

### 13-Физическая химия, химическая физика

Арискина Кристина Андреевна, магистрант 1 года обучения  
Васильево, Казанский (Приволжский) федеральный университет, химический институт им. А.М. Бутлерова  
**Исследование особенностей процесса окисления тяжелой нефти**  
Варфоломеев Михаил Алексеевич, к.х.н.  
e-mail: [kristina.ariskina.95@mail.ru](mailto:kristina.ariskina.95@mail.ru) стр. 371

Болгова Дарья Леонидовна, 4 курс  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, инженерная школа  
энергетики  
**Действие нитрата меди (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) на характеристики горения бурого угля**  
Ларионов Кирилл Борисович,  
e-mail: [da-ria-chan@mail.ru](mailto:da-ria-chan@mail.ru) стр. 371

Борисова Елена Михайловна, ст. преподаватель  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, Институт нефти и газа им. М.С. Гудериева  
**Создание многослойных нанопокрывтий на поверхности алюминия, подвергнутого короткоимпульсной лазерной обработке**  
Решетников Сергей Максимович, д.т.н.  
e-mail: [borisovayelena@mail.ru](mailto:borisovayelena@mail.ru) стр. 372

Ишниязов Загир Загитович, магистрант 2 года обучения  
Уфа, Башкирский государственный университет, Физико-технический институт  
**Исследование электронной и химической структуры нанокластеров нефтяных асфальтенов**  
Доломатов Михаил Юрьевич, д.х.н.  
e-mail: [z.z.pti@mail.ru](mailto:z.z.pti@mail.ru) стр. 374

Комаров Илья Александрович, 4 курс  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Инженерная школа  
энергетики  
**Коррозия материалов промежуточных теплообменников в среде гелия, используемого на высокотемпературных газовых реакторах**  
Кузьмин Ариан Валерьевич, к.т.н.  
e-mail: [iak38@tpu.ru](mailto:iak38@tpu.ru) стр. 375

Марков Андрей Вячеславович, магистрант 1 года обучения  
Ижевск, Удмуртский государственный университет, Институт математики информ-х технологий и физики  
**Исследование коррозионно-электрохимических свойств сплава никелид титана TiNi**  
Решетников Сергей Максимович, д.х.н.  
e-mail: [markovandrei.ru@ya.ru](mailto:markovandrei.ru@ya.ru) стр. 376

Морозов Андрей Владимирович, в.н.с., д.т.н.  
Обнинск, "Государственный научный центр Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского",  
отделение теплофизики  
**Использование макроэргических связей биоорганических соединений для накопления тепловой энергии**  
e-mail: [morozovandrey.email@gmail.com](mailto:morozovandrey.email@gmail.com) стр. 377

Назарова Анастасия Юрьевна, м.н.с.  
Томск, Томский научный центр СО РАН, отдел структурной макрокинетики  
**Синтез алюмомagneзиальной шпинели в режиме горения**  
e-mail: [osm.nazarova@yandex.ru](mailto:osm.nazarova@yandex.ru) стр. 378

Пичугин Никита Сергеевич, магистрант 1 года обучения  
Томск, Национальный исследовательский Томский государственный университет, физико-технический  
**Самораспространяющийся высокотемпературный синтез крупнопористых Ni-Al материалов для радиационных горелок**  
Мазной Анатолий Сергеевич, к.т.н.  
e-mail: [pichugin.n.s@inbox.ru](mailto:pichugin.n.s@inbox.ru) стр. 379

Плотникова Анастасия Викторовна, аспирант  
Волгоград, Волгоградский государственный университет, Институт математики и информационных технологий  
**Проявление сверхбыстрого переноса заряда в динамике нестационарного поглощения фенолята пирилия в ацетонитриле**

Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.  
e-mail: [anastasia.plotnikova@volsu.ru](mailto:anastasia.plotnikova@volsu.ru) стр. 381

Радишевская Нина Ивановна  
Томск, Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН  
**Синтез пигментов шпинельного типа методом СВС**

e-mail: [osm.ninaradi@yandex.ru](mailto:osm.ninaradi@yandex.ru) стр. 381

Рогозина Марина Викторовна, доцент  
Волгоград, Волгоградский государственный университет, физико-технический институт  
**Фотофизические и фотохимические процессы: практическое применение и перспективы развития**

e-mail: [marinkarogozina@yandex.ru](mailto:marinkarogozina@yandex.ru) стр. 383

Саломатова Виктория Александровна, м.н.с.  
Новосибирск, Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского  
**Влияние циклодекстринов и гуминовых кислот на фотодеградацию бисфенолов**

Поздняков Иван Павлович, к.х.н.  
e-mail: [salomatova@ngs.ru](mailto:salomatova@ngs.ru) стр. 384

Сорокин Иван Викторович, аспирант 1 года обучения  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, инженерная школа энергетики

**Особенности горения порошков биметаллов в составе высокоэнергетических материалов**

Коротких Александр Геннадьевич, д.ф.-м.н.  
e-mail: [ivans3485@gmail.com](mailto:ivans3485@gmail.com) стр. 385

Хохлова Анна Алексеевна, 3 курс  
Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, инженерная школа новых производственных технологий

**Моделирование локального усиления электромагнитных полей плазмонными наночастицами для фотокатализа**

Шеремет Евгения Сергеевна, PhD  
e-mail: [aah37@tpu.ru](mailto:aah37@tpu.ru) стр. 386

Шушаков Антон Александрович, магистрант 1 года обучения  
Новосибирск, Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, физический  
**Первичные процессы в фотохимии и фотофизике диазидных комплексов Pt(IV), перспективных для использования в фотодинамической терапии**

Глебов Евгений Михайлович, к.ф.-м.н.  
e-mail: [shushakovanton96@gmail.com](mailto:shushakovanton96@gmail.com) стр. 387

## **Исследование особенностей процесса окисления тяжелой нефти**

*Арискина Кристина Андреевна*

*Емельянов Дмитрий Анатольевич*

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*Варфоломеев Михаил Алексеевич*

*[kristina.ariskina.95@mail.ru](mailto:kristina.ariskina.95@mail.ru)*

Мировая тенденция роста потребности в нефтяных ресурсах в ближайшем будущем может привести к энергетическому кризису. Источники легкой нефти иссякают, добыча тяжелой или битумной нефти с каждым годом требует применения новых эффективных технологий. Одним из перспективных методов добычи тяжелой нефти является внутрислоевое горение, осуществляющееся иницированием горения в пласте путем нагнетания в него окислителя.

Целью работы является выявление особенностей процесса окисления тяжелой нефти для управления процессом внутрислоевого горения.

В процессе исследования решались следующие задачи:

- определение химических превращений исследуемого образца нефти при нагревании;
- определение температур разложения;
- расчёт энергии активации с использованием уравнений Friedman'a и Ozawa-Flynn-Wall'a;
- установление особенностей процесса окисления тяжелой нефти.

Эксперименты были выполнены на прецизионном термогравиметре TG209 F1 Libra (Netzsch GmbH), совмещенного с ИК-Фурье спектрометром Alpha (Bruker GmbH). Динамический нагрев образцов тяжелой нефти проводился при атмосферных условиях (1 атм) до 700 °С со скоростью 2,5, 10, 15 К/мин в атмосфере воздуха, скорость потока газа окислителя 30 мл/мин (защита печи 45 мл/мин – азот).

Анализ термограмм показал, что исследуемая нефть относится к классу средней тяжести, характеризуется высокой обводненностью, низким содержанием смол и значительным содержанием асфальтеновой фракции. Установлено, что, если данный тип нефти не подвергать серьезным температурным нагрузкам, возможна его эффективная добыча за счет низкотемпературного окисления. Необходимо отметить, что характерная интенсивная зона ВТО может быть сдвинута с использованием специализированных катализаторов для значительного повышения эффективности. Полученные значения энергии активации позволяют смоделировать процесс нагрева и предсказать поведение сигнала.

## **Действие нитрата меди ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) на характеристики горения бурого угля**

*Болгова Дарья Леонидовна*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*Ларионов Кирилл Борисович*

*[da-ria-chan@mail.ru](mailto:da-ria-chan@mail.ru)*

Повысить эффективность сжигания углей возможно путем применения иницирующих добавок. В качестве иницирующих добавок могут выступать оксиды щелочноземельных и переходных металлов, соли, щелочи.

В данной работе в качестве промотирующего агента рассматривается нитрат меди II ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ). Нитраты имеют ряд достоинств перед другими видами добавок: сильные окислительные свойства, низкая температура разложения, хорошая растворимость в воде. Разложение нитратов переходных металлов в ходе окисления приводит к образованию оксидов соответствующих металлов, которые выступают катализаторами дальнейшего окисления угля. В качестве исходного образца угля выбран бурый уголь Бородинского угольного бассейна.

Подготовка к эксперименту состоит в следующем. Исходный образец проходит измельчение в течение 9 часов в барабанной мельнице, при этом масса мелющих мел и масса образца соотносятся как 1:1. Далее образец просеивается для получения мелкодисперсного порошка (диаметр частиц не более 80 мкм). Полученный порошок высушивается при 105 °С до постоянной массы. Нанесение иницирующей добавки осуществляется методом пропитки по влагоемкости с помощью водо-спиртового раствора (объемное соотношение воды и спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 50/50$ ). Приготовленный раствор с нитратом меди наносится на угольный порошок с помощью механического дозатора. Пропитанный порошок проходит стадию сушки в сушильном шкафу при

105 °С в течение 20 часов. Приготовленный для эксперимента модифицированный образец содержит 5 мас. % соли. Таким же образом подготавливается образец сравнения (немодифицированный образец).

Эксперимент осуществляется при постоянной скорости нагрева образцов 2,5 °С/мин в корундовом тигле с перфорированной крышкой в интервале температур 45-600 °С при атмосферном давлении. Для определения характеристик процесса окисления образцов используется термогравиметрический анализ (рис. 1).

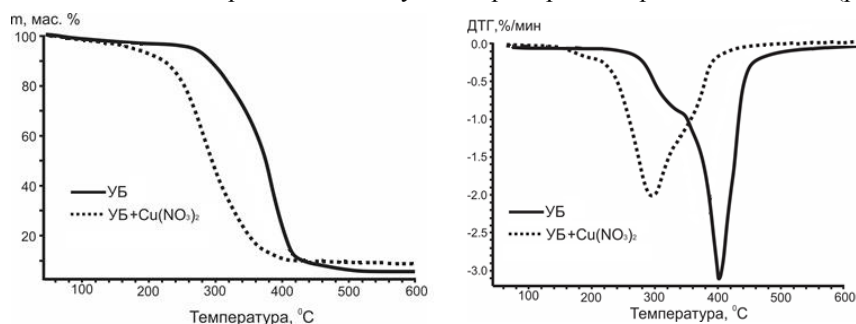


рис.1. ТГ (слева) и ДТГ-кривые (справа) процесса окисления образцов углей

Анализ ДТГ-профилей исходного образца позволяет выделить четыре характерные стадии процесса горения исходного образца: потеря влаги (до 100 °С); термическая деструкция твердых частиц с выделением летучих соединений (100-260 °С); окисление летучих соединений (260-360 °С) и разложение коксового остатка (360–520°С). В ходе протекания стадий I-III происходит существенное изменение твердых частиц топлива с образованием в них трещин и пор, что приводит к интенсификации взаимодействия поверхности с окислительной средой.

Начало активного горения массы модифицированного образца наблюдается в области температур 190-210 °С, что объясняется разложением добавки. ТГ- и ДТГ-кривые наглядно показывают, что кинетические характеристики горения угля в результате применения нитрата меди II в качестве иницилирующей добавки значительно улучшаются: процесс окисления сдвигается в область более низких температур, снижается температура зажигания летучих соединений, увеличивается скорость реакции.

Полученные закономерности воздействия нитрата меди на процесс окисления бурого угля дают возможность разработки методов эффективного сжигания твердого топлива.

## Создание многослойных нанопокровтий на поверхности алюминия, подвергнутого короткоимпульсной лазерной обработке

*Борисова Елена Михайловна*

*Решетников Сергей Максимович, Гильмутдинов Фаат Залалутдинович, Чаусов Федор Федорович,  
Харанжевский Евгений Викторович*

*Удмуртский государственный университет*

*Решетников Сергей Максимович*

*[borisovayelena@mail.ru](mailto:borisovayelena@mail.ru)*

Исследовательская работа направлена на изучение коррозионных и электрохимических свойств многослойных покрытий на поверхности алюминия, подвергнутого короткоимпульсной лазерной обработке. Данный высокоэнергетический метод показал высокую эффективность для повышения коррозионной стойкости [1–4]. Однако довольно высокие гидрофильные свойства обработанной лазером поверхности приводят к ухудшению антикоррозионных показателей.

Результаты, полученные в ходе дальнейших исследований, посвященных коррозионной стойкости лазернообработанного алюминия с нанесенным на поверхность гидрофобным покрытием, также были успешными [5]. Однако и в этом случае наличие несплошностей полученного поверхностного слоя приводят к снижению коррозионной стойкости. В связи с этим был проведен ряд экспериментов, в ходе которых на поверхность алюминия, подвергнутого лазерной обработке, наносились совместно гидрофобный состав и алюминиевый комплекс, показавший также благоприятное влияние на коррозионную стойкость материалов.

В ходе работы алюминий подвергался короткоимпульсному лазерному облучению, после чего помещался в раствор алюминиевого комплекса и гидрофобного состава – винилтриэтоксисилана, где выдерживался в течение 60 минут. После выдержки образцы алюминия подвергались стандартным электрохимическим испытаниям.

На рис. 1 представлены потенциодинамические кривые, которые демонстрируют существенное улучшение коррозионно-электрохимических свойств алюминия после обработки лазером и выдержки в указанном растворе (рис. 1, кривая 4).

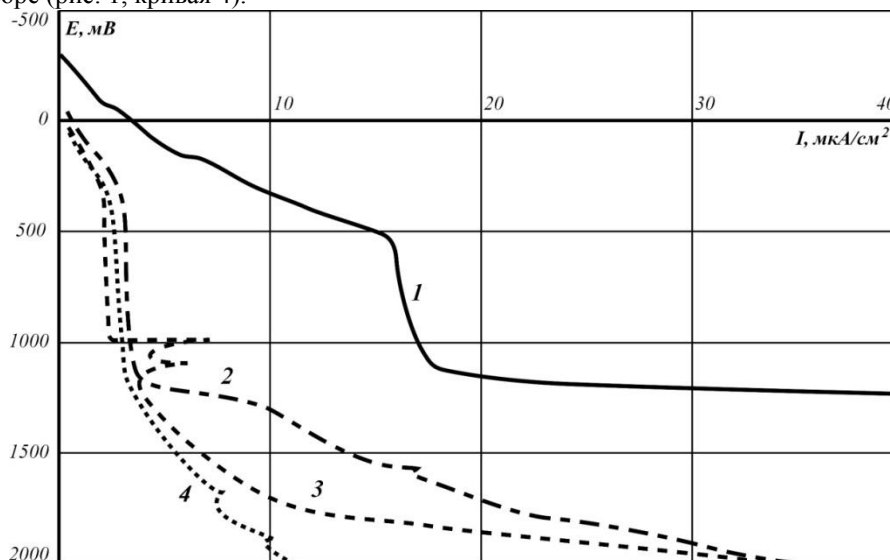


рис.1. Потенциодинамические кривые образцов алюминия в среде боратного буферного раствора с  $pH = 7,4$ .

Можно наблюдать уменьшение токов в области пассивного состояния в 4÷5 раз по сравнению с образцом алюминия в исходном состоянии (рис. 1, кривая 1), а также уменьшение потенциала перепассивации – для образца в исходном состоянии  $E_{mp} = 1250$  мВ, для образца, обработанного по указанной методике  $E_{mp} > 2000$  мВ. Также для сравнения представлены анодные кривые образцов алюминия, подвергнутого лазерной обработке без дальнейшего нанесения гидрофобного слоя (рис. 1, кривая 2) и с нанесением винилтриэтоксисилана (рис. 1, кривая 3).

Методом РФЭС с послойным травлением поверхности ионами аргона установлено, что при использовании предлагаемой технологии образуется многослойное наноразмерное покрытие толщиной до 20 нм, включающее переходный слой металлооксидной фазы, и комбинированную плёнку аминополифосфонатного комплекса и винилтриэтоксисилана.

Таким образом, исследуемая методика обработки поверхности алюминия с образованием многослойного гидрофобного нанопокрывтия позволяет сформировать слой, характеризующийся повышением коррозионной стойкости, что происходит за счет первичного удаления гидратной составляющей поверхностного слоя алюминия в исходном состоянии с дальнейшим созданием сплошного бездефектного наноразмерного слоя аминополифосфонатного комплекса и винилтриэтоксисилана.

Список публикаций:

- [1] Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Садиоков Э.Е., Гильмутдинов Ф.З., Матвеева Н.С. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2011. Т.13. №2. С. 255 – 261.
- [2] Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Садиоков Э.Е., Гильмутдинов Ф.З., Матвеева Н.С. // *Вестник Удмуртского университета*. 2012. №4–2. С. 37 – 42.
- [3] Борисова Е.М., Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Харанжевский Е.В., Павлова А.Ю. Исследование состава и коррозионно-электрохимических свойств оксидных слоев алюминия, образованных с помощью короткоимпульсной лазерной обработки // *Порядок, беспорядок и свойства оксидов ODP0–18*. №18. Т.1.: матер. симп. - г. Москва – г. Ростов–на–Дону – пос. Южный, 2015 г. – С. 73 – 76.
- [4] Патент РФ №2622466 Способ антикоррозионной обработки поверхности алюминия или алюминиевых сплавов. МПК C25D 11/18, C23C 4/12, C23C 4/18, C23C 26/00. Оpubл. 15.06.2017. Бюлл. №17. / Борисова Е.М., Гильмутдинов Ф.З., Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Чаусов Ф.Ф.
- [5] Патент РФ по заявке №2017141906 Способ антикоррозионной обработки поверхности алюминия. МПК C25D 11/18, C23C 4/12, C23C 4/18, C23C 26/00. / Борисова Е.М., Гильмутдинов Ф.З., Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Чаусов Ф.Ф., Писарева Т.А.

## Исследование электронной и химической структуры нанокластеров нефтяных асфальтенов

<sup>1</sup>Ишниязов Загир Загитович

<sup>2</sup>Шуткова Светлана Александровна, <sup>1</sup>Доломатова Милана Михайловна, <sup>1</sup>Латыпов Камил Фаридович

<sup>1</sup>Бакирский государственный университет

<sup>2</sup>Бакирский государственный аграрный университет

Доломатов Михаил Юрьевич, д.х.н.

[z.z.pti@mail.ru](mailto:z.z.pti@mail.ru)

В работе проведено исследование электронной и химической структуры нанокластеров, состоящих из молекулярных фрагментов нефтяных асфальтенов «континентального» типа. Объектами исследования являются асфальтены остатка термокрекинга и гудрона Западно-Сибирской нефти и асфальтены Западно-Сибирской нефти. Получены и обработаны электронные абсорбционные спектры растворов асфальтенов Западно-Сибирской нефти в видимой и УФ-области (280-780 нм). Методом феноменологической электронной спектроскопии [1] рассчитаны эффективные потенциалы ионизации – в диапазоне от 5,56 эВ до 5,86 эВ и энергии сродства к электрону – в диапазоне от 1,68 эВ до 1,98 эВ. По корреляциям спектр-свойство определены физико-химические свойства нефтяных асфальтенов: значения среднечисловой молекулярной массы (от 2437 до 3884 а.е.м.), энергии активации вязкого течения (от 162,4 до 272,4 кДж/моль), концентрации углеродных парамагнитных центров (от 145,6 до 273,4 · 10<sup>18</sup> спин/см<sup>3</sup>). Методом DFT/B3LYP с базисным набором 6-31+G\* установлена электронная структура молекулярных фрагментов наночастиц нефтяных асфальтенов, химическая структура которых получена обобщением аналитических данных [2]. Адиабатические первые потенциалы ионизации находятся в пределах от 6,07 до 7,39 эВ, сродство к электрону - от 0,88 до 1,22 эВ, вычисленные значения которых приведены в таблице.

№ п/п	Молекулярный фрагмент	Молекулярная масса, а.е.м.	Энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж/моль	ПИ, эВ	СЭ, эВ	Дипольный момент, D	Двугранный угол, б
1	Молекулярный фрагмент 1	1274-6370	78-172	6,07	1,22	2,80	161*
2	Молекулярный фрагмент 2	1186-5930	32-78	7,39	0,88	5,34	166**
3	Молекулярный фрагмент 3	1338-6690	7-226	6,87	0,96	3,44	168**

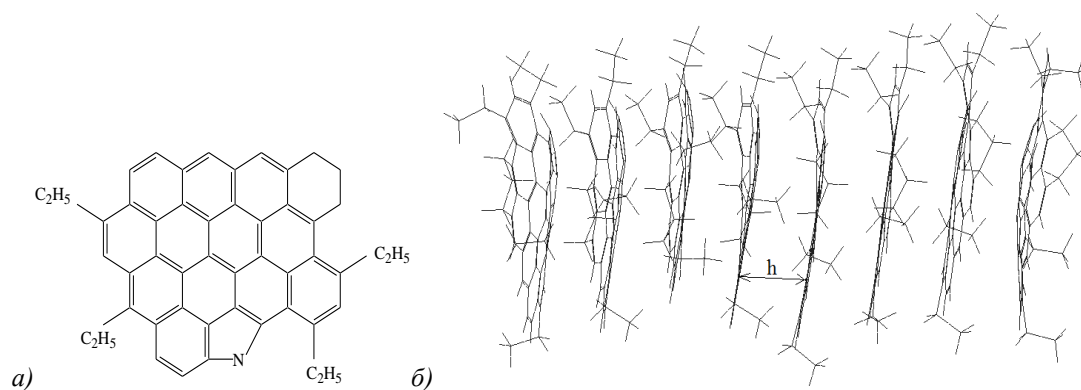


рис. 1 Структура молекулярного фрагмента 1 (а) и структура нанокластера (б), состоящая из восьми молекулярных фрагментов 1 нефтяных асфальтенов

Данные расчета подтверждают гипотезу о повышенной донорно-акцепторной способности асфальтосмолистых веществ. Проведено исследование структурных характеристик нанокластеров нефтяных асфальтенов с использованием метода молекулярной механики (рис. 1). Установлена возможность образования нанокластеров нефтяных асфальтенов, состоящих из нафтоароматических пластин. Подтверждена непланарность структуры нафтоароматических фрагментов кластеров. Определены структурно-химические характеристики и рассчитана энергия образования наночастиц нефтяных асфальтенов, которая находится в пределах от 7 до 226 кДж/моль. Этот факт свидетельствует о возможности стабилизации структур из 2 – 10 молекулярных фрагментов за счет сил донорно-акцепторного взаимодействия. С учетом полученных данных о непланарной структуре асфальтенов [2,3] существующие представления о надмолекулярной структуре асфальтенов нуждаются в дальнейшем изучении.

Аналогичные данные получены термодинамическими методами [4]. Термодинамические расчеты и оценка энергии межмолекулярного взаимодействия наночастиц нефтяных асфальтенов свидетельствуют о значительной энергии межмолекулярного взаимодействия порядка 30-100 кДж/моль, что означает о существовании слабых химических связей между молекулярными фрагментами. Результаты реологических исследований свидетельствуют о высоких значениях энергии активации вязкого течения (от 145,6 до 273,4 кДж/моль), что подтверждают данные расчетов [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №17-42-020616).

Список публикаций:

- [1] Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р. Способ определения потенциала ионизации и средства к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии. Журн. Прикладной спектроскопии, 1992, Т. 56. №4., С. 570.245.
- [2] Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В. Надмолекулярная структура нефтяных асфальтенов «континентального» типа. Журн. Структур. химии. 2017. Т. 58, №7. С. 1311-1316.
- [3] Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Дезорцев С.В. Структурно-химические характеристики модельных молекулярных фрагментов нефтяных асфальтенов. Нефтехимия. 2012. Т. 52, №4. С. 299-303.
- [4] Доломатов М.Ю., Марушкин А.Б., Гимаев Р.Н., Селивестров М.М. Термодинамика формирования надмолекулярной структуры асфальтенов. Химия твердого топлива. 1989. №6. С. 83-864.
- [5] Вальявин Г.Г., Доломатов М.Ю., Ильясов А.И., Юрченко Н.Ф. Физико-химические особенности термоллиза сложных углеводородных систем. Эксперимент. Теория. Технология. Спб.: НеОра. 2017. 352 с.

## **Коррозия материалов промежуточных теплообменников в среде гелия, используемого на высокотемпературных газовых реакторах**

**Комаров Илья Александрович**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*Кузьмин Ариан Валерьевич, к.т.н.*

*[iak38@tpu.ru](mailto:iak38@tpu.ru)*

В современной атомной энергетике намечается переход на проектирование и использование реакторов нового, IV поколения. Из шести наиболее распространенных схем реакторов, две используют гелий в качестве теплоносителя, при этом его проектная температура составляет порядка 700-900 °С, что накладывает существенные ограничения на варианты используемых конструкционных материалов. Одним из наиболее серьезных вопросов, требующих детального изучения является проблема коррозии конструкционных материалов теплообменников, вызванная содержанием в гелии примесей, таких как диоксид углерода и тритий, а так же продуктов деления, попавших в теплоноситель по причине негерметичности неисправных шаровых ТВЭЛов (тепловыделяющих элементов).

Понимание механизма коррозии помогает предсказывать поведение материалов в заданных условиях, что обуславливает важность данных исследований для создания оборудования нового поколения. Касательно высокотемпературных газовых реакторов (ВТГР) можно выделить несколько основных материалов, используемых в теплообменниках, большая часть из которых является жаропрочными сплавами на основе никеля, хрома, кобальта и молибдена. Основными процессами, влияющими на свойства этих сплавов в условиях работы ВТГР являются карбонизация и декарбонизация материала под воздействием примесей в составе гелия при высокой температуре. Карбонизация ведет к охрупчиванию материала, а декарбонизация – к уменьшению его прочности на разрыв.

Однако, из-за специфических термодинамических характеристик газа в ВТГР (отсутствие термодинамического равновесия), особенности коррозии в его среде не могут быть предсказаны с использованием классических понятий кислородного потенциала и углеродного потенциала. В данном случае требуется непосредственное рассмотрение реакций типа «газ-металл».

Наиболее важным аспектом, требующим внимания является обеспечение наличия пленки оксида хрома на поверхности металла, защищающей его от коррозионных воздействий примесей в составе гелия, однако данная пленка при температурах 900-1000 °С и выше начинает взаимодействовать с углеродом из металла, что приводит к утончению и дестабилизации оксидной пленки. В таком случае в зависимости от состава газа, металл быстро выделяет или абсорбирует углерод, что существенно сказывается на его механических свойствах. Для недопущения подобного исхода необходимо поддерживать условия, оптимальные для существования оксидной пленки на поверхности металла, что можно обеспечить путем контроля углеродного потенциала газа и окислением хрома, а также контроля за температурой газа.

По итогам проведенного анализа было установлено, что для обеспечения требуемых механических свойств материалов теплообменников ВТГР необходимо на проектном уровне знать о критической для выбранного металла температуре, при превышении которой начинается разрушение оксидной пленки, которая в свою очередь будет зависеть от содержания монооксида углерода в гелии, что позволяет определить максимальную рабочую температуру теплоносителя при известной концентрации CO в нем.

Список публикаций:

[1] C. Cabet, F. Rouillard // *Structural materials for Generation IV nuclear reactors*, p.75-104. DEN, CEA Saclay, Université Paris Saclay, Gif sur Yvette, France. 2017.

[2] Jan Berka, Monika Vilemova // *Journal of Nuclear Materials*, vol. 464, Testing of degradation of alloy 800 H in impure helium at 760 °C. 2015.

## Исследование коррозионно-электрохимических свойств сплава никелид титана TiNi

*Марков Андрей Вячеславович*

*Башкова Ирина Олеговна*

*Удмуртский государственный университет*

*Решетников Сергей Максимович д.х.н.*

*[markovandrei.ru@ya.ru](mailto:markovandrei.ru@ya.ru)*

Хорошо известно, что Ti и Ni образуют семейство сплавов различного состава. Особый интерес представляет собой сплав TiNi при атомном соотношении 1:1 (45 и 55% по массе, соответственно), также известный как нитинол, который обладает рядом полезных свойств: высокой коррозионной стойкостью, высокой прочностью, эффектом «памяти формы», хорошей биологической совместимостью.

Эти свойства определили применение материала в различных областях науки и техники, в частности, в медицине (производство стентов, зажимов для защемления слабых вен, различных ортопедических конструкций и т.п.).

В связи с тем, что нитинол используется в биомедицинской технике, в качестве материала для создания различного рода имплантатов, к поверхности имплантатов предъявляются высокие требования. В частности, повышенная коррозионная стойкость и отсутствие на поверхности никеля, так как никель токсичен для организма.

Целью данной работы было изучение коррозионных свойств никелида титана после обработки импульсным лазером в физиологических растворах, изучение поверхности методами рентгоструктурного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Для проведения эксперимента были подготовлены образцы из никелида титана толщиной 1 мм, длиной 20 мм, шириной 5 мм. Поверхность образцов обрабатывалась импульсным лазером, с различными параметрами обработки.

При данном методе обработки в момент импульса достигаются температуры, превышающие температуры плавления оксидов никеля и титана. Возникающие при этом температурные поля способствуют образованию и сохранению оксидов соответствующих металлов в виде твердого раствора (рис. 1).

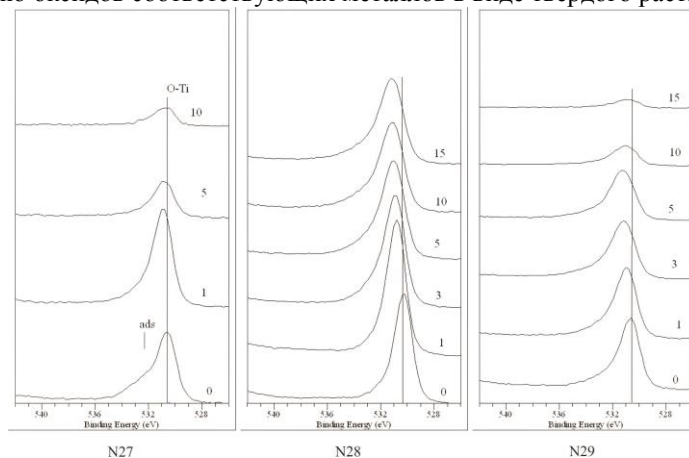


рис.1 РФЭС спектры оксида титана по глубине образцов.

Такие оксиды обладают лучшими защитными свойствами, чем оксиды, самопроизвольно образующиеся на поверхности на сплава.



В целом, оказалось, что после выбранного способа обработки во всех испытанных режимах коррозионные свойства образцов улучшаются. Это делает перспективным изучение такого способа обработки в дальнейшем.

Выводы:

1. В результате проведенной работы было показано, что в моделируемых средах титанол ведет себя как коррозионно-стойкий материал, ухудшающий свои антикоррозионные свойства в присутствии хлоридов.

2. В результате обработки поверхности титанола импульсным лазером, на поверхности образуются оксиды титана глубиной до 1,5 мкм. Данные оксиды повышают коррозионную стойкость сплава TiNi.

3. После импульсной лазерной обработки на поверхности отсутствует никель. Повышается биосовместимость сплава.

## **Использование макроэргических связей биоорганических соединений для накопления тепловой энергии**

**Морозов Андрей Владимирович**

*Питык Анна Валерьевна, Сахингареев Азамат Радикович, Шлепкин Александр Сергеевич*

*Государственный научный центр – Физико-энергетический институт*

*имени А.И. Лейпунского*

*[sas@ippe.ru](mailto:sas@ippe.ru)*

АЭС являются крупными источниками низкопотенциальной тепловой энергии, не пригодной для промышленного использования. Эффективное использование «сбросного» или низкопотенциального тепла позволит решить ряд экономических и экологических проблем в атомной энергетике. Возможность накопления сбросного тепла приведет к более эффективному использованию топливных ресурсов, позволит отказаться от больших градирен. Кроме того, во много раз снизится тепловое загрязнение окружающей среды. Помимо чисто экономических потерь, связанных с отсутствием утилизации значительной части вырабатываемой энергии, сброс тепла через существующие системы охлаждения приводит к экономическому ущербу в регионе. Так, тепловое загрязнение водоема-охладителя меняет естественный статус его экосистемы. В качестве водоемов-охладителей АЭС в России достаточно часто используются природные водные системы.

Обзор имеющихся литературных данных показал, что, помимо АЭС, можно выделить следующие источники низкопотенциального тепла:

1) Промышленные предприятия: теплота сжатия газов в компрессорах, теплота продуктов сгорания различного рода топлива;

2) Системы водяного охлаждения, стоки промышленных предприятий и очистных сооружений (теплота жидкости);

3) Биогазовые установки, газогенераторные установки, пиролизеры (теплота сгорания топлива, сгенерированного в этих установках);

4) Тепловые двигатели транспортных средств (теплота выхлопных газов);

5) Нефтеперерабатывающие заводы (теплота сгорания попутного газа);

6) Птицефабрики, скотофермы и т. д. (энергия биологического топлива);

7) Лесоперерабатывающие предприятия (энергия сжигания отходов переработки древесины).

Известно, что тепловая энергия, образующаяся в результате биологических процессов, является низкопотенциальной. Накопление ее в живых организмах происходит путем перехода тепловой энергии в энергию химических связей макроэргических соединений. Соответственно, существует принципиальная возможность переноса данного процесса, происходящего на клеточном уровне, на крупномасштабные объекты, т.е. осуществить накопление низкопотенциального тепла, выделяющегося в промышленных процессах, в макроэргических связях биоорганических соединений. Макроэргическими называются связи, при гидролизе которых выделяется значительное количество энергии. Необходимо отметить, что данный процесс является обратимым.

Для теоретического обоснования технологической реализуемости данного процесса используются материалы, связанные с работами по осуществлению процесса искусственного фотосинтеза, проведенные в Техническом университете Ильменау (Германия). В данных работах представлены попытки синтеза органических соединений и водорода с использованием энергии солнечного света.

В докладе представлены основные результаты анализа возможности использования макроэргических связей биоорганических соединений для накопления тепловой низкопотенциальной энергии.

## Синтез алюмомагнезиальной шпинели в режиме горения

Назарова Анастасия Юрьевна

Львов Олег Владимирович, Радишевская Нина Ивановна, Касацкий Николай Григорьевич

Томский научный центр СО РАН

[osm.nazarova@yandex.ru](mailto:osm.nazarova@yandex.ru)

Алюмомагнезиальная шпинель  $MgAl_2O_4$  является огнеупорным материалом с температурой плавления  $2135^\circ C$ . Благодаря высокой химической устойчивости, слабого взаимодействия с металлургическими шлаками ее широко используют в качестве огнеупорных материалов, а также диэлектриков в приборостроении, радиотехнической и керамической промышленности. Получают шпинель различными способами: керамическим ( $1300^\circ C$ ), золь-гель методом с последующей прокалкой, плавлением в электродуговых печах, гидротермальным [1-4].

Целью данной работы является получение алюмомагнезиальной шпинели методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

В качестве исходных компонентов применяли оксиды алюминия, магния, нитрат магния квалификации «ч», «хч», порошкообразный алюминий АСД-4 и бор аморфный (Б-99А-ТУ-6-02-585-75). Синтез проводили в режиме послойного горения на воздухе, в стаканчиках из металлической сетки. Поджиг осуществляли двумя способами: от электроспирали и от спички.

Использование порошка бора в качестве энергетической добавки (1-4% мас.) позволяет упростить технологию получения  $MgAl_2O_4$  и снизить энергозатраты при ее синтезе[5]. СВ-синтез начинается с реакций окисления бора и алюминия по уравнениям:



В результате экзотермических процессов происходит разогрев шихты до температуры свыше  $1000^\circ C$ , при которой начинается процесс синтеза шпинели:



Бор в процессе окисления играет двойную роль. С одной стороны, он является энергетической добавкой, благодаря которой снижается температура начала синтеза, что позволяет исключить предварительную стадию прогрева образцов.

С другой, в процессе окисления образуется оксид бора  $B_2O_3$ , являющийся минерализатором, ускоряющим синтез шпинели. На рис.1 представлено послойное горение образца алюмомагнезиальной шпинели.



рис.1. Послойное горение образца алюмомагнезиальной шпинели диаметром 20 мм с добавкой бора 2% мас.

Состав продукта подтвержден рентгенофазовым анализом (дифрактометр ДРОН-УМ1, фильтрованное  $Co\ K\alpha$ -излучение) и инфракрасной спектроскопией (ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700, на приставке диффузного отражения в KBr). Протекающие при нагревании процессы изучались на термоанализаторе SDT Q600. Микроструктура продуктов синтеза исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии (Philips SEM 515), представленной на рисунке 2.



рис.2. Микрофотография продуктов СВ-синтеза алюмомагнезиальной шпинели (2% мас. бора).

Таким образом, использование незначительных добавок бора позволяет сделать процесс синтеза алюмомагнезиальной шпинели одностадийным и получить продукт высокого качества.

Список публикаций:

- [1] Хорошавин Л. Б. Шпинелидные наноогнеупоры. // Екатеринбург: УрО РАН. 2009. С. 600.
- [2] Очагова И. Г. Магнезиальноглиноземистые шпинели // ОАО «Черметинформация», Новости черной металлургии за рубежом. 2006. №6. С.86-90.
- [3] Соколов А. Н., Ашимов У. Б., Болотов А. В., Норкин Б. Ф., Карклит А. К. // Плавенные огнеупорные оксиды. М.: Металлургия. 1988. С. 232.
- [4] Бобкова Н. М, Радион Е. В., Соколовский А. Е. Получение исходных веществ для шпинелидной керамики методом химического осаждения //Стекло и керамика. 2002. №9. С. 16-17.
- [5] Кислый П. С., Неронов В. А, Прихна Т. А., Бевза Ю. В. Бориды алюминия. // Киев: Наукова думка. 1990.С. 192.

## Самораспространяющийся высокотемпературный синтез крупнопористых Ni-Al материалов для радиационных горелок

*Пичугин Никита Сергеевич*

*Мазной Анатолий Сергеевич*

*Национальный исследовательский Томский государственный университет*

*Мазной Анатолий Сергеевич, к.т.н.*

*[pichugin.n.s@inbox.ru](mailto:pichugin.n.s@inbox.ru)*

Целью работы является исследование процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пористых Ni-Al материалов с определением оптимальных характеристик структуры для использования материалов в качестве излучателей инфракрасных газовых нагревателей [1]. Основной мотивацией создания новых инфракрасных газовых нагревателей является разработка и внедрение перспективного теплотехнического оборудования для нужд малой распределенной энергетики. Известно, что параметры поровой структуры продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (следовательно, их функциональные характеристики) в существенной мере подвержены влиянию начальных параметров реакционной системы и условий организации процесса [2]. В данной работе рассматривается влияние начальной температуры синтеза на скорость синтеза, максимальную температуру в зоне волны горения и структуру пористых Ni-Al материалов.

Для исследования влияния начальной температуры СВС на параметры синтеза использовались порошковые образцы состава Ni (порошок УТ-1) + 20 % масс. Al (порошок АСД4), диаметром 38 мм, высотой 68 мм и пористостью 54%. Для контроля максимальной температуры в волне СВС в центральной части образцов устанавливалась термопара типа ВР5/ВР20. Для определения скорости синтеза использовались термопары типа ХА, установленные на внешней поверхности образцов. Синтез проводился в среде аргона при н.у. Процесс СВС инициировался с помощью электрической спирали. В процессе синтеза сигнал с термопар записывался с помощью АЦП ЛА-50USB (ЗАО «Руднев-Шилиев», Россия). Поперечные шлифы полученных материалов исследовались на металлографическом микроскопе «CarlZeiss Axovert 200 M-Mat» с помощью ПО «ImageScope ColorM»; были определены средние размеры элементов скелета и поровых каналов, удельная поверхность открытой пористости [3].

Установлено, что в исследуемых образцах реализуется сцинтилляционный режим горения, что благоприятно для получения открытопористых материалов с крупными элементами скелета [4]. На рисунке 1 представлены зависимости скорости синтеза  $U$  и максимальной температуры в волне горения  $T_m$  от начальной температуры синтеза. Видно, что с ростом начальной температуры происходит увеличение скорости горения,

при этом температура за волной СВС практически неизменна. Согласно диаграммы состояния системы Ni-Al, температура за волной СВС на 30-60 градусов ниже температуры солидуса, однако в сцинтилирующих вспышках температура могла превышать температуру ликвидуса [4].

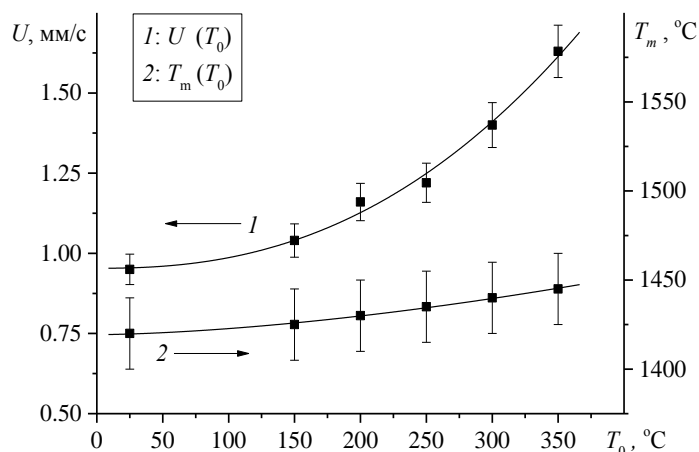


рис. 1 Зависимости скорости синтеза  $U$  (кривая 1) и максимальной температуры в волне горения  $T_m$  (кривая 2) от начальной температуры синтеза.

На рисунке 2 представлены зависимости параметров структуры пористых интерметаллидов от начальной температуры синтеза. Видно, что при увеличении температуры подогрева в волне горения образуются благоприятные условия для образования более крупных Ni-Al капель, что приводит к увеличению размера порового канала и уменьшению удельной поверхности открытой пористости. Следует ожидать, что материалы, полученные в условиях начального подогрева, будут характеризоваться пониженным газодинамическим сопротивлением, что важно для возможности работы горелок с газовыми сетями низкого давления.

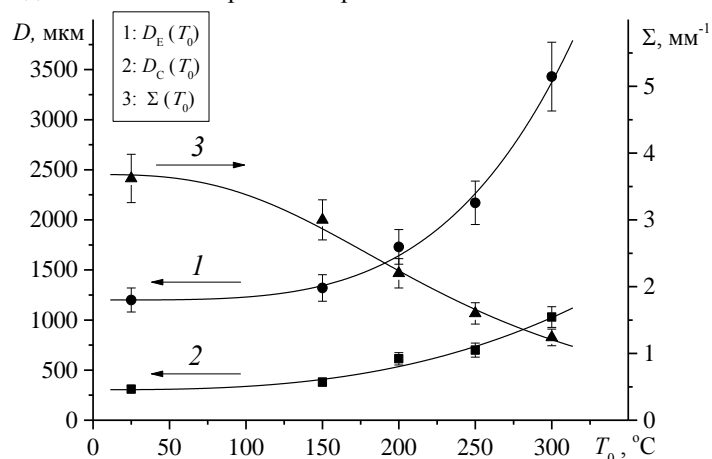


рис. 2 Зависимости параметров структуры пористых интерметаллидов от начальной температуры синтеза. Кривая 1 – средний размер элементов скелета  $D_E$ . Кривая 2 – средний размер порового канала  $D_C$ . Кривая 3 – удельная поверхность материала  $\Sigma$ .

#### Список публикаций:

- [1] Fursenko R., Maznoy A., Odintsov E., Kiryashkin A., Minaev S., Sudarshan K. // *Temperature and radiative characteristics of cylindrical porous Ni-Al burners. International Journal of Heat and Mass Transfer.* 2016. V. 98. P. 277-284.
- [2] Мазной А.С., Кирдяшкин А.И. // Влияние исходных параметров реагирующей системы на структуру пористости продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Физика горения и взрыва.* 2014. Т.50. №1. С. 69-77.
- [3] Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М. // Методики стереометрического анализа морфологии пористых проницаемых материалов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2011. № 3. С. 44-50.
- [4] Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Максимов Ю.М., Юсупов Р.А. // Структурные особенности пористых материалов, сформированных волной самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *Перспективные материалы* 2013. № 3. С. 5-13.

## Проявление сверхбыстрого переноса заряда в динамике нестационарного поглощения фенолята пирилия в ацетонитриле

**Плотникова Анастасия Викторовна**

*Иванов Анатолий Иванович*

*Волгоградский государственный университет*

*Иванов Анатолий Иванович, д.ф.-м.н.*

[anastasia.plotnikova@volsu.ru](mailto:anastasia.plotnikova@volsu.ru)

Пиридиный и феноляты пирилия – электронные донорно-акцепторные биарилы, которые привлекают внимание в качестве модельных систем для изучения процессов фотоиндуцированного внутримолекулярного переноса заряда, а так же для разработки нелинейных оптических материалов. Большинство этих соединений характеризуются отсутствием флуоресценции, что указывает на короткое время жизни возбужденного состояния [1]. В работе представлено применение многоканальной стохастической модели для моделирования спектров нестационарного поглощения, измеренных после оптического возбуждения фенолята пирилия в ацетонитриле, которая включает в себя основное состояние, оптически возбужденное состояние, а также темное электронное состояние. Предполагается, что темное состояние расположено между энергиями основного и возбужденного состояний [2]. Так как фенолят пирилия – донорно-акцепторный биарил, значительный перенос заряда сопровождается переходом из возбужденного в темное состояние. Это означает, что этот переход может включать в себя большую энергию реорганизации растворителя и низкочастотных внутримолекулярных мод.

Цели данной работы следующие:

- 1) разработать модель донорно-акцепторной диады в растворе со сверхбыстрым переносом заряда и моделировать ее динамику нестационарного поглощения;
- 2) количественно сравнить теоретические результаты с экспериментальными данными, полученными с фенолятом пирилия в ацетонитриле;
- 3) проанализировать механизм, ответственный за сверхбыстрый безызлучательный распад возбужденного состояния фенолята пирилия.

В ходе исследования была разработана теория спектров нестационарного поглощения донорно-акцепторных диад со сверхбыстрым переносом заряда в темное состояние и была использована для моделирования динамики донорно-акцепторного биарила.

Моделирование спектров дает возможность определить константу скорости фотоиндуцированного переноса заряда, когда вклад обоих изменений населенности и релаксационные процессы в спектральной динамике запутаны. Было обнаружено, что время жизни возбужденного состояния пирилия  $\tau = 0,84$  пс, что близко к экспериментальному значению (0,72 пс) [3]. В работе было обнаружено, что время релаксации высокочастотной колебательной моды имеет сильное влияние на спектральную динамику.

Работа выполнена в рамках Пакета социальной поддержки на 2017 год молодых ученых ВолГУ.

Список публикаций:

- [1] R.G. Fedunov, A.V. Plotnikova, A.I. Ivanov, E. Vauthey. *Simulations of the Ultrafast Transient Absorption Dynamics of a Donor–Acceptor Biaryl in Solution*. *J. Phys. Chem. A* 2017. №121. P. 471 – 481.
- [2] Fedunov R. G., Plotnikova A. V., Ionkin V. N., Ivanov A. I. *Dynamics of Ground State Absorption Spectra in Donor-Acceptor Pairs with Ultrafast Charge Recombination* // *J. Phys. Chem. A* 2015. №119. P. 1964 – 1972.
- [3] Letrun R., Koch M., Dekhtyar M. L., Kurdyukov V. V., Tolmachev A. I., Rettig W., Vauthey E. *Ultrafast Excited-State Dynamics of Donor-Acceptor Biaryls: Comparison between Pyridinium and Pyrylium Phenolates* // *J. Phys. Chem. A* 2013. №117. P. 13112 – 13126.

## Синтез пигментов шпинельного типа методом СВС

**Радишевская Нина Ивановна**

*Томский научный центр СО РАН*

[osm.ninaradi@yandex.ru](mailto:osm.ninaradi@yandex.ru)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) неорганических пигментов определенной цветности, способных выдерживать высокие температуры эксплуатации при сохранении экологичности процессов их получения, представляет собой задачу, требующую комплексного изучения. Использование скоростных металлотермических реакций, сопровождающихся выделением тепла, позволяет значительно снизить энергетические затраты и создать новые высокоэнергетические инновационные

технологии получения пигментов. Работы по получению пигментов шпинельного типа с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза проводились в г. Алматы, Казахстан, (Институт проблем горения) [1]. Однако синтезируемые ими пигменты в мелкодисперсном состоянии получены не были, требовалось дополнительное измельчение, что для данных материалов, ввиду их высокой твердости (твердость по шкале Мооса равна 8), является длительной и трудоемкой технологической стадией. В настоящее время этот метод нашел применение при получении различных неорганических тугоплавких материалов (карбиды, бориды, интерметаллиды, силициды и др.), он активно развивается в США, Японии, Испании, Франции и Китае.

Целью данной работы является получение методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза пигментов шпинельного типа в мелкодисперсном состоянии непосредственно в волне горения и изучение процессов их фазо- и структурообразования.

Получение порошкообразных пигментов шпинельного типа с микронным и субмикронным размером частиц, формируемых в волне горения, можно достичь несколькими способами, в частности механоактивацией исходных шихт пигментов и с помощью реакций взаимодействия двух и более компонентов смеси с выделением газообразных продуктов реакции. Для синтеза пигментов использовались оксиды ZnO, MgO, SnO<sub>2</sub>, оксид и гидроксид алюминия - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub> оксиды переходных металлов - Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации «ч», «хч», «чда» и порошок алюминия марки АСД-4. Синтез осуществляли при атмосферном давлении на воздухе в установке постоянного давления

Состав подтвержден рентгенофазовым анализом (Дрон-3М, фильтрованное Co K<sub>α</sub>-излучение, Россия), ИК-спектроскопией (ИК-Фурье спектрометр Nicolet-5700, Thermo Electron Corporation, США). Для изучения микроструктуры использовали оптический микроскоп (Axiovert 200M, Karl Zeiss, Германия) и растровый электронный микроскоп SEM-515 (Philips, Нидерланды). Термический анализ веществ проводили на термоанализаторе SDT Q-600 в интервале температур 25-1500 °С на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин. Измельчение шихты пигментов проводили на воздухе в шаровой планетарной мельнице МЗ (ускорение 45 g) и гравитационных шаровых мельницах (~25 об/мин) в фарфоровых барабанах с использованием стальных и фарфоровых шаров. Дисперсный состав продуктов реакции при получении пигментов шпинельного типа исследовался методом динамического светорассеяния на приборах «Mastersizer-2000»(Malvern) при 25 °С в среде этиленгликоля и DelsaMax PRO (Beckman Coulter, США) в растворе поливинилового спирта.

С использованием металлизированных многокомпонентных систем на основе оксидов металлов в волне горения были получены пигменты шпинельного типа в порошкообразном состоянии. Ведущими реакциями при синтезе шпинельсодержащих пигментов, ответственными за осуществление СВС-процесса в режиме горения, являются параллельные реакции: окисление металла и металлотермические реакции, сопровождающиеся значительным выделением тепла, в результате которого происходит саморазогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей, протекающего также с выделением тепла. Применение механоактивации шихты способствует не только уменьшению размера зерен исходных компонентов и улучшению контактов между ними, но и образованию зародышей новых фаз, протеканию полиморфных превращений в оксиде алюминия. Все это, в свою очередь, способствует получению однородных по составу пигментов, количество α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и вкраплений восстановленного металла в конечном продукте значительно уменьшается, что повышает качество пигментов. В системах MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-CoO-SnO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены сине-голубые пигменты, в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – розовые, в ZnO-NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – зеленые, в ZnO-NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – бирюзовые, в ZnO-CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и FeO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – коричневые и черные соответственно [2]. Диапазон распределения частиц пигментов по диаметру (с использованием механоактивации шихты) составил порядка 0,5÷28 мкм со среднечисловым максимумом равным 6-8 мкм.

Пигменты данной дисперсности приемлемы для окрашивания глазурей и эмалей, но для применения их в порошковых термоотверждающих полимерных красках и для использования в аддитивных технологиях необходимы частицы размером ~1÷2 мкм. Мелкодисперсные пигменты с микронным и субмикронным размером частиц были получены в волне твердопламенного горения в узкой зоне реакции взаимодействия реагентов, в состав которых входит гидроксид алюминия Al(OH)<sub>3</sub>. В результате действия высоких температур и большой скорости распространения фронта волны горения кристаллическая структура гидроксида быстро разрушается с выделением газообразных продуктов реакции, а быстро протекающий СВС-процесс не позволяет спечься зернам при формировании структуры шпинелей. На рис.1 приведены микрофотографии синего пигмента системы ZnO-MgO-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где (а) и (б) – продукт синтеза без измельчения шихты и с механоактивацией шихты в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек соответственно. На рис 1(в) представлена микрофотография пигмента, в составе шихты которого оксид Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заменен на гидроксид Al(OH)<sub>3</sub> (без применения механоактивации шихты).

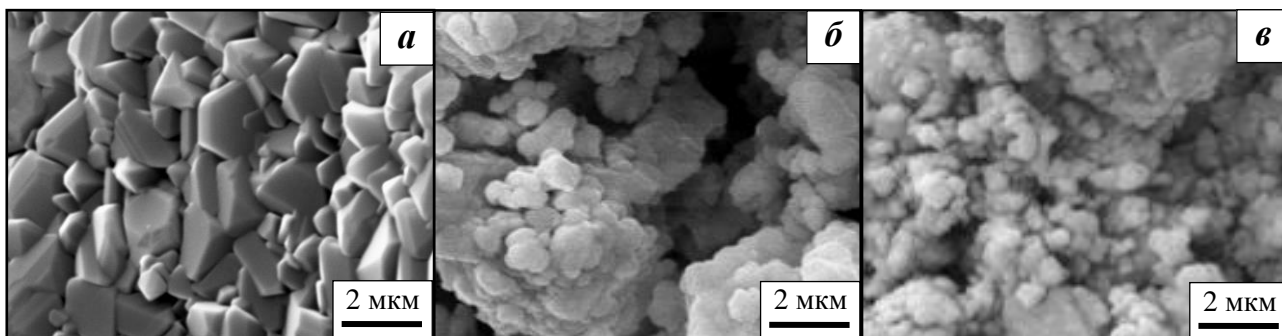


рис. 1 Микрофотографии пигмента системы  $ZnO-MgO-CoO-Al_2O_3$  после твердофазного синтеза (Philips SEM 515), где (а)-продукт синтеза из неактивированной шихты; (б)-из механоактивированной шихты в планетарной мельнице МЗ в течение 60 сек, (в) синтез из шихты, содержащей  $Al(OH)_3$ .

Синтез окрашенных порошковых термостойких шпинельсодержащих пигментов с микронным и субмикронным размером частиц, полученных непосредственно в волне твердопламенного горения с использованием экологичной энергоэффективной технологии, осуществлен впервые. Наличие порошков алюминия марок АСД-4 и АСД-6, выпускаемых в достаточном количестве российскими металлургическими предприятиями, строительство и запуск одного из самого современного и крупнейшего металлургического предприятия в России - Богучанского алюминиевого завода в Красноярском крае, способствует развитию СВС-технологии получения пигментов шпинельного типа.

Список публикаций:

- [1] Xanthopoulos G. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2011. V. 20. № 4. P. 269 – 272.  
 [2] Радишевская Н.И., Верецагин В.И. // *Известия вузов. Физика*. 2015. Т. 58. №6(2). С. 236– 242.

## Фотофизические и фотохимические процессы: практическое применение и перспективы развития

*Рогозина Марина Викторовна*

*Волгоградский государственный университет*

*[Rogozina@volsu.ru](mailto:Rogozina@volsu.ru)*

Важная задача химической физики – исследование кинетики и динамики фотофизических и фотохимических процессов. Под такими процессами понимают реакции, протекающие под действием света в диапазоне от ближнего ультрафиолетового (~ 100-400 нм), видимого (400-800 нм) и ближнего инфракрасного (0,8 - 1,5 мкм) излучения. К таким реакциям относятся: фотосинтез в растениях, распад бромида серебра в светочувствительном слое фотопластинки, превращение молекул кислорода в озон в верхних слоях атмосферы, фотоизомеризация, фотохимические перегруппировки, синтез органических соединений.

На протяжении последних нескольких десятилетий интерес исследователей во всем мире привлекает проблема переноса электрона в конденсированных средах. Прогресс в решении этой проблемы связан с совершенствованием известных и появлением новых методов исследования химических превращений. Это позволяет выявлять детальный микроскопический механизм фотохимических реакций. Принципиально важным оказалось появление световых импульсов длительностью несколько десятков фемтосекунд, что позволило наблюдать динамику элементарного акта переноса электрона в реальном времени [1].

Наиболее эффективным применением спектроскопии сверхвысокого временного разрешения оказалось в исследованиях динамики реакций переноса электрона в растворах [2, 3]. Перенос заряда, с одной стороны – это элементарный акт в большинстве фотохимических процессов, а с другой стороны, перенос электрона очень удобен для апробирования новых физических методов исследования химических реакций.

Сверхбыстрые процессы протекают в условиях далеких от равновесных и характеризуются закономерностями, существенно отличающимися от закономерностей присущих термическим реакциям. Поэтому осмысление экспериментальных данных по сверхбыстрым процессам требует разработки новых теоретических подходов, которые смогли бы описывать закономерности сверхбыстрого переноса заряда. Эти исследования открывают возможность создания сверхбыстрых двухканальных оптических молекулярных переключателей [4].

Молекулярные переключатели представляют собой триады, включающие молекулу Zn-порфирина и ковалентно связанные с ним два акцептора, расположенные на противоположенных сторонах порфиринового

кольца. Концепция молекулярного переключателя стимулирует исследования, как на фундаментальном уровне, так и в контексте их возможного применения в качестве молекулярных датчиков и логических схем.

Синтезированные молекулярные триады обладают сравнительно низкой селективностью из-за сверхбыстрой горячей рекомбинации зарядов. Для обеспечения эффективной работы молекулярных переключателей необходимо решить проблему подавления горячей рекомбинации зарядов в первое возбужденное состояние Zn-порфирина, которая является основной причиной низкого выхода термализованного состояния с разделенными зарядами. Проведенные нашей научной группой исследования позволили сформулировать рекомендации по созданию молекулярных переключателей с заданными динамическими свойствами.

Вторая часть доклада посвящена фотофизическим и фотохимическим процессам для комплексов платиновых металлов, перспективных для применения в фотодинамической терапии злокачественных опухолей. Фотодинамическая терапия (ФДТ) – это способ лечения раковых опухолей при помощи света и препаратов, которые называются фотосенсибилизаторами (ФС). Под действием света, накопленный в раковых клетках препарат начинает их разрушать.

Медицинская технология ФДТ с использованием комплексов платиновой группы в качестве пролекарств имеет ряд преимуществ: цитотоксичность, селективность, уменьшение побочных эффектов (по сравнению с традиционными методами лечения рака, такими как химиотерапия, лучевая терапия, хирургическое вмешательство). ФДТ может проводиться многократно, а также имеет сравнительно низкую стоимость. Существующая в настоящее время технология ФДТ основаны на создании синглетного кислорода, но внутренние полости раковых опухолей часто являются гипоксическими. Использование же комплексов платиновой группы для проведения процедуры позволит сделать процесс независимым от содержания кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10122)

Список публикаций

- [1] Nicolet O., Ivanov A., and Vauthey E. // *In Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Events in Molecular Science*, edited by J. T. Hynes and M. Martin, Elsevier, Amsterdam. – 2004. – P. 331.
- [2] Mataga N., Shibata Y., Chosrowjan H., Yoshida N., Osuka A. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 4001.
- [3] Fedunov R.G., Feskov S.V., Ivanov A.I., Nicolet O., Pages S., Vauthey E. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – P. 3643–3656.
- [4] Wallin S., Monnerau C., Blart E., Gankou J.-R. et al. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 1709.

## **Влияние циклодекстринов и гуминовых кислот на фотодеградацию бисфенолов**

**Саломатова Виктория Александровна**

*Институт химической кинетики и горения им. В.В.Воеводского СО РАН, г. Новосибирск*

*Поздняков Иван Павлович*

*[salomatova@ngs.ru](mailto:salomatova@ngs.ru)*

Бисфенолы (БФ) активно используются в промышленности при производстве поликарбонатных пластиков, эпоксидных смол, адгезивных покрытий и т.д. Как следствие больших объемов производства и потребления, БФ были широко обнаружены в окружающей среде и еде [1]. Однако многие представители данного ряда (например, самый распространенный Бисфенол А) токсичны и проявляют эстрогенную активность [2]. Обычные методы очистки не достаточно эффективно справляются с удалением БФ из воды, тогда как фотохимические и фотокаталитические процессы зарекомендовали себя как перспективные методы очистки воды от этих соединений.

Гуминовые кислоты (ГК) – сложные высокомолекулярные природные соединения, составляющие значительную часть органического вещества в поверхностных водах. ГК фотоактивны и облучение их светом приводит к генерации активных промежуточных частиц (триплетных состояний ГК и активных соединений кислорода), которые могут реагировать с растворенными в воде бисфенолами, иницируя их деградацию.

Циклодекстрины – олигосахаридные макроциклы с внутренней гидрофобной полостью и внешней гидрофильной периферией, способные образовывать комплексы с органическими молекулами по типу «гость-хозяин». Зачастую такое комплексообразование ведет к изменению фотохимических свойств молекулы «гостя».

В настоящее время гуминовые кислоты и циклодекстрины активно исследуются как перспективные, дешевые и экологичные фотокатализаторы.

Несмотря на большое количество имеющихся в литературу работ, посвященных исследованиям деградации БФ с использованием фотохимических подходов, информации о механизмах данных процессов в



настоящее время мало. Данный факт связан с тем, что в работах, носящий экологический характер, редко используются современные времяразрешенные методы.

В данной работе методами стационарного (XeVg и XeCl лампы, 282 и 308 нм, соответственно) и лазерного импульсного (~10 нс, Nd:YAG лазер, 266 и 355 нм) фотолиза изучалась фотодеградация бисфенолов (бисфенолы А, Ф, Е и дифеноловая кислота) в водных растворах. Для этой цели использовались три стратегии: 1) прямой фотолиз бисфенолов в отсутствие каких-либо добавок, 2) комплексообразование с циклодекстринами, 3) использование гуминовых кислот в качестве фотосенсибилизаторов.

Основное внимание в работе было уделено первичным фотохимическим процессам, протекающим в изученных системах, природе, спектральным и кинетическим свойствам интермедиатов и механизмам их дальнейших превращений, идентификации конечных продуктов реакций. Также были определены квантовые выходы первичных фотопроцессов и деградации БФ при различных условиях и предложены схемы фотолиза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 17-03-00252 А).

Список публикаций:

- I.T. Suzuki, Y. Nakagawa, I. Takano, K. Yaguchi, Y. Kazuo, Environ. Sci. Technol, 38 (2004) 2389–2396.*  
*2.M.-Y. Chen, M. Ike, M. Fujita, Environ. Toxicol., 17, (2002) 80.*

## **Особенности горения порошков биметаллов в составе высокоэнергетических материалов**

**Сорокин Иван Викторович**

*Коротких Александр Геннадьевич, Селихова Екатерина Александровна*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*Коротких Александр Геннадьевич, д.ф.-м.н.*

*[ivans3485@gmail.com](mailto:ivans3485@gmail.com)*

Современные высокоэнергетические материалы (ВЭМ) содержат в качестве окислителя кристаллы перхлората или нитрата аммония (ПХА, НА), нитраминнов (RDX, HMX, CL-20) [1, 2], горючего-связующего – полимерные инертные или активные каучуки, содержащие энергетические функциональные группы (нитратные, нитраминные или нитрогруппы) и металлическое горючее – порошки металлов (в основном алюминия) разной дисперсности, содержание которых достигает 22 масс. %. Данные системы могут использоваться в качестве источника энергии твердотопливных ракетных двигателей и газогенераторов. Для увеличения энергетических характеристик ВЭМ возможно применение катализаторов горения или металлических горючих с более высокой теплотой сгорания [3, 4]. В качестве перспективных компонентов могут быть рассмотрены борсодержащие металлические порошки с высокой удельной теплотой сгорания.

Целью данной работы является изучение особенностей механизма горения металлизированных ВЭМ, содержащих смесь ультрадисперсного порошка (УДП) алюминия и железа, алюминия и аморфного бора.

Для исследования основных характеристик горения использовали три смесевых состава твердого топлива. Первый – базовый состав ВЭМ, содержащий 64.6 масс. % бидисперсный перхлорат аммония (ПХА); 19.7 масс. % бутадиеновый каучук марки СКДМ-80, пластифицированный трансформаторным маслом; 15.7 масс. % металлическое горючее – УДП алюминия Alex, полученный электровзрывным методом. Во втором и третьем смесевых составах ВЭМ Alex частично замещался на 2 масс. % УДП железа или бора.

Измерение скорости горения ВЭМ осуществлялось с использованием проточной бомбы постоянного давления. Эксперименты проводились в азоте при трех уровнях давления  $p$ : 2,2, 4,5 и 7,5 МПа. Скорость горения ВЭМ определяли по известной длине образца и времени горения, регистрируемому по сигналу от датчика давления в бомбе в процессе горения. С помощью сеток-фильтров осуществлялось улавливание конденсированных частиц, образующихся на поверхности горения образца. Отобранные частицы конденсированных продуктов сгорания (КПС) делили на 2 фракции: менее 55 мкм – оксидные частицы, 60–500 мкм – частицы-агломераты, которые подвергались морфологическому, химическому, фазовому анализу и анализу размера частиц.

В ходе исследования установлено, что использование УДП Alex/Fe в составе топлива приводит к увеличению скорости горения ВЭМ в 1,3-1,4 раза в диапазоне изменения давления 2,2–7,5 МПа. В то же время степень агломерации металлического горючего несколько возрастает: средний диаметр частиц-агломератов увеличивается в 1,2 раза, а содержание агломератов в составе КПС увеличивается в 1,4 раза. При этом содержание и средний диаметр оксидных частиц в КПС уменьшаются на 16% и 13%, соответственно.

При использовании УДП Alex/B скорость горения ВЭМ практически не изменилась по отношению к базовому составу с Alex. Однако степень агломерации значительно повышается, что проявляется в увеличении содержания частиц-агломератов в составе КПС в 1,8-2,2 раза и среднего диаметра – в 1,6-1,7. Кроме того увеличивается доля активного металла, которая участвует в образовании агломератов, в 1,6-1,9 раза. Содержание и средний диаметр оксидных частиц в КПС снижаются значительно выше, чем при введении железа в 1,2-1,3 раза и в 1,3-1,4 раза соответственно.

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00630 а «Исследование влияния биметаллических порошков на характеристики зажигания, горения и агломерации высокоэнергетических материалов».

Список публикаций:

- [1] Beckstead M. W., Puduppakkama K., Thakreb P., Yang V. // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2007. Vol. 33. 497–551.
- [2] Takahashi K., Oide Sh., Kuwahara T. // *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 2013. Vol. 38. P. 555–562.
- [3] Abraham A., Nie H., Schoenitz M., Vorozhtsov A. B., Lerner M., Pervikov A., Rodkevich N., Dreizin E. L. // *Combustion and Flame*. 2016. Vol. 173. P.179–186.
- [4] Berner M. K., Talawar M. B., Zarko V. E. // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2013. Vol. 49. P. 625–647.

## **Моделирование локального усиления электромагнитных полей плазмонными наночастицами для фотокатализа**

*Хохлова Анна Алексеевна*

*Рауль Давид Родригес Контрерас, Шеремет Евгения Сергеевна, Постников Павел Сергеевич*  
*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

*Шеремет Евгения Сергеевна, к.т.н.*  
[aah37@tpu.ru](mailto:aah37@tpu.ru)

Объектом исследования данной научной работы являются плазмонные наночастицы, которые влияют на усиление электромагнитных полей в видимом диапазоне.

Цель данной работы – при помощи компьютерного моделирования показать, как влияют на электромагнитное поле различные составы и количество наночастиц, в частности, продолговатые наночастицы из серебра с палладием на концах. Научиться по данным, полученным при моделировании, определять наилучшие условия для проведения экспериментов.

В исследовании проводились расчеты для сферических частиц серебра и золота, а также для продолговатой модели серебряной наночастицы с осаженным на нее палладием, которая применяется в фотокаталитических реакциях. Частицы помещены в электромагнитное поле. Данные наночастицы усиливают электромагнитное поле за счет когерентных коллективных колебаний на их поверхности, которые возникают при возбуждении падающим светом с длиной волны большей, чем размер самих частиц, происходит сильное рассеяние света, которое, в свою очередь, приводит к усилению интенсивности в небольшой области возле поверхности наночастицы, так же при создании материалов полупроводников с наночастицами благородных металлов, приводит к повышению эффективности фотокатализатора при облучении видимым диапазоном длин волн.

В результате исследования было получено распределение электрического поля, по которому можно сказать, как данные структуры влияют на электромагнитное поле в видимом диапазоне длин волн. Можно сделать вывод, что разное количество и разные составы частиц по-разному влияют на электромагнитное поле, также видно в какой области и при какой длине волны данные частицы дают наибольшее усиление электромагнитного поля.

На полученных изображениях мы видим, что частицы одного и того же состава при разном количестве по-разному влияют на поле, в котором они находятся. Две частицы усиливают интенсивность поля почти в 30 раз больше, чем одна частица, также можно заметить, что это усиление происходит при разных длинах волн.

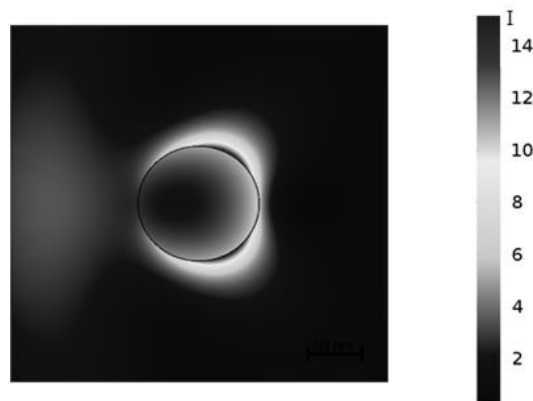


рис.1. Серебряная наночастица в электромагнитном поле. Длина волны 350 нм.

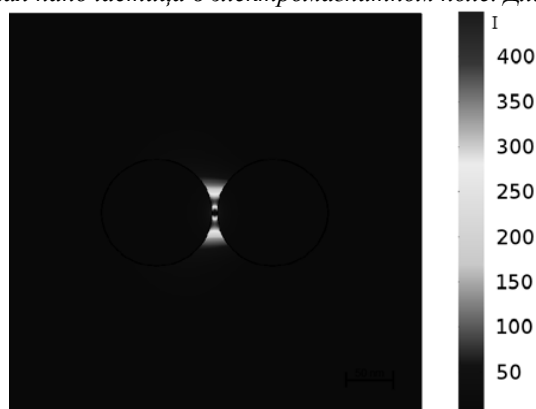


рис.2. Серебряные наночастицы в электромагнитном поле. Длина волны 400 нм.

Эти данные позволят нам без лишних затрат средств и материалов определить, какие параметры лучше использовать в экспериментах с использованием данных наночастиц и целесообразно ли их использовать в тех или иных реакциях с применением фотокатализа. Так же зная, как частицы влияют на поле, мы можем управлять характеристиками полученного с помощью данных частиц фотокатализатора.

Данные технологии очень актуальны так, как они применяются для решения наиболее важных для современного мира проблем таких, как очищение воздуха и воды.

Список публикаций:

[1] Горенбберг А. А. // Диссертация. 2009. Новые нанобиоматериалы на основе диоксида титана и фотокатализ с их участием.

[2] Савинов Е. Н. //2000. Химия. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха.

## **Первичные процессы в фотофизике и фотохимии диазидных комплексов $Pt^{IV}$ , перспективных для использования в фотодинамической терапии**

**Шушаков Антон Александрович**

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН*

*Новосибирский государственный университет*

*Глебов Евгений Михайлович, к.ф.-м.н.*

*[shushakov\\_a@kinetics.nsc.ru](mailto:shushakov_a@kinetics.nsc.ru)*

В мировой науке активно ведутся исследования по развитию методов селективного разрушения тканей злокачественных опухолей. Одним из таких методов является фотодинамическая терапия (ФДТ). ФДТ позволяет проводить терапию некоторых видов раков и при этом обладает умеренными побочными эффектами по сравнению с классическими методами химиотерапии.

Комплексы  $Pt^{IV}$  тестируются в качестве пролекарств для бескислородной противоопухолевой ФДТ. Механизм действия основан на фотохимическом получении комплексов  $Pt^{II}$ , которые ингибируют транскрипцию и репликацию ДНК аналогично цисплатину. Терапевтический эффект комплексов

цис,транс,цис-[Pt<sup>IV</sup>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) и транс,транс,транс-[Pt<sup>IV</sup>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) под действием света не уступает эффекту цисплатина в темновых условиях [1].

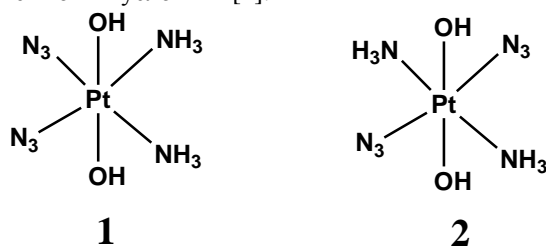


рис. 1. Диазидные комплексы цис,транс,цис-[Pt<sup>IV</sup>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) и транс,транс,транс-[Pt<sup>IV</sup>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**)

Несмотря на перспективность использования смешанных диазидных комплексов в ФДТ, их фотохимия исследована слабо, имеется информация только о конечных продуктах фотолиза, механизмы же не исследовались. Времяразрешенные методы фотохимии не применялись, информация о короткоживущих промежуточных продуктах фотолиза отсутствует.

Целью представляемой работы является исследование первой стадии фотолиза, фотоаквации комплексов **1** и **2** (Рис. 1) в водных растворах, стационарными и времяразрешенными методами. Предполагалось определить спектральные свойства и времена жизни возбужденных состояний комплексов **1** и **2** и короткоживущих промежуточных продуктов их фотолиза и измерить квантовые выходы протекающих реакций.

Для решения поставленных задач, использовались методы стационарного фотолиза, лазерного импульсного фотолиза (266 нм, 355 нм, 6 нс) и сверхбыстрой кинетической спектроскопии (320 нм, 400 нм, 100 фс).

В экспериментах по стационарному фотолизу было установлено, что процесс является многостадийным. На первой стадии происходит замещение одного из азидных лигандов на молекулу воды; фотоаквация является цепной. Квантовые выходы этой стадии при возбуждении на длине волны 282 нм для комплекса **1** и **2** линейно зависят от концентрации исходных комплексов и лежат в диапазоне 0.1 – 0.3.

В экспериментах по лазерному импульсному фотолизу наблюдается образование двух последовательно возникающих интермедиатов Pt<sup>III</sup>, обеспечивающих протекание цепной реакции. Реакция диспропорционирования промежуточных комплексов Pt<sup>III</sup> приводит к образованию конечных продуктов – комплексов Pt<sup>II</sup>, обеспечивающих терапевтическое действие исходных соединений.

В экспериментах по сверхбыстрой кинетической спектроскопии наблюдалось промежуточное поглощение, скорее всего принадлежащее нижнему электронно-возбужденному состоянию исходного комплекса, которое затем эволюционирует в слабо связанный радикальный комплекс [Pt<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>...N<sub>3</sub><sup>•</sup>] за характерное время около 20 пс. За время порядка 5 нс радикальный комплекс трансформируется в первый интермедиат Pt<sup>III</sup>, наблюдаемый в наносекундном временном диапазоне.

На основе полученных результатов и расчетов был предложен механизм цепной фотоаквации.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 15-13-10012).

Список публикаций:

1. Shushakov A.A., Pozdnyakov I.P., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Vasilchenko D.B., Zadesenets A.V., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Glebov E.M. Primary photochemical processes for Pt(IV) diazido complexes prospective in photodynamic therapy of tumors. Dalton Trans., 2017, 46, 9440-9450.
2. P.J. Bednarski, F.S. Mackay, P.J. Sadler, Anti-Cancer Agents Med. Chem., 7 (2007) 75.