых позволит идентифицировать спектр. Примером правила может служить наличие на спектре пика с определённой интенсивностью, который соответствует какому-либо включению в структуре изучаемого соединения.

При использовании обоих подходов интерпретация результатов масс-спектральных исследований и идентификация соединения по масс-спектру потребуют очень большого количества операций по сравнению, что вряд ли может считаться эффективным. Поэтому необходимы дальнейшие исследования в указанном направлении.

Далее, уточнение сведений о соединениях по данным спектроскопии может осложняться действием не до конца изученных химических механизмов. Так, одни и те же химические соединения, находящиеся в одинаковых фазовых состояниях, могут обладать разными кристаллографическими структурами в зависимости от условий, при которых происходило формирование соединения. Например, известно, что такие твёрдые пертехнетаты щелочных металлов, как CsTcO₄ и TlTcO₄, при формировании в условиях комнатной температуры обладают орторомбической структурой. Если же указанные пертехнетаты сформировались при повышенной до ~440 К температуре, то их структура будет тетрагональной [9]. При этом в обоих случаях результаты исследования указанных соединений с помощью различных методов спектроскопии будут схожими. Соответственно, при попытке применения технологий искусственного интеллекта для обработки результатов спектроскопических исследований необходимо подавать на вход математической модели не только сами результаты, но и некоторые параметры исследуемого соединения.

Наконец, поиск зависимостей между параметрами соединений также может быть выполнен средствами машинного обучения. Однако решение такой задачи осложняется рядом факторов. Во-первых, для того, чтобы математическая модель смогла достаточно точно установить зависимость между значениями параметров, необходим как можно больший обучающий набор, т.е. большое количество однотипных векторов с параметрами соединений. Во-вторых, зависимости между параметрами могут различаться у различных групп химических соединений, поэтому необходимо составлять обучающий набор с учётом особенностей конкретной задачи. Наконец, возможны ситуации, при которых какой-либо параметр определённого соединения может не подчиняться общей зависимости из-за действия каких-либо механизмов. Следует учитывать, что такое исключение из правил при достаточно большом обучающем наборе будет попросту проигнорировано.

Из литературы известно, что поиск зависимостей между параметрами с помощью технологий искусственного интеллекта активно используется в

целях создания молекул новых соединений с “полезными” свойствами. Однако авторы статьи [10] предупреждают об ограничениях машинного обучения, которые были перечислены ранее, а также обращают внимание на то, что не все параметры стоит включать в модель при определении зависимостей. Можно предположить, что важным направлением в применении искусственного интеллекта в химии должно стать развитие автоматизированных методов для определения того, какие из параметров соединений стоит включать в математическую модель.

Таким образом, из пяти направлений применения искусственного интеллекта в химии, описанных более тридцати лет назад, два – определение путей синтеза и обработка химических терминов на естественном языке – получили серьёзный импульс в развитии. Программные средства, позволяющие решать такие задачи, стали важной частью инструментария исследователей-химиков. Технологии искусственного интеллекта применяются и в рамках трёх других направлений, но с некоторыми ограничениями.

В завершение следует сравнить “взгляд из прошлого” с современным мнением исследователей о перспективах использования искусственного интеллекта в химических исследованиях. Автор опубликованного в 2018 году доклада [11] считает, что особое внимание нужно уделить развитию технологий искусственного интеллекта, позволяющих:

- 1) извлекать из научных статей формулы химических реакций с учётом текстового описания условий протекания таких реакций и переводить подобную информацию в машиночитаемый формат;
- 2) моделировать характеристики новых химических соединений с помощью средств машинного обучения;
- 3) обрабатывать результаты химических исследований, представленные в виде изображений.

Можно заметить, что все вышеперечисленные предложения являются развитием пунктов из опубликованного более тридцати лет назад

списка областей применения искусственного интеллекта. Это позволяет сделать вывод, что существующие технологии, относимые к искусственному интеллекту, частично помогают обрабатывать формулы, изображения и т.д.. Однако исследователи также видят перспективы дальнейшего улучшения существующих и разработки новых математических моделей и “интеллектуальных” алгоритмов, которые позволят ещё больше упростить обработку результатов химических исследований.

Список источников

1. Пройдаков Э. М. Современное состояние искусственного интеллекта // Наукоедческие исследования. 2018. – № 2018. – С. 129 – 153.
2. Искусственный интеллект (ИИ) / Artificial Intelligence (AI) как ключевой фактор цифровизации глобальной экономики // crn.ru.
– URL: <https://www.crn.ru/news/detail.php?ID=117544> (дата обращения: 23.04.2021).
3. N.A.B Gray. Artificial intelligence in chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 210 (1988), 9 – 32.
4. Genheden, S., Thakkar, A., Chadimová, V. et al. AiZynthFinder: a fast, robust and flexible open-source software for retrosynthetic planning. *J Cheminform* 12, 70 (2020).
5. Документация метода TF-IDF Vectorizer из состава библиотеки SciKit Learn для Python. // scikit-learn.org. – URL: https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.feature_extraction.text.TfidfVectorizer.html (дата обращения: 23.04.2021).
6. Документация метода Word2Vec из состава библиотеки Gensim для Python. // radimrehurek.com. – URL: <https://radimrehurek.com/gensim/models/word2vec.html> (дата обращения: 23.04.2021).

7. Öztürk, H., Özgür, A., Schwaller, P., Laino, T., & Ozkirimli, E. Exploring chemical space using natural language processing methodologies for drug discovery. *Drug Discovery Today*. 2020, 4 (vol. 25), 689 – 705.

8. Wang, S., Zhu, H., Zhou, H. et al. MSpectraAI: a powerful platform for deciphering proteome profiling of multi-tumor mass spectrometry data by using deep neural networks. *BMC Bioinformatics* 21, 439 (2020).

9. Weaver, J., Soderquist, C., Washton, N. et al. Chemical Trends in Solid Alkali Pertechnetates. *Inorg. Chem.* 2017, 56, 5, 2533 – 2544.

10. Brown, N., Ertl, P., Lewis, R. et al. Artificial intelligence in chemistry and drug design. *J Comput Aided Mol Des* 34, 709–715 (2020).

11. Kishimoto, A., Buesser, B., Botea, A. AI Meets Chemistry. *Proceedings of The Thirty-Second AAAI Conference on Artificial Intelligence*.

Реакции электрохимического выделения кислорода и электроокисления хлорид- и бромид-ионов на оксидных электродах

Капустин Е.С.², Пшеничкина Т.В.², Филатова Е.А.², Кузнецов В.В.^{1,2,3}

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*
119071 Москва, Ленинский проспект, 31/4

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва А-47, Миусская пл., 9

³*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*
115409 Москва, Каширское шоссе, 31

В обзоре обобщены химические и электрохимические реакции, происходящие на поверхности оксидных материалов, при их поляризации в водных растворах. Обобщены данные по кинетике и механизму реакций анодного выделения кислорода и хлора на оксидных электродах; проанализированы факторы, влияющие на выходы по току галогена и кислорода при электролизе. Сформулированы принципы получения селективных электродных материалов.

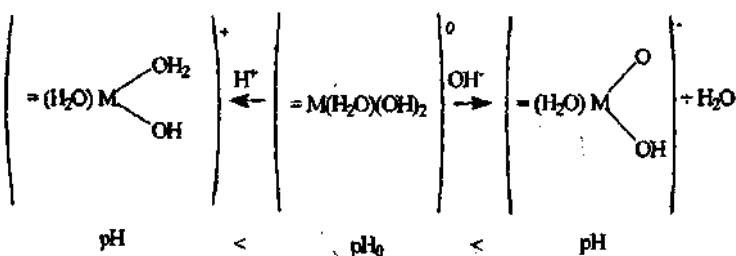
Оксиды металлов, обладающие достаточной электропроводностью, представляют интерес в качестве электродных материалов в прикладной электрохимии. Области их возможного применения разнообразны. Оксидные материалы используются при изготовлении электродов в химических источниках тока – литий-ионных аккумуляторах, низко- и высокотемпературных топливных элементах и других областях прикладной электрохимии. Потенциал металлооксидного электрода, погруженного в водный раствор, зависит от его кислотности, что позволяет использовать их в качестве рН–сенсоров. Возможность протекания редокс-переходов, сопровождающихся изменением окраски, делает возможным применения оксидов поливалентных *d*-металлов в электрохромных устройствах. Незаменимы оксидные материалы при изготовлении электродов для проведения электролиза в электросинтезе химических продуктов и

гальванотехнике. Успешное использование оксидных материалов в прикладной электрохимии невозможно без понимания природы химических и электрохимических процессов на межфазной границе оксид металла-раствор.

Из многочисленных областей использования металлооксидных электродов в данном обзоре будет рассмотрено только их применение в электролитических процессах: подробно будут рассмотрены кинетика реакций электрохимического выделения кислорода и галогенов на оксидных материалах. Рассматриваемые процессы, кроме электрохимического синтеза, могут быть использованы для электрохимической обработки сточных вод при их обезвреживании.

Особенности строения межфазной границы оксид-раствор

Механизм заряжения поверхности оксидных электродов существенно отличается от металлических электродов и, в особенности, от ртути. В водных растворах на поверхности оксидных электродов возникает слой гидратированного оксида. Поляризованные молекулы воды, входящие в состав гидратного слоя, участвуют в протолитических равновесиях [1]:

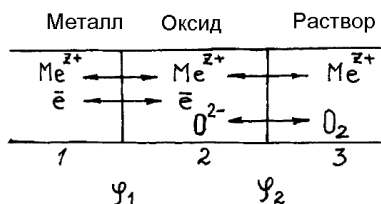


Протонирование поверхностных гидроксильных групп приводит к возникновению положительного поверхностного заряда, поэтому в кислых растворах в отсутствие специфической адсорбции анионов электролита поверхность оксидного электрода заряжена положительно. В щелочных растворах, наоборот, происходит диссоциация поверхностных OH-групп

оксидных материалов, что приводит к возникновению отрицательного заряда. Для данного оксидного материала в данном растворе существует значение pH (pH_0), при котором оксид не несет свободного электрического заряда. Такое значение pH называется изоэлектрической точкой оксида.

Изоэлектрические точки большого количества оксидных материалов были обобщены в классическом обзоре Паркса в 1965 г [2]. В 2015 г., спустя 50 лет после выхода в свет обзора Паркса, эти данные были откорректированы и дополнены [3]. Для измерения изоэлектрических точек могут быть использованы методы потенциостатического титрования и электрофореза [4]. Метод потенциометрического титрования может быть реализован в том случае, когда удельная поверхность оксидного материала является достаточно большой ($> 5 \text{ м}^2/\text{г}$). С другой стороны, для применения метода электрофореза необходимо, чтобы дисперсная система была устойчивой, и частицы дисперсной фазы не седиментировались в процессе измерений.

Для электрохимии особый интерес представляет поведение оксидных материалов при наложении внешней поляризации. В области межфазной границы оксид-раствор устанавливаются сложные электрохимические равновесия, что может быть отражено схемой [5]:



Протекание электрохимических реакций на границе раздела фаз раствор-оксид приводит к изменению стехиометрии оксида [5] и затрагивает до тысячи атомных слоев. По этой причине заряд поверхности оксидного электрода зависит от pH раствора и практически не зависит от потенциала электрода [6].

В электродных реакциях, протекающих на поверхности оксидных электродов, принимают участие адсорбированные поверхностью оксида

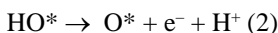
кислородсодержащие частицы [7]. Согласно цитируемой работе, выделение кислорода и хлора на поверхности оксидных электродов происходит с участием поверхностных атомов кислорода, образующихся при окислении поверхности оксидного электрода и близких по энергии к верхней границе $2p^6$ -валентной зоны O^{2-} .

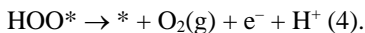
Электрохимические реакции, протекающие на межфазной границе оксид-раствор, приводят к завышенным значениям удельной емкости [8]. Согласно работе [8], в 0,15 М растворе $NaClO_4$ удельная емкость RuO_2 -электрода составляет $\sim 120 \text{ мФ/см}^2$, а для MoO_x -электрода она равна $\sim 270 \text{ мФ/см}^2$.

Кинетика и механизм реакции электрохимического выделения кислорода на оксидных электродах.

Равновесный потенциал кислородной реакции при $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$ и $T = 298,15 \text{ К}$ может быть выражен уравнением $E = 1.229 - 0,059pH$. Однако электрохимическое выделение кислорода характеризуется медленной кинетикой и протекает со значительным перенапряжением [9]. Выделение кислорода может происходить как из адсорбированных на поверхности электрода частиц (adsorbate evolution mechanism, АЕМ), так и с участием атомов кислорода, входящих в кристаллическую решетку оксида (lattice oxygen-mediated mechanism, LOM). Участие поверхностной пленки оксида в реакции анодного выделения кислорода на платине было подтверждено переходом изотопа кислорода ^{18}O из анодной пленки в выделяющийся на аноде газ.

По механизму АЕМ анодное выделение кислорода может быть представлено как следующая последовательность стадий [9]:





Адсорбция OH^- -иона происходит в месте кислородной вакансии на поверхности оксидного электрода. Обычно реакция анодного выделения кислорода лимитируется либо стадией (2), либо стадией (3), причем величины $\Delta G_{\text{адс}}(\text{OH}^*)$ и $\Delta G_{\text{адс}}(\text{OON}^*)$ коррелируют между собой: $\Delta G_{\text{адс}}(\text{OON}^*) - \Delta G_{\text{адс}}(\text{OH}^*) = 3,2 \pm 0,2$ эВ. Авторы [9] предлагают использовать разность $\Delta G_{\text{адс}}(\text{O}^*) - \Delta G_{\text{адс}}(\text{OH}^*)$ как универсальный критерий активности материала в реакции анодного выделения кислорода. Между величиной перенапряжения анодного выделения кислорода и $\Delta G_{\text{адс}}(\text{O}^*) - \Delta G_{\text{адс}}(\text{OH}^*)$ существует вулканообразная зависимость, удовлетворяющая принципу Сабатье.

В качестве наиболее известных электрокатализаторов анодного выделения кислорода предложены IrO_2 и RuO_2 -электроды [10–14]. Их высокие каталитические свойства объясняются быстрым электронным обменом в парах $\text{Ir}(+4)/\text{Ir}(+3)$ и $\text{Ru}(+4)/\text{Ru}(+3)$. Масс-спектрометрическое исследование продуктов реакции с использованием ^{18}O позволило установить, что доля кислорода, выделившегося по LOM-механизму с участием ионов кислорода в кристаллической решетке IrO_2 не превышает 1% [14].

Прогресс в области использования оксидов иридия(IV) и рутения(IV) в качестве катализаторов реакции выделения кислорода в настоящее время направлен на создание электродов с большой удельной площадью поверхности, что достигается наноструктурированием их поверхности [15,16].

Кинетика анодного выделения галогенов (хлора и брома)

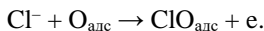
Интерес к кинетике электрохимического анодного окисления хлорид-ионов в настоящее время вызван использованием активных форм хлора (ClO^* , Cl^* и др.) в процессах электрохимической обработки воды с целью деструкции органических токсикантов [17–19], в медицине [20] и других приложениях. Особый интерес вызывает установление механизма окисления хлорид-ионов на оксидных анодах (DSA). В [21] на основе электрохимического анализа:

интерпретации значений тафелевских углов наклона и частных порядков реакций, а также данных измерения электрохимического импеданса, предположено, что выделение (ионизация) хлора на оксидных материалах проходит через стадию образования адсорбированных на поверхности электрода кислородсодержащих соединений Cl(I) , что может быть описано уравнениями:



Поскольку равновесные электродные потенциалы реакций выделения хлора и кислорода близки: $E_{\text{равн}}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,358 + 0,059 \cdot \text{pH}$ В (относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, о.в.э.), $E_{\text{равн}}(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}) = 1,229$ В (о.в.э.), в условиях анодной поляризации на оксидных электродах происходят обе реакции [22], и, изменяя материал анода, состав раствора и условия электролиза, можно управлять выходом по току каждого из этих процессов.

В отличие от реакции анодного выделения кислорода, наилучшим катализатором реакции электрохимического выделения хлора является диоксид рутения. В [23] показана, что активность поверхности $\text{RuO}_2(110)$ на два порядка выше по сравнению с $\text{IrO}_2(110)$. Отмеченный эффект авторы [23] связывают с более легким образованием частиц $\text{ClO}_{\text{адс}}$ на поверхности оксида рутения, что может быть выражено уравнением:



Степень заполнения поверхности электрода частицами ClO^- зависит от активности хлорид-ионов в растворе, подвергаемому электролизу.

В [24] на основе теоретического анализа маршрутов реакций выделения хлора и кислорода на оксидных материалах высказано предположение, что адсорбированные ClO -ионы увеличивают перенапряжение выделения хлора, и для катализа реакции выделения хлора предпочтительно, чтобы реакция протекала через адсорбированный на поверхности радикал хлора. В цитируемой работе предполагалось, что выделение кислорода на оксидных

электродах происходит через интермедиаты $O_{адс}$, $OH_{адс}$ и $OOH_{адс}$, а выделение хлора – через частицы $OSl_{адс}$, $ClO_{2адс}$ и $Cl_{адс}$. Величиной, определяющей электрокаталитическую активность анодного материала, как и в случае кислородной реакции, является разность $\Delta G_{адс}(O^*) - \Delta G_{адс}(OH^*)$. На состав адсорбированных на поверхности анода частиц влияет термодинамическая активность воды у поверхности электрода, а, следовательно, ионная сила раствора [25]. Повышение концентрации хлорид-ионов приводит к увеличению доли тока, идущего на выделение хлора.

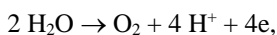
Природа активных центров, участвующих в хлорной реакции, может быть самой разнообразной. В [26] показано, что Pt-N₄ активные центры на поверхности Pt/CNT-катализатора демонстрируют высокую каталитическую активность по отношению к реакции электрохимического выделения хлора.

Кинетика электрохимического окисления бромид-ионов во многом подобна электрохимическому окислению хлорид-ионов. Окисление Br^- -анионов в водных растворах – стадийный процесс, в качестве интермедиата на поверхности углеродных электродов предполагается образование адсорбированных атомов брома $Br_{адс}$ [27,28]. В отличие от электроокисления хлорид-ионов, при электроокислении бромид-ионов возможно образование трибромид-ионов Br_3^- как в водных [29], так и в неводных [30] растворах. Образование гипобромит-ионов BrO^- происходит при электроокислении бромид-ионов в щелочных растворах [31]. Следует отметить, что кинетика электроокисления бромид-ионов исследована в меньшей степени по сравнению с хлорид-ионами.

Селективное электрохимическое выделение кислорода в присутствии хлорид-ионов

Для селективного выделения хлора из хлорид-содержащих сред более перспективны электроды на основе оксидов благородных металлов: оксида рутения(IV) и оксида иридия(IV). Для селективного выделения кислорода в хлорид-содержащих растворах более привлекательны диоксидо-марганцевые аноды, поскольку перенапряжение выделения кислорода на них составляет

небольшую величину, в то время как перенапряжение выделения хлора значительно [32]. С целью предотвращения выделения токсичного хлора для электродиализа морской воды в конце 90-х – начале 2000-х годов были разработаны модифицированные оксидом молибдена MnMoO_x -аноды, на которых в щелочных растворах происходит селективное выделение кислорода в 0,5 М растворе NaCl [33–35]. Однако использование таких анодов требует применения сложной технологической схемы, не допускающей даже небольшого подкисления анолита. Необходимо отметить, что электрохимическое выделение кислорода, происходящее по реакции



приводит к уменьшению pH прианодной области, что неизбежно вызывает разрушение материала анода. Существенно увеличить устойчивость анода может применение буферных добавок [36] или разработка сложных по составу анодных материалов [37].

Исходя из значений равновесных потенциалов реакций электрохимического выделения хлора, брома и кислорода на таких анодах возможно селективное окисление бромид- и йодид-ионов в присутствии избытка хлорид-ионов, что может быть использовано при выделении брома из морской воды и может рационализировать технологию получения брома и йода.

Литература:

1. M. Kosmulski, Chemical Properties of Material Surfaces, CRC Press, 2001, 776 p.
2. G.A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems, Chem. Rev., 65(2) (1965) 177–198.
3. M. Kosmulski, Isoelectric points and points of zero charge of metal (hydr)oxides: 50 years after Parks' review, Adv. Coll. Interface Sci., 238 (2016) 1–61.
4. E. Cristiano, D.I. Kaplan, A Comparison of Point of Zero Charge Measurement Methodology, Clay and Clays minerals, 59(2) (2011) 107–115.

5. O.A. Petrii, Surface electrochemistry of oxides, *Electrochimica Acta*, 41(14) 1996 2307–2312.
6. E. Tombácz, pH-dependent surface charging of metal oxides, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 53(2) 2009 77–86.
7. J. B. Goodenough, R. Manoharan, M. Paranthaman, Surface Protonation and Electrochemical Activity of Oxides in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 2076–2082.
8. Ch. Wei, Sh. Sun, D. Mandler, X. Wang, Sh. Zh. Qiao, Zh. J. Xu, Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity, *Chem. Soc. Rev.*, 48(9) (2019) 2518–2534.
9. J. Song, Ch. Wei, Zh.-F. Huang, Ch. Liu, L. Zeng, X. Wang, Zh. J. Xu, A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts, *Chem. Soc. Rev.*, 49(7) (2020) 2196–2214.
10. S. Trasatti, Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine., *Electrochim. Acta*. 29 (1984) 1503–1512.
11. C. Felix., T. Maiyalagan, S. Pasupathi, B. Bladergroen, V. Linkov, Synthesis, Characterisation and Evaluation of IrO₂ Based Binary Metal Oxide Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 12064–12077.
12. F. Ye, J. Li, X. Wang, T. Wang, Sh. Li, H. Wei, Q. Li, E. Christensen, Electrocatalytic properties of Ti/Pt–IrO₂ anode for oxygen evolution in PEM water electrolysis, *Int. J. Hydr. Energy*, 35 (2010) 8049–8055.
13. W. Hu, Sh. Chen, Q. Xia, IrO₂/Nb–TiO₂ electrocatalyst for oxygen evolution reaction in acidic medium., *Int. J. Hydr. Energy*, 39 (2014) V. 39 6967 – 6976.
14. S. Fierro, T. Nagel, H. Baltruschat, Ch. Comminellis, Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO₂ electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1969–1974.
15. J.C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L.G. Arriaga, V. Antonicci, A.S. Arico, Nanosized IrO₂ electrocatalysts for oxygen evolution reaction in an SPE electrolyzer, *J. Nanopart. Res.*, 13 (2011) P.1639–1646.
16. C. Zhao, H. Yu, Y. Li, X. Li, L. Ding, L. Fan, Electrochemical controlled synthesis and characterization of well-aligned IrO₂ nanotube arrays with enhanced electrocatalytic activity toward oxygen evolution reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 688 (2013) 269–274.
17. P.S Patel, N. Bandre, A. Saraf, J.P Ruparelia, Electro-catalytic Materials (Electrode Materials) in Electrochemical Wastewater Treatment, *Proc. Eng.*, 51 (2013) 430–435.
18. M. Bae, H. Lee, S. Kim, K. Yoo, Destruction of Cyanide and Removal of Copper from Wastewater Printed Circuit Boards Leach Solution Using

- Electro-Generated Hypochlorite Followed by Magnetic Adsorption, Metals, 9(9) (2019) 963.
- 19.E. Mostafa, P.H. Reinsberg, S. Garcia-Segura, H. Baltruschat, Chlorine species evolution during electrochlorination on boron-doped diamond anodes: In-situ electrogeneration of Cl_2 , Cl_2O , and ClO_2 , Electrochim. Acta, 281 (2018) 831–840.
- 20.C.Bruguera-Casamada, I. Sirés, E. Brillas, R.M. Araujo, Effect of electrogenerated hydroxyl radicals, active chlorine and organic matter on the electrochemical inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using BDD and dimensionally stable anodes, Separation and Purification Technology, 178 (2017) 224–231.
- 21.J.A. Harrison, D.L. Caldwell, R.E. White, Electrocatalysis and Chlorine Evolution Reaction, Electrochim. Acta, 28 (1983) 1561–1568.
- 22.J.G. Vos, Zh. Liu, F.D. Speck, N. Perini, W. Fu, S. Cherevko, M.T.M. Koper, Selectivity Trends Between Oxygen Evolution and Chlorine Evolution on Iridium-Based Double Perovskites in Acidic Media, ACS Catal., 9 (2019) 8531–8574.
- 23.D.–Y. Kuo, H. Paik, J.N. Nelson, K.M. Shen, D.G. Schlom, J. Suntivich, Chlorine Evolution Reaction Electrocatalysis on RuO_2 (110) and IrO_2 (110) grown using molecular-beam epitaxy, J. Chem. Phys., 150 (2019) 041726.
- 24.K.S. Exner, Design Criteria for the Competing Chlorine and Oxygen Evolution Reactions: Avoid OCl Adsorbate to Enhance Chlorine Selectivity, Phys. Chem. Chem. Phys. 39 (2020) 22451–22458.
- 25.D. Wintrich, D. Ohl, S. Barve, A. Ganassin, S. Moller, T. Tarnev, A. Botz, A. Ruff, J. Claysmayer, J. Masa, W. Schuhmann, Enhancing the Selectivity between Oxygen and Chlorine towards Chlorine during the Anodic Chlorine Evolution Reaction on a Dimensionally Stable Anode, ChemElectroChem., 6 (2019) 3108–3112.
- 26.T. Lim, G.Y. Jung, J.H. Kim, S.O. Park, J. Park, Y.–T. Kim, S.J. Kang, H.Y. Jeong, S.K. Kwak, S.H. Joo, Atomically dispersed Pt–N₄ sites as efficient and selective electrocatalyst for the chlorine evolution reaction, Nature Commun., 11 (2020) 412.
- 27.M. Mastragostino, C. Gramellini, Kinetic study of the electrochemical processes on the bromine/bromide aqueous system on vitreous carbon electrodes, Electrochim. Acta 30 (1985) 373–380.
- 28.R.E. White, S.E. Lorimer, A Model of the Bromine/Bromide Electrode Reaction at a Rotating Disk Electrode, J. Electrochem. Soc., 130(5) (1983) 1096–1103.
- 29.M.M. Petrov, D.V. Konev, V.V. Kuznetsov, A.E. Antipov, A.T. Glazkov, M.A. Vorotyntsev, Electrochemically driven evolution of Br–containing aqueous solution composition, J. Electroanal. Chem., 836 (2019) 125–133.
- 30.G.D. Allen, M.C. Buzzeo, C. Villagran, Ch. Hardacre, R.G. Compton, A mechanistic study of the electrooxidation of bromide in acetonitrile and

- the room temperature ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at platinum electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 575 (2005) 311–320.
31. N. Grgur, Electrochemical Oxidation of Bromides on DSA/RuO₂ Anode in the Semi-Industrial Batch Reactor for On-Site Water Disinfection, *J. Electrochem. Soc.*, 166 (2019) E50.
32. H.Y. Song, N.B. Kondrikov, V.G. Kuryavy, Y.H. Kim, Y.S. Kang, Preparation and Characterization of Manganese Dioxide Electrodes for Highly Selective Oxygen Evolution During Diluted Chloride Solution Electrolysis, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13(4) (2007) 545–551.
33. K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima, K. Hashimoto, Anodically deposited manganese oxide and manganese–tungsten oxide electrodes for oxygen evolution from seawater, *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3303–3312.
34. T. Matsui, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, N. Kumagai, K. Hashimoto, Anodically deposited manganese-molybdenum-tungsten oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 993–1000.
35. K. Fujimura, T. Matsui, H. Habazaki, A. Kawashima, N. Kumagai, K. Hashimoto, The durability of manganese-molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2297–2303.
36. Кладити С.Ю. Электроосаждение оксидных материалов, модифицированных соединениями молибдена (VI), и их функциональные свойства. Автореферат дисс... канд. хим. наук. М.: 2015.
37. J. Bhattarai, Effects of tin, antimony and molybdenum in Mn–W–O/Ir_{1–x}Sn_xSb_yO_{2+0.5y}/Ti anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis, *Scientific World*, 8 (2010) 39–43.

Селениды и теллуриды рения и технеция

Тягнерёв Е. А.^{1,2}, Пшеничкина Т.В.², Кузнецов В.В.^{1,2,3}

¹*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН*

119071 Москва, Ленинский проспект, 31/4

²*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,*

125047 Москва А-47, Миусская пл., 9

³*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»*

115409 Москва, Каширское шоссе, 31

Введение

Литературных данных, посвященных химии селенидов и теллуридов технеция и рения, относительно мало. Однако указанные соединения могут найти своё применение, например, в электронных устройствах, солнечной энергетике, за счёт потенциальных полупроводниковых свойств или же в каталитических процессах, например, в нефтепереработке благодаря способности к комплексообразованию с образованием координационных соединений с различными координационными числами.

В этом обзоре предпринята попытка обобщить имеющуюся на данный момент информацию о селенидах и теллуридах рения и технеция.

Селениды и теллуриды рения

В статье [1] приводится описание дихалькогенидов рения. Поликристаллические образцы халькогенидов получали путём нагревания смеси элементов под вакуумом в стеклянно-кварцевой трубке.

Для получения хорошо кристаллизованных образцов температура нагревания для ReSe_2 была 1100 °С, для ReTe_2 – 900 °С. Результаты улучшались если появлялся температурный градиент 1080 → 1000 °С для селенида, 980 → 840 °С для теллурида.

Диселенид рения имеет триклинную структуру. Данные рентгеновской дифракции полученных поликристаллических образцов халькогенидов рения приведены в таблице 1.

Кристаллическая структура диселенида рения была определена Алкоком и Кьекшусом [2].

Триклинную структуру (пространственная группа P_1) можно рассматривать как искажение структуры слоев типа CdCl_2 (а не структуры типа $\text{Cd}(\text{OH})_2$, как было заявлено Алкоком и Кьекшусом).

Таблица 1. Параметры решётки образцов селенида и теллурида рения.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	U (Å ³)	$D_{\text{расч.}}$ (г/см ⁻³)	$D_{\text{пол.}}$ (г/см ⁻³)
ReSe ₂	6.716	6.602	6.728	104.90°	91.82°	118.94°	4×61.98	9.219	9.237
ReTe ₂	19.972	13.060	14.254	90°	90°	90°	32×75.46	9.712	8.50

В таблицах 2 и 3 сравниваются наблюдаемые отношения осей и углов, а также атомные параметры ReSe₂ с таковыми в решетке CdCl_2 -типа в соответствующих условиях.

Таблица 2. Соотношения и углы ReSe₂ в сравнении со значениями хлорида и гидроксида кадмия.

	CdCl_2	ReSe ₂	$\text{Cd}(\text{OH})_2$
a/b	1	1.0173	1
$\cos \gamma$	-1/2	-0.4839	-1/2
$c \cos \beta/\alpha$	0	-0.0319	1/2
$c \cos \alpha/\beta$	-1/4	-0.2621	-1/4

Таблица 3. Атомные параметры в ReSe_2

(в скобках, идеальные параметры для решётки типа CdCl_2).

	x	y	z
Re I	0.3020 (1/4)	0.3038 (1/4)	0.4937 (1/2)
Re II	0.3027 (1/4)	0.7474 (3/4)	0.4943 (1/2)
Se I	0.3600 (3/8)	0.4875 (1/2)	0.2228 (1/4)
Se II	0.3620 (3/8)	0.9830 (0)	0.2220 (1/4)
Se III	0.1221 (1/8)	0.4893 (1/2)	0.7089 (3/4)
Se IV	0.1221 (1/8)	0.9893 (0)	0.7089 (3/4)

Дифракционные картины ReSe_2 подтверждают структуру, описанную Алкоком и Кекшусом [2]; найденные размеры элементарной ячейки приведены в Табл. 1. Различия между дифракционными картинами ReSe_2 , наблюдаемыми Алкоком и Кекшусом с одной стороны [2], и дифрактограммой, приведенной Опаловским [3] с другой, можно отнести к более низкому разрешению последних диаграмм инструментального метода или из-за плохой кристалличности образцов. Предположение Опаловского [3] о наличии другой модификации ReSe_2 не оправдано. Высокотемпературные фотографии Гинье и высокотемпературные и низкотемпературные эксперименты на ReSe_2 показали, что структурных или иных переходов в интервале между -180°C и 1150°C не происходит.

В обзоре Э. Салаховой [4] приведен обзор работ за последние 20-30 лет. Халькогениды рения можно получить различными способами:

- Синтез из элементов путём сплавления
- Абсорбцией из газовой фазы

- Получением из растворов солей
- Электрохимическим методом.

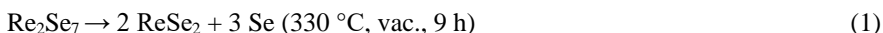
Рений может образовывать теллуриды следующего состава: ReTe , Re_3Te_2 , ReTe_2 , Re_2Te_5 , Re_2Te_7 . В бинарной системе $\text{Re}-\text{Te}$ по данным термического анализа существует три соединения: ReTe_2 , Re_2Te_5 , Re_2Te_7 . Для ReTe_2 имеются экспериментальные данные о существовании дителлурида не стехиометрического состава $\text{ReTe}_{2,04} - \text{ReTe}_{2,47}$. Сам дителлурид представляет порошок серого цвета, устойчивый на воздухе и растворимый в горячей серной кислоте.

С. Фурусев и А. Крекзус [5] получали дителлурид рения нагреванием компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении в кварцевой ампуле на протяжении 12 дней при температуре 700°C , с последующим отжигом в интервале $500-1100^\circ\text{C}$ и охлаждением в ледяной воде. Авторы установили [5], что дителлурид рения имеет ромбическую кристаллическую решётку.

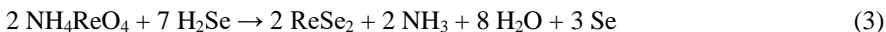
Также дителлурид рения можно получить взаимодействием теллура и теллуrowодорода в токе водорода с порошком рения и перрената аммония. Однако, данный эксперимент обладает плохой воспроизводимостью, вместе с теллуридом присутствует и свободный теллур – $\text{ReTe}_2 + \text{Te}$.

Для рения известны селениды следующего состава: Re_2Se_7 , ReSe_2 , Re_3Se_2 , Re_2Se_5 .

Re_2Se_5 получали взаимодействием селеноводорода с перренатом калия с добавкой карбоната калия. ReSe_2 получали нагреванием гептаселенида рения в вакууме при 330°C в течение 9 часов:



Оболончик Ч.А. и Михлина Т.М. [6] предложили метод синтеза диселенида рения путём взаимодействия селеноводорода с металлическим рением или перренатом аммония. В обоих случаях оптимальной температурой будет 700°C .



Предлагаемые электролиты для получения слоёв Re-Se, Re-Te [4]:

1) Re–Se (моль/л)

1. 0,0-0,01 SeO_2 + 0,01-0,1 NH_4ReO_4 + 2,0 H_2SO_4 , плотность тока 10 mA/cm^2 , температура 75 °C.

2. 0,01-0,1 NH_4ReO_4 + 0,01-0,1 SeO_2 + 1-3 NaOH

3. 0,05 NH_4ReO_4 + 0,05 SeO_2 + 1 NaOH

2) Re–Te (моль/л)

0,05 NH_4ReO_4 + 0,003 TeO_2 + 3 HCl + 0,05 H_3BO_3 , время 30 мин., плотность тока 1,2 A/dm^2 , потенциал 0,25-0,20 В.

Проведённый рентгенофазный анализ установил орторомбический ReTe_2 с параметрами решётки: $a = 1,301$ нм, $b = 1,307$ нм, $c = 1,428$ нм.

В литературе также [4] приводится методика электролитического синтеза сплава теллурида рения, получаемого в следующих условиях:

1) Плотность тока 2-10 mA/cm^2

2) Температура 75 °C

3) Состав электролита: 0,03 М NH_4ReO_4 + 0,03 М TeO_2 + 1,5 М HCl + 1,5 М H_2SO_4 + 1,5 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + желатин

Для получения тонких покрытий сплава Re–Se использовался электролит состава: 0,05 М NH_4ReO_4 + 0,5 М SeO_2 + 1 М NaOH при плотности тока 4–20 mA/cm^2 , температуре 75 °C. А для получения тонких

полупроводниковых покрытий сплава Re-S использовался электролит состава (моль/л): $1,0 \cdot 10^{-3}$ М NH_4ReO_4 + $1,5 \cdot 10^{-3}$ М $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ + $23 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 , плотность тока 35-40 мА/см², температура 60 °С.

Авторами [7] было изучено применение диселенида рения с включением органических лигандов. Было отмечено, что такое соединение проявляет себя как высокоэффективный фотоприёмник с большой светочувствительностью. Однако, в этом обзоре органические соединения рения рассмотрены не будут.

При синтезе селенидов рения также большую роль может играть материал, на который проводят осаждение. В статье [8] проведён сравнительный анализ трёх наиболее популярных материалов в качестве подложки: слюда, оксид алюминия (сапфир), кремний/оксид кремния. Качество образцов выращенных на слюде намного лучше, чем на других подложках, что подтверждается данными атомно-силовой микроскопии и Рамановской спектроскопии. Хотя данные были получены для сульфида рения, но возможно подобную тенденцию можно будет наблюдать и у селенидов и теллуридов.

Селениды и теллуриды технеция

Сульфиды теллура изучены достаточно хорошо, им посвящено большое количество статей по способам синтеза и анализа их структуры, тогда как про селениды и теллуриды технеция имеется очень мало информации. Известно, что можно синтезировать диселениды и дителлуриды путём прямого синтеза теллура с указанными халькогенами в присутствии газообразного брома или йода в запаянной кварцевой трубке. Халькогениды в виде кристаллов образуются на холодных участках (концах) трубки. Температуры на двух концах трубки составляли для селенида 1353-1273 К, для теллурида 1253-1113 К [1].

Рентгеновское исследование монокристалла $\text{TcTe}_{2(\text{кр.})}$ показало, что это соединение имеет моноклинную симметрию с пространственной группой Cc

или C2/c и $a = 12,522 \times 10^{-10}$ м, $b = 7,023 \times 10^{-10}$ м, $c = 13,828 \times 10^{-10}$ м, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101,26^\circ$ и $\gamma = 90^\circ$ (Таблица 2).

Таблица 2. Размер и плотность дителлурида технеция [1].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ	U (Å ³)	$D_{расч.}$ (г/см ³)	$D_{пол.}$ (г/см ³)
TcTe ₂	12.522	7.023	13.328	90°	101,26°	90°	16×74.54	7.890	-

Было отмечено, что элементарная ячейка аналогична высокотемпературному MoTe₂, но с удвоением осей a и b [9].

TcSe_{2(кр.)} казался изоструктурным, подобно TcS_{2(кр.)}, но дифракционные пятна были слишком размытыми, чтобы можно было определить параметры элементарной ячейки [1]. Подробные термодинамические данные для TcSe_{2(кр.)} или TcTe_{2(кр.)} отсутствуют.

Один из способов получения селенидов технеция описан в статье Мюллера и Диманна [10], которые подвергли реакции водный раствор пертехната калия KТсО₄ с газообразным селеноводородом H₂Se_(г) при pH = 7.

Черный аморфный осадок, после промывания CS₂ и диэтиловым эфиром, был проанализирован и оказалось, что он имеет следующий состав – Tc₂Se_{7(тв.)}. О дополнительных характеристиках этого материала не сообщалось, термодинамические данные для Tc₂Se_{7(тв.)} также отсутствуют.

В статье Бьёркмана [11] представлены интерпретации систем типа MX₂, к которым можно отнести и TcSe₂, TcTe₂, ReTe₂ с указанием энергий связи (рисунок 1).



Рис. 1. Энергии межслоевой связи дихалькогенидов переходных металлов. Панели (a), (c) и (e) показывают изменение энергии связи относительно разновидностей переходного металла, а панели (b), (d) и (f) показывают изменение энергии связи относительно к видам халькогенов. Строки обозначают переходные металлы 3-й, 4-й и 5-й серий соответственно. Сплошные кружки — это результаты расчетов RPA, а полосатый рисунок указывает значение, полученное в результате расчетов NLCF (VV10).

Тройные селениды технеция

В 1993 году [12] стало известно о синтезе нескольких тройных щелочных селенидов технеция. Их получали путем взаимодействия K_2CO_3 , Rb_2CO_3 или Cs_2CO_3 , металлического технеция и селена в атмосфере $H_{2(g)}$ в течение 8 часов при 1073 К. Охлажденные расплавы экстрагировали водой и этанолом, с образованием блестящих кристаллов $K_4Tc_6Se_{12(кр.)}$, $Rb_4Tc_6Se_{12(кр.)}$ и $Cs_4Tc_6Se_{13(кр.)}$. Все три этих соединения кристаллизовались в моноклинной пространственной группе C2/c, параметры элементарной ячейки, следующие [13]:

- $K_4Tc_6Se_{12(кр.)}$, $a = (17.165 \pm 0.004) \times 10^{-10}$ м, $b = (10.019 \pm 0.004) \times 10^{-10}$ м, $c = (12.301 \pm 0.004) \times 10^{-10}$ м, и $\beta = (91.42 \pm 0.02)^\circ$;
- $Rb_4Tc_6Se_{12(кр.)}$, $a = (17.640 \pm 0.008) \times 10^{-10}$ м, $b = (10.092 \pm 0.002) \times 10^{-10}$ м, $c = (12.464 \pm 0.002) \times 10^{-10}$ м, и $\beta = (91.30 \pm 0.02)^\circ$;

- $\text{Cs}_4\text{Tc}_6\text{Se}_{13(\text{кр.})}$, $a = (10.275 \pm 0.004) \times 10^{-10}$ м, $b = (17.826 \pm 0.006) \times 10^{-10}$ м, $c = (14.161 \pm 0.008) \times 10^{-10}$ м, и $\beta = (100.89 \pm 0.04)^\circ$.

Сами кластеры $[\text{Tc}_6\text{Se}_8]$ имеют октаэдрическую структуру, где степень окисления технеция равна +3. (рис. 2,3,4).

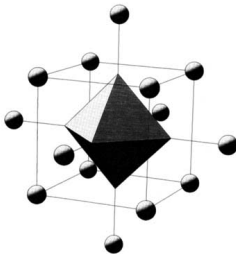


Рис. 2. Структурная единица $[\text{Tc}_6\text{Se}_8]$ и мостиковые атомы халькогена.

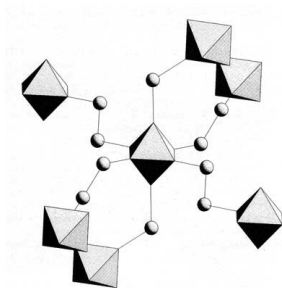


Рис. 3. Связь октаэдров Тс в каркасной структуре $\{[\text{Tc}_6\text{Se}_8]\text{Se}_{2/2}(\text{Se}_2)_{4/2}\}^{4-}$. Кубы Se_8 , окружающие октаэдры Tc_6 , были опущены для наглядности.

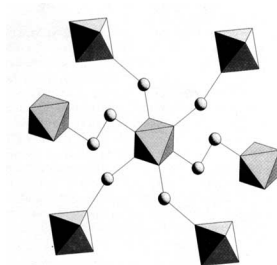


Рис. 4. Связь октаэдров Тс в каркасной структуре $\{[\text{Tc}_6\text{Se}_8]\text{Se}_{4/2}(\text{Se}_2)_{2/2}\}^{4-}$. Кубы Se_8 , окружающие октаэдры Tc_6 , были опущены для наглядности.

Структурные особенности этих соединений практически идентичны структурным характеристикам аналогов серы [12]. Но для этих соединений нет термодинамических данных.

Существует ряд исследований по синтезу и характеристике селеноорганических соединений, но эти исследования выходят за рамки настоящего обзора.

Заключение

По итогам сделанного обзора можно сделать вывод о том, что большая часть работ, затрагивающих селениды и теллуриды рения и технеция относится к середине и концу прошлого столетия. В настоящее время данная область изучается в сочетании с органическими соединениями, с которыми рений и технеций способны образовывать комплексные соединения. При этом, основной уклон идёт в изучении сульфидов рения. Таким образом, селениды и теллуриды рения и технеция предлагают исследователям большой фронт для изучения своих свойств, способов получения и применения в практической деятельности.

Список использованных источников

1. J. C. Wildervanck, F. Jellinek The dichalcogenides of technetium and rhenium, J. Less-Common Met., 24 (1971) 73–81.
2. N. W. Alcock, A. Kjekshus, Acta Chem. Stand., 19 (1965) 19.
3. A. A. Opalovskii, V. E. Fedorov, B. G. Erenburg, E. U. Lobkov, L. N. Senchenko, Izvest. Siberia. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk, 1969, 62.
4. E. Salakhova The Electrochemical Deposition of Rhenium Chalcogenides from Different Electrolytes J. Chem. Eng. Chem. Res. Vol. 1, No. 3, 2014, pp. 185-198.
5. C. Fischer Structure and photoelectrochemical properties of semiconducting rhenium cluster chalcogenides: $\text{Re}_6\text{X}_8\text{Br}_2$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), J. of Alloys and Compounds 178 (1-2) (1992), pp. 305-314.
6. Ch. A. Obolonchic, T. M. Michlina, Obtaining and properties of rhenium selenides, Ukraine Chemistry Journal 30 (1964), pp. 1037-1040.
7. H. A. Muhammad, Kang D. Park J. Rhenium diselenide (ReSe_2) infrared photodetector enhanced by (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) treatment, Organic Electronics 53 (2018), pp. 14-19.
8. H. Muhammad, R. Shafiq, S.S. Awais, S. Muhammad, Z. Ling Role of substrate interface energy in the synthesis of high quality uniform layered ReS_2 , Applied Surface Science 493 (2019), pp. 1215-1233.

9. B. E. Brown, *Acta Cryst.*, 20 (1966) 268.
10. A. Müller, E. Diemann, Reaktionen von Selenwasserstoff mit Oxoanionen der Übergangsmetalle. Darstellung und Eigenschaften von Selenometallaten, *Chem. Ber.*, 102 (1969), pp. 945–956.
11. T. Björkman, A. Gulans, A. V. Krashennikov, and R. M. Nieminen *Phys. Rev. Lett.* 108, 235502, 2012.
12. W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz, Isolierte $[M_6S_{14}]$ -Baueinheiten in ternären Sulfiden des Technetiums und Rheniums, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993), pp. 2015–2020.
13. W. Bronger, M. Kanert, M. Loevenich, D. Schmitz, K. Schwochau, *Angew. Chem.* 105 (1993), pp. 597.

Актуальные вопросы ядерной медицины и радиофармацевтики

Легкодимова Н.С.

Ежегодно Американское онкологическое общество оценивает количество новых случаев рака и смертей в Соединенных Штатах, и собирает самые последние данные о распространенности рака среди населения. В качестве анализируемых данных используется информация о новых случаях выявления заболевания, рецидивировавших опухолях, ушедших в ремиссию, и конечно же летальные случаи. Количество заболевших, течение и прогноз заболевания отражается типом оказываемого лечения и степенью своевременного выявления патологии. Также большое влияние на статистику оказывает уровень фундаментальных и клинических исследований, направленных на лечение и раннюю диагностику онкологических заболеваний.

В 2020 году специалисты провели глобальное исследование, в ходе которого анализируются заболеваемость и смертность от 36 видов рака в 185 странах. [1]

Данные о заболеваемости собирались программой эпиднадзора, эпидемиологии, с помощью национальных программ онкологических реестров.

По результатам опубликованных данных, можно сказать, что в мире зафиксировано примерно 19,3 миллиона новых случаев онкозаболеваний и почти 10 миллионов случаев смерти от рака. Высокий уровень смертности и рост новоявленных онкопатологий, говорит о том, и существующих мер борьбы с онкологией недостаточно, и упор на исследования в ядерной медицине может ускорить прогресс борьбы против рака.

В эпоху развития ядерной медицины и радиационной биологии, применение радиоактивных изотопов особое внимание уделяется развитию таргетных радиофармпрепаратов (РФП). И одним из важных направлений ядерной медицины стало развитие такого способа лечения как радиотерапия.

В качестве источников ионизирующих излучений используются радиоактивные изотопы (^{60}Co , ^{137}Cs , ^{32}P , ^{198}Au , ^{137}I , ^{192}Ir и др.), а также рентгеновские установки, гамма-установки и ускорители заряженных частиц (линейные и циклические ускорители, бетатроны). Помимо терапии, изучение свойств и биохимических возможностей взаимодействия радиоактивных изотопов с клетками организма, открыло для медицины возможности в диагностическом подходе, как визуализации функциональных способностей организма (радиохолецистография, сцинтиграфия почек, щитовидной железы, тромбов, миокарда и др.), и в частности онкологии. На данный момент известно много соединений, используемых в радионуклидной диагностике. Из всех радиофармпрепаратов, чаще всего используются меченые индикаторы. В основном это связано с большой палитрой соединений, обеспечивающих широкий спектр самых различных исследований, благоприятными характеристиками для современных гамма-камер, и возможностью получения меченого соединения с желаемой радиоактивностью, непосредственно в медицинском учреждении. Одним из широко используемых элементов, применяемых в диагностической ядерной медицине с ОФЭКТ, является метастабильный технеций. При однофотонной эмиссионной компьютерной томографии детектор радионуклидного томографа регистрирует гамма-излучение, вращаясь по заданной программе вокруг тела человека, которому предварительно введен РФП. В результате получают изображения исследуемого органа в виде срезов, которые затем анализируются. Метод используется при исследованиях всех органов. Выбор данного изотопа определяется его химическими и физико-химическими свойствами. При распаде технеция- $^{99\text{m}}$ испускаются только гамма-кванты с низкой энергией излучения, имеющий идеальный для сцинтиг-рафа и моноэнергетический спектр гамма-излучения (140 кэВ). Отсутствие у этого нуклида бета-излучения, а также короткий период полураспада

а да (6,02 ч) и слабая энергия гамма-излучения сводит к минимуму его радиационную опасность для пациента [2]. Также практически значимым фактором применения данного радионуклида является легкость в обеспечении медицинских центров, благодаря молибденовому генератору технеция.

Способность образовывать комплексы с биологически активными компонентами во многом определяется свойствами органа и его биохимическим строением. Среди РФП разделяют: органотропные, опухолетропные и без выраженного селективного накопления. Преимуществом радионуклидной диагностики по сравнению с другими методами является ее универсальность, поскольку радионуклидные исследования применимы для диагностики заболеваний и повреждений различных органов и систем. Эта универсальность обусловлена возможностью исследования биохимических процессов и анатомофункциональных изменений, т. е. всего комплекса нарушений, имеющих место при различных патологических состояниях. Далее будут рассмотрены основные препараты на основе технеция для различных патологий с учетом анатомофизиологических свойств органов и их систем, с учетом радиохимических особенностей соединений. Стоит отметить, что все перечисленные препараты соответствуют всем требованиям РФП, и применяются в клинической практике в ОФЭКТ-центрах.

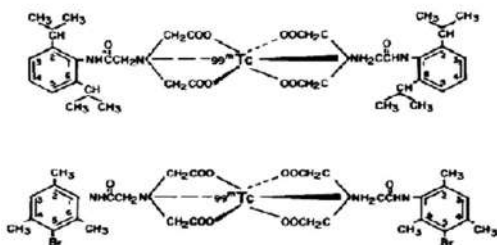
РАДИОНУКЛИДНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕЧЕНИ

Гепатобилиарная система человека — сложная, многоуровневая система, гармоничное взаимодействие всех отделов которой обеспечивает пищеварение и экскрецию, представленная как паренхиматозной частью (гепатоциты), так и полостной (желчевыводящие

пути), а так же сфинктерной. Гепатобилиарная система, к которой относятся сама печень, желчные протоки и желчный пузырь, вовлечена во многие процессы жизнедеятельности организма. Ее повреждения вызывают серьезные нарушения метаболизма, иммунного ответа, детоксикации и антимикробной защиты. С точки зрения радионуклидной диагностики, в печени условно можно выделить 3 тканевые системы, визуализация которых требует различных РФП: гепатобилиарная, ретикулоэндотелиальная и кровеносная.

Наиболее широко применяемыми РФП для сцинтиграфии гепатобилиарной системы являются меченные ^{99m}Tc производные иминодиацетиловой кислоты (IDA). Все эти соединения имеют обобщенное название — HIDA (гепатобилиарная IDA). Все производные HIDA являются органическими анионами, которые функционируют как бифункциональные хелатные агенты (БХА). Одним концом они соединяются с ^{99m}Tc , а другим – с ацетанилидным аналогом лидокаина, который отвечает за биологическое поведение этих молекул. После метки радионуклидом соединения IDA образуют стабильные димеры, состоящие из 2 молекул IDA, связанных с одной молекулой пертехнетата. Первым РФП синтезирован ^{99m}Tc -дизофенин или диизопропил IDA (DISIDA) (рис.1). Он быстро экстрагируется из крови и накапливается в печени. Это в сочетании с быстрым клиренсом из гепатоцитов приводит к высокой концентрации РФП в желчных протоках, что способствует четкой визуализации желчевыводящих структур даже при высоких уровнях сывороточного билирубина (до 20 мг% и выше). Позднее были синтезированы другие производные IDA - ^{99m}Tc -меброфенин или (m-bromo-o, p-trimethyl) IDA (рис.1). По сравнению с ^{99m}Tc -дизофенином для него характерен более высокий уровень печеночной экстракции (98% против 82–88%), быстрая экскреция из печени (среднее $T_{1/2}$ около 17 мин против 19 мин) и низкий уровень почечного клиренса (< 1% за 3 ч против < 9% за 2 ч) [3]. Различия между этими двумя агентами важно

иметь в виду при обследовании пациентов с выраженной печеночной дисфункцией или при использовании низких доз РФП (например, у детей с билиарной атрезией). В этих случаях предпочтение следует отдавать ^{99m}Tc -меброфенину. В нашей стране для клинического использования нашел применение целый ряд соединений с наиболее оптимальными фармакологическими параметрами (скорость транзита через гепатоциты, билиарная концентрация, скорость и объем почечной экскреции и др.): БРОМЕЗИДА (2,4,6-триметил-3-бромфенил-карбамоилметил иминодиуксусная кислота, ^{99m}Tc -DIDA (N 2,6-диэтил-фенил-карбамоилметил иминодиуксусная кислота), ^{99m}Tc -TIDA (N 2,4,5-триметил-фенил-карбамоилметил иминодиуксусная кислота).



Р и с .1 Структурные формулы меченных ^{99m}Tc -дизофенина (верхняя) и меброфенина (нижняя) [3]

В течение 7-13 минут РФП свободно связываются с альбумином в крови и уже через 19-30 минут экстрагируются печенью, после чего транспортируются через гепатоциты и секретируются в желчь без изменения своей химической структуры. Время появления РФП в желчно м пузыре 4-8 минут и экскретируются в тонкую кишку. При этом радиационная нагрузка для пациента не превышает 185 МБк/мл. Расчет дозы соответствует 1,1 МБк на кг массы тела при нормальном содержание билирубина крови. Интерпретация

результатов динамической сцинтиграфии гепатобилиарной системы печени включает в себя оценку стандартных показателей на кривых «активность – время», полученных с зон интереса (сердце, печень, желчный пузырь, кишечник), а также оценку формы и размера печени, накопления и распределения РФП, времени начала визуализации желчного пузыря, его формы, размеров, степени контрастирования и формы мигастральных желчных протоков. Динамическую сцинтиграфию гепатобилиарной системы печени применяют для диагностики острого холецистита у пациентов с болями в правом верхнем квадранте брюшной полости.

Ретикулоэндотелиальная система (РЭС) состоит из клеток Купфера, которые функционируют как местные макрофаги. Около 90 % всех клеток Купфера содержатся в печени и селезенке, 10 % оставшихся находятся в красном костном мозге и легких. В клинической практике для проведения гепатолиеносцинтиграфии и используют растворы, основу которых составляют сульфидный или фитатный коллоиды. Одним из таких препаратов является Технефит (солкофитат, фитон), соединения, представляющие собой промежуточный оловянный комплекс, который метят *ex tempore* технецием и вводят в кровяное русло, где он связывается с кальцием плазмы, после чего поглощается гепатоцитами. После внутривенного введения интенсивно поглощается РЭС печени и селезенки, накопление в которых достигает максимума через 30 мин после инъекции и составляет примерно 80% от дозы РФП. Содержание препарата в циркулирующей крови через 30 мин после инъекции не превышает 4%. Выведение его из организма происходит достаточно медленно – в течение 3 ч после инъекции с мочой экскретируется около 4% от введенного количества. В основе интерпретации результатов сцинтиграфии лежит концепция, согласно которой любой патологический процесс, протекающий в паренхиме печени, приводит к деструкции ретикулоэндотелиальных клеток.

При диффузных поражениях печени (гепатиты, циррозы, отравления тяжелыми металлами, интоксикация после химиотерапии и т. д.) РФП распределяется в паренхиме печени неравномерно, отмечается усиленное накопление его в селезенке и красном костном мозге.

О д н и м из клинически значимых показаний для проведения сцинтиграфии является ранняя диагностика цирроза печени, тем более что в настоящее время не существует специфических биохимических тестов обнаружения этой патологии на ранних стадиях. [4]

РАДИОНУКЛИДНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЧЕК И МОЧЕВЫВОДЯЩИХ ПУТЕЙ

К л у б о ч к о в а я фильтрация представляет собой ультрафильтрацию воды и низкомолекулярных компонентов плазмы через клубочковый фильтр почек. В клинической практике оценивается объем клубочкового фильтрата в единицу времени. В норме скорость клубочковой фильтрации (СКФ) составляет 100-120 мл/мин и это приблизительно 20% от величины почечного плазмотока. Наиболее специфичными компонентами, участвующими в клубочковой фильтрации, являются гидрофильные, полярные молекулы, которые не связываются или очень слабо связываются с плазмой крови - инулин и креатинин. Среди радионуклидов, которые могут проникать в такие молекулы без кардинального изменения их физиологических свойств, практическое применение нашел комплекс ^{99m}Tc -ДТПА. В роли БХА выступает диэтилентриаминпента а ц е т а т , взаимодействуя с концевой и/или аминогруппой пептида с образованием амидных связей. При этом ангидридные кольца раскрываются с образованием поливалентных групп, способных хелатировать металлы, в том числе и ^{99m}Tc . Связь металла с органическим л и г а н д о м в таких комплексах имеет донорноакцепторную природу (с помощью неподеленных пар кислорода и азота ДТПА) и довольно прочна. Молекула ДТПА имеет 8 потенциальных

координационных центров для связывания металла (3 атома N и 5 – O) [5]. Одним из клинически применяемых препаратов на основе ДТПА, для радионуклидных методов исследования функции почек (динамическая сцинтиграфия, радионуклидная ангиография) является Пентатех (^{99m}Tc -ДТПА—СаNa3-диэтилентриаминпентаацетат). После введения РФП у здоровых лиц через 60 минут наступает динамическое равновесие между концентрацией препарата в плазме крови и внеклеточной жидкости.

Ангиосцинтиграфия почек выполняется для диагностики одно и/или двусторонних нарушений гемодинамики почек с количественной оценкой их степени и характера. В основе метода лежит регистрация прохождения, болюсно введенного РФП в дозе 300–400 мБк в объеме 1 мл, по брюшной аорте и сосудам почек. В норме на серии сцинтиграмм визуализируются брюшной отдел аорты, почки, селезенка и печень, появляющиеся в указанной последовательности (рис.2), тем самым можно получить информацию о состоянии аорты (особенно при наличии крупных сужений или аневризмы), определить размеры, форму и местоположение почек. По кривым «активность–время» (ангиограммам), полученным с основных зон интереса, исследуют перфузию почек путем сравнения амплитуды их кривых с динамикой радиоактивности над брюшной аортой. По степени перфузии почек и задержки появления одной из почек на серии ангиосцинтиграмм, можно судить о стенозе почечных артерий, их тромбозом или эмболией, что клинически значимо для диагностики вазоренальной артериальной гипертензии. Также оценка перфузии почек нашла свое применение в трансплантологии. В раннем периоде после трансплантации трудно дифференцировать отторжение почки и острый тубулярный некроз (ОТН), поскольку в обоих случаях трансплантат плохо

функционирует. Однако в первом случае, как правило, имеет место нарушение перфузии трансплантата, а при ОТН почечный кровоток обычно остается относительно удовлетворительным. Травматическое повреждение почечных артерий проявляется гипоперфузией почек, варьирующей от снижения легкой степени до полного отсутствия кровоснабжения при разрыве ренальной «ножки».

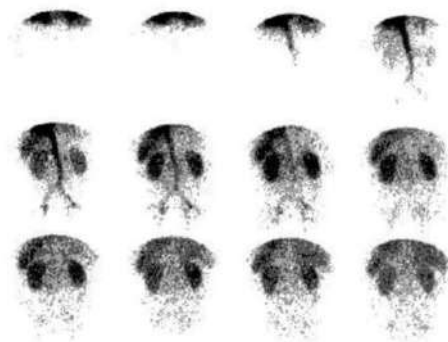


Рис.2 Серия сцинтиграмм почек, полученная в течение первых 12 сек после в/в введения 300 МБк ^{99m}Tc -ДТПА в режиме 1 кадр/сек [6]

Для динамической сцинтиграфии характерно изучение раздельной и суммарной функциональной способности почек, уродинамики верхних мочевых путей и анатомо-топографических особенностей почек. Метод основан на динамической регистрации радиоактивности в почках и крови после внутривенного введения нефротропного РФП, выводимого почками, и компьютерной обработке получаемых изображений. Препарат вводят внутривенно в дозе 30–40 мБк и объеме до 1–1,5 мл. Запись обычно продолжают в течение 15–30 мин (оптимальное время – 20 мин) в режиме 1 кадр/мин. Динамическая сцинтиграфия может сочетаться с проведением ангионевросцинтиграфии. В этом случае для выделения сосудистой фазы записывают 40–60 кадров по 1 секунде с последующим переходом к более продолжительным экспозициям. Для расчета скорости клубочковой

филътрации, дополнительно записыаают еше два кадра длительностью 10–60 секунд каждый. Первым кадром записыаают активность шприца до введения препарата, а последним – активность шприца после инъекции. Результатом динамической реносцинтиграфии является получение серии сцинтиграмм с изображением почек в различные временные интервалы, где выбирают зоны интереса с области обеих почек, сердца и фона, по которым формируют кривые «активность–время». Наиболее актуальными являются зоны между почками, выше, ниже или латерально от каждой почки и вокруг каждой почки. Визуальный анализ реносцинтиграмм позволяет оценить топографию, размеры, форму почек, наличие задержки индикатора в чашечно-лоханочной системе и мочеточниках, составить предварительное заключение о поглотительной и выделительной функциях каждой почки. Изменения топографии, формы и размеров изображения почек встречаются при аномалиях развития почек, нефроптозе, опухолях и т.д. Кривые «активность–время» с области почек имеют характерный вид ренограмм с сосудистым, функциональным (либо филътрационным, либо секреторным) и экскреторным сегментами. Уменьшение сосудистого сегмента может свидетельствовать как о снижении почечного кровотока, так и об уменьшении объема функционирующей паренхимы. Удлинение периода полуочищения крови указывает на нарушение уродинамики, при этом, как правило, заметно увеличивается почечная лоханка и сущест в е н н о задерживается поступление индикатора в мочевой пузырь на ст о р о н е поражения. Кроме того, снижение секреторного и удлинение экскреторного сегментов может указывать на выраженные стенотические изменения почечной артерии, что имеет важное значение в диагностики вазоренальной формы артериаль н о й гипертензии. Визуальный анализ сцинтиграмм, получен н ы х с 3 по 5 мин после инъекции РФП, обеспечивает пространственную информацию о состоянии паренхимы почек, к примеру более низкий уровень, по сравнению с нормой, наблюдается при снижении ее функцио на л ь н о й актив

ности, что характерно для опухолей, кист, гидронефроза, нефротуберкулеза, пиелонефрита и других поражений.

Таким образом можно сказать, что радионуклидная диагностика позволяет обнаружить нарушения функции почек уже в начальных стадиях заболевания, когда другие методы малоинформативны.

РАДИОНУКЛИДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕГКИХ

Современную диагностику заболеваний легких невозможно представить без данных рентгенологических и радионуклидных исследований. При этом рентгенологические подходы дают анатомическую картину легких, в то время как радионуклидные методы исследования позволяют получить информацию об их структурно-функциональном состоянии. Структурно-функциональным компонентом дыхательной системы является ацинус, состоящий из комплекса альвеол, обеспечивающих газообмен. Соседние альвеолы разделены тонкими межальвеолярными перегородками с густой сетью капилляров (артериола и венул). Принцип методики радионуклидного исследования основан на скопление радиоактивных частиц в прекапиллярных артериолах или капиллярах легких с временной эмболизацией капиллярного русла. Их распределение пропорционально регионарному легочному кровотоку. Эмболизируя 0,1–0,3% [7] прекапиллярных артериол (средний их диаметр 20–25 мкм) и легочных капилляров (средний диаметр 8 мкм), частицы радиофармпрепарата (РФП) размерами 10–50 мкм обеспечивают информацию о регионарном капиллярном кровотоке в зонах легкого. Чем больше капилляров подвергается при этом эмболизации, тем интенсивнее

сцинтиграфическая контрастность изображения легких в этой области, и наоборот. Отсутствие накопления РФП в какой-либо области легких свидетельствует о нарушении кровотока в указанном регионе. Эта эмболизация незначительного объема легочных капилляров достаточна для получения пульмоноосцинтиграмм и не влияет на функцию легких и жизнедеятельность организма. Различают перфузионный и вентиляционный методы сцинтиграфии легких.

Для перфузионной сцинтиграфии легких используются макроагрегаты альбумина человеческой сыворотки меченные ^{99m}Tc (^{99m}Tc -МАО). Изготавливаются в заводских условиях путем денатурирования человеческого сывороточного альбумина под действием нагревания и выпускают под коммерческими названиями «Pulmocis», «ТСК-8» (Франция), «Макротех» (Россия). Размер частиц МАО колеблется от 10 до 100 мкм, диаметр микросфер – от 10 до 50 мкм. Величина вводимой активности РФП составляет в среднем 120 МБк из расчета 1,5 МБк/кг веса. Оптимальным введением в объеме 200–700 тыс. частиц. [8] При расчетах вводимой дозы следует ориентироваться на данные производителя о количестве частиц в наборе в расчете на 1 мг. В известных коммерческих наборах содержится от 2 до 7 млн. частиц в 1 мг агрегированного альбумина. [9] Исследование выполняют непосредственно или через 5–10 мин после инъекции препарата. Биологический период полувыведения МАО из легких составляет 2–6,2 ч, эффективный период – 1,5–3 ч [10]. Из легких частицы технеция-МАО удаляются вследствие простой механической эрозии и фрагментации [11] и задерживаются в печени, где под воздействием ферментов превращаются в аминокислоты и пертехнетат, поступают в кровь и выводятся главным образом с мочой. Анализ пульмоноосцинтиграмм состоит из качественной (визуальной) и количественной оценки результатов исследования. Визуальный просмотр сцинтиграмм позволяет оценить четкость границ легочных полей, равномерность распределения РФП,

локализацию и размер дефектов накопления препарата. Количественный анализ производится с расчетом показателей перфузии, интерпретацией и заключением. Следует иметь в виду, что патологические очаги в паренхиме легкого обуславливают нарушение как перфузии, так и вентиляции. Тем не менее отражение состояния сосудистой сети не может быть сравнимо с обычным рентгенологическим исследованием. Если при любой другой легочной патологии перфузионная сцинтиграфия легких проводится с целью получения дополнительной информации, то для тромбоэмболии легочной артерии этот метод является ведущим в постановке диагноза. При закупорке сосудов (ТЭЛА и др.), МАА не проникают в капиллярную сеть пораженных участков легкого и эти участки на сцинтиграммах визуализируются в виде дефектов перфузии. Также свое применение ^{99m}Tc -МАА нашел и во фтизиатрии, в качестве оценки успешности противотуберкулезной терапии на фоне изменения структурно-функционального состояния легких. Стоит также отметить, что может быть диагностически значимым при дифференциальной диагностике периферического рака легких и инфильтративного туберкулеза. [12]

Так же для перфузионной сцинтиграфии легких применяются микросферы альбумина человеческой сыворотки, меченные ^{99m}Tc (^{99m}Tc -МСА), получаемые в заводских условиях путем размешивания человеческого сывороточного альбумина в нагретом растительном масле. Образующиеся при этом сферические частицы просеивают через сито, принимая требуемый размер 10– 45 мкм в диаметре. Коммерческое название набора – «ТСК-5» (Франция). В отличие от комплекса ^{99m}Tc -МАА, биологический период полувыведения ^{99m}Tc -МСА составляет 7 ч. В организме обследуемого наблюдается не только распад данного комплекса на более мелкие частицы, но и отделение ^{99m}Tc от МСА с последующей циркуляцией ^{99m}Tc в виде свободного пертехнетата [13]. Тем не менее, принципиальной разницы в

использовании этих радионуклидных радиофармпрепаратов для оценки легочной перфузии нет.

Сцинтиграфическое исследование вентиляции легких проводится с целью определения локализации, характера и распространенности обструкционных поражений бронхиального дерева. Большую группу РФП для вентиляционной сцинтиграфии легких представляют собой аэрозоли. В качестве препаратов, на основе технеция, можно выделить ^{99m}Tc -МСА и ^{99m}Tc -ДТРА. Принцип вентиляционной сцинтиграфии основан на регистрации излучения радиоактивных инертных газов или меченых тонкодисперсных аэрозолей после ингаляции их пациентом. Полученные сцинтиграммы отражают распределение РФП по воздухоносным путям бронхиального дерева и альвеолярных протоков, начиная от ротовой полости и заканчивая собственно альвеолами. В среднем в легкие из ингалятора поступает около 10% приготовленного РФП. Соответственно, в легочную ткань проникает не более 55–125 МБк аэрозольно активной смеси. Лучевая нагрузка, оказываемая на пациента при этом, составляет 0,001–0,006 мЗв/МБк [14,15]. Ингаляционная сцинтиграфия легких с помощью радиоактивных аэрозолей - достаточно объективный метод, позволяющий судить о состоянии воздухоносных путей, вентиляционных нарушениях и функциональной активности эпителия бронхов.

РАДИОНУКЛИДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В КАРДИОЛОГИИ

Ишемическая болезнь сердца (ИБС) – хроническое заболевание, которое развивается при недостаточном поступлении кислорода к миокарду. Основной причиной (более чем в 90% случаев) недостаточного поступления кислорода является образование атеросклеротических бляшек в просвете коронарных артерий, артерий кровоснабжающих сердечную мышцу (миокард). Смертность от сердечно-сосудистых заболеваний составляет на территории Российской Федерации этот показатель составляет 57,1%, из которых на долю ИБС выпадает более половины всех случаев (28,9%), что

в абсолютных цифрах составляет 385,6 человек на 100 тысяч населения в год. Поэтому перфузионная сцинтиграфия миокарда в настоящее время занимает приоритетную позицию в диагностике коронарной ишемии по сравнению с другими методами исследования сердца, что обусловлено, в первую очередь, высокими показателями её чувствительности, специфичности и информативности. Большое значение имеет и неинвазивный способ введения большинства меченых соединений.

Наиболее популярный в последние годы РФП препарат технециевого комплекса для перфузионной сцинтиграфии миокарда – ^{99m}Tc -метоксиизобутил-изонитрила (^{99m}Tc -МИБИ). Выпускаем с торговым названием «Технетрил». Препарат представляет собой лиофилизированную смесь медной соли 2-метоксиизобутилизонитрила, двухвалентного олова, цистеина, маннита и цитрата натрия. Через клеточную мембрану молекулы РФП проникают по законам простой диффузии, а потом активно захватываются митохондриями, что способствуют фиксации в миокарде. По сравнению с другими изонитрильными соединениями накопление в миокарде менее интенсивное, но компенсируется высокой скоростью клиренса из крови, легких и печени, что определяет достаточно высокие коэффициенты «сердце/легкие» и «сердце/печень». При обследовании пациентов в покое и нагрузочной пробой с интервалом в исследованиях 24 часов, РФП вводится в количестве 259-370 МБк. Оптимальные сцинтиграфические изображения миокарда с этим РФП получают через 30–90 минут после его инъекции. При этом в сердце накапливается около 1,5% введенной дозы при нагрузке и 1,2% – в покое. Период полувыведения ^{99m}Tc -МИБИ из миокарда составляет около 7 ч. [16] Оценка результатов проводится с

визуальной оценки ОФЭКТ изображений миокарда ЛЖ по трем осям сердца. Количественный анализ поглощения РФП в миокарде показывает, что оно не гомогенное.

В норме допускается отклонение в фиксации РФП в различных зонах до 20%. Проводится как подтверждение визуальной оценки. Зоны гипоперфузии миокарда - локализованная зона миокарда со сниженным поглощением РФП. Тяжесть нарушения перфузии миокарда отличается по своей активности (от умеренно сниженного до полного отсутствия накопления). Жизнеспособность миокарда, характеризуются возвращением изображения миокарда к норме на отсроченных сцинтиграммах и после реинъекции РФП в покое, определяется по увеличению накопления РФП как на отсроченных изображениях, так и при повторном его введении.

Сцинтиографическая верификация коронарной ишемии уже сама по себе имеет большое значение для правильной постановки диагноза, но не менее важной является оценка размеров зон нарушенной перфузии и степени уменьшения после нескольких дней по отношению к условно интактному миокарду. Такая оценка может быть объективным подтверждением эффектов антиангинальной терапии, а также для прогнозирования дальнейшего течения ИБС.

Список литературы

1. Siegel, R. L., Miller, K. D., & Jemal, A. (2020). Cancer statistics, 2020. CA: A Cancer Journal for Clinicians.
2. Technetium-99m Pharmaceuticals. Ed. I.Zolle, Springer Berlin Heidelberg, 2007, 345 p.
3. Ziessman H.A. Atlas of Colescintigraphy: Selected Update // In: H.A. Ziessman and D. Van Nostrand, eds.: Selected Atlases of Gastrointestinal Scintigraphy. - New York: SpringerVerlag, 1992. - P. 1 - 34.
4. Яковлева Л.А., Волков А.А., Борисов А.Е. Сцинтиграфические признаки цирроза печени // Мед. радиология. - 1986. - №3. - С. 9-12.

5. Beasley T.M., Palmer H.E., Nelp W.B. Distribution and excretion of technetium in humans // Health Phys. – 1966. – Vol. 12. – P. 1425–1435.
6. Trubetskoy V. S., Torchilin V. P. // Anal. Biochem. 1995. Vol. 229, N 2. P. 345–347.
7. Davis M. Particulate radiopharmaceuticals for pulmonary studies // Radiopharmaceuticals / Ed. by Subramanian G., Rhodes B.A., Cooper J.F., Sodd V.J. N.Y.: Society of Nuclear Medicine, 1975. P. 267 – 281.
8. Norenberg J.P., Hladik W.B. III. Radiopharmaceuticals for pulmonary imaging // Nuclear Medicine. St. Louis; Baltimore; Boston etc.: Mosby Year Book, Inc., 1996. P. 1362 – 1381.
9. Dworkin H.J., Gutkowski R.F., Porter W. et al. Effect of particle number on lung perfusion images // J. Nucl. Med. 1977. V. 18. P. 260–262.
10. Package Insert: TechneScan® MAA, September 1992, Mallinckrodt.
11. Taplin G.V., McDonald N.S. Radiochemistry of macroaggregated albumin and newer lung scanning agents // Semin. Nucl. Med. 1971. V. 1. P. 132 – 152.
12. Лишманов Ю.Б., Кривоногов Н. Г., Агеева Т.С., Дубоделова А. В. Вентиляционно-перфузионная пульмоноскintiграфия в дифференциальной диагностике инфильтративного туберкулеза легких и периферического рака легкого при верхнедолевой локализации процесса // Сибирский медицинский журнал. (Иркутск). 2011. №4.
13. Sharp P.F., Gemmel H.G., Smith F.W. Practical Nuclear Medicine. – Oxford university press, 1998.
14. Клиническая рентгенорадиология (руководство в пяти томах). Т. 4: Радионуклидная диагностика. Компьютерная томография / Под ред. Г.А. Задгенидзе. – М: Медицина, 1985. – 368 с.
15. Корсунский В.Н., Ромагин В.К., Коньков Э.Г. и др. Радионуклидные исследования легких // Стандартизированные методики радиоизотопной диагностики. – Обнинск, 1987. – С. 220–229.

16. Паша С.П., Михеев В.Э., Сергиенко В.Б. Синхронизированная томосцинтиграфия миокарда с ^{99m}Tc -MIBI в оценке общей сократительной функции левого желудочка [Текст] / С.П. Паша, В.Э. Михеев, В.Б. Сергиенко // Вестн. рентгенол. и радиол. – 2000. – №1. – С. 21 – 25

НОВАЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИОНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ КЛОЗО-БОРАТОВ В КАЧЕСТВЕ МЕМБРАНЫ УРАНИЛ-СЕЛЕКТИВНОГО СЕНСОРА.

Е.С. Турышев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

E-mail: tyrishev@gmail.com

ВВЕДЕНИЕ

Среди неразрушающих методов контроля состава растворов особое место занимает ионометрия, благодаря отсутствию предварительной пробоподготовки и возможности проводить анализ *in situ*. Зачастую измерения можно проводить непосредственно в мутных растворах и даже в вязких пастах.

Ионометрия нашла свое применение не только для определения неорганических ионов, но и более сложных органических ионов, заряд в которых делокализован. Наибольший интерес исследователей прикован к возможности индентификации методом ионометрии различных лекарственных средств: антибиотиков разнообразных классов, аминокислот и пищевых добавок, местных анестетиков и др. Применение ионоселективных электродов сокращает продолжительность анализа и позволяет определить лекарственное средство однозначно с минимальной ошибкой и без сложной пробоподготовки. Использование ионометрического метода анализа для селективного определения лекарственных средств в различных объектах представляет собой актуальную и важную задачу. Используемые в настоящее время мембраноактивные вещества не всегда соответствуют всем критериям, которые необходимы для электроактивного компонента потенциометрического сенсора. Поэтому актуальной остается задача поиска новых электроактивных компонентов.

Использование клозо-боратных анионов в качестве электроактивного компонента еще не описаны в литературе, хотя данный обширный класс

соединений обладает всеми необходимыми свойствами. Возможность модификации сульфанильной группы и простота синтеза сульфанил-клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SH]^{2-}$ позволяет получать производные с различным строением экзо-полиэдрического заместителя. В данной работе получены сульфониновые производные клозо-декаборатного аниона $[B_{10}H_9SR_2]^-$ с алкильными заместителями R ($n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_8H_{17}$, $n-C_{12}H_{25}$, $n-C_{18}H_{37}$). Увеличение длины алкильной цепи существенно влияет на растворимость данных соединений в воде и органических растворителях. Что, в конечном счете, позволило использовать анион $[B_{10}H_9S(n-C_{18}H_{37})_2]^-$ в качестве активного компонента для ионоселективных мембран.

Полученный ионный ассоциат *клозо*-декабората был использован в качестве мембраноактивного компонента потенциометрического сенсора для определения уранила.

Уран является одним из основных элементов для атомной промышленности. Анализ на уран важен во многих химических и физических процессах переработки урановых руд, при получении и переработке ядерного топлива [1, 2]. Количественное определение урана производится различными методами, среди которых электрохимический анализ растворов урансодержащих продуктов с применением потенциометрических сенсоров, относящийся к методам неразрушающего контроля, в ряде случаев имеет преимущества в простоте, избирательности, экономичности и экспрессности проведения анализа [3 – 8].

Органические соединения фосфора для изготовления мембран потенциометрических ионных сенсоров исследуются достаточно давно, в том числе для сенсоров, избирательных к иону уранила (UO_2^{2+}). При этом были использованы различные соединения: фосфорсодержащие эфиры [9 – 11], фосфиты [12], окиси фосфина [13], диоксид дифосфина [14,15], нециклические олигоэфиры [16] и другие вещества [17,18]. Предложена полимерная мембранная композиция, содержащая в качестве электродноактивного вещества и одновременно пластификатора (2-этилгексил)фосфата с

добавлением тетрафенилбората натрия в качестве липофильной добавки [19]. Имеются лишь единичные исследования по использованию клозо-боратов в качестве компонентов полимерных мембран потенциометрических ионоселективных сенсоров [20, 21]. В настоящей работе предложен новый состав гибридной полимерной мембраны для уранил-селективного сенсора – композиции на основе поливинилхлоридной матрицы (ПВХ), импрегнированной сульфанил производным *клозо*-декаборатом $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$, в комбинации с пластификатором трис(2-этилгексил)фосфатом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сульфанил-клозо-декабората $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$. Сульфанил-клозо-декабората получали реакцией $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}$ [22] с 1-октадецилбромидом по схеме, представленной на рис.1

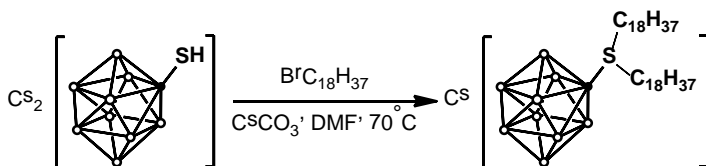


Рис. 1. Схема синтеза сульфанил-клозо-декабората цезия $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$.

В отличие от синтеза тетрабутиламмониевых солей [22], синтез цезиевых солей сульфанил-клозо-декаборатов удобнее проводить в растворах ДМФА с добавлением карбоната цезия в качестве основания. Ход реакции контролировали с использованием ^{11}B -ЯМР и ^1H -ЯМР спектроскопии (рис.2).

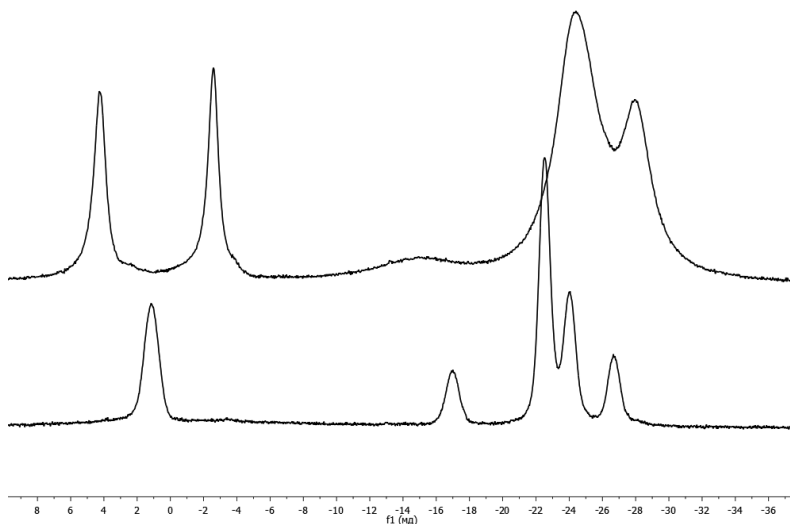


Рис 2. $^{11}\text{B}\{-^1\text{H}\}$ ЯМР спектры анионов $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ (1) и $[\text{2-B}_{10}\text{H}_9\text{SR}_2]^-$ (2)

Сигнал от *imco*-атома бора в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^-$, который смещается на две миллионные доли в слабое поле с -17.0 м.д. до -15.2 м.д., а сигналы от неэквивалентных апикальных вершин B1 и B10 в ди-S,S-замещенных производных *клозо*-декаборатного аниона расходятся примерно на 7 м.д. и находятся при 4.2 м.д. и -2.6 м.д. соответственно. Сигнал от тех же атомов в анионе $[\text{B}_{10}\text{H}_9\text{SH}]^{2-}$ находится при 1.1 м.д.

В ^1H -ЯМР спектре сигнал от α -метиленовой группы образует дублет триплетов с константами спин-спинового взаимодействия $J_1 = 7.89$ и $J_2 = 2.02$ при 2.72 м.д. Сигнал от β - и γ -метиленовых групп образуют мультиплеты при 1.62 м.д. и 1.45 м.д., соответственно. Сигналы от остальных метиленовых групп сливаются и образуют мультиплет при 1.25 м.д.. Сигнал от метильной группы экзо-полиэдрического заместителя находится при 1.25 м.д. Сигнал от α -метиленовой группы в ^{13}C ЯМР спектре находится при 41.5 м.д.

Полученное производное *клозо*-декаборатного аниона обладает высокой гидролитической стабильностью и рядом других важных свойств [23]. Наличие в составе $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ полярного фрагмента (кластера бора) и длинноцепного алкильного заместителя при атоме серы обеспечивает необходимую растворимость синтезированного соединения в пластификаторе трис(2-этилгексил)фосфате и позволяет получить мембрану на основе полимерной композиции с высокой ионной избирательностью по отношению к уранил-иону.

Изготовление полимерной мембраны. Для изготовления уранил-селективных мембран, точные навески $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ растворяли в 1,0 г. трис(2-этилгексил)фосфате. Этот раствор смешивали с раствором, содержащим 0,446 г поливинилхлорида в 5,0 г. циклогексаноне. Полученную смесь тщательно перемешивали и, после удаления пузырьков воздуха, заливали в стеклянное кольцо с внутренним диаметром 28-мм., помещенным на гладкой стеклянной поверхности. После испарения циклогексанона при контролируемой температуре 30–35 °С в течение приблизительно 48 ч., получали прозрачную полимерную пленку со средней толщиной 0.3 мм. Затем пленку отделяли от стеклянной пластины и вырезали из нее диски диаметром 6 мм, которые помещали в стандартный корпус потенциометрического сенсора (Fluka 45137). Перед измерением сенсор выдерживали в 0,01М водном растворе нитрата уранила в течение 4 суток, а затем промывали дистиллированной водой.

Составы изготовленных мембран указаны в табл.1.

Методика потенциометрических измерений. Исследование электроаналитических характеристик изготовленных мембран проводили в растворах азотнокислого уранила.

При этом использовали следующую гальваническую цепь:

Ag, AgCl	3 М KCl, AgCl (насыщ.)	Исследуемый раствор	Мембрана	0,1М KCl, $1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	AgCl, Ag
----------	------------------------------	------------------------	----------	--	----------

Коэффициенты потенциометрической селективности оценивали по методу отдельных растворов, согласно рекомендациям IUPAC [24].

Все измерения проводили с помощью рН–ионного анализатора ОР-300 («Раделкис», Венгрия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементарными актами химического взаимодействия, лежащими в основе функционирования полимерных пластифицированных мембран потенциометрических сенсоров, являются процессы ионного обмена и комплексообразования. Как показали наши экспериментальные исследования, характеристики потенциометрического отклика изготовленных мембран по отношению к уранил-иону в слабокислых растворах существенно зависят от их состава (Табл.1).

Таблица 1. Электроаналитические характеристики потенциометрического отклика изготовленных мембранных композиций разного состава по отношению к уранил-ионам

№	Содержание $\text{Cs V}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$, % масс.	Предел обнаружения, М	Наклон электродной функции, мВ/рС
1	–	$1,2 \cdot 10^{-5}$	26,6
2	0,5	$2,0 \cdot 10^{-6}$	29,5
3	1,0	$6,5 \cdot 10^{-7}$	29,5
4	2,0	$5,0 \cdot 10^{-7}$	29,5
5	3,0	$4,5 \cdot 10^{-7}$	29,0

Типичные электродные функции, полученные для мембран трех разных составов в водных растворах уранил-ионов, приведены на рис. 3. Видно, что наилучшей электродной функцией с теоретическим нернстовским наклоном

характеризуется мембранная композиция состава №5, для которой предел обнаружения аниона UO_2^{2+} составляет $4,5 \cdot 10^{-7}$ М (табл. 1). При этом изменение величины рН исследуемых растворов в пределах 2,5 – 3,5 не влияло на величину электродного потенциала.

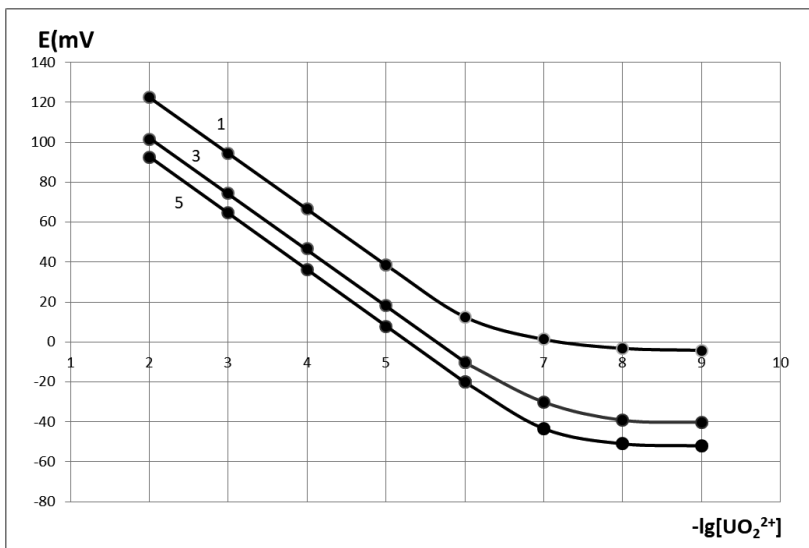


Рис. 3. Типичные электродные функции для мембран разного состава (на кривых обозначен номер изготовленной мембраны, указанных в табл.1).

Предел обнаружения для мембран состава № 1 близок по значению к потенциометрическим сенсорам, описанным в работе [19], где в составе мембраны использован тетрафенилборат натрия. Таким образом, введение в мембрану $\text{CsB}_{10}\text{H}_9\text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2$ до 3 % (масс.) приводит к заметному снижению предела обнаружения уранил-иона.

Содержание в мембране матричных компонентов ПВХ в пределах 27 – 32 % (масс.) и 65 – 72 % (масс.) трис(2-этилгексил)фосфата не оказывает заметного влияния на электроаналитические характеристики изготовленных мембран. При выходе за указанные пределы наблюдается ухудшение рабочих

характеристик мембраны, таких как крутизна электродной функции и стабильность потенциала.

Рассчитанные значения коэффициентов потенциометрической селективности сенсора с мембраной № 5 оптимального состава приведены в табл.2.

Таблица 2. Коэффициенты потенциометрической селективности сенсора, изготовленного на основе мембраны № 5, к уранил-ионам.

Ион	Cs ⁺	Rb ⁺	K ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
K ^{пот}	8,0•10 ⁻⁵	8,2•10 ⁻⁵	9,0•10 ⁻⁵	1,1•10 ⁻⁴	3,0•10 ⁻⁵	1,0•10 ⁻⁴	2,2•10 ⁻⁵

Как видно из табл.2, все найденные значения не больше 10⁻⁴. что свидетельствует о высокой селективности нового сенсора по отношению к уранил-иону в присутствии катионов щелочных и щелочноземельных металлов.

В целом, можно заключить, что предложенный в работе потенциометрический сенсор на основе новой гибридной мембранной композиции, включающей сульфанил-клозо-декаборатный анион, отличается низким пределом обнаружения и высокой селективностью. Он может быть рекомендован для количественного определения уранил-ионов, образующихся при растворении различных урансодержащих продуктов, как в лабораторных, так и в промышленных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karve M, Rajgor RV* (2008) Amberlite XAD-2 impregnated organophosphinic acid extrac-tant for separation of uranium(VI) from rare earth elements. Desalination 232:191–197
2. *Kessler G* (2011) Proliferation-proof uranium/plutonium fuel cycles: safeguards and non-proliferation. KIT Scientific Publishing, Germany

3. *Kakhki RMZ, Rounaghi G* (2011) Selective uranyl cation detection by polymeric ion selective electrode based on benzo-15-crown-5. *Mater Sci Eng, C* 31:1642–1673.
4. *Gupta VK, Mangla R, Khurana U, Kumar P* (1999) Determination of uranyl ions using poly-(vinyl chloride) based 4-tertbutylcalix[6]arene membrane sensor. *Electroanalysis* 11:573–576
5. *Saleh MB, Soliman EM, Abdel Gaber AA, Ahmed SA* (2006) Novel PVC membrane uranyl ion-selective sensor. *Sens Actuators, B* 114:199–205
6. *Shamsipur M, Mizani F, Mousavi MF, Alizadeh N, Alizadeh K, Eshghi H, Karami H* (2007) A novel flow injection potentiometric graphite coated ion-selective electrode for the low level determination of uranyl ion. *Anal Chim Acta* 589:22–32
7. *Jain AK, Gupta VK, Khurana U, Singh LP* (1997) A new membrane sensor for UO_2^{2+} - ions based on 2-hydroxyacetophenoneoximethiourea-trioxane resin. *Electroanalysis* 9:857–860
8. *Ramkumar J, Maiti B* (2003) Nafion-coated uranyl selective electrode based on calixarene and tri-n-octyl phosphine oxide. *Sens Actuators, B* 96:527–532
9. *Duncan DM, Cockayne JS* (2001) Application of calixarene ionophores in PVC based ISEs for uranium detection. *Sens Actuators, B* 73:228–235
10. D.L. Manning, J.R. Stokely, D.W. Magouyrk, *Anal. Chem.* 46 (1974) 1116.
11. N.V. Serebrennikova, I.I. Kukushkina, N.V. Plotnikova *Zh. Anal. Khim.* 37 (1982) 645.
12. G.J. Moody, J.M. Slater, J.D.R. Thomas, *Analyst* (London) 113 (1988) 699.
13. I. Goldberg, D. Meyerstein, *Anal. Chem.* 52 (1980) 2105.
14. C.S. Luo, F.C. Chang, Y.C. Yeh, *Anal. Chem.* 54 (1982) 2333.
15. M. Oleg, N. Elga, A. Svetlana, *Analyst* 116 (1991) 715.
16. M.B. Saleh, *Indian J. Chem.* 31A (1992) 12.
17. A.N. Khramov, A.R. Garifzyanov, V.F. Toropova, *Zh. Anal. Khim.* 49 (1994) 1124.

18. V.K. Gupta, R. Mangla, U. Khurana, P. Kumar, *Electroanalysis* 11 (1999) 573.
19. Saad S.M. Hassan, Mounir M. Ali, Amr M.Y. Attawiya . *Talanta* 54 (2001) 1153–1161
20. А. В. Копытин, К. Ю. Жижин, Ю. И. Урусов, В. Н. Мустьяца ,Ю. В. Кокунов, Н. Т. Кузнецов. *ЖАХ*, 2011 г., том 66, № 7, с. 779–782.
21. Копытин А. В., Жижин К. Ю., Урусов Ю. И., Мустьяца В. Н., Кокунов Ю. В., Кузнецов Н. Т. // *Журн. аналит. химии*. 2012, т. 67, №2, 203 – 206.
22. Kubasov A.S., Turishev E.S., Polyakova I.N., Matveev E.Yu., Zhizhin K.Yu. and Kuznetsov N.T. // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 828. P. 106;
23. Kubasov A.S., Matveev E.Yu., Turyshev E.S., Polyakova I.N., Nichugovskiy A.I., Zhizhin K.Yu., Kuznetsov N.T. // 2018. V. 477. P.277-283;
24. IUPAC, Recommendation for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *J. Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 507.

Роль микробных биопленок в формировании аутигенных минералов и изменении геохимических параметров системы водоносных горизонтов

Попова Надежда Михайловна

Введение.

Техногенное загрязнение подземных вод органическими веществами, анионами минеральных кислот, тяжелыми металлами и радионуклидами может интенсифицировать развитие микробных сообществ в виде биопленок на границе твердой и жидкой сред. Микробные сообщества биопленок в условиях загрязнения достаточно защищены за счет плотного полисахаридного матрикса и имеют возможность активного развития в условиях симбиотических или синтрофных взаимоотношений. Биогеохимическая деятельность микробных биопленок может существенно снижать неконтролируемую миграцию токсикантов, а использование ряда методов *in situ* стимулирования этого процесса позволит минимизировать риски попадания токсичных соединений в водозаборы и открытую гидросеть. В последние десятилетия биоремедиация загрязненных экосистем становится все более востребована ввиду ее относительно низкой стоимости и высокой эффективности, особенно это касается подземных вод, когда другие методы мало применимы. В тоже время, получение фундаментальных знаний об особенностях влияния подземной микрофлоры при комплексном загрязнении на систему водоносного горизонта необходимо для обеспечения надежного и долговременного эффекта биотехнологического процесса.

На настоящий момент известно, что большая часть бактерий, обитающих в природной среде и организме хозяина, находится в основном не в виде планктонных организмов, а формируют сложные структуры в виде сообществ, окруженных экзополисахаридным (ЭПС) матриксом – биопленки [1, 17, 24]. Формирование подобных структур обеспечивает эффективный рост и размножение бактерий в жидких средах, повышая их выживаемость [2], чему также способствует наличие сигнальной системы в бактериальной консорции

[18]. Поверхностно-ассоциированные сообщества защищают бактерии, способствуют функциональному разделению внутри сообщества, создают барьер против механических и физических раздражителей и способствуют сохранению генотипа [22, 25]. Секретия внеклеточного полимерного матрикса, состоящего из ДНК, белков, липидов и полисахаридов, способствует адгезии между клетками и поверхностями [1, 19, 23]. Прикрепление микробов к естественным поверхностям - сложный и динамичный процесс, включающий взаимодействие между организмом, поверхностью и водной фазой. Подземные водные системы представляют собой сложную и неоднородную среду, в которой разный минеральный состав приводит к разному химическому составу поверхности и пространственной неоднородности на микромасштабах, которые способствуют или препятствуют росту колонии, влияют на состав сообщества [27].

Также известно, что бактерии участвуют в формировании пород и преобразовании грунтов, огромный пласт различных осадочных пород был создан микроорганизмами. Рост биопленок на породах способен уменьшить проницаемость грунтов и, тем самым, способствовать локализации загрязнений. Примеры развития биопленок на различных породах привел в своей статье Х.-К. Флемминг в 2019 году [3]. В условиях водоносного горизонта биопленка чаще всего развивается на поверхности частиц породы или песка, а также между этими частицами. Такое расположение обусловлено тем, что микроорганизмы используют грунт в качестве субстрата при условии наличия на нем глинистой подушки.

Биопленки влияют на состав породы, потребляя необходимые для своей жизнедеятельности микроэлементы, в связи с чем может происходить изменение прочностных, сорбционных свойств, а также проницаемости, пористости и влагоемкости.

Роль микроорганизмов в биоремедиации подземных вод.

Очистка водных систем от загрязнителей различных видов может проходить как *ex situ*, так и непосредственно в месте загрязнения (рис.1) [8, 20,

21]. Закономерно, что изъятие загрязненных вод из водоносных горизонтов экономически и технически крайне сложно, в связи с чем логично рассмотрение биоремедиации *in situ*. Для подземных водных систем наиболее подходящими являются техники проницаемого реактивного барьера и стимуляции эндогенной микробиоты. Проницаемый реактивный барьер - это комплексная технология, совмещающая физические, химические и биологические виды очистки [21]. В идеальных условиях, барьеры достаточно реактивны для улавливания частиц загрязнителя, и достаточно проницаемы для свободного прохождения тока воды, однако с течением времени пористость барьерных материалов уменьшается, что приводит к снижению долгосрочной эффективности [8]. В связи с этим для очистки водоносных горизонтов наиболее оптимальной техникой биоремедиации, как экономически, так и технологически, является стимуляция автохтонных микроорганизмов.

При проведении стимулирующего воздействия необходимо учитывать влияние окружающей среды, такое как изменчивость pH, количества углерода и/или фосфатов, что будет определять степень таксономического разнообразия между минеральными микроншами, а тип поверхности в конечном итоге контролирует филогенетическое разнообразие между этими микроокружениями. Из-за своего уникального и изменчивого химического состава породы и минералы водоносных горизонтов следует рассматривать как экосистемы, которые в первую очередь заселены уникально адаптированными микробами [27].



Рис.1 Техники биоремедиации

Микробиом подземных вод содержит тысячи различных видов, которые могут серьезно повлиять на глобальные биогеохимические циклы элементов и качество воды. Чтобы лучше понимать подповерхностные химические и биохимические процессы, связанные с макрокомпонентами радиоактивных отходов, необходимо точно определить геохимический и бактериальный состав исходных грунтовых вод [4]. Так, по сообщениям Jroundi et al., в приповерхностных водах создается положительный ОВП (окислительные условия) и там же могут наблюдаться самые высокие концентрации нитратов, Mg и Ca. Эти условия обычно связаны с размножением аэробных гетеротрофных бактерий, которые используют кислород (в процессе аэробного дыхания) как доступный конечный акцептор электронов для выработки энергии. Когда кислород заканчивается, аэробные денитрификаторы переходят к нитратному дыханию, при котором нитраты используются в качестве конечного акцептора электронов и постепенно превращаются в N_2 с помощью нитратредуктазы (Nar или Nao), нитритредуктазы (Nir), NO-редуктазы (Nor) и N_2O -редуктазы (Nos). Этот процесс крайне важен для ремедиации водоносных горизонтов, куда происходит утечка загрязнителей из старых шламохранилищ. Без

предварительной нитрат-редукции дальнейшие процессы очистки крайне затруднены.

В последнее десятилетие все больше внимания уделяется микробной очистке водных систем от растворимого урана (VI), при которой осуществляется его связывание в нерастворимых соединениях в виде урана (IV) [5]. Xu et al. были проведены успешные эксперименты по очистке водоносных горизонтов при стимуляции естественных микробных сообществ. Одним из вариантов стимуляции может являться закачка биогаза, что уже показало свою эффективность при очистке бытовых отходов [6]. Также было обнаружено, что микроорганизмы, способные к удалению радионуклидов из водных систем, присутствуют там исходно. Вместе с тем, было доказано, что микроорганизмы способны выживать при радиационном облучении более 1,6 кГр [9]. Таким образом, основной задачей биоремедиации водоносных горизонтов *in situ* является эффективная стимуляция микробных сообществ для развития ключевых групп микроорганизмов. Кроме того, важным аспектом является именно развитие биопленок, ввиду их лучшей защищенности и способности переносить стрессовые условия длительное время, а также такой значимой особенности, как способность накопления тяжелых металлов и радионуклидов в полисахаридном матриксе [7].

Так, продемонстрирован технологический аспект биоремедиации водоносных горизонтов, однако нужно рассмотреть влияние биологического компонента на геохимические параметры водной системы, без изучения которого моделирование биоремедиационных процессов не представляется возможным.

Микроорганизмы в геохимических процессах.

На многие геохимические процессы, происходящие при температуре и давлении земной поверхности, влияют микроорганизмы, особенно бактерии [41]. Как и любое другое живое существо, бактерии как совокупность преследуют единственную цель - воспроизводить и поддерживать свою жизненную форму. Для достижения этой цели бактерии должны использовать

энергию и материалы, которые могут быть получены только из окружающей их среды. С увеличением бактериальной биомассы происходит накопление изменений в окружающей среде. Химический состав воды, населенной бактериями, изменяется, и любые равновесные реакции, происходящие в этой воде или между этой водой и связанными с ней твердыми фазами, могут вызвать сдвиг в химическом составе водных или твердофазных соединений. Некоторые элементы, такие как кислород, могут просто потребляться микробами в процессе аэробного дыхания. Возникающие в результате бескислородные условия могут вызвать сопутствующие изменения в некоторых редокс-чувствительных разновидностях элементов, таких как сера. Бактериальное использование или производство окисленных или восстановленных химических веществ может вызвать дальнейшие большие сдвиги в окислительно-восстановительном потенциале местной окружающей среды. Производство ацидогенных или потребляющих протоны веществ может вызывать радикальные сдвиги pH в любом направлении, в зависимости от организма, исходного материала и образующихся продуктов.

Действительно, нынешнее состояние земной поверхности в значительной степени связано с действием микроорганизмов на химические вещества, обнаруженные в окружающей среде. Фотосинтезирующие организмы (включая цианобактерии, которых часто называют сине-зелеными водорослями) создали окислительную атмосферу. Многие важные геохимические реакции происходят вопреки термодинамическим предсказаниям, в то время как другие происходят со скоростью, которая была бы сочтена невозможной, если бы работали только абиотические реакции. То есть, микроорганизмы оказывают существенное влияние на геохимические циклы, ускоряя ряд реакций и изменяя условия их протекания.

Древняя история Земли полностью связана с эволюцией микробов: изменения химического состава железа и серы в древних морях, кислородообразование палеопротерозоя, круговорот углерода на поверхности и диагенетические процессы (совокупность процессов преобразования

рыхлых осадков в осадочные горные породы) [42]. Летописью вышеперечисленных процессов являются строматолиты - ископаемые остатки бактериальных матов, а также осадочные породы. На данный момент все эти процессы также протекают, однако их результаты не так заметны в коротких промежутках времени. Микроорганизмы осуществляют важную функцию в подвижности металлов, радионуклидов и органических загрязнителей, являясь ключевым компонентом для прогнозирования подвижности и уменьшения загрязнения. Бактерии имеют решающее значение для многих процессов, влияющих на качество воды, сельское хозяйство и климат. Например, роль микробов в круговороте азота является ключом к пониманию уровней парниковых газов; сельское хозяйство опирается на биотехнологическое производство добавок и др.

Микробные биопленки функционируют как консорциум, в котором взаимосвязаны биогеохимические циклы и биохимические процессы, и это тесное взаимодействие позволяет разным группам микроорганизмов использовать продукты метаболизма друг друга. Формирование этих сложных сообществ осуществляется в процессе экологической сукцессии [40].

Биоминерализация

Микробное осаждение карбонатов является важным процессом в связывании большого количества углерода в разные геохронологические эпохи [30]. Процесс называется биоминерализацией, он также наблюдается и у других групп живых организмов, включая хордовых. Например, докембрийские строматолиты образовались в результате улавливания, связывания и осаждения карбоната кальция в результате роста и метаболизма микроорганизмов. Современные карбонатные микробиалиты встречаются в широком диапазоне сред, включая пресную воду, океаны, гиперсоленые озера и почвы [31].

Среди наиболее распространенных биогенно образующихся минералов находятся кальцит, арагонит (оба CaCO_3), поддерживающие трехмерную организацию скелета моллюсков, иглокожих, кальциспонгов, кораллов,

некоторых водорослей и других. Для осаждения карбоната кальция требуется свободный Ca^{2+} и бикарбонат (HCO_3^-). Бикарбонат является продуктом гидратации CO_2 , который, в свою очередь, может образоваться и неорганически, и как побочный продукт бактериального метаболизма. Среди метаболических путей, участвующих в осаждении CaCO_3 находятся анаэробное окисление сульфидов, фотосинтез, окисление метана, аммонификация, денитрификация, сульфатредукция и разложение мочевины [32, 33]. Доказано, что карбонат кальция может накапливаться в бактериальных биопленках (прим. *B. subtilis*) в виде ромбоэдрического кальцита, игольчатого арагонита и гексагонального ватерита [26, 32]. Помимо карбонатов, в биопленках возможно накопление нитратов, силикатов, оксалатов кальция, галита, гипса, оксидов и фосфатов [32]. Считалось, что биоминерализация возможна только в щелочной среде. Щелочная среда способствует образованию карбонат-ионов и отрицательно заряжает функциональные группы на поверхности бактериальных клеток. Однако Oppenheimer-Shaanan et al. доказали, что биоминерализация может проходить и при нейтральных, и при кислых условиях, щелочная среда создается внутри бактериальной биопленки [26, 28]. Также исследования *ex situ* показывают, что внеклеточные полимерные вещества (EPS), продуцируемые биопленками, влияют на осаждение и регулируют структуру минерализации [29]. Процесс биоминерализации связан как с включениями карбонатов в матрикс биопленки, так и с прикреплением ионов к клеточным стенкам. Безусловно, минеральные включения изменяют морфологию биопленок, влияя на ее проницаемость для других веществ, механическую прочность и силу сцепления с поверхностью, а также на метаболические особенности агрегации.

Помимо вышеперечисленных соединений, включениями биопленок могут являться также и металлы. Микроорганизмы играют важную роль в биогеохимическом круговороте железа в окружающей среде, от анаэробных водоносных горизонтов или районов воздействия шахт до глубокого морского дна [34, 35]. Микробные превращения веществ путем изменения степени

окисления металла приводят к высвобождению энергии, потребляемой микроорганизмами, а также к концентрации металлов, в качестве побочного продукта, что, впоследствии, приводит к образованию руд. Применение биопленок в промышленности также связано с их воздействием на геохимические превращения минералов - ускорение процессов добычи меди из халькопирита путем биовыщелачивания [38].

Кроме того, наиболее распространенные Fe (III)-минералы в приповерхностных водных и наземных системах относительно нерастворимы из-за околонеитральных значений pH и окислительной среды. Железоредукторы могут использовать железосодержащие минералы (соединения трехвалентного или двухвалентного железа, в форме оксигидроксида, карбоната, фосфата или силиката) в качестве акцептора электронов. Так, например, *Shewanella putrefaciens* и *Geobacter metallireducens* способны к редукции железа и тяжелых металлов, которые могут входить в состав яроситов [34, 35], часто встречающихся в кислых почвах, в шахтных отходах с высоким содержанием сульфатов или как продукты осаждения железа в металлургических процессах, изменяя при этом химические параметры среды. То есть, при построении моделей миграции загрязнителей необходимо учитывать потенциальное влияние биоты, которая способна переводить уже иммобилизованные тяжелые металлы (свинец, ртуть, медь, цинк, серебро, хром, мышьяк и селен [35]) и радионуклиды из минералов гидроксисульфата железа в растворенный вид, разрушая минеральный каркас. И Fe(III), и SO_4^{2-} могут служить концевыми акцепторами электронов для анаэробных бактерий, и любой из этих процессов может способствовать растворению минералов. Было показано, что сульфатредуцирующая бактерия *Desulfovibrio desulfuricans* восстанавливает структурный SO_4^{2-} ярозита до S^{2-} [36], однако Fe не высвобождается, а скорее связывается S^{2-} , образуя макинавит (FeS). Многие металлы, связанные с ярозитом, такие как Pb, Hg и Cd, также могут образовывать нерастворимые сульфиды и оставаться иммобилизованными в сульфатредуцирующих условиях. Так,

сульфатредуцирующие бактерии способны к образованию сульфидов железа, в которые могут быть заново включены тяжелые металлы и радионуклиды, выделяемые из яросита [34]. Иммобилизация металлосодержащих соединений возможна благодаря высокой продукции ЭПС-матрикса, в котором имеются функциональные группы, взаимодействующие с минералом. Железоредакующие бактерии не только могут высвобождать металлы (такие как Pb, Hg, Cu, Zn, Ag, Cr, As, Se), связанные в структуре яросита, но также могут предотвращать образование нерастворимого S^2 сульфатредуцирующими бактериями в результате конкурентного подавления этих микробов [37]. Таким образом, железоредакующие бактерии потенциально сильнее влияют на высвобождение металлов, чем сульфатредуцирующие бактерии.

Биопленкообразование на поверхности железосодержащих минералов было подробно изучено Ф. Грандвеллом. Было показано, что микробные сообщества могут целенаправленно населять участки с высоким содержанием Fe (пирит, а не кварцевый минерал) [39], в структуре биопленки на начальных этапах развития наблюдается увеличение водяных каналов, однако в зрелой биопленке их количество снижается, а количество продуктов коррозии увеличивается. Было доказано, что в среде происходит специализация микроорганизмов: на минерале определенного типа (пирит) развиваются железоредукторы, продуцирующие биопленку, в которой создается микросреда с повышенной концентрацией ионов двухвалентного и трехвалентного железа, что приводит к увеличению скорости роста бактерий и растворения пирита.

Одним из факторов, влияющих на микроорганизмы при биоремедиации вод с загрязнением концентрированными радиоактивными отходами, является ионизирующее излучение. В проведенных исследованиях радиационного воздействия на микробные сообщества было выделено несколько важных аспектов: в условиях дефицита углеродных соединений происходит селекция сообщества с увеличением доли железоредакующих микроорганизмов, что

также может происходить в результате увеличения биодоступности железа [9]. Ионизирующее воздействие на минералы может приводить к изменению степени окисления содержащегося в них железа. Например, облучение привело к восстановлению Fe (III) в ряде материалов, включая глины и гетит [10–13]. С другой стороны, индуцированное облучением окисление Fe в стали и водных растворах Fe (II) привело к образованию оксидов Fe (II)/(III) - лепидокрокита, маггемита и магнетита [14, 15]. То есть изменения степени окисления Fe в результате радиационного воздействия влияют на доступность Fe (III) для микробного дыхания. В дополнение, в связи с радиационно-индуцированным удалением других акцепторов электронов, таких как нитрат, микробное восстановление Fe (III) также может начаться раньше. Эти результаты имеют большое значение для геодезического захоронения радиоактивных отходов; при этом стимуляция сообщества, восстанавливающего Fe (III), радиацией может усилить редукционные и осадительные процессы [9]. Также нельзя забывать о сопутствующем процессе радиолитического распада воды, который приводит к высвобождению водорода как дополнительного донора электронов в сочетании с усиленным восстановлением альтернативных акцепторов, что могло бы стать основой новой экосистемы в глубинной биосфере.

Влияние микроорганизмов на водные системы

Известно, что микробы способны влиять на геохимические процессы на экосистемном уровне. Бактерии не только способны к биоминерализации, но также воздействуют на водоносные горизонты, изменяя скорость растворения минералов. Микробные процессы, сосредоточенные на границах раздела твердой и жидкой фаз, могут значительно влиять на кальцификацию и концентрацию растворенных веществ. В карстовом водоносном горизонте Эдвардс микробы, населяющие поверхности водоносного горизонта, увеличивают скорость растворения вмещающей породы [43].

На химический состав воды на границе раздела отложений и воды влияют: во-первых, осаждение и унос твердых частиц, богатых металлами; во-вторых, адсорбция металлов на глинах, оксидах или гидроксидах металлов, а также органическом матриксе биопленок; и, в-третьих, осаждение соединений металлов или соосаждение металлов водными оксидами Fe и Mn, карбонатами и фосфатами. Однако роль микроорганизмов, в частности биопленок, редко рассматривалась как важный фактор влияния. Толщина биопленки может быть всего несколько миллиметров, но все же если принять во внимание большую поверхность водоносного горизонта, заселенного биопленками, то объем воды, попадающий непосредственно под микробное воздействие, существенный. Эпилитные микробные биопленки также являются высокореактивными поверхностями, способными накапливать растворимые компоненты из вышележащей водной микросреды. В этом отношении биопленки доминируют в реакционной способности у границ твердой и жидкой фазы, и за счет адсорбции растворенных компонентов оказывают влияние на перенос растворенных ионов из гидросферы в осадки. Связанные металлы могут затем иммобилизоваться в виде устойчивых минеральных фаз [52].

С одной стороны, геохимические свойства раствора влияют на микробную активность через доступность субстрата, термодинамические регуляции и ингибирование. С другой стороны, микробная активность влияет на pH раствора, процессы восстановления/окисления (Eh), комплексообразование металлов, реакции адсорбции/десорбции и растворения/осаждения [44]. При этом, состав микробного сообщества в водоносном горизонте может сильно варьировать в связи с неоднородными концентрациями растворенных соединений, например, кислорода, сульфатов и карбонатов, а также значениями pH среды. Микроорганизмы морских и пресных водных систем могут сильно влиять на значения pH среды, выделяя кислород и связывая углекислый газ в нерастворимые осадки.

Биопленки следует рассматривать как важные составляющие биогеохимического цикла, контролирующие химический состав воды на границе раздела отложений и воды посредством процессов осаждения металлов и низкотемпературного образования силикатных минералов. Результаты бактериальной биоминерализации на границе раздела слоев водоносного слоя и воды также имеют важное значение для ранней диагенетической окислительно-восстановительной химии железа. В пресноводных отложениях гидроксиды аморфного железа считаются наиболее важным источником Fe(III) для железоредуцирующих бактерий, причем скорость восстановления Fe(III) быстро снижается по мере углубления от поверхности из-за истощения мелкокристаллических гидроксидов Fe(III), а другие минералы железа восстанавливаются гораздо медленнее [45].

Аутигенное минералообразование

Бактериальные биопленки имеют естественный механизм концентрации веществ, одним из эффектов которого является создание градиента концентрации нутриентов внутри матрикса в результате реакционно-диффузионных взаимодействий. Большая плотность заряда матрикса биопленки в сравнении с жидкой средой приводит к увеличению градиента концентрации веществ в непосредственной близости от бактериальной агрегации. Также во взаимодействии с растворенными ионами участвуют реактивные амфотерные группы, содержащиеся в полимерах клеточных стенок и наружных оболочек [45, 46]. К ним относятся карбоксильные и фосфатные группы в клеточной стенке и внешней мембране, а также карбоксильные и гидроксильные группы в окружающих капсулах и оболочках. При нормальном pH эти полимеры ионизированы и являются анионами. Некоторые клеточные полимеры реагируют с растворенными веществами как ионообменные смолы, другие же обладают большей селективностью. Уже после прикрепления катионы повышают способность биопленки к гетерогенной нуклеации и созданию дополнительных сайтов связывания. При

низких концентрациях металла поверхностное комплексообразование является доминирующим физико-химическим механизмом иммобилизации металла. Однако, при перенасыщении раствора вблизи биопленки может происходить абиогенное кристаллообразование в сайтах нуклеации.

Тип биоминерализации зависит от химического состава воды, чаще всего бактериальные клетки последовательно осаждают Fe и Al-силикаты различного состава и структуры [45]. Глины - один из самых крупных и разнообразных известных сообществ минералов. Подавляющее большинство глинистых минералов представляют собой силикат алюминия с различными другими катионами, замещенными в кристаллической решетке. Замена Si или Al может привести к избытку отрицательного заряда, который нейтрализуется адсорбцией дополнительных катионов на внешних минеральных поверхностях или в межслоевых пространствах [53]. Биогеохимические циклы органического углерода и железа сильно взаимосвязаны. Железо имеет преимущество при биоминерализации в сравнении с одновалентными щелочными металлами или двухвалентными щелочноземельными металлами за счет более предпочтительного валентного состояния, радиуса и энергии гидратированного иона [47, 48]. Трехвалентное железо имеет аналогичные преимущества перед другими переходными металлами, такими как Co, Ni, Cu и Zn, когда лигандный участок включает атомы-доноры кислорода, например, связанные с карбоксильными и фосфатными группами [49]. Нельзя также отрицать того факта, что железо является наиболее распространенным металлом в водных средах из вышеперечисленных.

Начальным этапом биоминерализации является сорбирование свободных водных форм железа (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$), затем происходит насыщение отрицательно заряженной поверхности бактериальной клетки и матрикса катионами, конечным этапом является осаждение ионов железа. Богатые Fe участки в стенках микробных клеток и биопленки служат кинетически благоприятными сайтами для отложения гидроксида железа и потенциального образования глиноподобных неорганических фаз [45]. Как

уже было сказано, в ассоциации с биогенно образованными глинистыми минералами встречаются Fe, Si и Al, а также K в различных соотношениях. Их включения приводят к образованию зерен, близких к шамозиту, глаукониту, мусковиту, иллиту и каолину. Вероятно, что исходные Fe, Al-силикатные фазы осаждались непосредственно, когда растворенные кремнезем и алюминий реагировали с ячеисто связанным железом через водородную связь между гидроксильными группами связанного железа с гидроксильными группами растворенных кремния и алюминия. Само железо при этом может находиться как в виде гидратированных ионов, адсорбированных на поверхности клетки, или они могут быть твердофазными осадками, формирующимися из перенасыщенных растворов в матриксе биопленки.

Заряд железа строго pH зависим, следовательно, при нейтральных значениях вокруг ионов железа будут накапливаться катионы, создавая двойной электрический слой, в котором железо присоединяется к бактериальной поверхности в виде сферического комплекса, в то время как растворенный диоксид кремния и алюминий присоединяются в виде более диффузных внешних слоев [50].

Все, что нейтрализует или уменьшает заряд коллоидов, например, клеточная поверхность бактерий, если коллоиды заряжены положительно, или адсорбированное железо, если коллоиды отрицательно заряжены, приводит к флокуляции растворенных частиц Fe, Al - силикатов и продуктов выветривания. То есть, в случае роста биопленки в насыщенных глинистых средах абиогенные реакции будут дополнительно ускорять процессы преципитации. Тогда как развитие биопленки в среде с малым содержанием растворенных веществ минералообразование проходить не будет, однако препятствий для прохождения таких физиологических процессов, как сульфат- и железоредукция, не создается [45]. Агрегация глиноподобных прекурсоров в конечном итоге приводит к образованию аморфных и плохо упорядоченных неорганических фаз, с химическим составом, близким к

шамозиту или бертьерину, которые также претерпевают изменения, дегидратируя или превращаясь в более стабильные кристаллические формы.

Также при аутигенном образовании глинистых минералов за их состав отвечает два параллельно проходящих процесса. С одной стороны, растворенное железо легко адсорбируется на анионно заряженном органическом материале. С другой стороны, растворенный кремний в форме кремниевой кислоты имеет большой отрицательный поверхностный заряд, который делает его очень реактивным по отношению к гидроксидам металлов уже связанных с клетками. Связывание силикатного аниона с биопленками более эффективно при наличии в их структуре связанного Fe(III) и при слабом щелочном значении pH. При очень кислом pH (около 2-3), который иногда встречается в хвостохранилищах, ацидофильные бактерии, такие как *Thiobacillus sp.*, были окружены мелкозернистым кремнеземом. Этот процесс может иметь значение в хвостохранилищах с преобладающим сульфатным загрязнением, где образование оксидов железа ограничено [51].

Бактериальные клетки способны регулировать заряд клеточной стенки путем протонного транспорта, снижая таким образом количество сайтов для присоединения катионов металлов. Однако при повышенном содержании катионов в водоносном горизонте клетки теряют способность компенсировать минерализацию [45]. Формирование глинистых включений в биопленке повышает выживаемость консорции за счет большей доступности нутриентов, а также усиления защитных свойств матрикса ввиду минерализации матрикса.

Итак, суммируя вышесказанное, микроорганизмы обычно ассоциируются с мелкозернистыми (Fe, Al)-силикатами переменного состава. Поэтому для аутигенного образования глинистых минералов необходимо наличие железа, процесс его сорбции для бактерий, образующих биопленки не сложен, также его присутствие приводит к облегченному присоединению кремния и алюминия ввиду создания дополнительных сайтов нуклеации, при их присутствии в водоносном горизонте. Кроме того, ионы железа и кальция имеют схожие сайты связывания на бактериальной поверхности, однако

образования карбоната кальция обнаружено только в обедненных железом средах [45].

Заключение

Развитие микроорганизмов в водоносных горизонтах изменяет их геохимические параметры (рН, окислительно-восстановительные условия). Ввиду того, что существование бактерий в виде прикрепленных форм обладает преимуществом по сравнению с планктонными клетками, необходимо также учитывать влияние биопленок. Бактериальные консорции, прикрепляясь к поверхности минеральных слоев, составляющих границы водоносного горизонта, могут способствовать их растворению и выщелачиванию веществ, в основном, потребляемых клетками нутриентов. Кроме того, за счет взаимодействия с органическими группами возможно присоединение катионов металлов, в особенности, железа, которое, в свою очередь, является центром нуклеации глинистых минералов, (Fe, Al)-силикатов. Также микроорганизмы обладают способностью к восстановлению различных соединений: нитратов, сульфатов, тяжелых металлов и радионуклидов. Таким образом, бактериальные сообщества способны изменять химический состав водных систем, преобразуя, растворяя и иммобилизуя различные соединения. При развитии биопленок на большой площади их влияние на окружающую среду может быть значительным. В связи с этим стимуляция их развития является ключевым этапом биоремедиационного воздействия для комплексной очистки водоносных горизонтов.

Список литературы.

1. Flemming H.-C. The biofilm matrix / H.-C. Flemming, J. Wingender // Nat. Rev. Microbiol. – 2010. – Vol. 8(9). – P. 623-633.
2. Flemming H.-C. Biofilms: an emergent form of bacterial life / H.-C. Flemming, J. Wingender, U. Szewzyk [et al.] // Nat Rev Microbiol. – 2016. – Vol. 14. – P. 563-575 <https://doi.org/10.1038/nrmicro.2016.94>

3. Flemming H.-C., Wuertz S. Bacteria and archaea on Earth and their abundance in biofilms. *Nature Reviews Microbiology*. – 2019. – 14 p. doi:10.1038/s41579-019-0158-9
4. F. Jroundi, et al. Profiling native aquifer bacteria in a uranium roll-front deposit and their role in biogeochemical cycle dynamics: Insights regarding in situ recovery mining / *Sci Total Environ*, Vol. 721, 2020, 137758, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137758>.
5. Xu, M., Wu, WM., Wu, L. et al. Responses of microbial community functional structures to pilot-scale uranium in situ bioremediation. *ISME J* 4, 1060–1070 (2010). <https://doi.org/10.1038/ismej.2010.31>
6. Ge, S.; Ma, J.; Liu, L.; Yuan, Z. The Impact of Exogenous Aerobic Bacteria on Sustainable Methane Production Associated with Municipal Solid Waste Biodegradation: Revealed by High-Throughput Sequencing. *Sustainability* 2020, 12, 1815. <https://doi.org/10.3390/su12051815>
7. Bhat, R. A., Hakeem, K. R., & Dervash, M. A. (Eds.). (2020). *Bioremediation and Biotechnology*, Vol 2. doi:10.1007/978-3-030-40333-1
8. Azubuike, C.C., Chikere, C.B. & Okpokwasili, G.C. Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects. *World J Microbiol Biotechnol* 32, 180 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2137-x>
9. Brown, A. R., Boothman, C., Pimblott, S. M., & Lloyd, J. R. (2015). The Impact of Gamma Radiation on Sediment Microbial Processes. *Applied and Environmental Microbiology*, 81(12), 4014–4025. doi:10.1128/aem.00590-15.
10. Bank TL, Kukkadapu RK, Madden AS, Ginder-Vogel MA, Baldwin ME, Jardine PM. 2008. Effects of gamma-sterilization on the physico-chemical properties of natural sediments. *Chem. Geol.* 251:1–7.
11. Ladrière J. 1998. Irradiation effects detected by Mössbauer spectroscopy in iron complexes. *Hyperfine Interact.* 113:411–418.
12. Gournis D, Mantaka-Marketou AE, Karakassides MA, Petridis D. 2000. Effect of γ 669 irradiation on clays and organoclays: a Mössbauer and XRD study. *Phys. Chem. Miner.* 27:514–521.
13. Plötze M, Kahr G, Stengele RH. 2003. Alteration of clay minerals - gamma-irradiation effects on physicochemical properties. *Appl. Clay Sci.* 23:195–202.
14. Daub K, Zhang X, Noel JJ, Wren JC. 2011. Gamma-radiation-induced corrosion of carbon steel in neutral and mildly basic water at 150 degrees C. *Corros. Sci.* 53:11–16.
15. Yakabuskie PA, Joseph JM, Keech P, Botton GA, Guzonas D, Wren JC. 2011. Iron oxyhydroxide colloid formation by gamma-radiolysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13:7167–7175.

16. Martino, A.; Rhodes, M.E.; León-Zayas, R.; Valente, I.E.; Biddle, J.F.; House, C.H. Microbial Diversity in Sub-Seafloor Sediments from the Costa Rica Margin. *Geosciences* 2019, 9, 218.
<https://doi.org/10.3390/geosciences9050218>
17. Sutherland, I. W. (2001). Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework. *Microbiology*, 147(1), 3–9. doi:10.1099/00221287-147-1-3.
18. Shrouf J.D., Nerenberg N. Monitoring bacterial twitter: does quorum sensing determine the behavior of water and wastewater treatment biofilms? / J.D. Shrouf, R. Nerenberg // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 46 (4) – P. 1995-2005.
19. Seviour T. Extracellular polymeric substances of biofilms: Suffering from an identity crisis / T. Seviour, N. Derlon, M.S. Dueholm, H.-C. Flemming, et.al. // *Water research.* – 2019. – Vol. 151. – P. 1-7.
20. Lynch J.M. Bioremediation - prospects for the future application of innovative applied biological research / J.M. Lynch, A.J. Moffat // *Ann. Appl. Biol.* – 2005. – Vol. 146. – P. 217-221.
21. Jørgensen, K. S. (2007). In Situ Bioremediation. *Advances in Applied Microbiology* Volume 61, 285–305. doi:10.1016/s0065-2164(06)61008-3.
22. D'Acunto B. Modeling heavy metal sorption and interaction in a multispecies biofilm / B. D'Acunto, L. Frunzo, V. Luongo, M.R. Mattei // *Mathematics.* – 2019. – Vol. 7(9). – 781-793.
23. Costerton J.W. How bacteria stick / J.W. Costerton, G.G. Geesey, K.-J. Cheng // *Sci. Am.* – 1978. – Vol. 238. – P. 86-95.
24. Costerton J.W. Microbial biofilms / J.W. Costerton // *Microbiol.* – 1995. – Vol. 49. – P. 711-745.
25. Andersson S. Biofilm formation and interactions of bacterial strains found in wastewater treatment systems / S. Andersson, R.G. Kuttuva, C.J. Land, G. Dalhammar // *FEMS Microbiol. Lett.* – 2008. – Vol. 283. – P. 83-90.
26. Oppenheimer-Shaanan, Y., Sibony-Nevo, O., Bloom-Ackermann, Z. et al. Spatio-temporal assembly of functional mineral scaffolds within microbial biofilms. *npj Biofilms Microbiomes* 2, 15031 (2016).
<https://doi.org/10.1038/npjbiofilms.2015.31>
27. Jones AA, Bennett PC. Mineral Ecology: Surface Specific Colonization and Geochemical Drivers of Biofilm Accumulation, Composition, and Phylogeny. *Front Microbiol.* 2017;8:491. Published 2017 Mar 28.
doi:10.3389/fmicb.2017.00491
28. Keren-Paz A. et al. A novel calcium-concentrating compartment drives biofilm formation and persistent infections. *bioRxiv* 2020.01.08.898569;
<https://doi.org/10.1101/2020.01.08.898569>

29. X. Li, D. L. Chopp et.al. Spatial Patterns of Carbonate Biomineralization in Biofilm. *Applied and Environmental Microbiology* Oct 2015, 81 (21) 7403-7410; DOI: 10.1128/AEM.01585-15
30. Perri E, Spadafora A. 2011. Evidence of microbial biomineralization in modern and ancient stromatolites. *Stromatolites Interact Microbes Sediments* 18:633–649.
31. Dupraz C, Reid RP, Braissant O, Decho AW, Norman RS, Visscher PT. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth Sci Rev* 96:141–162. doi:10.1016/j.earscirev.2008.10.005.
32. Ortega-Villamagua E., Gudiño-Gomezjurado M., Palma-Cando A. Microbiologically Induced Carbonate Precipitation in the Restoration and Conservation of Cultural Heritage Materials. *Molecules* 2020, 25, 5499; doi:10.3390/molecules25235499
33. Zhu, T.; Dittrich, M. Carbonate precipitation through microbial activities in natural environment, and their potential in biotechnology: A review. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2016, 4, 1–21.
34. Castro, L.; Blázquez, M.L.; González, F.; Muñoz, J.A.; Ballester, A. Anaerobic Bioreduction of Jarosites and Biofilm Formation by a Natural Microbial Consortium. *Minerals* 2019, 9, 81. <https://doi.org/10.3390/min9020081>
35. Jones, E.J.P.; Nadeau, T.-L.; Voytek, M.A.; Landa, E.R. Role of microbial iron reduction in the dissolution of iron hydroxysulfate minerals. *J. Geophys. Res.* 2006, 111, G01012
36. Ivarson, K. C., R. O. Hallberg, and T. Wadsten (1976), The pyritization of basic ferric sulfates in acid sulfate soils: A microbiological interpretation, *Can. J. Soil Sci.*, 56, 393–406.
37. Lovley, D. R., and E. J. P. Phillips (1987), Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric iron reduction in sediments, *Appl. Environ. Microbiol.*, 53, 2636–2641.
38. Buetti-Dinh, A., Herold, M., Christel, S. et al. Systems biology of acidophile biofilms for efficient metal extraction. *Sci Data* 7, 215 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41597-020-0519-2>.
39. F. Crundwell. The formation of biofilms of iron-oxidising bacteria on pyrite, *Minerals Engineering*, Vol 9, Issue 10, 1996, P. 1081-1089, ISSN 0892-6875, [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(96\)00100-8](https://doi.org/10.1016/0892-6875(96)00100-8).
40. E.G. Lebedeva et al. 2020. Functional Groups of Bacteria and Their Involvement in Geochemical Processes in Microbial Communities of Mineral Sources in Sakhalin Island (Far East, Russia). *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 459 052084.

41. A.L. Mills, 1997. "The Role of Bacteria in Environmental Geochemistry", The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits: Part A: Processes, Techniques, and Health Issues Part B: Case Studies and Research Topics, G.S. Plumlee, M.J. Logsdon, L.F. Filipek.
42. Druschel, Gregory & Kappler, Andreas. (2015). Geomicrobiology and Microbial Geochemistry. 11. 389-394. 10.15496/publikation-11809.
43. Gray, C.J.; Engel, A.S. (2013). "Microbial diversity and impact on carbonate geochemistry across a changing geochemical gradient in a karst aquifer". The ISME Journal. 7 (2): 325–337. doi:10.1038/ismej.2012.105.
44. Dassonville, Fabrice & Renault, Pierre. (2002). Interactions between microbial processes and geochemical transformations under anaerobic conditions: A review. Agronomie. 22. 51-68.
45. Konhauser K.O., Urrutia M.M. Bacterial clay authigenesis: a common biogeochemical process. Chemical Geology, 161, 1999, 399–413.
46. Beveridge, T.J., 1989. The structure of bacteria. In: Poindexter, J.S., Leadbetter, E.R. Eds. , Bacteria in Nature. Plenum, New York, pp. 1–65
47. Ferris, F.G., Beveridge, T.J., Fyfe, W.S., 1986. Iron–silica crystallite nucleation by bacteria in a geothermal sediment. Nature, 320, 609–611.
48. Stone, A.T., 1997. Reactions of extracellular organic ligands with dissolved metal ions and mineral surfaces. In: Banfield, J.F., Nealson, K.H. Eds. , Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals. Min. Soc. Am., Vol. 35. Washington, DC, pp. 309–344.
49. Hughes, M.N., Poole, R.K., 1989. Metal mimicry and metal limitation in studies of metal–microbe interactions. In: Poole, R.K., Gadd, G.M. Eds. , Metal–Microbe Interactions, IRL Press, Oxford, pp. 1–17.
50. Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic Chemistry. Wiley, New York, 1022 pp.
51. Fortin, D., Beveridge, T.J., 1997. Role of the bacterium, *Thiobacillus*, in the formation of silicates in acidic mine tailings. Chem. Geol. 141, 235–250.
52. Hart, B.T., 1982. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. Hydrobiologia 91, 299–313.
53. Konhauser K.O. (2011) Clay Authigenesis, Bacterial. In: Reitner J., Thiel V. (eds) Encyclopedia of Geobiology. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9212-1_17.

Монография

А.В. Афанасьев, Е.В. Белова, Д.А. Бунин, И.Е. Вернигор,
М.А. Волков, К.Э. Герман, А.Т. Глазков, О.И. Гриневич,
А.Ф. Жуков, В.В. Жуликов, Е.С. Капустин, А.Е. Карнаева,
А.В. Копытин, Ю.О. Кудряшова, В.М. Крутских, В.В. Кузнецов,
И.А. Кузнецов, Н.С. Легкодимова, В.В. Лебедев, А.П. Новиков,
Н.М. Попова, Т.В. Пшеничкина, П.А. Синицын, А.В. Ситанская,
Е.С. Турышев, Е.В. Тягнерев, Е.А. Филатова, А.П. Черевинский,
А.А. Шевдин, Е.М. Шишмакова, Д.А. Ханин

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, РАДИОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ В РАБОТЕ НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ

Под редакцией проф. К.Э. Германа

Подписано в печать 23.05.2021 г.
Формат 60х90/16. Усл. печ. л. 32,75.
Тираж 400 экз. Заказ № 1429.

Отпечатано в ООО «Издательский дом «Граница»
123022 Москва, улица 1905 года, д. 7, стр. 1
Тел.: +7 499 259-88-13, +7 495 971-00-75
E-mail: granica_publish@mail.ru
<http://granicagroup.ru>