

УДК 542.42: 546.792

**ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
НАНОКЛАСТЕРОВ УРАНА ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ПРИ
ОБЛУЧЕНИИ РАСТВОРОВ УРАНИЛА С ДМФА И ОСАЖДЕНИЯ
ИХ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА**

А.П. Зажогин, Д.С. Умрейко, А.И. Комяк, Ж.И. Булойчик, С.Д. Умрейко
Белгосуниверситет, РБ, 220030 Минск, пр. Независимости, 4
НИИ ПФП им. А.Н.Севченко, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7
zajogin_an@mail.ru

Аннотация: Методами электронного и ИК поглощения исследованы процессы фотохимического образования нанокластеров комплексов трех-, четырех- и пятивалентного урана с органическими лигандами при облучении растворов $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в ДМФА, $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с добавлением CCl_4 и $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА при светодиодном облучении (430–450 нм) систем. Установлена возможность осаждения комплексов четырех- и пятивалентного урана на стеклянную поверхность.

Ключевые слова: спектральный анализ, комплексы урана, уранилнитрат, уранилперхлорат, интенсивность полос, органические лиганды.

Возможность использования оптического излучения для стимулирования химических реакций и управления ими привлекает к себе большое внимание. Области применения таких методов (например, экстракция, катализ и др.) чрезвычайно широки. Однако до настоящего времени исследования фотохимии в жидкой фазе весьма затруднены, поскольку в растворах параллельно могут протекать другие реакции, осложняющие анализ таких систем. Большой интерес в последнее время проявляется к фотохимии комплексных соединений уранила: в системе уранил – органический растворитель уран может выступать катализатором полимеризации органических соединений.

Несмотря на большое число работ в этой области, появившихся в последнее десятилетие, создание новых методов получения наночастиц и, особенно, препаративного синтеза по-прежнему остается актуальной задачей. Введение модификатора поверхности на стадии синтеза служит эффективным способом регулирования размера образующихся наночастиц. Кроме того, модифицирование поверхности позволяет решить одну из главных проблем при работе с наночастицами – их высокую склонность к агрегации. Использование органических лигандов – распространенный метод стабилизации нанодисперсного состояния вещества. В то же время, в подавляющем большинстве работ отсутствуют какие-либо количественные данные о составе и стабильности модифицирующего слоя, а также о скорости реакций, протекающих на поверхности.

Трудности изучения процессов комплексообразования $U(IV)$ и $U(V)$ в растворах привели к тому, что имеется очень немного работ, достаточно обстоятельно описывающих отдельные ступени такого процесса. Показано лишь, что ионы урана различных степеней окисления образуют устойчивые комплексы с хлором со следующими структурами: в случае $U(III)$ и (IV) формируется октаэдр, а в случае $U(V)$ и (VI) – бипирамида. Длина связи $U-Cl$ увеличивается с уменьшением интегральной степени окисления урана, причем она зависит от степени восстановления U . Так, при $750^\circ C$ в расплаве UCl_3-LiCl длина связи $U-Cl$ равна $2,72 \text{ \AA}$, а в UCl_4-LiCl $2,63 \text{ \AA}$ [1].

Целью настоящей работы являлось изучение процессов фотохимического образования нанокластеров трех-, четырех- и пятивалентного урана при облучении растворов уранилнитратов $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с добавлением CCl_4 и уранилперхлората $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА при светодиодном облучении (420–450 нм) этих систем и последующего осаждения нанокластеров на стеклянной поверхности.

Для проведения исследований по указанной проблеме нами разработан макет установки, позволяющей изучать фотофизические и фотохимические процессы, протекающие в жидкой фазе в сложных гетерогенных условиях. Установка содержит систему оптического облучения на область 430 нм на основе мощных светодиодов. Для уменьшения влияния кислорода воздуха на фотохимические процессы облучение проводилось непосредственно в запечатанных кварцевых кюветах.

Регистрация спектров электронного поглощения в области 335–1000 нм проводилась на автоматическом спектрофотометре ПВА (производитель СП «Солар ТИИ»), а ИК поглощения на приборе «VERTEX 70» фирмы Брукер.

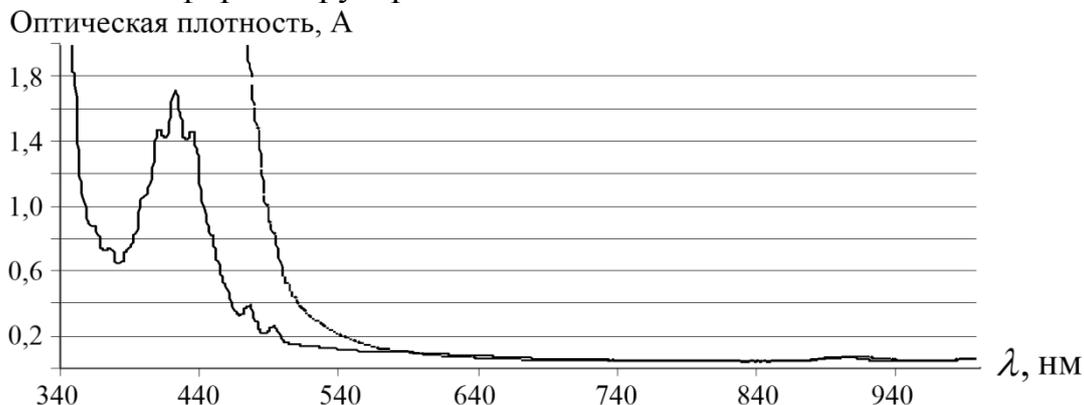


Рис. 1а. Спектры электронного поглощения систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА: необлученной и облученной

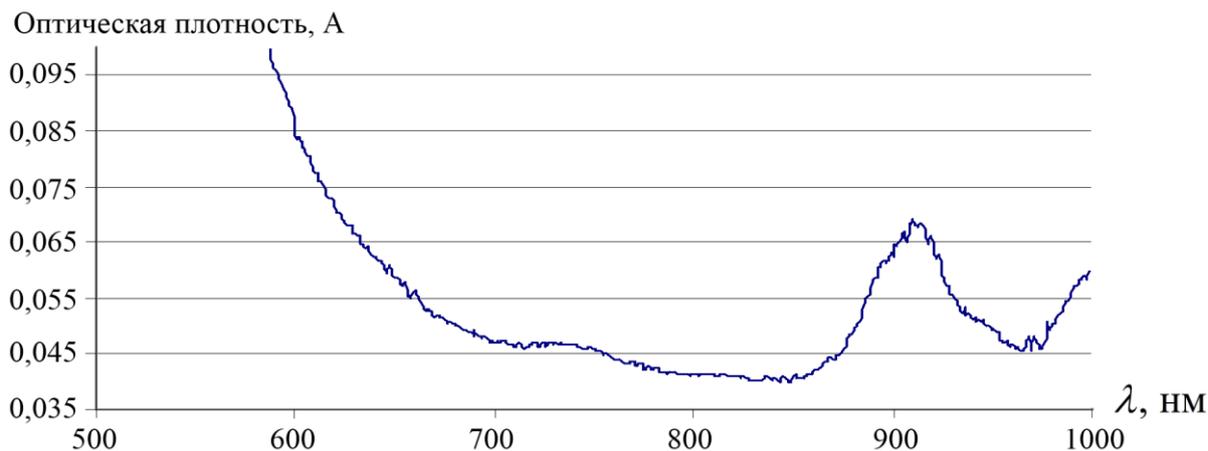


Рис. 1б. Спектры электронного поглощения систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА: фрагмент спектра облученной системы

Спектр электронного поглощения необлученной и облученной системы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА приведен на рис.1а-1б. При облучении цвет раствора изменился со светло-зеленого на розовый. Как видно из приведенных спектров, после облучения раствора поглощение в синезеленой области спектра резко выросло, а в области 700–1000 нм появился ряд слабых полос, которые можно отнести принадлежащим комплексам трехвалентного урана [2].

Спектр электронного поглощения необлученной и облученной системы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА приведен на рис.1а-1б. При облучении цвет раствора изменился со светло-зеленого на розовый. Как видно из приведенных спектров, после облучения раствора поглощение в синезеленой области спектра резко выросло, а в области 700–1000 нм появился ряд слабых полос, которые можно отнести принадлежащим комплексам трехвалентного урана [2].

В то же время фотохимические процессы в смешанных растворителях в присутствии хлорсодержащих компонент раствора существенно отличаются от вышесказанного. Спектры электронного поглощения облученных систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с добавлением CCl_4 и $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА приведены на рис. 2. Так, при разведении исходного раствора $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА путем добавления CCl_4 и последующем облучении его при тех же, что и выше, условиях в растворе образуются комплексы с $U(4+)$ (полосы поглощения $14740, 15320 \text{ см}^{-1}$ и др., см. рис. 2). В первом случае (растворы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с CCl_4) при облучении в течении несколько часов (см. рис. 2 – 2 часа и 3 часа) наблюдается появление полос принадлежащих комплексам четырех и пятивалентного урана [3,4]. При облучении раствора $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в

ДМФА в течение 2 часов скорость образования комплексов четырех и пятивалентного урана существенно выше (см. кривую UP). Здесь следует отметить существенную разницу между двумя этими системами, а именно: облученный раствор уранилнитрата с ДМФА и CCl_4 после некоторого времени хранения начал релаксировать в исходное состояние. Характеристики облученного раствора $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА после нескольких дней также изменились, образовался мелкодисперсный осадок, хорошо адсорбирующийся на поверхности стекла. Это в какой-то мере свидетельствует об образовании устойчивых комплексов четырех и пятивалентного урана.

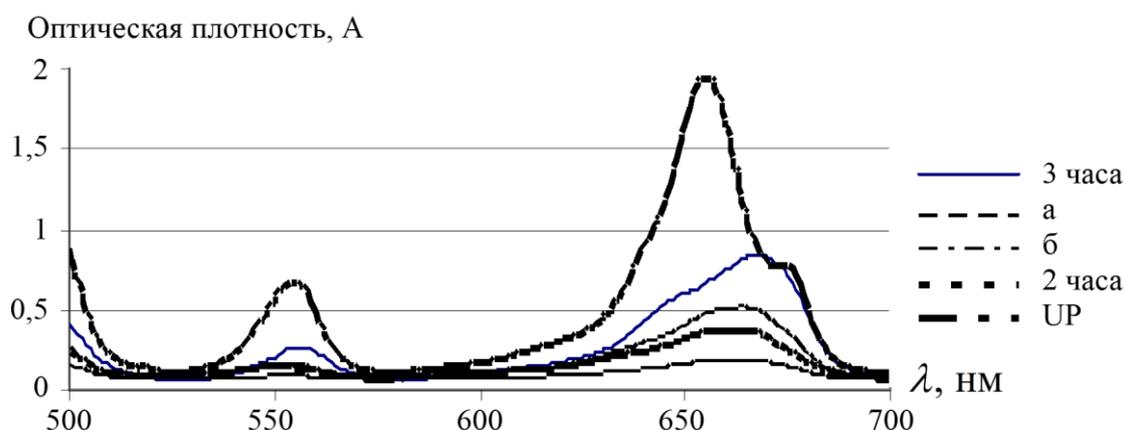


Рис 2. Спектры электронного поглощения облученных систем $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с CCl_4 и $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА

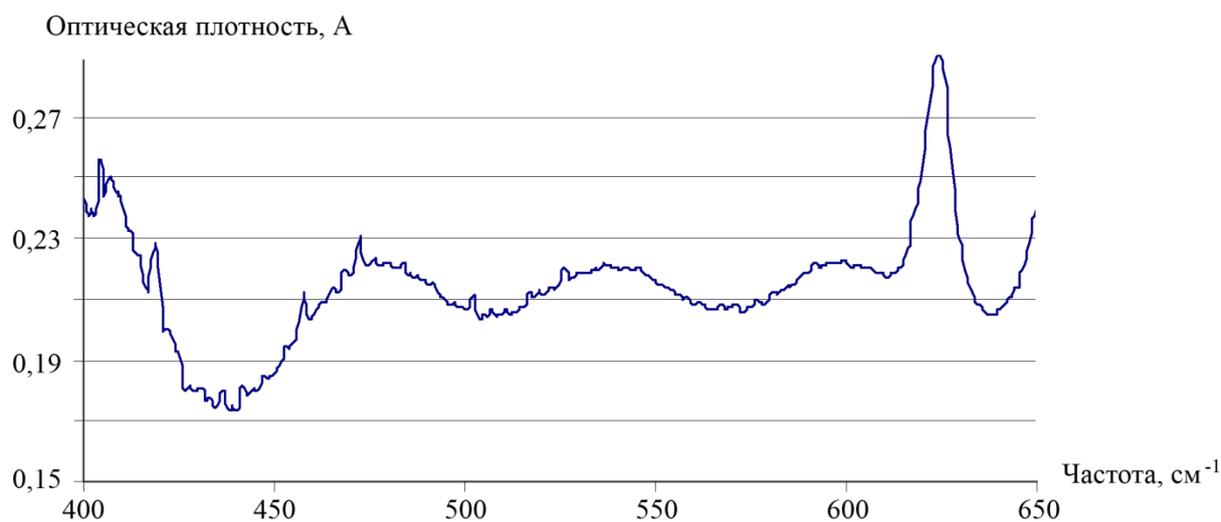


Рис 3. Спектры ИК-поглощения облученных систем $UO_2(ClO_4)_2 \cdot 5H_2O$ в ДМФА (после хранения – адсорбированная на стекле пленка)

Для более детального изучения процессов образования продуктов образующихся при облучении систем уранилперхлорат-ДМФА от

концентрации урана нами зарегистрированы спектры ИК поглощения. На рис. 3, в качестве примера, приведены спектры облученной системы после хранения.

В области $400-450\text{ см}^{-1}$ в спектрах растворов появляются полосы принадлежащие оксидам четырехвалентного урана UO_2 . В спектре с концентрацией $1M$ они хорошо разрешены и имеют значения максимумов равных $403, 411$ и 419 см^{-1} . Одновременно с ростом концентрации урана в области $500-700\text{ см}^{-1}$, где лежат полосы поглощения пятивалентного урана ($625-635\text{ см}^{-1}$), также появляются довольно интенсивные и зависящие от концентрации полосы.

На основании изучения спектров электронного и ИК поглощения растворов уранилнитрат и уранилперхлорат в ДМФА можно сделать следующие выводы: при оптическом облучении системы $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в ДМФА происходит образование комплексов трехвалентного урана, в то время как в случае системы $UO_2(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в ДМФА с CCl_4 и $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА в спектрах наблюдается появление полос принадлежащих комплексам четырех и пятивалентного урана. В системе $UO_2(ClO_4) \cdot 5H_2O$ в ДМФА при облучении образуются комплексы очень хорошо и прочно адсорбирующиеся на стеклянной поверхности. Это в какой то мере свидетельствует об образовании устойчивых комплексов четырех и пятивалентного урана с органическими лигандами.

Библиографический список:

1. **Volkovich, V.A.** Structures of chloro-uranium species in molten $LiCl-BeCl_2$ eutectic / V.A. Volkovich, I. May, T.R. Griffiths, J.M. Charnock, A.I. Bhatt, B. Lewin // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – V. 344. – P. 100-103.
2. **Волкович, В.А.** О восстановлении уранил-ионов в хлоридных расплавах / В.А. Волкович, Д.Е. Александров, Б.Д. Васин, Т.К. Хабибуллин, Д.С. Мальцев // Расплавы. – 2009. – №6. – С. 62-68.
3. **Сентюрин, И.Г.** Кинетика электрохимического поведения урана на платиновом электроде в азотнокислых растворах / И.Г. Сентюрин, Н.С. Радионова // Химия урана. – М.: Наука, 1989. – С. 384-391.
4. **Каневский, Е.А.** Полярографическое восстановление урана (VI) в органических растворителях / Е.А. Каневский, Б.В. Ренгевич, Г.Р. Павловская // Радиохимия. – 1975. – Т. 17. – № 4. – С. 534-535.