

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Плахова Татьяна Вячеславовна

**Особенности формирования и поведения в водных растворах
наночастиц диоксидов тория и церия - аналогов PuO_2**

02.00.14 – радиохимия
02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды
кафедры радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

- Научные руководители** – *Романчук Анна Юрьевна* – кандидат химических наук
- Калмыков Степан Николаевич* – доктор химических наук, член-корреспондент РАН
- Официальные оппоненты** – *Гавричев Константин Сергеевич* – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией термического анализа и калориметрии
- Кулюхин Сергей Алексеевич* – доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, заместитель директора по научной работе
- Путляев Валерий Иванович* – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», доцент кафедры неорганической химии химического факультета

Защита диссертации состоится «11» декабря 2019 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.11 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 10, кафедра радиохимии, аудитория 308.

E-mail: tatiana.v.plakhova@gmail.com (соискатель Т.В. Плахова)

severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.11)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/249194357/>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.11,
кандидат химических наук

А. В. Северин

Общая характеристика работы

Актуальность исследования

С развитием современных методов синтеза и исследования твердого тела наночастицы стали ценным объектом для прикладных и фундаментальных исследований. Изучение особенностей их формирования является важной задачей для понимания процессов в совершенно разнообразных отраслях науки и техники: от нанотехнологий и технологий атомной энергетики до поведения в окружающей среды. Исследование наночастиц, содержащих радиоактивные элементы, является одной из задач при создании новых видов ядерного топлива, разработке способов захоронения радиоактивных отходов и оценки их безопасности, а также реабилитации загрязненных радионуклидами территорий.

Актиниды могут находиться в различных степенях окисления в растворах. Для некоторых из них одной из наиболее стабильных степеней окисления в условиях, характерных для окружающей среды, является степень окисления +4. В виду высокого заряда, четырехвалентные ионы имеют высокую склонность к гидролизу, образованию полиядерных комплексов и коллоидных частиц. Вопрос о природе таких коллоидов активно обсуждается с середины прошлого века. Наиболее часто эта тема рассматривается в отношении плутония как наиболее радиотоксичного элемента, способного мигрировать в условиях окружающей среды на дальние расстояния от источника загрязнения. В литературе имеются предположения об образовании аморфных, полимерных и кристаллических истинных коллоидных частиц актинидов [1]. Между тем информация о том, как природа подобных частиц меняется от элемента к элементу и зависит от условий их образования весьма ограничена и противоречива.

Изучение процессов формирования наночастиц диоксидов тория, церия и плутония и их дальнейшее поведение в водных растворах, в первую очередь, необходимо для надежного предсказания поведения плутония в окружающей среде. Стоит отметить, что торий является простейшим, с точки зрения химического поведения, представителем ряда актинидов, так как он не чувствителен к окислительно-восстановительным условиям и образует стехиометричный оксид кубической сингонии со структурой флюорита (аналогичной структуре PuO_2). Также развитие методов направленного синтеза наночастиц ThO_2 имеет важное значение в контексте развития ториевого топливного цикла. Церий часто используют как основной нерадиоактивный аналог плутония из-за структурных сходств и сопоставимого окислительно-восстановительного поведения. CeO_2 также кристаллизуется в структурный тип флюорита, имеет близкие параметры решетки и аналогичный ионный радиус ($\text{Ce}^{4+} = 0,97 \text{ \AA}$ и $\text{Pu}^{4+} = 0,96 \text{ \AA}$). Кроме того, церий может существовать в степенях окисления +3 и +4, что аналогично химическому поведению плутония в восстановительных средах. При этом важно отметить, что CeO_2 обладает высокой практической значимостью – является функциональным материалом, нашедшим применение в катализаторах, сенсорах, УФ-фильтрах и т.д. С этой точки зрения изучение формирования наночастиц CeO_2 и их поведения в водных растворах является необходимой задачей для развития новых устройств на его основе.

Цель и задачи исследования

Целью работы является определение закономерностей формирования и поведения в водных растворах нанокристаллических диоксидов состава MeO_2 , где в качестве металла выступает торий, церий или плутоний.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- установить влияние условий химического осаждения ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 (концентрации и исходной степени окисления металла; величины pH раствора, а также природы осадителя) на фазовый состав, степень кристалличности и морфологию образующихся наночастиц;
- разработать методику контролируемого синтеза наночастиц ThO_2 с использованием гидротермальной обработки и высокотемпературного отжига, а также определить основные механизмы роста частиц оксида тория;
- изучить влияние размера наночастиц ThO_2 и CeO_2 на электронное состояние и локальное атомное окружение металла, а также на параметры решетки исследуемых оксидов;
- установить влияние величины pH, размера наночастиц, условий их термической обработки на растворимость оксида церия с последующим термодинамическим описанием данного процесса, включая расчет произведения растворимости нанодисперсного CeO_2 .

Научная новизна:

- Впервые показано, что образующиеся при химическом осаждении наночастицы CeO_2 и PuO_2 обладают более высокой степенью кристалличности по сравнению с ThO_2 .
- Установлено, что в результате осаждения из растворов $Pu(III)$, $Pu(IV)$, $Pu(V)$ и $Pu(VI)$ образуются одинаковые по размеру и кристалличности наночастицы PuO_2 , однако процесс осаждения из раствора $Pu(VI)$ происходит более медленно.
- Показано и впервые объяснено влияние размера частиц ThO_2 на структурные характеристики. Уменьшение размера кристаллитов до 2 нм ведет к существенному разупорядочению и уменьшению значения координационного числа Th-Th, а также приводит к увеличению параметра ячейки ThO_2 до 5,66 Å.
- Обнаружено влияние размера частиц CeO_2 на электронное состояние атомов церия – при уменьшении размера кристаллитов до 2 нм происходит делокализация электронов атома на поверхности частицы, при этом показано отсутствие $Ce(III)$ в структуре наночастиц. Установлено, что электронное состояние атомов Ce в частицах CeO_2 чувствительно к степени гидратации поверхности.
- Установлен факт понижения концентрации церия в растворе в условиях подвижного равновесия при растворении высушенных наночастиц CeO_2 по сравнению с растворением свежесоздаваемых осадков. Впервые из экспериментальных данных с использованием модели восстановительного растворения рассчитано произведение растворимости свежесоздаваемых наночастиц CeO_2 , которое составило $\lg K_{sp} = -59,3 \pm 0,3$.

Практическая значимость работы

- Полученные сведения об особенностях образования наночастиц PuO_2 и его аналогов CeO_2 и ThO_2 могут быть использованы в существующих моделях поведения актинидов как в окружающей среде, так и в различных технологических процессах.
- Разработана методика направленного синтеза монодисперсных образцов кристаллических наночастиц ThO_2 размером от 2 до 34 нм.

- Установлена связь между условиями синтеза наночастиц ThO_2 , их структурой и свойствами, что может найти применение при развитии уран-ториевого топливного цикла.
- Данные по влиянию размера частиц CeO_2 и их термической обработки на электронное состояние атомов церия в структуре оксида, а также информация о растворимости наночастиц CeO_2 различного размера могут значительно расширить перспективы применения CeO_2 в составе катализаторов или лечебных препаратов, обладающих антиоксидантными и радиопротекторными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Синтез нанодисперсных образцов ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 методом химического осаждения из растворов солей основанием и зависимость фазового состава и морфологии образующихся частиц от условий синтеза (в том числе концентрации и исходной степени окисления металла; величины pH раствора, а также природы осадителя). Зависимость размера кристаллических наночастиц ThO_2 от условий гидротермальной обработки и высокотемпературного отжига.
- Изменения в структуре наночастиц ThO_2 и CeO_2 при уменьшении размера кристаллитов. В частности: выявление изменений в локальном окружении атомов тория, а также изменение параметра ячейки при уменьшении размера кристаллитов ThO_2 ; изменение в электронном состоянии атомов церия при уменьшении размера частиц CeO_2 , а также температуры их обработки.
- Зависимость растворимости наночастиц CeO_2 от их термической предобработки, а также величины pH раствора. Расчет произведения растворимости нанодисперсного CeO_2 с использованием термодинамической модели восстановительного растворения.

Апробация работы и публикации. Основные материалы работы отражены в 24 публикациях (из них 5 статей, в международных рецензируемых научных журналах и 19 тезисов докладов). Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2017 г., 2016 г., 2015 г., 2014 г. (Москва, Россия); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2015» (Железногорск, Россия) и «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, Россия); International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere 2017 г. (Барселона, Испания) и 2019 г. (Киото, Япония); International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes 2014 г. (Карлсруэ, Германия) и 2018 г. (Тур, Франция); Pu futures – The Science, 2016 г. (Баден-Баден, Германия); Goldschmidt, 2015 г. (Прага, Чехия); XII International Conference on Nanostructured Materials, 2014 г. (Москва, Россия); The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry, 2013 г. (Москва, Россия); Высокотемпературная химия оксидных наносистем, 2013 г. (Санкт-Петербург, Россия).

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературных данных, постановке задач; проведении экспериментальных работ по синтезу наночастиц, проведении экспериментов по растворимости; термодинамическом моделировании растворимости; анализе и обработке экспериментальных данных, в том числе результатов спектроскопии

рентгеновского поглощения, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния; обобщении и систематизации результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3-5), выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал изложен на 146 страницах, содержит 67 рисунков и 9 таблиц, в списке цитируемой литературы 171 наименование.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и основные задачи, обоснованы научная новизна, практическая значимость работы, а также положения

В Главе 1 рассмотрены особенности поведения ионов Th^{4+} , Ce^{4+} и Pu^{4+} в водных растворах, в том числе реакции гидролиза, полимеризации и образования истинных коллоидных частиц, окислительно-восстановительные реакции. Приведен обзор основных подходов к описанию растворимости MeO_2 , проанализированы работы по изучению растворимости ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 . Отдельно рассматриваются направленные методы синтеза наночастиц из водных растворов и фазовые диаграммы систем $\text{Me} - \text{O}$.

Экспериментальная часть работы (Глава 2) содержит подробное описание методик синтеза гидратированных частиц ThO_2 , CeO_2 , PuO_2 из водных растворов, методов диагностики их фазового состава, размера, структурных особенностей, в частности спектроскопии рентгеновского поглощения, а также информацию о проведении экспериментов по растворимости наночастиц.

1. Формирование наночастиц ThO_2 , CeO_2 , PuO_2 в водных растворах

Образцы оксидов тория, церия и плутония в рамках данной работы были синтезированы методом химического осаждения из растворов солей основаниями. В ходе экспериментов варьировались следующие параметры синтеза: природа и концентрация исходной соли, природа осадителя, а также значение pH синтеза. По результатам экспериментов было определено влияние указанных параметров на фазовый состав, размер, структурные особенности образующихся в синтезе осадков. В рамках работы оксидные системы изучались в порядке увеличения количества возможных степеней окисления металла – торий, церий, плутоний.

На основании данных рентгенофазового анализа (РФА) в работе было установлено, что в ходе осаждения Th(IV) из раствора нитрата тория фаза кристаллических наночастиц ThO_2 формируется только в условиях высоких концентраций ($> 0,5 \text{ M}$) исходного $\text{Th(NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а). Размер кристаллитов при осаждении образцов из 1 М и 0,5 М растворов соли Th(IV) водным раствором аммиака, определенный из рентгенограмм по формуле Шеррера, составил $2,0 \pm 0,2 \text{ нм}$. При понижении концентрации исходной соли Th(IV) от 0,5 М до 10^{-4} M образуются рентгеноаморфные осадки, в которых размер области когерентного рассеяния (ОКР), определенный из уширения дифракционных отражений, составляет менее 2 нм, а также присутствует смещение дифракционных максимумов относительно фазы кристаллического ThO_2 .

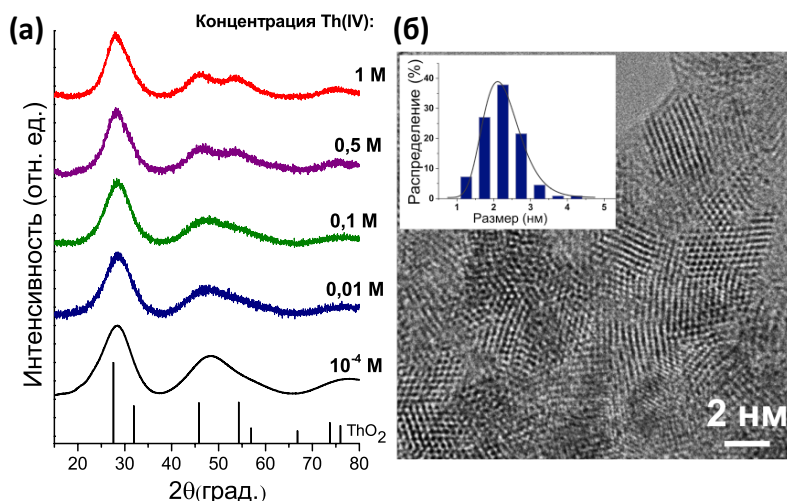


Рис. 1. Дифрактограммы торий-содержащих осадков, синтезированных из водных растворов $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ концентрацией $10^{-4} - 1 \text{ M}$ и $3 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а). Данные ПЭМВР образца, синтезированного из $0,1 \text{ M}$ раствора $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $3 \text{ M NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (врезка – распределение частиц по размеру, построенное на основании данных ПЭМВР) (б).

Рентгеноаморфный образец, полученный из $0,1 \text{ M}$ раствора соли $\text{Th}(\text{IV})$, был дополнительно проанализирован методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Согласно данным ПЭМВР образец состоит из агрегатов кристаллических частиц. Исходя из статистической обработки размера кристаллитов было установлено, что их средний размер составляет $2,3 \pm 0,4 \text{ нм}$, что практически совпадает с предполагаемым размером ОКР.

При изменении величины pH раствора при синтезе образцов ThO_2 , наблюдается следующая тенденция: фаза кристаллического

ThO_2 образуется только при осаждении в сильнощелочных средах (3 M NaOH); при уменьшении значения pH синтеза от 14 (среда 3 M NaOH) до 6 образуются рентгеноаморфные осадки (рис. 2а). Размер наночастиц ThO_2 в синтезе из $0,1 \text{ M Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 3 M NaOH составил около $2,5 \text{ нм}$, причем размеры кристаллитов, рассчитанные из РФА и определенные из данных микроскопии, согласуются (рис. 2б). При этом картина ЭД отличается от картины РФА – в случае ЭД исчезает максимум около $2\theta = 50^\circ$ и максимумы (220) при 46° и (311) при 54° , относящиеся к фазе ThO_2 , становятся более различимы (рис. 2в). Дифракционное отражение при 50° по шкале 2θ не относится к фазе кристаллического ThO_2 и характерно для рентгеноаморфной фазы. Изменения в дифракционной картине могут быть объяснены дополнительной кристаллизацией аморфной составляющей образца в условиях вакуума и/или нагрева при проведении ПЭМВР [2].

На рисунке 2г представлены спектры комбинационного рассеяния (КР) образца, состоящего из кристаллических наночастиц ThO_2 размером $2,5 \text{ нм}$, и рентгеноаморфного образца (условия синтеза $0,1 \text{ M Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 10$). В качестве образца сравнения был взят образец, состоящий из кристаллических наночастиц ThO_2 размером $5,8 \text{ нм}$, полученный в результате высокотемпературного отжига. Стоит отметить, что во всех образцах на спектрах КР присутствует полоса комбинационного рассеяния первого порядка (F_{2g}) в районе 460 см^{-1} [3]. Эта полоса рассеяния соответствует движению атомов кислорода в кислородной подрешетке структуры диоксида тория. При уменьшении размера частиц, как правило, происходит уширение и сдвиг максимума КР, связанные с ограничением оптических фононов в наночастицах. Этот эффект наблюдается в изменениях спектра наночастиц ThO_2 размером $2,5 \text{ нм}$ при сравнении с образцом $5,8 \text{ нм}$. Интересно, что в КР спектрах

рентгеноаморфного образца характерный максимум не исчезает, происходит лишь его дальнейшее уширение и смещение относительно спектра частиц 2,5 нм. На основании этих результатов, можно констатировать, что в исследуемом рентгеноаморфном образце присутствуют области с характерной кристаллической структурой ThO_2 , однако их размер меньше, чем в образце, содержащем кристаллиты размером 2,5 нм.

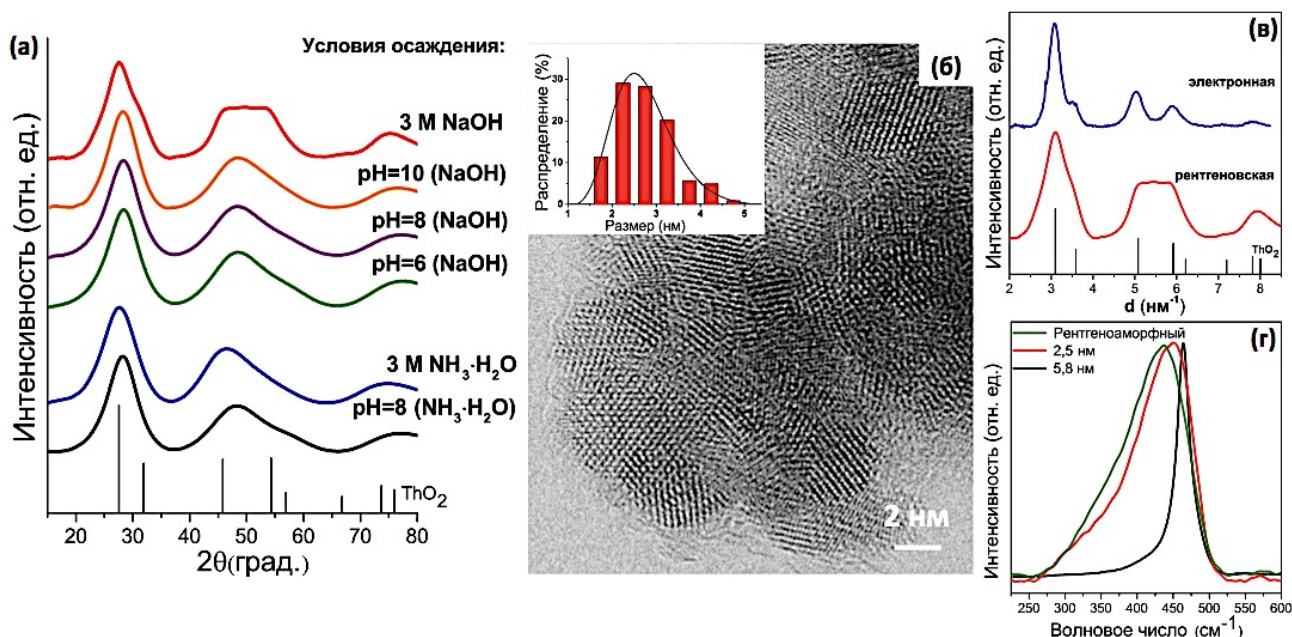


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных путем осаждения из 0,1 М раствора соли Th(IV) в диапазоне значений pH 6 – 14 (3 М NaOH), созданных водными растворами аммиака или гидроксида натрия (а). Данные ПЭМБР для образца, синтезированного из 0,1 М раствора соли Th(IV) в среде 3 М NaOH (вставка – распределение частиц по размеру на основании данных ПЭМБР) (б); сопоставление результатов рентгеновской и электронной дифракции для данного образца (в). Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния для кристаллических наночастиц ThO_2 и рентгеноаморфного образца (г).

Для сравнительного анализа эксперименты по осаждению наночастиц из раствора соли Ce(IV) были проведены в условиях, аналогичных осаждению ThO_2 . В отличие от ThO_2 при осаждении CeO_2 из раствора соли Ce(IV) по данным РФА во всех случаях наблюдается формирование фазы нанокристаллического CeO_2 со структурой флюорита, вне зависимости от концентрации исходной соли и величины pH синтеза. В таблице 1 представлены размеры кристаллитов, рассчитанные из данных РФА образцов CeO_2 , синтезированных в различных условиях. Размер кристаллитов в данных образцах варьируется в диапазоне 3,1 – 3,6 нм, причем корреляции с концентрацией исходной соли не наблюдается. Диапазон изменения ОКР образцов, синтезированных из растворов соли Ce(IV) при значениях pH 4 – 12, также невелик: от 2,9 – 3,4 нм.

Для церия характерны две степени окисления – +3 и +4, поэтому образцы CeO_2 также были синтезированы из растворов соли $\text{Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ различной концентрации. Средний размер частиц, рассчитанный из данных РФА таких образцов, составил $2,8 \pm 0,3$, $2,5 \pm 0,2$ нм, $5,5 \pm 0,5$ нм и $8,8 \pm 0,9$ нм для кристаллитов, синтезированных при осаждении 3 М раствором

Таблица 1. Влияние концентрации исходной соли Ce(IV) и величины pH на размер кристаллитов

Концентрация соли (NH ₃) ₂ Ce(NO ₃) ₆	Условия осаждения	Размер кристаллитов, нм
Варьирование концентрации исходной соли:		
0,8	3 М NH ₃ ·H ₂ O	3,3 ± 0,3
0,1		3,1 ± 0,3
10 ⁻³		3,5 ± 0,4
10 ⁻⁴		3,6 ± 0,4
Варьирование величины pH синтеза		
0,1 М	pH = 10	2,9 ± 0,3
	pH = 8	3,4 ± 0,3
	pH = 6	3,4 ± 0,3
	pH = 4	3,0 ± 0,3
	pH = 2	3,3 ± 0,3

аналогичных условиях, можно констатировать, что использование раствора соли Ce(III) в качестве исходного для синтеза наночастиц, позволяет значительно расширить диапазон размеров кристаллитов CeO_2 . Данный факт, а также факт влияния концентрации исходной соли Ce(III) на размер кристаллитов согласуются с предыдущими исследованиями [4].

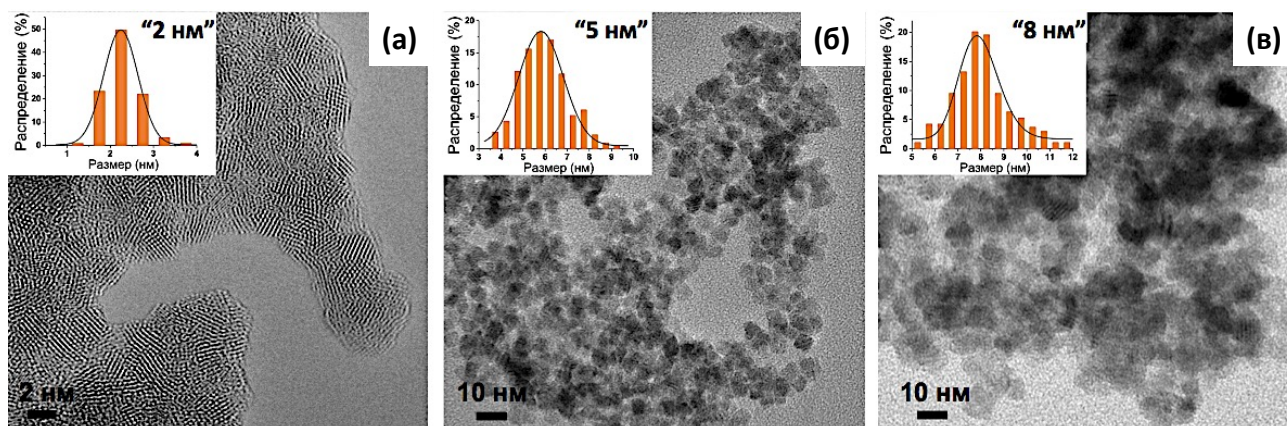


Рис. 3. Данные ПЭМВР образцов оксида церия, синтезированных из 10^{-3} М (а), 0,1 М (б) и 0,8 М (в) растворов соли Ce(III) в результате осаждения водным раствором аммиака. На рисунках также указаны условные обозначения образцов.

В рамках работы впервые была предпринята попытка установить связь условий синтеза и структурных особенностей наночастиц PuO_2 , полученных методом химического осаждения. В качестве исходных растворов плутония были использованы растворы Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) с концентрацией 10^{-4} М (рис. 4). Осаждение проводили 3 М $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Дифрактограммы для всех финальных плутоний-содержащих осадков (вне зависимости от валентности исходной соли Pu) имеют схожую картину – наблюдается образование нанокристаллических образцов кубического PuO_2 (рис 4д). Исходя из анализа ОКР и размера частиц, рассчитанного из данных ПЭМВР, было установлено, что во всех образцах средний размер частиц составляет не более 2 нм. По данным МУРР (рис. 4е) все синтезированные образцы являются монодисперсными и имеют средний размер наночастиц $\sim 2,5$ нм, при этом

в каждом из образцов в незначительном количестве присутствуют агрегаты размером до 60 нм.

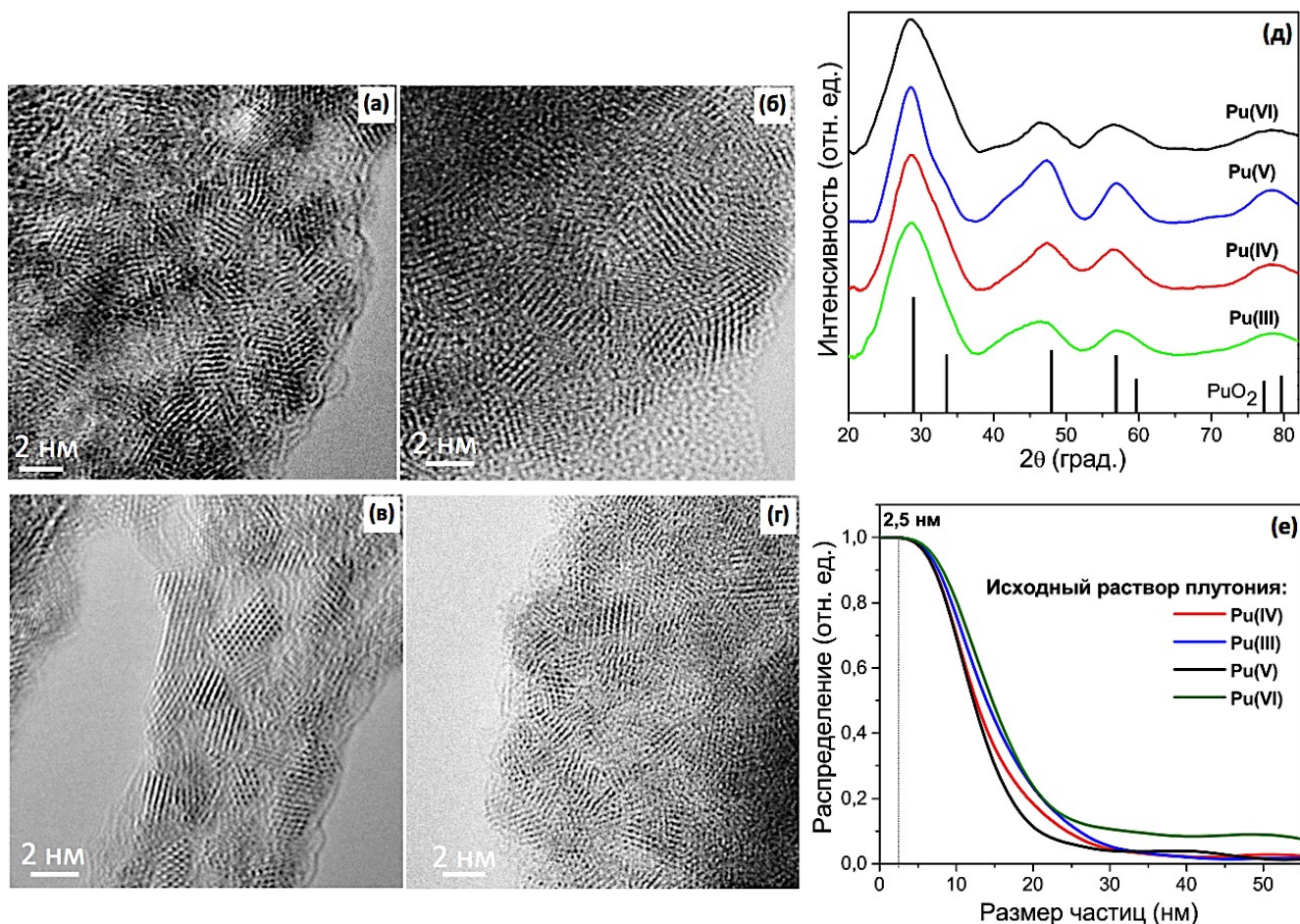


Рис. 4. Данные ПЭМБП для образцов, осажденных водным раствором аммиака из Pu(III) (а), Pu(IV) (б), Pu(V) (в), Pu(VI) (г). Данные РФА образцов PuO₂ (д). Распределение наночастиц PuO₂ по размеру, рассчитанное из данных МУРР (е).

Осаждение наночастиц из раствора Pu(III), Pu(IV) и Pu(V) аммиаком проходило относительно быстро: через 10 мин после начала реакции образовались зеленые осадки. Кинетика осаждения PuO₂ из раствора Pu(VI) значительно отличалась от остальных реакций. Согласно кинетическим данным, представленным на рисунке 5а, в течение первых 5 мин реакции около 60% исходного Pu осаждается из раствора, затем наблюдается растворение этого осадка и рост концентрации плутония в растворе. После 3 дней эксперимента начинается медленное непрерывное уменьшение концентрации плутония в растворе. В процессе осаждения маточный раствор был проанализирован методом спектрофотометрии в УФ и видимой областях (рис. 5б). В спектре раствора наблюдаются полосы поглощения в области 840-880 нм. Изменения в этой области спектра можно приписать к соотношению гидролизных форм Pu(VI): PuO₂(OH)₂ и PuO₂(OH)₃⁻ [5]. Как было отмечено выше, после 3 ч реакции общая концентрация Pu в растворе начала возрастать (рис. 5а), а интенсивность поглощения гидролизных форм Pu(VI) при этом уменьшалась (рис. 5б). На основании спектров поглощения раствора и кинетической зависимости изменения общей активности Pu в растворе, можно предположить следующий механизм осаждения PuO₂ из

раствора Pu(VI): на первом этапе происходит практически моментальное образование первичной фазы, содержащей предположительно Pu(VI), затем данная фаза подвергается восстановительному растворению, а после 3 дней от начала реакции начинается медленное уменьшение концентрации Pu в растворе (в течение десятков дней). По данным РФА (рис. 4д) образующийся в условиях подвижного равновесия осадок имеет структуру PuO₂.

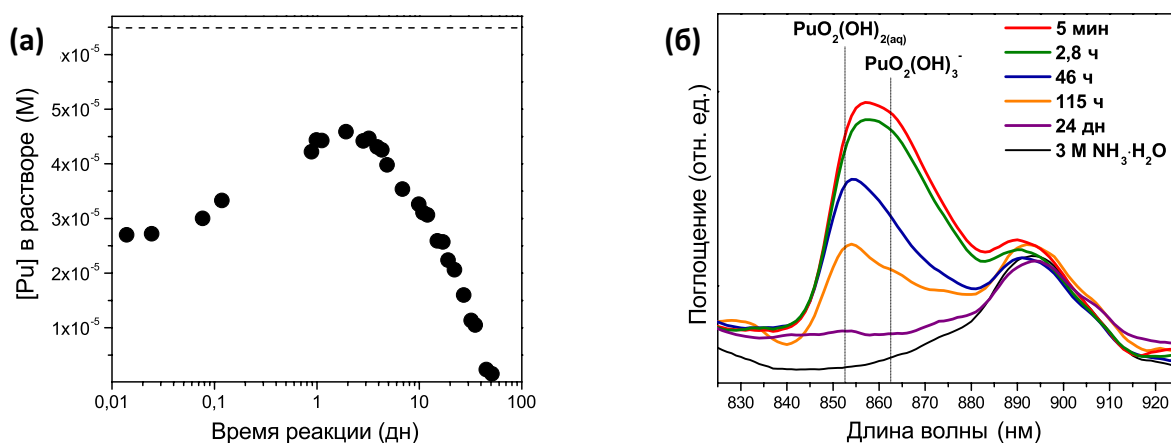


Рис. 5. Кинетика осаждения наночастиц из раствора Pu(VI) (пунктирной линией отмечена начальная концентрация Pu(VI)) (а). Спектры поглощения раствора над осадком в разное время реакции (б).

На основании полученных данных о формировании осадков в водных растворах, можно сделать вывод, что образование фазы кристаллических частиц размером от 2 нм, имеющих выраженную структуру флюорита, происходит только в системах CeO₂ и PuO₂. В ходе осаждения оксида тория в большинстве случаев образуются менее кристаллические торий-содержащие осадки, из дифрактограмм которых не удается четко идентифицировать фазовый состав. Однако на основании ПЭМВР, ЭД и спектроскопии КР можно предположить, что они состоят из небольших (< 2 нм) кристаллических зародышей фазы ThO₂ и аморфной составляющей.

2. Влияние размера наночастиц ThO₂ и CeO₂ на их фундаментальные свойства

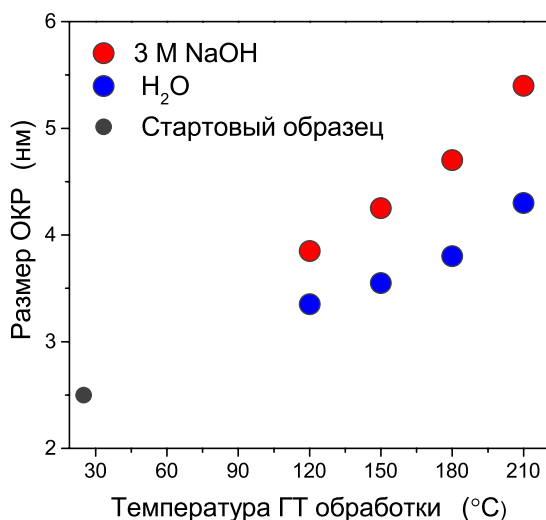


Рис. 6. Влияние температуры и среды ГТ обработки на размер кристаллитов ThO₂.

Для изучения влияния размера наночастиц на свойства исследуемых соединений необходимо подготовить серию хорошо охарактеризованных монодисперсных образцов с известным размером кристаллитов. В случае CeO₂ образцы с различным размером частиц были синтезированы из соли Ce(III) путем варьирования ее концентрации. Для синтеза частиц ThO₂ различного размера нами были проведены различные температурные обработки образцов, полученных в ходе химического осаждения из раствора.

По данным РФА (рис. 6), в условиях гидротермальной обработки (ГТ),

свежеосажденных торий-содержащих осадков при температурах до 210°C формируются кристаллические наночастицы фазы ThO₂ размером от 3,2 до 5,4 нм. Размер частиц определяется температурой и средой обработки. При увеличении температуры ГТ синтеза наблюдается значительное увеличение размеров кристаллитов, как для водной среды, так и для среды 3 М NaOH при одинаковом времени эксперимента. При этом увеличение размера более значительно при обработке в сильнощелочной среде.

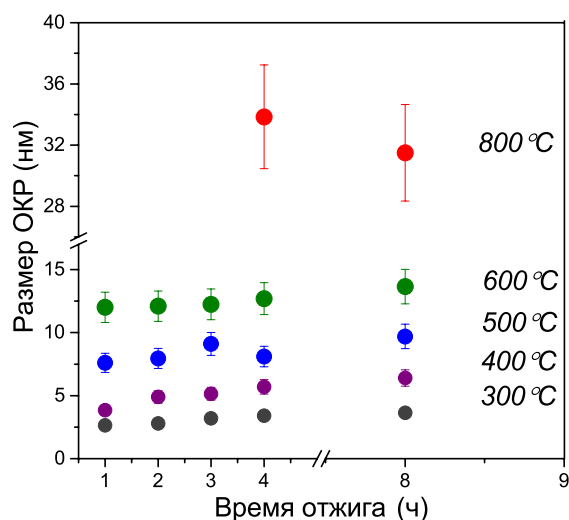


Рис. 7. Зависимость размера кристаллитов ThO₂ от температуры и времени отжига.

Для синтеза более крупных кристаллитов ThO₂ был использован высокотемпературный отжиг предварительно высушенных образцов, синтезированных из 1 М раствора соли Th(IV) и 3 М водного раствора аммиака. Показано, что отжиг порошка в течение 1 - 8 ч при температурах 300 – 800°C приводит к закономерному росту ОКР от 2 (начальный образец) до 34 нм (отжиг в течение 4 ч при 800°C) (рис. 7). Обнаружено, что время эксперимента практически не влияет на размер наночастиц, в то время как увеличение температуры приводит к ступенчатому росту их размера. Подобная

закономерность может указывать на то, что в процессе отжига происходит рост кристаллитов по механизму ориентированного сращивания [6].

Для определения влияния размера частиц на электронное состояние и локальное окружение атомов металла для образцов нанодисперсных кристаллических ThO₂ и CeO₂ были получены спектры окологкраевой (HERFD XANES спектроскопия) и протяженной области рентгеновского поглощения (EXAFS спектроскопия).

На рисунке 8а представлены EXAFS спектры (*L*₃-край Th) наночастиц ThO₂ размером 2,5, 3,8, 5,8 и 34 нм. Структура всех спектров схожа – наблюдается два характерных максимума на расстоянии 1,9 Å и 3,8 Å. Эти данные указывают на одинаковую локальную атомную структуру вокруг поглощающего атома Th во всех образцах, независимо от размера частиц и процедуры синтеза. Расстояние 1,9 Å соответствует первой кислородной координационной сфере атома Th. Положение и интенсивность максимума Th-O схожи для всех образцов. Координационный пик 3,8 Å приписывается расстоянию Th-Th в структуре ThO₂. Интенсивность этого пика значительно уменьшается с уменьшением диаметра частиц и практически не определяется для самых маленьких частиц. Вторая и последующие координационные сферы считаются чувствительными к структуре, размеру и форме наночастиц.

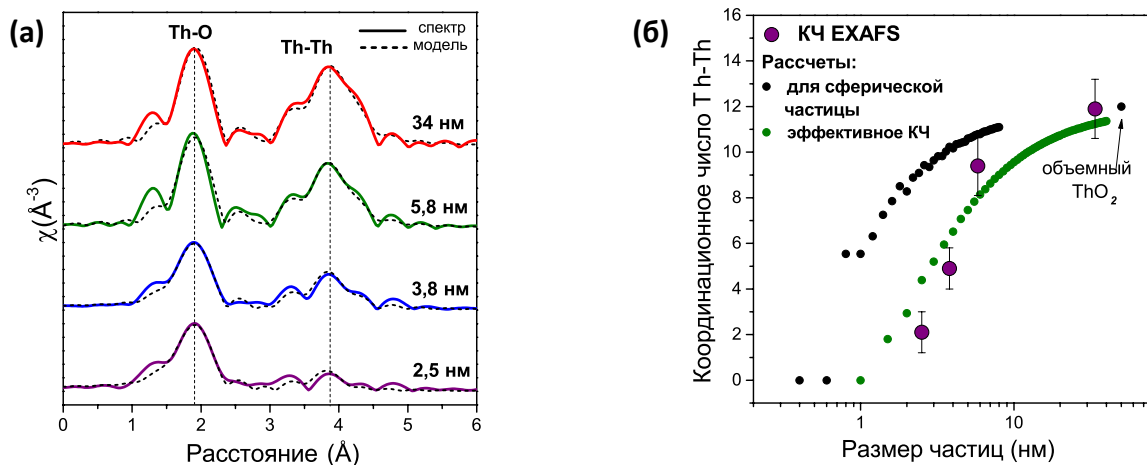


Рис. 8. Амплитуда Фурье-преобразования EXAFS спектра наночастиц ThO_2 различного размера (а). Зависимость координационного числа Th-Th от размера кристаллитов (экспериментальные данные и теоретический расчет) (б).

На рисунке 8б представлены экспериментально определенные координационные числа (КЧ) Th-Th и КЧ, теоретически рассчитанные для частиц сферической формы различного размера. Для обеих зависимостей характерно уменьшение КЧ Th-Th с уменьшением размера кристаллитов. Интересно, что экспериментальные значения КЧ Th-Th для образцов 2,5 нм и 3,8 нм значительно ниже теоретического расчета, даже с учетом погрешности измерения. Чтобы объяснить разницу между результатами эксперимента и расчета, была предложена структурная модель «ядро-оболочка». В рамках данной модели рассчитывается эффективное КЧ ($\text{КЧ}_{\text{эфф.}}$) по следующей формуле:

$$\text{КЧ}_{\text{эфф.}} = 12 N_{\text{ядро}} / N_0, \quad (1)$$

где $N_{\text{ядро}}$ – число атомов Th в «ядре», то есть имеющее 12 атомов Th в координационной сфере, N_0 – общее число атомов Th в частице. Результаты, полученные с использованием данной модели, гораздо лучше согласуются с экспериментальными данными.

Идентичная размерная серия образцов нанокристаллического ThO_2 была

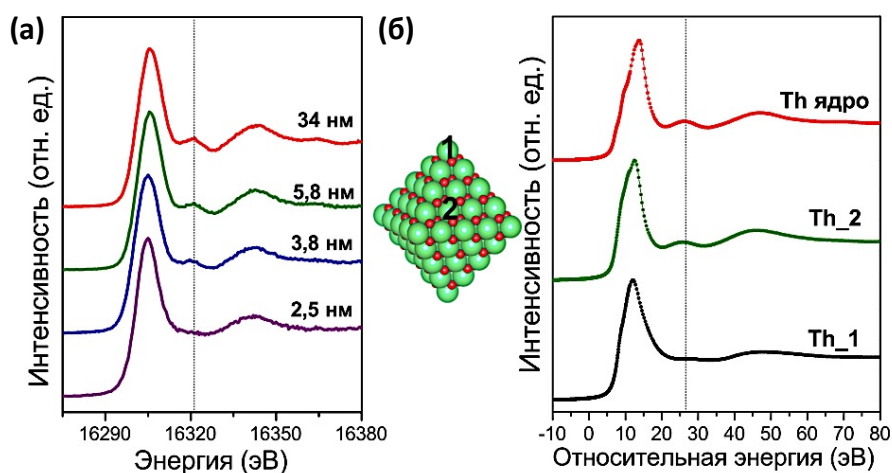


Рис. 9. Th- L_3 HERFD XANES спектры наночастиц ThO_2 различного размера: экспериментальные данные (а) и теоретическое моделирование (б).

проанализирована методом HERFD XANES. Обнаружено, что спектр L_3 -края Th вблизи максимума поглощения изменяется в зависимости от размера частиц: спектр наночастиц размером 5,8 нм идентичен спектру, полученному для наночастиц размером 34 нм; при уменьшении размера до 3,8 нм

происходит заметное снижение интенсивности максимума при 16321 эВ, который совсем исчезает в спектре образца ThO_2 2,5 нм (рис. 9а).

Для того, чтобы понять природу особенностей, наблюдаемых в HERFD спектрах, было проведено моделирование спектров рентгеновского поглощения отдельных атомов Th с различным количеством ториевых атомов в ближайшем окружении. На рисунке 9б представлены рассчитанные спектры атомов Th, находящихся в различных положениях частицы диоксида октаэдрической формы, а также модель такой частицы. Результаты моделирования показывают, что постепенное уменьшение количества соседних атомов Th вызывает уплощение максимума при 16321 эВ, что особенно заметно для атомов на поверхности. Сравнение экспериментальных данных и модельных спектров показывает, что причиной наблюдаемого эффекта является увеличение вклада поверхности при уменьшении размера частиц.

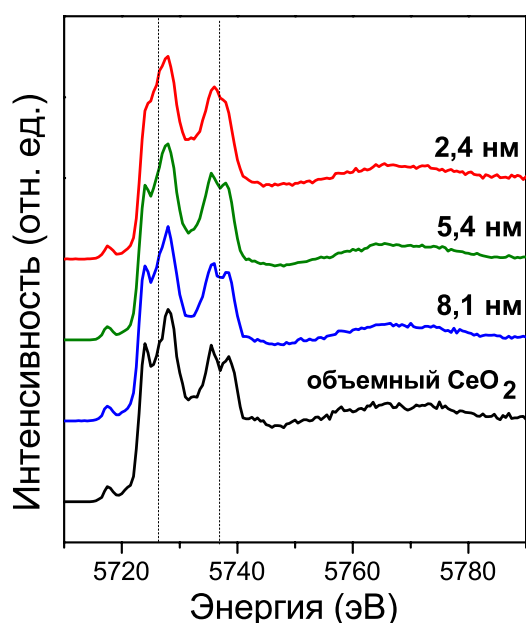


Рис. 10. Спектры поглощения вблизи L_3 -края Се наночастиц CeO_2 и объемного материала, полученные методом HERFD XANES.

L_3 -края церия зависит от наличия или отсутствия Ce(III) в структуре оксида [7]. При сравнении предкраевых спектров со спектрами стандарта стехиометричного CeO_2 удалось установить, что исследуемые образцы вне зависимости от размера содержат в структуре исключительно Ce(IV) . Два характерных пика в области поглощения L_3 -края Се частиц 2,4 нм имеют более сглаженную форму в отличие от тех же спектральных линий других образцов. С увеличением размера частиц пики в области энергий 5720 – 5740 эВ приобретают более острую форму и спектр для частиц 9 нм уже не имеет видимых отличий от спектра поглощения для объемного материала. Такая спектральная особенность частиц 2,4 нм (в большей степени) и 5,4 нм (в меньшей) может быть обусловлена делокализацией электронов на поверхности наночастиц малого размера и, следовательно, меньшей вероятности переноса электрона с 2p на 5d орбиталь.

На рисунке 10 представлены экспериментальные спектры рентгеновского поглощения на L_3 -крае Се для наночастиц CeO_2 диаметром 2,4 нм, 5,4 нм и 8,1 нм и объемного CeO_2 , с размером кристаллитов более 25 нм. В спектрах рентгеновского поглощения около L_3 -края Се можно выделить две области: запрещенного 2p-4f квадрупольного перехода (предкраевой пик в диапазоне энергий 5715 – 5720 эВ) и разрешенного дипольного перехода 2p-5d (краевое поглощение в диапазоне энергий 5720 – 5740 эВ). Положение и форма максимумов в предкраевой области одинаковы для всех изученных образцов, однако в области полного поглощения L_3 -края для образца 2,4 нм наблюдается заметное отличие от других образцов. Согласно литературным данным, положение предкраевого пика поглощения вблизи

Зависимость параметра ячейки от размера наночастиц

На рисунке 11 представлен график зависимости параметра элементарной ячейки ThO_2 от размера частиц. Согласно полученной зависимости значение изменяется от $5,66 \text{ \AA}$ до $5,60 \text{ \AA}$ в диапазоне размеров частиц $2 - 34 \text{ нм}$. Заметный рост параметра ячейки может наблюдаться для частиц размером менее 5 нм . Максимальное процентное изменение параметра решетки от объема составляло $1,1 \%$ для наночастиц $2,5 \text{ нм}$. Полученные данные могут быть аппроксимированы с использованием степенного отношения: $\Delta a = a - 5,59912 = 0,142 \cdot D^{-1,09}$, где $\Delta a = a_{\text{bulk}} - a$, a – параметр элемента ячейки наночастиц, $a_{\text{bulk}} = 5,59 \text{ \AA}$.

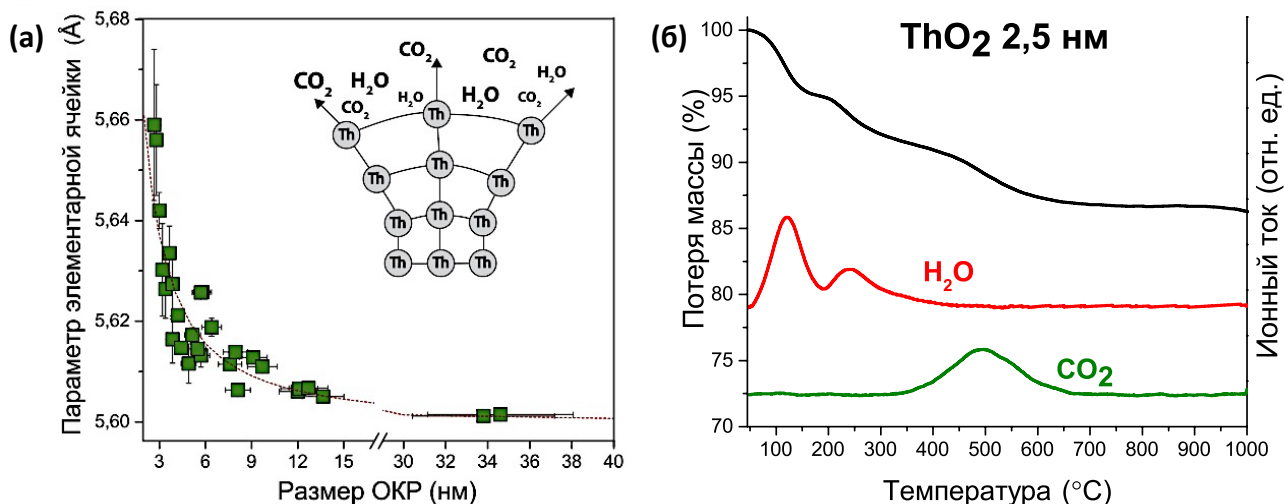


Рис. 11. Зависимость параметра ячейки от размера наночастиц ThO_2 (врезка – иллюстрация механизма расширения кристаллической решетки) (а). Пример зависимости потери массы наночастиц ThO_2 от температуры и соответствующие масс-спектры для $m/z = 18$ (H_2O) и $m/z = 44$ (CO_2) (б).

Расширение элементарной ячейки, происходящее при уменьшении размера частиц, может быть объяснено разной координацией атомов на поверхности и в объеме [8]. Поверхностные атомы оказывают расширяющее действие на кристаллическую структуру в виду более высокой координации. Поверхности многих оксидов имеют сильную тенденцию к сорбции различных ионов из окружающей среды. Так, исходя из данных термогравитерии и масс-спектрометрии (рис. 11б), исследуемые наночастицы ThO_2 содержат на поверхности или в приповерхностных слоях следы карбонатных и гидроксильных групп. Высококоординированные атомы поверхности образуют более длинные связи, чем атомы в объеме. Тем самым расстояние между атомными плоскостями вблизи поверхности увеличивается. Этот эффект затрагивает несколько поверхностных слоев и ослабевает при движении от поверхности к центру.

3. Поведение наночастиц в водных растворах

Стабильность коллоидных систем является значимым фактором для предсказания возможности их миграции в окружающей среде и напрямую связана со значением электрокинетического потенциала на плоскости скольжения наночастицы (ζ -потенциал).

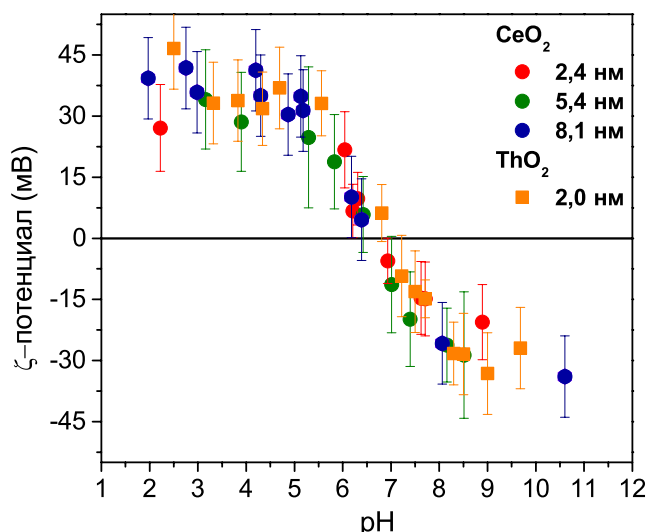


Рис. 12. Зависимость ζ -потенциала от pH для суспензий а) наночастиц ThO_2 2,0 нм и б) CeO_2 2,4 нм, 5,4 нм и 8,1 нм ($I = 0,01$ М).

агрегативной устойчивости исследуемых образцов составляет 2 – 5 и 8 – 10. На основании проведенных измерений было определено значение pH изоэлектрической точки свежееосажденных наночастиц ThO_2 и CeO_2 , которое составило $6,5 \pm 0,5$.

Растворимость наночастиц CeO_2

Растворимость различных форм ThO_2 широко исследована в литературе [9]. В то же время сведения о растворимости нанодисперсного CeO_2 крайне фрагментарны. В рамках данной работы были впервые получены экспериментальные данные по растворимости нанодисперсного CeO_2 различного размера в растворах с низкими ионными силами и рассчитано соответствующее произведение растворимости. В экспериментах по растворению были использованы образцы CeO_2 “2 нм” и “8 нм”, полученные путем осаждения в среде 3 М водного раствора аммиака из раствора соли Ce(III) различной концентрации, характеристика которых приведена ранее (рис. 3).

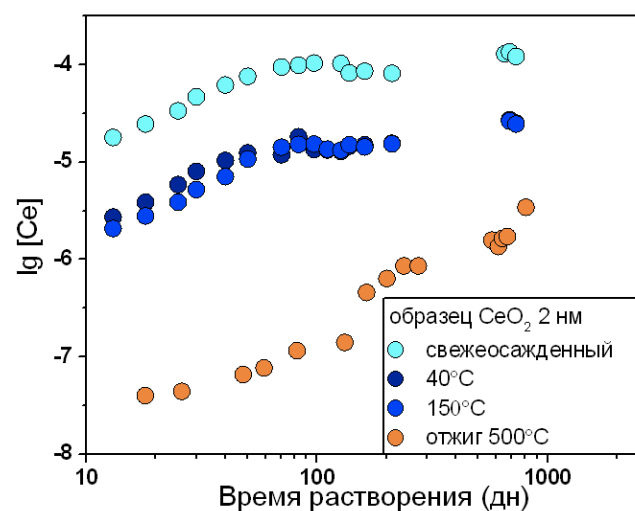


Рис. 13. Кинетические зависимости растворимости при pH = 4 ($I = 0,01$ М) образца CeO_2 “2 нм”.

На рисунке 12 приведена зависимость ζ -потенциала от значения pH для суспензий свежееосажденных наночастиц ThO_2 и CeO_2 в среде 0,01 М NaClO_4 . По данным динамического светорассеяния во всем диапазоне pH помимо отдельных наночастиц присутствует достаточно большое количество агрегатов. Характер зависимости величины ζ -потенциала от значения pH одинаков для всех изученных систем и не зависит от природы оксида и размера первичных нанокристаллов. Во всех образцах значение ζ -потенциала не превышает ± 45 мВ. Диапазон значений pH

На рисунке 13 представлены кинетические зависимости растворимости образцов CeO_2 со средним размером кристаллитов 2 нм, измеренные при pH = 4 в 0,01 М растворе NaClO_4 . Для определения влияния различной термической обработки на растворимость CeO_2 свежееосажденные образцы были высушены при температуре 40°C и 150°C. Кинетики растворимости совпадают для всех изученных образцов, подвижное равновесие в системах устанавливается через 60 дней после начала эксперимента. Термическая обработка понижает

растворимость наночастиц в условиях подвижного равновесия. Так, для образца свежееосажденных наночастиц растворимость через 120 дней при $\text{pH} = 4$ составляет $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, а после сушки при 40°C – $1,5 \cdot 10^{-5}$ М. Образец, высушенный при температуре 40°C , был подвергнут отжигу при 500°C в течение 4 ч. Согласно данным РФА и ПЭМВР, в процессе отжига происходит незначительное укрупнение исходных кристаллитов – до 3 нм. Для отожженного образца наблюдается более медленное растворение: через 900 дней эксперимента достижения равновесных условий не наблюдается.

Растворимость нанодисперсного CeO_2 через 60 дней эксперимента в диапазоне pH 1 – 6 представлена на рисунке 14а. Видно, что концентрация церия в растворе для образца, высушенного при 40°C , ниже концентрации церия в случае свежееосажденного CeO_2 при близких значениях pH . Эта разница уменьшается при увеличении значения pH и практически пропадает при $\text{pH} > 5$. В схожих условиях были проведены эксперименты по растворимости наночастиц CeO_2 размером 8 нм, также синтезированных методом химического осаждения. Интересно отметить, что разницы в растворимости наночастиц различного размера практически не наблюдается (как для образцов в виде свежееосажденной суспензии, так и для высушенных), что является нехарактерным явлением. С уменьшением размера частиц, вклад поверхности значительно возрастает, особенно в области размеров менее 10 нм. Следовательно, энергия Гиббса образования частиц с уменьшением их размера должна закономерно увеличиваться. Данный эффект непосредственно влияет на растворимость [10]. В частности, происходит значительное повышение растворимости наночастиц диоксидов металлов относительно объемного материала [11-13].

Для объяснения полученных закономерностей был проведен анализ свежееосажденных и высушенных наночастиц CeO_2 методами РФА, ПЭМВР и HERFD XANES. Согласно данным РФА и микроскопии, после сушки кристаллическая фаза, морфология и распределение частиц по размерам в образцах диоксида церия не изменяются (рис. 14 б,г). Однако, согласно данным HERFD XANES, термическая обработка влияет на спектры рентгеновского поглощения вблизи L_3 -края церия. На рисунке 14в показано, что сушка наночастиц CeO_2 при 40°C и 150°C приводит к изменению основных краевых переходов L_3 -края церия. В процессе сушки уменьшается разность интенсивностей переходов $2p-5d$. В большей степени данный эффект выражен для частиц 2 нм. Эффект влияния температурной обработки на спектральные особенности наночастиц CeO_2 впервые показан в данной работе. Основным фактором, определяющим эти изменения, вероятнее всего, является гидратированная поверхность наночастиц – при термической обработке наночастиц степень гидратации поверхности уменьшается, что отражается на HERFD XANES спектрах.

На основании последовательного анализа концентрации церия в растворе в различных условиях, а также характеристики твердой фазы можно предположить, что процесс растворения нанодисперсного CeO_2 в большей степени контролируется гидратированной поверхностью оксида, чем его объемной составляющей. Эта гипотеза может объяснить не только влияние термической обработки частиц CeO_2 на их растворимость, но и одинаковую растворимость наночастиц различного размера, так как в последнем случае состав

поверхности будет определяться методом синтеза или средой растворения, что в рамках данного исследования было одинаковым для образцов CeO_2 “2 нм” и “8 нм”.

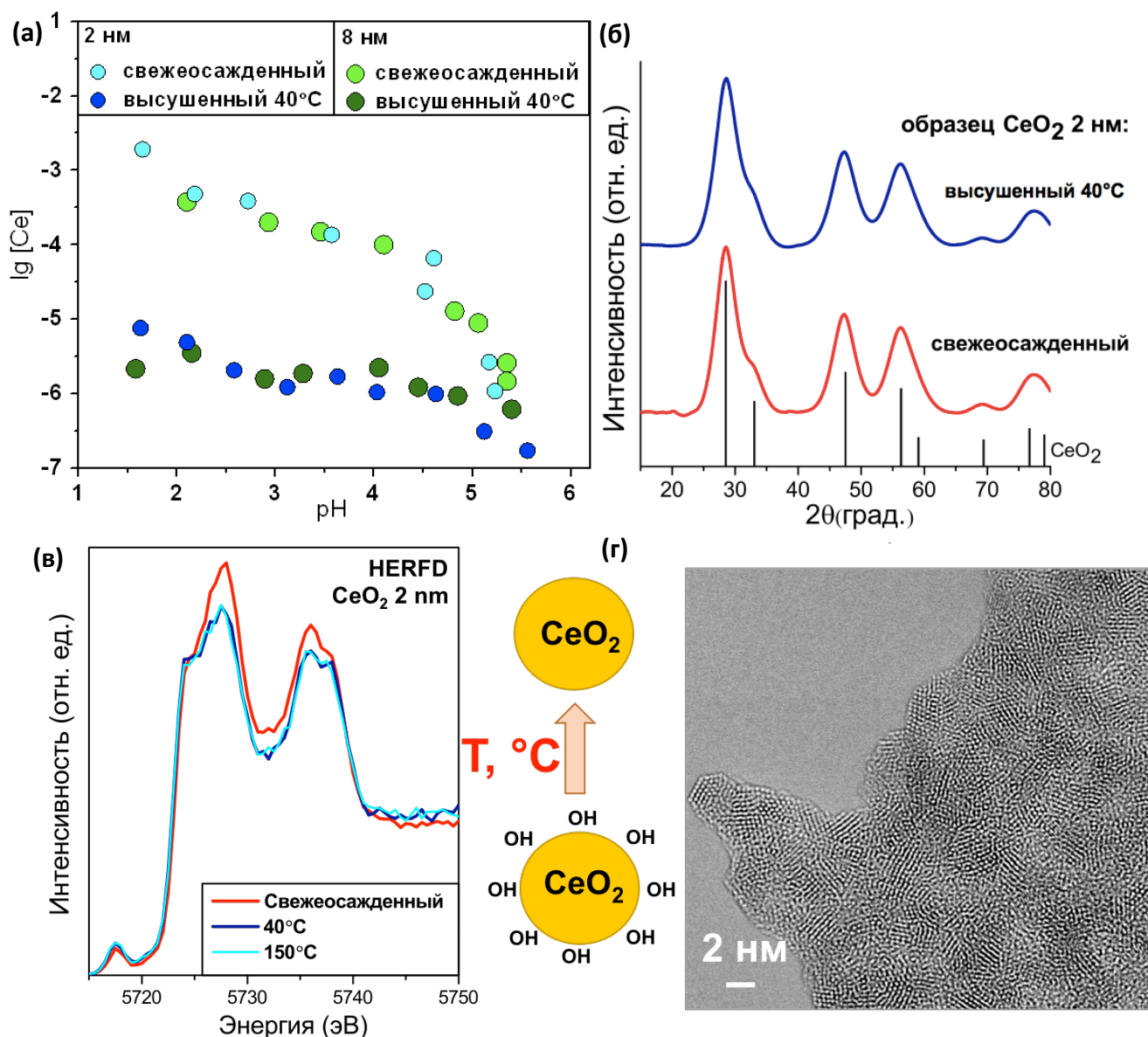


Рис. 14. Зависимость концентрации церия в растворе от значения pH в условиях подвижного равновесия для образцов CeO_2 , свежеосажденных и высушенных при 40°C со средним размером кристаллитов 2 и 8 нм (а). Дифрактограммы образцов CeO_2 2 нм свежеосажденного и после термической обработки (б). Данные Ce-L_3 HERFD XANES для образца оксида церия, а также схематическое представление процесса дегидратации (в). ПЭМВР изображения образца CeO_2 , полученного методом химического осаждения из раствора соли Ce(III) водным раствором аммиака (г).

Термодинамическое моделирование

В качестве термодинамической модели, описывающей растворение нанокристаллического CeO_2 в pH-зависимой области, была предложена модель восстановительного растворения, так как согласно диаграмме Пурбе в области $\text{pH} < 7$ основной физико-химической формой церия в растворе является трехвалентный церий. Наличие Ce(III) в растворе при $\text{pH} < 7$ было подтверждено экспериментально. На рисунке 15

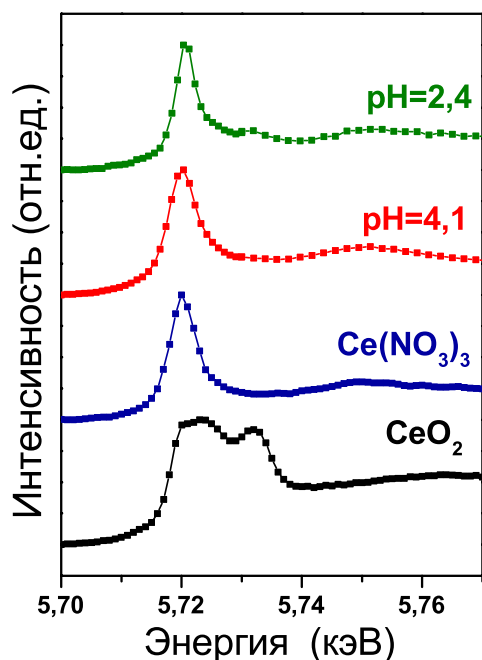
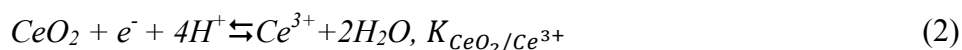


Рис. 15. Данные Ce- L_3 XANES маточных растворов в ходе экспериментов по растворению CeO_2 при $\text{pH} = 2,4$ и $4,1$ и стандартных образцов.

представлены данные XANES вблизи L_3 -края церия, полученные с растворов над осадком в ходе экспериментов по растворению CeO_2 после полного отделения частиц. Также на рисунке 15 представлены спектры стандартов, полученные с водного раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и твердого CeO_2 . На XANES спектрах растворов, имеющих значение $\text{pH} 2,4$ и $4,1$, наблюдается один интенсивный пик при 5720 эВ, характерный для $\text{Ce}(\text{III})$. В то же время согласно спектрам рентгеновского поглощения около L_3 -края церия, полученных непосредственно с наночастиц, твердая фаза не содержит $\text{Ce}(\text{III})$ (рис. 10). Таким образом, модель восстановительного растворения может быть успешно применена для описания растворимости CeO_2 в области значений $\text{pH} < 7$.

В области $\text{pH} < 7$ растворение диоксида церия происходит преимущественно по реакции восстановительного растворения:



В этом диапазоне можно выделить две области: $1,5 \leq \text{pH} \leq 4,5$ с наклоном $-0,5$ и $4,5 < \text{pH} \leq 6,5$, характеризующуюся наклоном -2 . Подобная зависимость концентрации церия от значения pH в области восстановительного растворения можно объяснить различными окислительно-восстановительными условиями (ОВУ) в системе. Путем экспериментального измерения окислительно-восстановительного потенциала и его пересчета в активность электронов (pe) удалось установить, что изменение ОВУ при растворении CeO_2 происходит при $\text{pH} = 4,5$ (рис. 16а). Об этом свидетельствует изменение наклона графика $f = \text{pe}(\text{pH})$. Две линейных области на этом графике могут быть аппроксимированы двумя линейными функциями: $\text{pe} + 3,5\text{pH} = 27,5$ (при $1,5 \leq \text{pH} \leq 4,5$) и $\text{pe} + \text{pH} = 16$ (при $4,5 < \text{pH} < 6,5$). Изменение ОВУ в данной области может быть связано тем, что при $\text{pH} \leq 4,5$ значение (pe) определяется растворенными ионами церия, а при $4,5 < \text{pH}$ концентрация церия в растворе уже значительно ниже и окислительно-восстановительный потенциал определяется растворенным кислородом из воздуха. Также для термодинамического моделирования были использованы константы гидролиза $\text{Ce}(\text{III})$ [14].

Аппроксимация экспериментальных данных по растворимости диоксида церия позволила получить значение константы $K_{\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}}$, которое составило: $\lg K_{\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}} = 25,8 \pm 0,3$ (рис. 16б). Следует отметить, что это значение описывает оба линейных участка в области $1,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$.

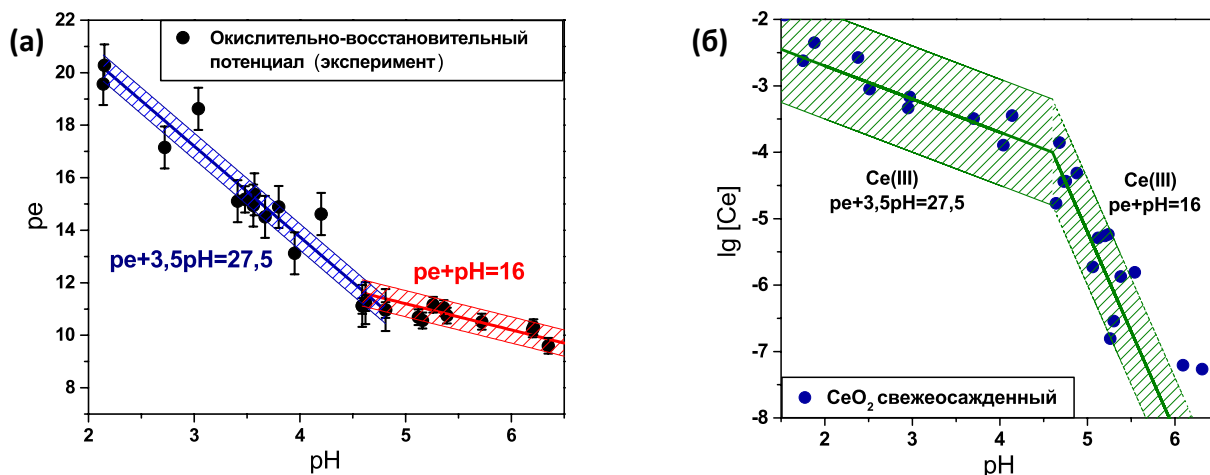


Рис. 16. Результаты измерения окислительно-восстановительного потенциала в системе $\text{CeO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($I = 0,01 \text{ M}$) в зависимости от значения pH (а). Термодинамическое описание экспериментальных данных для образца свежесосажденного CeO_2 при различных значениях $\text{pe} + \text{pH}$ в области восстановительного растворения (б).

Произведение растворимости, описываемое реакцией (4), линейно связано (3) с константами реакций восстановительного растворения (2), ионного произведения воды (5) и реакции восстановления Ce^{4+} (6):

$$\lg K_{\text{CeO}_2/\text{Ce}^{3+}} = \lg K_{sp} - 4 \cdot \lg K_w + \lg K_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} \quad (3)$$



Рассчитанное произведение растворимости наночастиц свежесосажденного CeO_2 в 0,01 М растворе NaClO_4 составило $\lg K_{sp} = -59,3 \pm 0,3$. Данное значение близко к произведению растворимости гидратированного PuO_2 – $\lg K_{sp} = -58,5 \pm 0,7$, но при этом значительно отличается от произведения растворимости ThO_2 $\lg K_{sp} = -47,0 \pm 0,8$ [11].

Выводы

1. Выявлены основные связи между условиями химического осаждения гидратированных оксидов тория, церия и плутония, их фазовым составом и размером кристаллитов. В процессе химического осаждения ThO_2 из растворов солей основаниями, кристаллические наночастицы размером до 2,5 нм формируются только в условиях высоких концентраций исходного раствора Th(IV) и в среде 3 М NaOH , в остальных случаях наблюдается образование рентгеноаморфных осадков с зародышами кристаллической фазы ThO_2 . При синтезе CeO_2 из раствора соли Ce(IV) образуются кристаллиты размером до 3,5 нм вне зависимости от концентрации исходной соли и величины pH осаждения; увеличение концентрации исходного раствора соли Ce(III) приводит к увеличению размера частиц от 2 до 8 нм. При осаждении наночастиц из растворов Pu(III) , Pu(IV) , Pu(V) и Pu(VI) образуются кристаллические наночастицы фазы PuO_2 размером ~ 2 нм, при этом осаждение из раствора Pu(VI) характеризуется более длительной кинетикой.

2. При осаждении частиц ThO_2 , CeO_2 и PuO_2 из растворов четырехвалентных солей основаниями в идентичных условиях обнаружено, что наночастицы CeO_2 и PuO_2 обладают более высокой степенью кристалличности по сравнению с образцами ThO_2 , что объясняется различным гидролитическим поведением катионов Th^{4+} , Ce^{4+} и Pu^{4+} в растворах.
3. Разработана методика получения монодисперсных образцов кристаллических наночастиц ThO_2 различного размера, основанная на термической обработке наночастиц, синтезированных из раствора соли Th(IV) . Установлены основные закономерности роста кристаллитов ThO_2 в гидротермальных условиях и условиях отжига: увеличение температуры гидротермальной обработки наночастиц ThO_2 , а также щелочная среда приводит к их более активному росту; отжиг наночастиц ThO_2 также приводит к их росту от 2 до 34 нм в зависимости от температуры, при этом время отжига слабо влияет на размер частиц.
4. При уменьшении размера частиц ThO_2 до 2,5 нм наблюдается значительное изменение в пост-краевой области спектра рентгеновского поглощения, ассоциированное с уменьшением координационного числа Th-Th. При аналогичном уменьшении размера частиц CeO_2 происходят изменения в области максимума поглощения спектра, связанные с делокализацией электронов на поверхности наночастиц малого размера. Также в работе показано, что с уменьшением размера наночастиц ThO_2 в диапазоне 34 – 2 нм происходит увеличение параметра элементарной ячейки до 5,66 Å.
5. Установлено, что растворимость наночастиц CeO_2 зависит от их термической предобработки: высушивание образцов приводит к снижению растворимости в условиях подвижного равновесия. Для описания процесса растворения CeO_2 предложена и экспериментально доказана модель восстановительного растворения, исходя из этой модели рассчитано произведение растворимости свежесожденного CeO_2 ($\lg K_{\text{sp}} = -59,3 \pm 0,3$).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus.

1. Plakhova T.V., Romanchuk A. Yu., Butorin S.M., Konyukhova A.D., Egorov A.V., Shiryayev A.A., Baranchikov A.E., Dorovatovskii P.V., Huthwelker T., Gerber E., Bauters S., Sozarukova M.M., Scheinost A.C., Ivanov V.K., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. Towards the surface hydroxyl species in CeO_2 nanoparticles // *Nanoscale*. 2019. V. 11. P. 18142-18149. (Импакт-фактор: 6,970)
2. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Likhoshesterova D.V., Baranchikov A.E., Dorovatovskii P.V., Svetogorov R., Shatalova T.B., Egorova T.B., Trigub A.L., Kvashnina K., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. Size Effects in Nanocrystalline Thorium // *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. V. 123. N. 37. P. 23167-23176. (Импакт-фактор: 4,307)
3. Amidani L., Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Gerber E., Weiss S., Efimenko A., Sahle C.J., Butorin S.M., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. Understanding the size effects on the electronic

structure of ThO₂ nanoparticles // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. V. 21. N. 20. P. 10635-10643. (Импакт-фактор: 3,567)

4. Romanchuk A.Yu, Plakhova T.V., Egorov A.V., Egorova T.B., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Shiryaev A.A., Kalmykov S.N. Redox-mediated formation of plutonium oxide nanoparticles // *Dalton Transactions*. 2018. V. 47. P. 11239-11244. (Импакт-фактор: 4,052)
5. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Yakunin S.N., Dumas T., Demir S., Wang S., Minasian S.G., Shuh D.K., Tyliczszak T., Shiryaev A.A., Egorov A.V., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. Solubility of Nanocrystalline Cerium Dioxide: Experimental Data and Thermodynamic Modeling // *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. N. 39. P. 22615-22626. (Импакт-фактор: 4,307)

Избранные публикации в сборниках тезисов:

6. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Baranchikov A.E., Svetogorov R.D., Lebedev V.A., Trigub A.L., Gerber E.A., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. The formation of nanocrystalline ThO₂: from precipitation in aqueous solutions to the high-temperature techniques // *17th International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere*. 2019. Киото, Япония. С. 67.
7. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Baranchikov A.E., Svetogorov R.D., Lebedev V.A., Trigub A.L., Gerber E.A., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. The fate of nanosized thorium in an aqueous environment: formation, solubility, and aging processes // *XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. 2019. Санкт-Петербург, Россия. Т. 6. С. 181.
8. Плахова Т.В., Соловьева Д.А., Романчук А.Ю., Баранчиков А.Е., Тригуб А.Л., Калмыков С.Н. Особенности синтеза нанокристаллического ThO₂ и влияние размера частиц на его структурные свойства. // *IX Российская конференция с международным участием "Радиохимия 2018"*. 2018. Санкт-Петербург, Россия. С. 89.
9. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Konyukhova A.D., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Seregina I.F. Solubility of nanocerium: size and surface effects // *ISSP-2018*. 2018. Тур, Франция. С. 120.
10. Romanchuk A.Yu, Plakhova T.V., Kalmykov S.N. Properties of PuO₂ nanoparticles together with its analogues CeO₂ and ThO₂ // *Pu futures – The Science*. 2016. Баден-Баден, Германия. С. 60.
11. Плахова Т.В. Экспериментальное подтверждение термодинамической модели восстановительного растворения нанодисперсного CeO₂ // *Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2016"*. 2016. Москва, Россия. С. 63.
12. Плахова Т.В., Маковецкая Д.В., Романчук А.Ю., Баранчиков А.Е., Калмыков С.Н. Влияние условий синтеза на размер и микроморфологию нанодисперсного ThO₂ // *VIII Российская конференция по радиохимии "Радиохимия 2015"*. 2015. Железногорск, Красноярский край, Россия. С. 71.

13. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. Solubility of nanocrystalline cerium dioxide: experimental data and thermodynamic modeling // *Goldschmidt-2015*. 2015. Прага, Чехия. С. 2503.
14. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Ivanov V.K., Shuh D.K., Kalmykov S.N. Characterization and behavior of ceria nanoparticles in aqueous solutions // *XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)*. 2014. Москва, Россия. С. 128.
15. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Ivanov V.K., Shuh D.K., Kalmykov S.N. Nanocrystalline cerium dioxide solubility determined by radioactive tracers technique // *16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (ISSP 16)*. 2014. Карлсруэ, Германия. С. 35.
16. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Ivanov V.K., Shuh D.K., Kalmykov S.N. Study of cerium oxide nanoparticles solubility using a radioactive isotope ^{141}Ce // *The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry*. 2013. Москва, С. 24.

Список литературы

1. Powell B.A., Dai Z., Zavarin M., Zhao P., Kersting A.B. Stabilization of Plutonium Nano-Colloids by Epitaxial Distortion on Mineral Surfaces // *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 2698–2703.
2. Jiang N. Electron beam damage in oxides: A review // *Rep. Prog. Phys.* 2015. V. 79. P. 016501.
3. Kesavan K., Ananthasivan K., Thoguluva R., Devendhar Singh S.K. High pressure Raman spectroscopic studies on nanocrystalline ThO_2 // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 493. P.
4. Иванов В.К., Щераков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение // Томск: Издательство Томского университета. 2013. С.284.
5. Reilly S.D., Neu M.P. Pu(VI) Hydrolysis: Further Evidence for a Dimeric Plutonyl Hydroxide and Contrasts with U(VI) Chemistry // *Inorg. Chem.* 2006. V. 45. N.4. P. 1839-1846.
6. Ivanov V.K., Polezhaeva O.S., Kopitsa G.P., Fedorov P.P., Pranzas K., Runov V.V. Specifics of high-temperature coarsening of ceria nanoparticles // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. V. 54. N.11. P. 1689.
7. Cafun J.-D., Kvashnina K.O., Casals E., Puentes V.F., Glatzel P. Absence of Ce^{3+} Sites in Chemically Active Colloidal Ceria Nanoparticles // *ACS Nano*. 2013. V. 7. N.12. P. 10726-10732.
8. Diehm P.M., Ágoston P., Albe K. Size-Dependent Lattice Expansion in Nanoparticles: Reality or Anomaly? // *ChemPhysChem*. 2012. V. 13. N.10. P. 2443-2454.
9. Vandenborre J., Grambow B., Abdelouas A. Discrepancies in thorium oxide solubility values: Study of attachment/detachment processes at the solid/solution interface // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. N.19. P. 8736-8748.
10. Schindler P.W. Heterogeneous Equilibria Involving Oxides, Hydroxides, Carbonates, and Hydroxide Carbonates // Washington, D. C.: American Chemical Society. 1967. P. 196-221.

11. Neck V., Altmaier M., Müller R., Bauer A., Fanghänel T., Kim J.I. Solubility of crystalline thorium dioxide // *Radiochim. Acta*. 2003. V. 91. P. 253-262.
12. Neck V., Altmaier M., Seibert A., Yun J.I., Marquardt C.M. Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x}(\text{s, hyd})$ // *Radiochim. Acta*. 2007. V. 95. P. 193–207.
13. Neck V., Kim J.I. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides // *Radiochim. Acta*. 2001. V. 89. P. 1-16.
14. Lee J.H., Byrne R.H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. N.3. P. 1127-1137.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность своим научным руководителям к.х.н. А.Ю. Романчук и д.х.н. С.Н. Калмыкову за ценный опыт, советы и обсуждения в процессе подготовке диссертации, д.х.н. В.К. Иванову за значимый вклад в проведение исследований и научные консультации.

За неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований и обработке результатов автор искренне признателен к.х.н. А.В. Егорову, Т.Б. Егоровой, к.х.н. В.А. Лебедеву, к.х.н. А.В. Гаршеву (ПЭМБР), к.х.н. А.Е. Баранчикову, Р.Д. Светогорову, П.В. Дороватовскому (РФА), д.х.н. А.А. Ширяеву (МУРР), к.х.н. А.А. Аверину, А.С. Кузенковой (КР), к.х.н. Т.Б. Шаталовой (ТГА/МС), к.х.н. И.Ф. Серегинной (ИСП МС), к.х.н. А.Л. Тригубу (EXAFS), PhD К.О. Квашниной, PhD Л. Амидани (HERFD XANES), Е.А. Герберу (soft-XAS).

Автор также выражает благодарность д.ф.-м.н. И.А. Преснякову, д.х.н. М.И. Афанасову, к.х.н. И.Э. Власовой, Г.Ю. Алешину за внимательное рецензирование работы и ценные правки. Отдельную благодарность автор выражает PhD А.А. Коваленко за помощь в первых научных шагах.