003479678

На правах рукописи

Горностаева Светлана Васильевна

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ НИКЕЛЯ

02.00.04 – Физическая химия

02.00.09 – Химия высоких энергий

АВТОРЕФЕРАТ

15 ОКТ 2009

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии Института материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и в лаборатории физико-химических основ хроматографии и хроматомасспектрометрии Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

При поддержке грантов РФФИ №№ 06-08-01014-а, 06-08-01084-а.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Виктор Иванович Ермаков

Официальные оппоненты: доктор химических наук Алексей Александрович Зезин

доктор химических наук, профессор Юрий Александрович Сахаровский

Ведущая организация: Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), г. Черноголовка.

Защита состоится «11» ноября 2009 г. на заседании диссертационного совета Д. №212.204.11 в РХТУ им. Д.И. Менделеева в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-информационном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан: «7» октября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
к.х.н., доцент Н.М. Мурашова

Актуальность темы. На современном этапе интенсивного развития науки и нанотехнологии обратномицеллярные системы (ОМС) представляют немалый научный интерес, поскольку используются в качестве микрореакторов для синтеза наноразмерных частиц металлов. Использование ОМС имеет ряд очевидных преимуществ, основным из которых является возможность контролировать размер и форму нанообъектов посредством варьирования размера и формы мицелл. Поскольку реакция восстановления и формирование наночастиц (НЧ) протекают в водном ядре мицеллы, оболочка мицеллы, образованная молекулами поверхностно-активного вещества (ПАВ), создает определенные ограничения для роста наноагрегатов, позволяя получать частицы малых размеров.

Одним из перспективных методов синтеза металлических НЧ в ОМС является радиационно-химическое восстановление ионов металлов в пуле обратных мицелл. Механизм восстановления ионов металлов под воздействием γ-излучения достаточно ясен, но радиационно-химические процессы, протекающие в обратномицеллярных системах, практически не изучены. Поэтому выявление закономерностей механизма радиолиза ОМС и изучение влияния различных факторов (кислорода, физико-химических параметров) на изменения, происходящие в обратномицеллярных системах под действием ионизирующего излучения, представляют фундаментальное значение для химической науки.

Радиационно-химическое восстановление ионов никеля в обратных мицеллах, в отличие от восстановления ионов других металлов, до настоящего времени не изучено. Общеизвестно, что получение наноразмерного никеля и нанокомпозитных материалов на его основе является актуальным и перспективным направлением современной нанотехнологии и энергетики XXI века, поскольку открывает широкие возможности для практического применения.

Целью работы являлось исследование влияния кислорода воздуха на радиационно-химические процессы, происходящие в обратномицеллярных системах, содержащих ионы никеля Ni(II).

Задачи исследования

1. Изучить влияние присутствия кислорода воздуха в момент облучения на процессы, протекающие в ОМС различного состава.
2. Установить закономерности, согласно которым протекает радиационно-химическое окисление ОМС.
3. В зависимости от присутствия кислорода воздуха в момент облучения исследовать воздействие таких физико-химических факторов, как степень гидратации, концентрация водного раствора соли Ni(II), поглощенная доза, pH на ОМС и возможные в них изменения.
4. Определить особенности пост-радиационного поведения ОМС, облученных в аэробных и анаэробных условиях.
5. Получить в ОМС наночастицы Ni, предложить оптимальные методы их идентификации и оценить возможности их практического применения.

Научная новизна. Впервые получены данные о продуктах радиационного окисления ОМС на основе АОТ и предложен механизм радиолиза молекулы АОТ. Изучено влияние степени гидратации, концентрации ионов Ni(II), аниона-катиона водного раствора соли Ni(II), дозы, pH на выход продукта окисления АОТ. Впервые радиационно-химическим методом в ОМС синтезированы НЧ Ni, NiO и Ni-Pd. Впервые применен метод ЭПР для косвенного определения количества восстановленного никеля в обратных мицеллах.

Практическая значимость. Предложен механизм радиационно-химического окисления ОМС. Радиационно-химическим методом в ОМС получены НЧ Ni, NiO, Ni-Pd. Исследование адсорбционных свойств модифицированных НЧ материалов позволило открыть возможности их практического использования.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на: V съезде по радиационным исследованиям (радиобиология, радиоэкология, радиационная безопасность) (Москва – 2006), Международной конференции молодых ученых по химической технологии «МКХТ-2006» (Москва – 2006) и «МКХТ-2007» (Москва – 2007), семинаре Лаборатории радиационной химии МГУ им. М.В. Ломоносова (Москва – 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 7 тезисов, 9 статей, из которых 3 – в ведущих рецензируемых научных журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация изложена на 151 страницах машинописного текста (вместе с 2 приложениями), включает 51 рисунков, 6 таблиц и 172 библиографических ссылок. Работа состоит из введения, обзора литературы, методической и экспериментальной частей, главы с обсуждением результатов, выводов, списка литературы и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность и новизна работы, сформулированы цель и задачи исследований.

Глава 1. Обзор литературы. *В разделе 1.1* представлены основные данные об обратных мицеллах, в том числе о термодинамике и кинетике мицеллообразования. Рассмотрены особенности строения мицеллы в зависимости от введения в ее пул воды или раствора электролита. Обозначены области применения ОМС. *Раздел 1.2* посвящен описанию основных методов синтеза наночастиц в ОМС, показаны преимущества и освещена практическая значимость радиационно-химического получения наночастиц в ОМС. Рассмотрены основные стадии процесса радиолиза компонентов ОМС в зависимости от присутствия кислорода воздуха. Указаны особенности и достоинства ОМС для применения в качестве стабилизаторов НЧ, а также отмечено удобство их использования для исследований различными методами. *Раздел 1.3* содержит необходимые сведения по адсорбции НЧ на поверхности твердых тел и методам анализа нанокомпозитных материалов. *В разделе 1.4*

рассмотрены наиболее распространенные методы получения никеля. Предложен механизм радиационно-химического восстановления ионов Ni(II) в обратномицеллярных системах в зависимости от состава водной фазы и условий облучения ОМС (анаэробные/аэробные). Собраны и проанализированы данные об оптических свойствах растворов, содержащих ионы Ni(II) и НЧ Ni.

По литературному обзору сделаны обобщающие выводы.

Глава 2. Методическая часть. Приведены сведения об использованных в работе реактивах (*раздел 2.1*), особенностях приготовления обратномицеллярных растворов и дозиметрической системы (соответственно, *разделы 2.2* и *2.3*), облучения (*раздел 2.4*) и методах исследования (*разделы 2.5-2.9*).

Облучение обратномицеллярных систем проводили на установке РХМ-γ-20 РХТУ им. Д.И. Менделеева (источник ^{60}Co, мощность поглощенной дозы P = 0.19 Гр/с) в аэробных и анаэробных условиях. Для удаления кислорода системы помещали в специальные ячейки для барботирования и насыщали гелием в течение 40÷60 мин, затем ячейки запаивали и облучали.

Спектры оптического поглощения обратномицеллярных систем регистрировали с помощью спектрофотометра СФ-2000 в УФ и видимой области (диапазон длин волн 200÷1000 нм). Измерения проводились в присутствии кислорода воздуха и при комнатной температуре относительно базовой ОМС 0.15M АОТ/u-октан в кварцевых кюветах, длина оптического пути кюветы d=(1.00±0.02) мм.

Фотографии и микродифрактограммы образцов наночастиц были получены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе TECNAI-12-3R в лаборатории Всероссийского института минерального сырья (ВИМС) им. Н.М. Федоровского.

Метод газовой хроматографии применяли для изучения адсорбционных свойств сорбентов, модифицированных наночастицами Ni и NiO. Для хроматографических исследований использовали хроматограф Кристалл-2000 с

пламенно-ионизационным детектором в лаборатории физико-химических основ хроматографии и хроматомасспектрометрии ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН.

ЭПР-спектры обратномицеллярных растворов регистрировали на ЭПР-спектрометре Bruker ER 200D ERC в РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Измерения ОМС методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проведены в лаборатории малоуглового рассеяния ИК им. А.В. Шубникова РАН на дифрактометре АМУР-К.

В разделе 2.10 представлен метод обработки спектров оптического поглощения на форму линий по Гауссу и Лоренцу и сделан анализ ошибок эксперимента.

Глава 3. Экспериментальная часть. Включает в себя основные результаты исследований. *Раздел 3.1* посвящен изучению процессов, протекающих в ОМС под действием облучения в присутствии кислорода воздуха. *Раздел 3.2* содержит экспериментальные данные по облучению ОМС в отсутствии кислорода воздуха. В *разделе 3.3* представлены результаты исследований ОМС методом малоуглового рентгеновского рассеяния. В *разделе 3.4* приведены различия в пост-радиационном поведении ОМС, облученных в аэробных и анаэробных условиях. *Раздел 3.5* включает эксперименты по исследованию адсорбционных свойств нанокомпозитных кремнеземов.

Глава 4. Обсуждение результатов. Заключительная глава с интерпретацией полученных экспериментальных данных.

В результате γ-облучения ОМС АОТ/*и*-октан в присутствии кислорода воздуха образуется продукт радиолиза молекулы АОТ, характеризующийся появлением максимума поглощения при λ_{max}=263 нм (рис. 1).

Радиационно-химическое окисление молекулы АОТ предположительно идет по следующему механизму. Под воздействием γ-облучения образуется радикал $R^{\bullet}$ в α- или β-положениях относительно кислорода сложноэфирной группы молекулы АОТ (рис. 2).

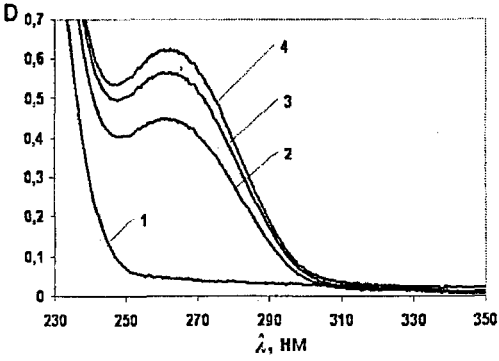

Рис. 1. Спектры оптического поглощения необлученной ОМС 0.15*М* АОТ/*и*-октан (1) и облученных в присутствии кислорода ОМС 0.15*М* АОТ/*и*-октан (2), H_2O/0.15*М* АОТ/*и*-октан с ω=3 (3) и 0.1*М* $Ni(NO_3)_2/H_2O$/0.15*М* АОТ/*и*-октан с ω=3 (4). $D_{погл}$=13.0 кГр.

Кроме того, при облучении в присутствии кислорода воздуха формируется супероксид анион-радикал, который может атаковать молекулы АОТ в тех же положениях (схематически обозначим молекулу АОТ – R_1H, а молекулу растворителя – R_2H):

$$R_1H \rightsquigarrow R_1^{\bullet} + H, \quad (1)$$

$$R_2H \rightsquigarrow R_2H^{+} + e_s^{-}, \quad (2)$$

$$O_2 + e_s^{-} \rightarrow O_2^{\bullet -}, \quad (3)$$

$$O_2^{\bullet -} + R_1H \rightarrow R_1^{\bullet} + HO_2^{-}. \quad (4)$$

К радикалу $R_1^{\bullet}$ присоединяется кислород с образованием перекисного радикала:

$$R_1^{\bullet} + O_2 \rightarrow R_1O_2^{\bullet}, \quad (5)$$

взаимодействие которого, в свою очередь, с углеводородом или АОТ, будет протекать по реакциям:

$$R_1O_2^{\bullet} + R_{1,2}H \rightarrow R_1OOH + R_{1,2}^{\bullet}, \quad (6)$$

$$R_1OOH \rightarrow R_1O^{\bullet} + OH^{\bullet}, \quad (7)$$

$$R_1O^{\bullet} + R_{1,2}H \rightarrow R_1OH + R_{1,2}^{\bullet}, \quad (8)$$

$$OH^{\bullet} + R_{1,2}H \rightarrow H_2O + R_{1,2}^{\bullet}, \quad (9)$$

$$R_1OH \xrightarrow{[O]} R_1{=}O \xrightarrow{[O]} R_1(O)OH. \quad (10)$$

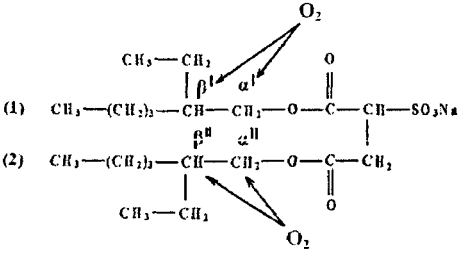

Рис. 2. Атака молекулой кислорода радикальных центров молекулы АОТ.

Вид алкана, используемого в качестве неполярного растворителя, не оказывает существенного влияния на образование продукта окисления, а применение алкенов приводит к заметному снижению интенсивности характерной полосы (рис. 3).

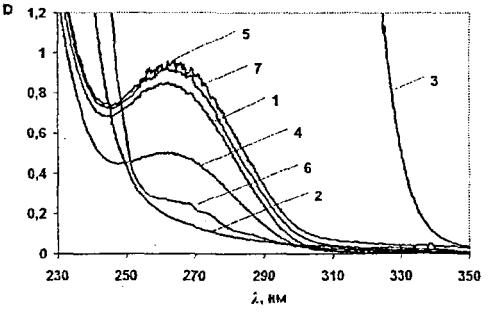

Рис. 3. Спектры оптического поглощения облученных в присутствии кислорода ОМС 0.15*М* АОТ/углеводород, где в качестве углеводорода использованы: 1 – *н*-гексан; 2 – гексен-1; 3 – *ц*-гексан; 4 – *н*-октан; 5 – *и*-октан; 6 – октен-1; 7 – *н*-нонан. $D_{погл}$=13.0 кГр.

По всей видимости, в непредельных углеводородах радиационное окисление в первую очередь происходит по двойной связи, что приводит к снижению выхода продукта радиолиза АОТ.

В результате γ-облучения накапливаются продукты радиолиза воды, а далее, по реакции (10) нарабатывается продукт радиолиза АОТ:

$$R_1H + H(OH^{\bullet}) \rightarrow R_1^{\bullet} + H_2(H_2O). \quad (11)$$

Благодаря увеличению количества воды (степени гидратации) в пуле обратной мицеллы согласно реакциям (1-11), количество продукта радиолиза АОТ увеличивается. Присутствие и увеличение концентрации ионов Ni(II) оказывает каталитическое действие на процесс окисления, например, реакции:

$$H_2O_2 \xrightarrow{Ni(II)} 2OH^{\bullet}, \quad (12)$$

и приводит к увеличению количества продукта радиолиза АОТ.

Продукт радиолиза АОТ содержит карбоксильную функциональную группу, наличие которой обуславливает эффект влияния pH. Эта группа может находиться в протонированной форме –COOH, характеризующейся полосой оптического поглощения с максимумом при λ_{max}=263 нм, и в алкоксильной форме COO^-, характеризующейся полосой с максимумом при λ_{max}=312 нм.

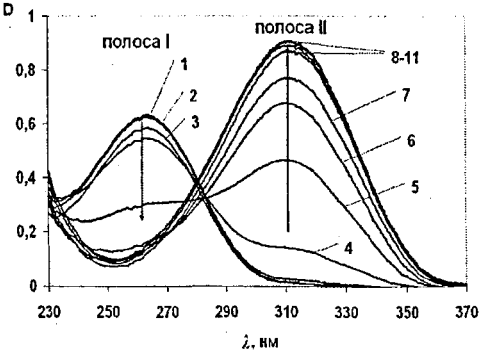

Рис. 4. Спектры оптического поглощения облученных в присутствии кислорода ОМС 0.1*M* $Ni(NO_3)_2/H_2O$/0.15M АОТ/и-октан без NaOH (1); с добавлением NaOH в соответствии с pH=13.70 (2); pH=13.82 (3); pH=13.87 (4); pH=13.90 (5); pH=13.92 (6); pH=13.93 (7); pH=13.94 (8); pH=13.948 (9); pH=13.95 (10); pH=14.0 (11). $D_{погл}$=13.0 кГр.

Изменение pH среды будет определять кислотно-основное равновесие между протонированной и алкоксильной формами, которое сопровождается наличием изобестической точки в оптических спектрах (рис. 4).

При подщелачивании обратномицеллярной системы после облучения эффект влияния pH более значителен, чем при подщелачивании ОМС до облучения. Щелочной раствор (например, аммиак), попадая внутрь водного пула необлученной обратномицеллярной системы, повышает его pH. Однако аммиак в водном растворе радиационно нестоек и является перехватчиком практически всех продуктов радиолиза воды, а также супероксид анион-радикала, попавшего в водный пул мицеллы. Протекание этих процессов приводит к снижению выхода продукта радиолиза молекулы АОТ и pH водного пула, а, следовательно, к незначительному увеличению интенсивности характерной полосы с максимумом при λ_{max}=312 нм (рис. 5).

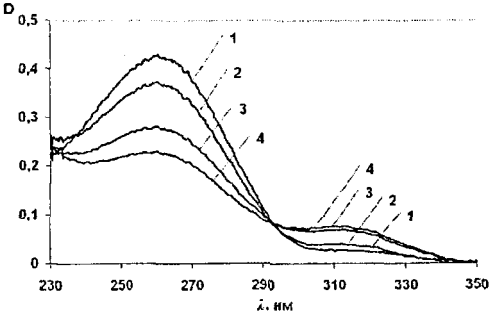

Рис. 5. Спектры оптического поглощения облученных в присутствии кислорода ОМС 0.1*M* $Ni(NO_3)_2/H_2O$/0.15*M* АОТ/*и*-октан с ω=1, содержащих пары аммиака объемов: 1 – 20 см^3; 2 – 80 см^3; 3 – 160 см^3; 4 – 240 см^3. $D_{погл}$=13.0 кГр.

При попадании аммиака в облученную обратномицеллярную систему подобных реакций не происходит. Увеличение pH, как и в случае использования щелочи (рис. 4), будет приводить к интенсивному накоплению алкоксильной формы продукта радиолиза АОТ (рис. 6).

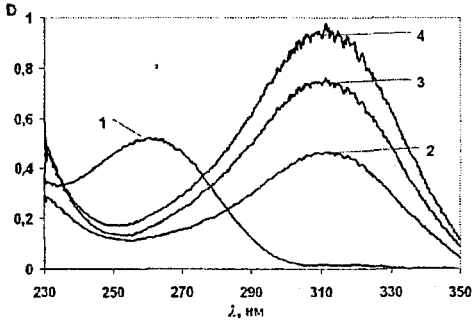

Рис. 6. Спектры оптического поглощения облученных в присутствии кислорода ОМС 0.1М $Ni(NO_3)_2/H_2O$/0.15М АОТ/*и*-октан с ω=1 без аммиака (1) и насыщенных после облучения аммиаком объемов: 2 – 80 см^3; 3 – 160 см^3; 4 – 240 см^3. $D_{погл}$=13.0 кГр.

В спектрах ОМС, содержащих формиаты Ni(II), также наблюдается возрастание полосы с максимумом при λ_{max}=312 нм, что объясняется наработкой гидроксил-анионов, а следовательно, некоторым увеличением pH согласно реакциям:

$$CO_2^{\bullet-} + O_2 \rightarrow CO_2 + O_2^{\bullet-}, \quad (13)$$

$$O_2^{\bullet-} + Ni^{+} + H_2O \rightarrow HO_2^{-} + Ni^{2+} + OH^{-}. \quad (14)$$

Присутствие других анионов водного раствора соли никеля в пуле обратной мицеллы, например, таких как Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^-, на формирование и количество продукта радиолиза АОТ влияет несущественно.

В ОМС, содержащих ионы Ni(II), облученных в присутствии кислорода воздуха, методом ПЭМ идентифицированы металлические НЧ Ni сферической формы диаметром d < 10 нм. Мицеллярная оболочка ОМС АОТ/*и*-октан обладает способностью ограничивать окисление никеля. Однако основным защитным фактором, по всей видимости, является продукт радиолиза АОТ, предохраняющий водный пул от воздействия кислорода воздуха (до 2 месяцев). Через 60 суток продукт радиолиза теряет защитные свойства, увеличивается

проникающая способность мицеллярной оболочки и НЧ Ni окисляются до наночастиц оксида никеля.

Использование широко распространенного метода спектрофотометрии для исследования ОМС, содержащих НЧ Ni, является затруднительным. Согласно теории Ми и некоторым литературным данным, полоса поглощения Ni^0 имеет максимум при 215 нм. В нашем случае эту полосу выделить практически невозможно, поскольку в области 200÷400 нм поглощают компоненты ОМС и продукт радиолиза АОТ.

При облучении ОМС в отсутствие кислорода продукт радиолиза АОТ не образуется (отсутствует полоса с λ_{max}=263 нм). В оптических спектрах таких систем наблюдается общее поглощение, возрастающее в область $\lambda < 250$ нм. Методом ПЭМ в этих растворах обнаружены металлические НЧ Ni сферической формы, представляющие собой агрегаты, составленные из частиц размером d = 1.4÷2.2 нм. Средний размер НЧ Ni d = 4÷10 нм, размеры агрегатов НЧ порядка d = 20÷50 нм до 100 нм. Увеличение pH способствует образованию веретенообразных наноагрегатов с размерами до 200 нм.

Смешением двух ОМС, содержащих ионы Ni(II) и Pd(II), впервые были получены биметаллические НЧ Ni-Pd, что открывает широкие возможности для их дальнейшего практического применения.

В настоящей работе предложено и опробовано нестандартное решение косвенного определения количества восстановленной формы никеля в обратномицеллярном растворе по ЭПР-спектрам Cu(II) в двойных ОМС. Применение этого метода основано на электрохимическом осаждении ионов Cu(II), регистрируемой ЭПР, на НЧ Ni, образующихся в ОМС под действием облучения в отсутствие кислорода воздуха. Изменение концентрации Cu(II) обусловлено исключительно процессом ее восстановления металлическим никелем и пропорционально поглощенной дозе (рис. 7). Дозы $D_{погл}$≈2.0 кГр достаточно для восстановления всех ионов никеля в ОМС. Выход восстановленной формы никеля составляет 60%, что объясняется частичным

попаданием кислорода воздуха в процессе смешивания обратномицеллярных растворов.

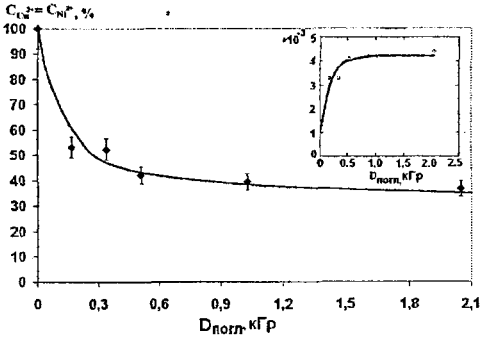

Рис. 7. Зависимость изменения концентрации ионов $C_{Cu(II)} = C_{Ni(II)}$ от поглощенной дозы облучения $D_{погл}$. Экспериментальные данные и аппроксимация кинетической кривой I порядка с характерным временем ~30 мин.

ОМС, содержащие НЧ Ni, полученные γ-облучением в отсутствие кислорода, можно длительное время хранить в запаянных ампулах, когда исключается доступ воздуха. Как показывает анализ данных ПЭМ, стабильность таких НЧ гораздо ниже, чем НЧ, полученных облучением в присутствии кислорода, что объясняется отсутствием дополнительного защитного слоя, образованного продуктом радиационного окисления АОТ.

Исследования ОМС методом малоуглового рентгеновского рассеяния позволили не только получить числовые значения размеров обратных мицелл в зависимости от состава ОМС и условий облучения, но и выявить монодисперстность мицелл. Было установлено, что в обратномицеллярном растворе рассеивает оболочка мицеллы. «Сухие» мицеллы в два раза меньше «мокрых» мицелл, $d_{сух}$=2.2 нм < $d_{мокр}$=4.2 нм, поскольку добавление водной части приводит к появлению водного пула и «растягиванию» мицеллы. Мицелла, содержащая ионы Ni(II), несколько больше «мокрой» мицеллы, $d_{мокр}$=4.2 нм > $d_{необл\ Ni}$ =3.8 нм, так как ионы Ni(II) структурируют воду в пуле и

мицелла «сжимается». В результате облучения ОМС в присутствии кислорода мицелла, содержащая никель, увеличивается, $d_{необл\ Ni}$=3.8 нм < $d_{Ni\ обл\ с\ O}$=4.1 нм, потому что, согласно реакциям (1-11), водный пул «разбухает», а оболочка мицеллы утолщается за счет образования продукта радиолиза АОТ. При облучении ОМС в отсутствие кислорода разрушаются гидратные оболочки иона Ni(II) и мицелла «сжимается», поэтому $d_{необл\ Ni}$=3.8 нм > $d_{Ni\ обл\ без\ O}$=3.4 нм. Полученные методом МУРР результаты позволяют утверждать, что размеры НЧ Ni в обратномицеллярном растворе менее 4 нм.

Немодифицированные и модифицированные никельсодержащими наночастицами кремнеземы С-120, С-120/АОТ, С-120/Ni/АОТ и С-120/NiO/АОТ отличаются по свойствам, что удалось обнаружить сопоставлением их адсорбционных характеристик. На основании полученных результатов предложен механизм адсорбции НЧ Ni, согласно которому поверхность нанокомпозитных материалов обладает более слабым специфическим взаимодействием по сравнению с немодифицированной поверхностью. Вклады специфического взаимодействия для образца, содержащего НЧ Ni, несколько больше, чем для образца, содержащего НЧ NiO. Различие в свойствах, а также проведенные нами дополнительные эксперименты и вычисления, позволили обнаружить, что силохромы, модифицированные НЧ Ni, проявляют наилучшую степень разделения в отношении смесей *н*-алканов и пар «бензол/*н*-алкан».

Выводы

1. Установлено, что в результате γ-облучения ОМС в присутствии кислорода воздуха образуется продукт радиолиза АОТ, спектрофотометрически характеризующийся максимумом поглощения при λ_{max}=263 нм. Предложен механизм радиационного окисления молекулы АОТ, согласно которому полученный продукт содержит карбоксильную функциональную группу.

2. Обнаружен эффект влияния pH на формирование продукта радиолиза АОТ. В кислой и нейтральной средах функциональная группа

продукта радиолиза АОТ находится в протонированной форме –COOH, характеризующейся полосой оптического поглощения с λ_{max}=263 нм; в щелочной среде – в алкоксильной форме COO^-, характеризующейся полосой с λ_{max}=312 нм. Кислотно-основное равновесие между протонированной и алкоксильной формами сопровождается наличием изобестической точки в оптических спектрах ОМС.

3. Изучено влияние степени гидратации, концентрации ионов Ni(II), аниона-катиона водного раствора соли Ni(II) на выход продукта радиолиза АОТ. Количество образующегося продукта прямо пропорционально степени гидратации ω и концентрации ионов Ni(II). Такие анионы водного раствора соли никеля, как Cl^-, NO_3^-, ClO_4^-, SO_4^-, не оказывают существенного влияния на формирование продукта радиолиза АОТ. Присутствие формиат-аниона $HCOO^-$ и катиона $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ приводит к подщелачиванию среды в пуле мицеллы, что сопровождается появлением максимума при λ_{max}=312 нм в спектрах оптического поглощения ОМС.

4. Впервые в обратномицеллярных системах радиационно-химическим методом синтезированы металлические наночастицы никеля. Методом ПЭМ и микродифракции установлено, что наночастицы никеля, полученные в аэробных условиях облучения более стабильны (в течение 2 месяцев), чем при облучении в отсутствие кислорода воздуха (несколько дней). Впоследствии наночастицы никеля окисляются до наночастиц оксида никеля. Отмечено, что наночастицы никеля диаметром d = 4÷10 нм в кислой и нейтральной среде образуют сферические агрегаты диаметром **d** = 10÷50 нм, а в щелочной – веретенообразные наноагрегаты длиной до 200 нм.

5. Впервые показана принципиальная возможность применимости метода ЭПР для количественной оценки восстановленной формы никеля, полученной облучением ОМС в отсутствии кислорода воздуха, по изменению концентрации ионов Cu(II) в двойных обратномицеллярных растворах.

6. С помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния в зависимости от условий облучения (в присутствии/отсутствие кислорода воздуха) оценены размеры мицелл в обратномицеллярных растворах различного состава («сухие», «мокрые», содержащие ионы Ni(II)).

7. Наночастицами никеля и оксида никеля модифицированы кремнеземные сорбенты. Методом газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства полученных нанокомпозитных материалов.

По теме диссертации опубликованы следующие работы

1. Горностаева С.В. Об особенностях оптических спектров Co^{2+} в системе АОТ/*н*-октан / Горностаева С.В., Танасюк Д.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. // Сб. тез. I-ой Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность». – Иваново. – 2005. – С. 107.

2. Горностаева С.В. Электропроводность обратномицеллярных систем / Горностаева С.В., Танасюк Д.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. // Сб. тез. I-ой Всероссийской школы-конференции «Молодые ученые новой России. Фундаментальные исследования в области химии и инновационная деятельность». – Иваново. – 2005. – С. 146.

3. Горностаева С.В. Основные стадии процесса радиационно-химического синтеза наночастиц серебра, полученных в обратных мицеллах / Горностаева С.В., Танасюк Д.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. // V съезд по радиационным исследованиям (радиобиология, радиоэкология, радиационная безопасность). 20 лет с момента аварии на Чернобыльской АЭС: Сб. тез. – Москва. – 2006. – Т. 1. – С. 164.

4. Танасюк Д.А. Электропроводность обратномицеллярных систем / Танасюк Д.А., Горностаева С.В., Фенин А.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. // Исследовано в России. – 2006. – Т. 9. – №216. – С. 2058-2067.

5. Танасюк Д.А. О форме оптических спектров поглощения наночастиц серебра, полученных в обратных мицеллах радиационно-

химическим методом / Танасюк Д.А., Горностаева С.В., Ревина А.А., Ермаков В.И. // Исследовано в России. – 2006. – Т. 9. – №211. – С. 2012-2017.

6. Танасюк Д.А. Обработка оптических спектров поглощения и анализ составляющих полос на форму линии по Гауссу и Лоренцу / Танасюк Д.А., Горностаева С.В., Ермаков В.И. // Исследовано в России. — 2006. – Т. 9. – №212. С. 2018-2022.

7. Горностаева С.В. Электромагнитные свойства обратномицеллярных систем изооктан/АОТ/вода и бензол/АОТ/вода / Горностаева С.В., Танасюк Д.А., Ермаков В.И. // Сб. науч. тр. МКХТ «Успехи в химии и химической технологии». – Москва. – 2006. – Т. XX. – №8. – С. 20-24.

8. Горностаева С.В. Влияние состава обратномицеллярного раствора на формирование наночастиц никеля под воздействием γ-лучей ^{60}Co / Горностаева С.В., Фенин А.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. // Сб. науч. тр. МКХТ «Успехи в химии и химической технологии». – Москва. – 2007. – Т. XXI. – №18. – С. 100-104.

9. Tanasjuk D.A. Electric condactivity (EC) of reverse micellar sistems (RMS) containing solts of Pd and Ni / Tanasjuk D.A., Gornostaeva S.V., Ermakov V.I., Revina A.A. // XVI International Conference on Chemical Thermodinamics in Russia. X International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. – Suzdal. – 2007. – Vol. 2. 4/S. – P. 506-507.

10. Горностаева С.В. О форме линий оптических спектров поглощения частиц серебра, полученных в обратных мицеллах под воздействием УФ-лучей / Горностаева С.В., Танасюк Д.А., Ермаков В.И., Ревина А.А. // Сб. тр. международного симпозиума «Физика и химия процессов, ориентированных на создание новых наукоемких технологий, материалов и оборудования». – Черноголовка: ИПХФ РАН. – 2007. – С. 281-285.

11. Горностаева С.В. Применение метода ВЭЖХ для изучения наночастиц никеля в мицеллярных растворах / Горностаева С.В., Волков А.А., Ревина А.А., Ларионов О.Г. // Сб. тез. Всероссийского симпозиума

«Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях (к юбилею профессора О.Г. Ларионова)». – Москва. – 2007. – С. 48.

12. Горностаева С.В. Исследование адсорбционных свойств кремнеземов, модифицированных стабильными наночастицами серебра и никеля, методом газовой хроматографии / Горностаева С.В., Коломиец Л.Н., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Сб. тез. Всероссийского симпозиума «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях (к юбилею профессора О.Г. Ларионова)». – Москва. – 2007. – С. 51.

13. Горностаева С.В. Влияние наночастиц металлов на адсорбционные свойства кремнеземсодержащих нанокомпозитов / Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Сб. тез. XI Всероссийского симпозиума «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». – Москва. – 2007. – С. 98.

14. Горностаева С.В. Влияние состава обратномицеллярного раствора на формирование наночастиц никеля под воздействием γ-лучей ^{60}Co / Горностаева С.В., Фенин А.А., Ревина А.А., Ермаков В.И. // Химическая технология. – Москва. – 2007. – Т. 8. – №11. – С. 484-487.

15. Горностаева С.В. Синтез и свойства наноразмерных наночастиц никеля и нанокомпозитов на их основе / Горностаева С.В., Ревина А.А., Белякова Л.Д., Ларионов О.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – Москва. – 2008. – Т. 44. – №4. – С. 600-604.

16. Белякова Л.Д. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами никеля, полученными в обратных мицеллах под действием γ-облучения, по данным газовой хроматографии / Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А., Ларионов О.Г., Ревина А.А., Буланова А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – Москва. – 2008. – Т. 44. – № 2. – С. 164-169.

Подписано в печать: 18.09.2009

Заказ № 2533 Тираж - 90 экз.
Печать трафаретная.
Типография «11-й ФОРМАТ»
ИНН 7726330900
115230, Москва, Варшавское ш., 36
(499) 788-78-56
www.autoreferat.ru