МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

Кафедра радиохимии

на правах рукописи

Dep/

Гербер Евгений Александрович

Особенности структуры и состава частиц диоксида плутония при формировании из водных растворов

02.00.14 — Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

с.н.с., к.х.н. Романчук А.Ю. проф., д.ф.-м.н. . Квашнина К. О.

Conservation	Оглавление				
Список	сокращении и условных осозначении4				
Введени	ie				
Глава 1.	. Обзор литературы				
1.1. Ilo	ведение катионов М ⁴⁺ в водных растворах11				
1.1.1. I	Іоведение катиона Ри ⁴⁺ в водных растворах11				
1.1.2. I	Іоведение катиона U ⁴⁺ в водных растворах				
1.1.3. I	Іоведение катиона Ce ⁴⁺ в водных растворах				
1.2. Ок	ислительно-восстановительные реакции соединений Pu, U, Ce 27				
1.2.1. F	Реакционная способность Ри в водных растворах				
1.2.2. F	Реакционная способность U в водных растворах				
1.2.3. F	еакционная способность Се в водных растворах				
1.3. Me	тоды исследования наночастиц				
1.3.1. Г	Іросвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)				
1.3.2. J	Іифракционные методы35				
1.3.3. C	Спектрометрия в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ИК-областях. 37				
1.3.4. C	Спектроскопия рентгеновского поглощения				
1.3.5. E	Зысокоэнергетическое рентгеновское рассеяние (HEXS)				
1.4. Вы	воды из литературного обзора49				
Глава 2.	. Экспериментальная часть				
2.1. Си	нтез наночастиц диоксидов 50				
2.1.1. Г	Іодготовка исходных растворов 50				
2.1.2.	Осаждение наночастиц из растворов				
2.1.2.1.	Осаждение наночастиц СеО2 в кислой среде				
2.1.3.	Синтез образцов сравнения				
2.2. Ис	следование структуры и свойств наночастиц диоксидов				
2.2.1. 0	Определение морфологии и фазового состава образцов				
2.2.2.	Определение электронной структуры и локального окружения 56				
Глава З	. Формирование наночастиц РиО2 из водных растворов				
Pu(III)/Pu(IV)	/Pu(V)/Pu(VI)				
3.1 Си	нтез наночастиц из водных растворов Pu(IV) 61				
3.1.1. k	Асследование локальной структуры наночастиц PuO ₂ 72				
3.2 Си	нтез наночастиц из водных растворов Pu(III)/Pu(V)/Pu(VI)				
3.2.1. V	Ісследование структуры и свойств наночастиц, образующихся при				
осаждении из н	зодных растворов Pu(III)/Pu(V)				

94				
Глава 4. Формирование наночастиц UO2 из водного раствора U(IV) 99				
99				
Глава 5. Формирование наночастиц CeO2 из водного раствора Ce(IV) 111				
11				
13				
16				
17				
26				
27				

Список сокращений и условных обозначений

EDX – Рентгеноспектральный микроанализ с энергодисперсионной регистрацией спектра

ESI-TOF-MS – времяпролётная масс-спектрометрия с ионизацией и

электрораспылением

EXAFS – протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения

HERFD-XANES – флуоресцентная спектроскопия рентгеновского поглощения с

высокой разрешающей способностью

HEXS – высокоэнергетическое рентгеновское рассеяние

LAXS – рентгеновского рассеяния на больших углах

XANES – околопороговая структура рентгеновского спектра поглощения

XAS - спектроскопия рентгеновского поглощения

АДУ – диуранат аммония

ДСР – динамическое рассеяние света

ЖМКО – жесткие-мягкие кислоты-основания

ЖСС – жидкостная сцинтилляционная спектрометрия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

КЧ – координационное число

МНК – метод наименьших квадратов

ОКР – область когерентного рассеяния

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

УФ – ультрафиолет

Введение

Актуальность исследования

Плутоний – химический элемент, изучение которого является сложной задачей, требующей учета большого количества факторов по причине его высокой радиотоксичности и многообразных физико-химических свойств. Важными особенностями химических свойств плутония в водных растворах являются легкость окислительно-восстановительных переходов и способность существовать В нескольких степенях окисления одновременно: Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), в том числе в условиях окружающей среды. Важным аспектом химии плутония является его поведение в степени окисления Pu(IV), которая является одной из наиболее устойчивых для него. Из-за высокого отношения заряда к радиусу катион Pu⁴⁺ в водных растворах подвергается гидролизу; этот процесс протекает интенсивно уже при pH>1 и сопровождается образованием полиядерных гидроксокомплексов, коллоидных растворов и осадков, что было обнаружено ещё в середине прошлого века. Однако единого мнения о природе коллоидных частиц, образующихся в ходе этих процессов, не существует и по сей день. Продуктам гидролиза Pu(IV) в научном сообществе приписывают самые разнообразные свойства, а также названия, зачастую противоречащие друг другу: коллоиды, аморфный гидроксид Pu(IV), гидратированный оксид плутония (IV), полимерный Pu(IV), наночастицы $PuO_{2\pm x}$, и т.д. В связи с развитием методов, использующих рентгеновское излучение и позволяющих получить уникальную информацию об атомной структуре веществ, исследование этих систем продолжилось. Тем не менее, на сегодняшний момент попрежнему ограничена информация об особенностях строения и свойствах коллоидных частиц, содержащих плутоний, которые образуются в результате окислительно-восстановительных процессов и гидролиза плутония в различных степенях окисления. Запись PuO_{2±x}, встречающаяся в различных вариациях, показывает, что вопросы стехиометрии и присутствия различных степеней окисления в продуктах гидролиза также не решены.

Информацию о структуре и свойствах продуктов гидролиза и коллоидных частиц плутония можно дополнить и сопоставить с информацией, полученной при исследовании элементов, которые являются химическими аналогами плутония. Таковыми для Pu(IV) могут выступать U(IV) и Ce(IV) из-за близости ионных

радиусов четырехзарядных катионов, а также потому, что диоксиды этих элементов кристаллизуются в структуре флюорита и обладают близкими параметрами кристаллической решетки. Важно подчеркнуть, что церий позволяет смоделировать поведение плутония в восстановительной среде (за счёт возможности перехода в более низкую степень окисления), а уран – в окислительной среде (за счёт потенциальных переходов в более высокие степени окисления).

Коллоидные частицы плутония могут переноситься в геологических средах, поэтому, помимо фундаментального интереса, исследование продуктов гидролиза Pu(IV) может дать новую информацию о процессах миграции актинидов. Информация о свойствах коллоидов плутония имеет принципиальное значение для атомной энергетики, при разработке способов утилизации радиоактивных отходов, а также реабилитации загрязненных радионуклидами территорий.

Целью работы является установление локальной структуры, морфологии и состава частиц диоксида плутония и его аналогов (U, Ce) при формировании из водных растворов в различных условиях.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Установить влияние значений pH в диапазоне от 1 до 12 на структуру, морфологию и стехиометрию коллоидных частиц диоксида плутония, образующегося из раствора Pu(IV).

2. Установить влияние степени окисления плутония в исходном растворе - Pu(III), Pu(V) и Pu(VI) - на состав и морфологию образующихся коллоидных частиц.

3. Охарактеризовать образующиеся соединения методами рентгеновской дифракции, рентгеновской спектроскопии, рентгеновского рассеяния, методом электронной микроскопии; разработать методический подход к исследованию локальной структуры осадков– информацию о природе, количестве и расположении соседних атомов.

4. Сравнить морфологию, размер и локальную структуру соединений, образующихся при осаждении Pu(IV), Ce(IV) и U(IV), а также валентное состояние элементов в них.

5. Определить, в каких степенях окисления Ри и Се присутствуют в устойчивых коллоидных суспензиях диоксидов плутония и церия – как в твердой фазе, так и в растворе.

Научная новизна:

• Впервые показано, что при осаждении из водных растворов Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) в широком диапазоне pH образуются наночастицы PuO₂, содержащие исключительно Pu(IV).

• Впервые было изучено формирование наночастиц UO₂ при осаждении из водного раствора U(IV) в восстановительных условиях. Было установлено, что частицы обладают размером 2 нм и содержат исключительно U(IV).

Было показано, что при осаждении из водных растворов M(IV) (M = Pu,
 U, Ce) образуются наночастицы общей формулой MO₂, аналогичные по морфологии и локальной структуре.

• Впервые установлено, что в коллоидных суспензиях MO₂ (M = Pu, Ce) в составе твердой фазы присутствует только M(IV), а в растворе – различные степени окисления (Ce(III) или Pu(III), Pu(IV), Pu(VI)).

• Впервые показано, что при осаждении из водного раствора Pu(VI) аммиаком образуется промежуточная фаза состава NH₄PuO₂CO₃, содержащая Pu(V).

Практическая значимость работы

• Полученные сведения о морфологии, локальной структуре и валентном состоянии плутония в наночастицах PuO₂ и аналогах UO₂ и CeO₂ могут быть использованы для развития существующих моделей миграции актинидов в окружающей среде, а также для оценки безопасности существующих способов захоронения радиоактивных отходов

• Разработанный методический подход к исследованию локальной структуры наночастиц, а также определения присутствия в них других степеней окисления может быть использован для изучения широкого класса наночастиц, обладающих высокой прикладной значимостью

• Установленные новые сведения о свойствах наночастиц UO₂ могут быть использованы для применения в технологии ядерного топливного цикла.

• Наличие в наночастицах CeO₂ исключительно Ce(IV) и присутствие трехвалентного церия в растворе Ce(IV) позволяет рассмотреть отличные от описанных ранее механизмов антиоксидантного действия частиц диоксида церия.

Основные положения, выносимые на защиту

• Образование наночастиц PuO₂ при химическом осаждении из раствора Pu(IV) различной концентрации (6·10⁻⁵ – 1·10⁻³ моль/л) в диапазоне pH от 1 до 12. Отсутствие других степеней окисления плутония в наночастицах, помимо Pu(IV). Соответствие локальной структуры наночастиц кристаллическому PuO₂.

• Образование наночастиц PuO₂ при химическом осаждении из растворов Pu(III), Pu(V), Pu(VI) (6·10⁻⁵ – 2,5·10⁻³ моль/л) в диапазоне pH от 8 до 12. Отсутствие других степеней окисления плутония в наночастицах, помимо Pu(IV). Соответствие локальной структуры наночастиц кристаллическому PuO₂. Образование промежуточного соединения NH₄Pu^VO₂CO₃ при осаждении из раствора Pu(VI).

• Состав коллоидных растворов диоксидов плутония и церия в кислой среде, включающий в себя твердую фазу в виде наночастиц MO₂ (M = Pu, Ce), содержащих только M(IV), и истинный раствор, в котором присутствуют плутоний и церий в других степенях окисления (Pu(III), Pu(IV), Pu(VI)) или Ce(III).

• Образование наночастиц MO₂ (M = U, Ce) размером 2-3 нм при химическом осаждении из растворов M(IV) различной концентрации ($1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) в диапазоне pH от 6 до 12 (Ce) и от 8 до 12 (U). Отсутствие других степеней окисления урана и церия в наночастицах, помимо M(IV). Соответствие локальной структуры наночастиц стехиометрическому MO₂ с сохранением характеристических расстояний M-O и M-M. Деградация наночастиц UO₂ при воздействии рентгеновского излучения и при старении в растворе в инертной атмосфере.

Апробация работы и публикации.

Основные материалы работы отражены в 12 публикациях (из них 4 статьи в международных рецензируемых научных журналах и 8 тезисов докладов).

Результаты работы были представлены в виде устных и постерных докладов на следующих международных и российских научных конференциях: 48th Journées des Actinides (JdA), (Прайя до Порто Ново, Португалия), 2018 (устный доклад), 17th International conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS17), (Краков, Польша), 2018 (устный доклад), Plutonium Futures – the Science 2018, (Сан-Диего, США), 2018 (устный доклад), ІХ Российская радиохимическая конференция, "Радиохимия 2018", (Санкт-Петербург, Россия), 2018 (постерный доклад), Тhe seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research (RAD 2019), (Герцег Нови, Черногория), 2019 (устный доклад), ХХІ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (Санкт-Петербург, Россия), 2019 (устный доклад), Тhe 17th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2019), (Киото, Япония), 2019 (постерный доклад) и Uranium Science 2021 (онлайн-конференция), 2021, устный доклад. Значимость представленных результатов для научного сообщества подтверждается наградами: призом за лучшее выступление среди молодых исследователей на 48-й международной конференции "Journées des Actinides (JdA)", Португалия, 2018 и призом за лучший стендовый доклад на конференции «17th International Conference on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere (Migration 2019), Япония, 2019.

Методология и методы исследования. В работе использовались общенаучные (анализ, синтез, идеализация, формализация, эксперимент, индукция, дедукция) и специальные методы. Реализация ряда методов была осуществлена с помощью математических и инженерных компьютерных пакетов программ Origin, Medusa, Demeter, SIXPack, WinXAS, DIFFPY-CMI, Fityk, PDFgui.

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературных данных, постановке задач; проведении экспериментальных работ по синтезу образцов, содержащих плутоний, уран и церий; проведению экспериментов и обработке их результатов методами рентгенофазового анализа, флуоресцентной спектроскопии рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью, спектроскопии в области протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения, а также высокоэнергетического рентгеновского рассеяния; обработке результатов просвечивающей электронной микроскопии; обобщении и

систематизации результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Во всех опубликованных работах вклад автора является определяющим. Автор принимал активное участие в постановке научных задач, проведении экспериментов, обработке полученных результатов и представлении их в печати. Автором была проведена значительная работа над текстом статей, а также представление их в архив и редакции журналов и переписка с редакторами и рецензентами. Вклад автора в научных трудах 1,3,4 составляет 60%, в научном труде 2 – 30%.

Структура и объем работы. Научно-квалификационная работа изложена на 128 страницах текста и состоит из введения, обзора литературы (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-5), выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Список цитируемой литературы насчитывает 155 наименований. Работа содержит 14 таблиц и 56 рисунков.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Поведение катионов М⁴⁺ в водных растворах

Одной из важных особенностей химии водных растворов плутония, урана и церия является то, что эти химические элементы могут существовать в водных растворах в виде катиона M^{4+} (M = Pu, U, Ce). Существование четырёхзарядных катионов в растворе — явление достаточно редкое и встречается, помимо представленных выше катионов, только у тория и нептуния. Значительное отношение заряда к радиусу у данных катионов обуславливает их химические свойства, такие как жёсткость, кислотность, склонность к комплексообразованию и гидролизу.

1.1.1. Поведение катиона Pu⁴⁺ в водных растворах

Pu(IV) В сильнокислых растворах кислот, не являющихся комплексообразователями (таких как хлорная кислота или трифторметансульфокислота) существует В виде гидратированного иона $[Pu(H_2O)_n]^{4+}$. Конрадсоном с соавторами [1] при помощи метода EXAFS было установлено количество координационных молекул воды для Pu(IV) в растворе хлорной кислоты – 8. К аналогичному результату пришли Одох и Шрекенбах [2], определяя координационное число при помощи расчёта с использованием теории функционала плотности. Ион Pu⁴⁺ находится в центре куба, а молекулы воды – в его вершинах. Тем не менее, в литературе [3] сообщалось о координационном числе 9 для Pu⁴⁺, в этом случае предлагаемая геометрия аквакатиона – тригональная трехшапочная призма. В растворах кислот, не являющихся комплексообразователями, ион Pu(IV) обладает характерной оранжево-коричневой или желто-оранжевой окраской. В нейтральных и щелочных условиях катион плутония гидролизуется с образованием осадка. Склонность к гидролизу у различных катионов плутония усиливается с увеличением эффективного заряда. Эффективный заряд у катионов Pu(V) и Pu(VI), как показал Чоппин [4], составляет 2,2 и 3,3 соответственно. Поэтому склонность к гидролизу для катионов плутония возрастает в ряду:

$PuO_2^+ < Pu^{3+} < PuO_2^{2+} < Pu^{4+}(1)$

Таким образом, из аквакатионов плутония наиболее подвержен гидролизу катион Pu⁴⁺. Важно отметить, что склонность к гидролизу при равном заряде

возрастает с уменьшением ионного радиуса, соответственно, в ряду актинидов склонность к гидролизу возрастает в ряду:

$$\Gamma h^{4+} < U^{4+} < Np^{4+} < Pu^{4+}$$
 (2),

поэтому катион Pu⁴⁺ также обладает наибольшей склонностью к гидролизу в ряду четырехзарядных катионов актинидов. Процессы гидролиза можно описать следующими уравнениями:

$$Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons PuOH^{3+} + H^+ (3)$$

$$Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)_2^{2+} + 2H^+ (4)$$

$$Pu^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)_3^+ + 3H^+ (5)$$

$$Pu^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)_4_{(aq)} + 4H^+ (6)$$

Гидролиз Pu(IV) ограничивает как область существования индивидуальных гидратированных ионов, так и обуславливает низкую растворимость Pu(OH)₄ и гидратированного оксида PuO₂·xH₂O. В литературе неоднократно упоминается, что Pu⁴⁺ гидролизуется уже при pH 1 с образованием так называемых полимерных или коллоидных гидроксидов или осадков [5–7], что затрудняет характеризацию даже первых продуктов реакции гидролиза.[8]

Уравнение гидролиза Pu(IV) можно записать в общем виде:

$$Pu^{4+}$$
 + xH_2O \rightleftharpoons $Pu(OH)_x^{(4-x)+}$ + xH^+ (7),

Значения стандартных констант реакций представлены в Табл. 1.

Табл. 1. Стандартные термодинамические константы гидролиза для катиона Pu⁴⁺ в водной среде.

Уравнение реакции	lgK°
$Pu^{4+} + H_2O \rightleftharpoons PuOH^{3+} + H^+$	0,6±0,2
$Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftarrows Pu(OH)_2^{2+} + 2H^+$	0,6±0,2
Pu^{4+} + 3H ₂ O \rightleftharpoons Pu(OH) ₃ ⁺ + 3H ⁺	-2,3±0,4
$Pu^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons Pu(OH)_{4 (aq)} + 4H^+$	-8,5±0,5

Значение первой константы гидролиза для Pu^{4+} определил Кнопп с соавторами [9], а также Нек и Ким [6], её значение составляет lg $\beta^{0}_{1} = 0.6\pm0.2$ при значении ионной силы I = 0. Такое же значение имеет и вторая константа гидролиза, lg $\beta^{0}_{1} = 0.6\pm0.2$ [10]. Соответствующие продукты гидролиза, Pu(OH)³⁺ и Pu(OH)₂²⁺ более корректно записывать в виде Pu(OH)(H₂O)₇³⁺ и Pu(OH)₂(H₂O)₆²⁺ соответственно,

учитывая координационное окружение иона Pu⁴⁺ в аквакомплексе. Определение продуктов гидролиза по третьей и четвертой ступеням осложняется склонностью этих ионных форм к полимеризации. Для того, чтобы точно вычислить константы данных по растворимости, необходимо точно гидролиза ИЗ определять концентрацию иона Pu⁴⁺, уточнять распределение твердой фазы и раствора (при помощи метода разделения фаз), а также определять, в каком виде присутствует твёрдая фаза (кристаллический PuO₂, гидратированный PuO₂, кристаллический или аморфный Pu(OH)₄). На основании исследований Кноппа с соавторами [9] и Нека с Кимом [6] в работе [10] были получены значения констант $\lg \beta^0_3 = -(2,3\pm0,4)$ и $\lg \beta^0_4$ = -(8,5±0,5). Согласно опубликованным данным по растворимости аморфного гидроксида плутония (IV) $PuO_2(am, rudp)$ [6,11] это значение составляет lg K_{sp}^0 =- $(58,33\pm0,52)$. Тогда при pH = 7 концентрация Pu(IV) в растворе составляет порядка 10⁻¹¹ М. Несмотря на это, в литературе приводятся данные о концентрации плутония в диапазоне 10⁻⁸ – 10⁻¹³ М. Разброс значений обусловлен такими факторами, как взаимодействие лигандами, с другими окислительно-восстановительной нестабильностью и образованием коллоидных частиц. Все этим факторы необходимо принимать во внимание при исследовании химии плутония в водных растворах.

При совместном использовании термодинамических данных по растворимости твёрдых фаз плутония и констант гидролиза была построена [12] изотерма растворимости – график зависимости общей концентрации плутония в растворе от pH (**Puc. 1**).



Рис. 1. Модельные изотермы растворимости для твердой фазы PuO₂, рассчитанные для ионной силы I = 0,1 M, с различными типами взаимодействия с лигандами: (1) – без учета гидролиза аквакатиона плутония, (2) – с учетом гидролиза, (3-4) – с учетом гидролиза и карбонатных форм, общая концентрация – 2 мM (3) и 20 мM

(4) [12].

Также как и катионы более лёгких актинидов, аквакатионы плутония в степенях окисления от +3 до +6 являются жёсткими кислотами по модели ЖМКО (жесткие-мягкие кислоты-основания) Пирсона, соответственно, они образуют комплексы с жёсткими основаниями Пирсона: фторидами, гидроксил-, карбонат-, фосфат-анионами, с карбоксилатными кислотами и т.д. [13,14]. В этом случае связь между катионом металла и лигандом имеет преимущественно электростатическую (ионную) природу и, как следствие, сила связывания определяется отношением заряда к ионному радиусу (ионный потенциал, z/r) катиона актинида и соответствующего лиганда. Эта концепция, хотя и является довольно базовой, позволяет объяснить некоторые основные тренды в реакциях комплексообразования

в водных растворах. Гидролиз в этом случае можно представить в виде реакции комплексообразования катиона плутония и гидроксид-аниона:

$$Pu^{4+}$$
 + OH⁻ \rightleftharpoons [Pu(OH)]^{(4-x)+} (8),

В этом случае константа комплексообразования связана с константой гидролиза K^0 через ионное произведение воды K_w . Образование комплекса плутония с гидроксид-анионами приводит к образованию более устойчивых ионных форм, что, в свою очередь, повышает растворимость плутония. Это отражается в увеличении наклона кривой растворимости в сторону более положительных значений по сравнению с упрощённой моделью, в которой учитывается только комплексообразование с молекулами воды, при этом увеличение растворимости наблюдается при учёте образования комплексов с гидроксид-анионами для Pu(V) (**Рис. 2**).



Рис. 2. Расчетные изотермы растворимости твердых фаз оксидов/гидроксидов Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), с учётом только аквакатиона плутония (пунктирные линии) и с учётом гидролиза (сплошные линии) [12].

Из-за значительного отношения заряда катиона Pu⁴⁺ к его радиусу уже при pH = 1 и концентрации около 10⁻⁶ М происходит гидролиз с образованием гидроксокомплексов $Pu(OH)_x^{4-x}$ (x = 1-4). При повышении моноядерных концентрации pН или значения гидролиз усиливается, моноядерные гидроксокомплексы вступают в реакции олигомеризации с образованием полиядерных кластеров. Существует два основных базовых механизма олигомеризации. При протекании реакции по механизму оляции образуются промежуточные соединения, в которых атомы плутония соединены мостиковыми связями с гидроксо-группами [15]:

$$Pu-OH + Pu-OH_2 = Pu-OH-Pu + H_2O$$
(9)

При протеканни реакции по механизму оксоляции, моноядерные гидроксокомплексы реагируют с образованием промежуточных форм, в которых атомы плутония соединены атомами кислорода [16,17]:

$$2Pu-OH = Pu-O-Pu + H_2O$$
(10)

Вне зависимости от того, какой из механизмов реализуется, после образования промежуточных полиядерных комплексов полимеризация продолжается дальше, и конечным результатом процессов гидролиза является образование суспензии коллоидных частиц. Образование коллоидных полимеров при гидролизе Pu⁴⁺ было впервые описано Краусом [18], долгое время детально не исследовалось, так как промышленные процессы с участием плутония проводились с использованием концентрированных водных растворов кислот, что обеспечивало высокую растворимость плутония и подавляло процессы гидролиза. Коллоидные растворы плутония изумрудно-зеленого цвета представляют собой прозрачные золи, подчиняющиеся закону Бугера-Ламберта-Бера, при этом спектр поглощения обладает характеристическими пиками, отличными от пиков расторов солей Pu(IV). Ллойд и Хэйр [19] при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаружили, что коллоидный раствор Pu(IV) в действительности содержит очень маленькие индивидуальные частицы, которые, по всей видимости, образуются в результате протекания процессов олигомеризации. Было определено, что средний размер частиц составляет менее 2 нм и для большинства отдельных частиц составляет 1 нм. Необходимо отметить, что из-за особенностей пробоподготовки данный метод не позволяет однозначно судить о степени агрегации. Исследования при помощи электронной дифракции показали присутствие как аморфных, так и кристаллических частиц, кристаллическая структура последних подобна PuO₂ (структурный тип флюорита). В работе Гребенщикова и Давыдова [20] было исследовано образование коллоидных частиц в диапазоне pH от 1,0 до 12,0, при этом в кислых (1,5-4,5) и сильнощелочных (>10,5) условиях образовывались частицы с размерами от 1 до 40 нм, а между этими диапазонами – 30-40 нм, последнее авторы связывают с агрегацией частиц.

В начале 2000-х годов, в связи с усовершенствованием экспериментального оборудование и накоплением данных при использовании таких методов, как рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция, а также малоугловое рентгеновское рассеяние, стало возможным получить более точную информацию о фазовом составе и морфологии наночастиц, образующихся в результате гидролиза Pu(IV). Юсов с соавторами [21] исследовал свойства коллоидных частиц, образующихся при прямом и обратном смешивании раствора соли Pu(IV) с гидроксидом натрия. Отсутствие Na в осадке, а также результаты рентгеновской дифракции доказали, что для плутония нехарактерно образование фазы Na_zPu(OH)_{4+z}·nH₂O, которая наблюдается для нептуния, вместо этого образуется гидратированный оксид Pu(IV) – PuO2·nH2O. С помощью термогравиметрического анализа (ТГА) было установлено, что значение n находится в диапазоне от 1,2 до 3,0 в зависимости от исходной концентрации щелочи и способа сушки образца. При этом способ осаждения (прямой или обратный) не влиял на форму и размер частиц, который составил 2,5 нм. Хадри с соавторами [22] получил нанокристаллы PuO₂ термическим разложением нитрата плутонила в органической среде, и установил, что образующиеся кристаллы имеют размер порядка 3 нм, а структурные параметры достаточно близки к кристаллическому диоксиду плутония. Романчук с соавторами [23] изучала наночастицы, образующиеся при химическом осаждении из водных растворов, содержащих плутоний в различных степенях окисления и наблюдала образование наночастиц PuO₂ со средним размером частиц 2,5 нм. Несмотря на то, что структура наночастиц, согласно методам рентгеновской и электронной дифракции, соответствует кристаллическому PuO₂, имеющего структурный тип флюорита, авторы [23] признают необходимость исследования данных наночастиц на предмет возможной нестехиометрии. На потенциальную возможность встраивания в структуру других степеней окисления, в частности, Pu(VI), было указано и в более ранних работах Куляко с соавторами [24,25], который исследовал катионов плутония в различных степенях окисления в слабощелочной среде. Помимо доказательства стабильности коллоидов Pu(IV) (более 120 дней), в работах [24,25] также были предложены вероятные механизмы образования наночастиц Pu(IV) из водных растворов Pu(III)/Pu(V)/Pu(VI). Авторы предположили, что при осаждении из раствора Pu(III) сначала происходит осаждение Pu(OH)3 с последующим окислением до Pu(IV). Для раствора Pu(V) процесс протекает через диспропорционирование с образованием Pu(IV) и Pu(VI), а затем встраивание Pu(VI)в структуру наночастиц Pu(IV). В случае водного раствора Pu(VI) также предполагалось встраивание Pu(VI) в коллоидные частицы Pu(IV), эти выводы основаны на экспериментах по фильтрованию растворов плутония с различным диаметром пор. Таким образом, логично предположить, что протекающие в результате образования наночастиц окислительно-восстановительные реакции могут приводить к наличию наночастиц PuO_{2±x}, обладающих потенциально различной локальной структурой И нестехиометрией, хотя надежных подтверждений этому представлено не было.

В начале 21-го века также появились свидетельства того, что химия полиядерных комплексов Pu(IV) включает в себя окислительно-восстановительные реакции с участием Pu(III) [26], Pu(V) [27,28] и Pu(VI) [29]. Хашке с соавторами [29] сообщил, что при взаимодействии диоксида плутония с водой (или с кислородом в присутствии воды в качестве катализатора) образующаяся фаза PuO_{2+x} содержит Pu(VI). Конрадсон с соавторами [28], опираясь на результаты метода EXAFS спектроскопии, предположил, что в образцах PuO_{2+x} присутствует Pu(V). К аналогичным выводам пришёл и Нек с соавторами [27], который предложил формулу (Pu^V)_{2x}(Pu^{IV})_{1-2x}O_{2+x}(s, hyd) вместо общей формулы PuO_{2+x}. С другой стороны, Тази с соавторами [26] сообщал, что в восстановительных условиях в щелочной среде предположительно образуются частицы PuO_{2-x}, содержащие Pu(III). Вальтер с соавторами [8] использовал метод времяпролётной масс-спектрометрии с ионизацией и электрораспылением (ESI-TOF-MS) для определения состава олигомеров, образующихся в реакциях гидролиза и олигомеризации Pu(IV), и установил, что димеры и тримеры, являющиеся промежуточными продуктами в

этом случае, содержат Pu(III) и Pu(V). Однако методы, чувствительные к изменению степеней окисления, не были использованы в этом случае. Даже в работах последних двух лет [30,31], в которых исключается существование в наночастицах PuO_2 других степеней окисления, помимо Pu(+4), данный вывод был получен по косвенным доказательствам, в том числе при сравнении локальной структуры наночастиц плутония и редокс неактивного тория.

Резюмируя, можно подчеркнуть, что высокая склонность плутония к окислительно-восстановительным реакциям обуславливает большое количество вопросов, связанных с наличием дополнительных степеней окисления как в составе образующихся наночастиц PuO_{2±x}, так и в составе полиядерных комплексов, которые являются промежуточными продуктами гидролиза Pu(IV). Отсутствие прямого высокочувствительного метода определения присутствия различных степеней окисления плутония в образцах является существенным пробелом в изучении продуктов гидролиза Pu(IV).

Большое распространение получили методы исследования, использующие источник синхротронного излучения, в частности метод EXAFS спектроскопии, который позволяет получить информацию о локальном окружении веществ. Это, с одной стороны, позволило получить больше информации о свойствах коллоидных частиц, образующихся при гидролизе Pu(IV), а, с другой стороны, породило много противоречий, споров, а также новых, более сложных вопросов, в частности, касательно локального окружения наночастиц PuO_{2±x}. Конрадсон с соавторами [28] выделял большое количество координационных сфер Pu-O, с различными расстояниями между плутонием и кислородом, в том числе содержащие Pu(V). В работе Роте и соавторов [7] исследовалось локальное окружение коллоидных частиц Pu(IV), при этом Роте указывал на расщепление координационной сферы Pu-O и выделял три независимых компонента, отвечающих различной координации с атомом кислорода (-O⁻, -OH, -OH₂). Экберг с соавторами [32] определил расстояние Ри-О и установил, что оно короче, чем в объёмном РиО₂. Хадри с соавторами [22] пришёл к выводу, что расстояния Pu-O и Pu-Pu в нанокристаллах PuO₂ очень близки к расстояниям в объемном аналоге. В недавних работах Далодиер с соавторами [33] и Бонато с соавторами [31] также указывали на расщепление координационной сферы Pu-O, однако оно объяснялось не присутствием других степеней окисления плутония, а наличием нескольких компонентов с различной координацией кислорода. Несмотря на то, что многие авторы подчеркивают, что для наночастиц PuO_2 характерно уменьшение координационных чисел для координационных сфер Pu-O и Pu-Pu, наличие значительных противоречий и принципиально различной интерпретации результатов, в том числе и полученных с использованием одного и того метода исследования, подтверждает необходимость дальнейших же исследований в этой области. Таким образом, помимо «классических» вопросов, связанных С определением фазового состава и морфологии, приобрели дополнительную критичность вопросы об установлении локального окружения наночастиц, как в объёме, так и на поверхности, а также потенциального присутствия других степеней окисления, помимо Pu(+4)

Существует достаточно много способов получения коллоидных частиц плутония. Самый простой из них заключается в разбавлении кислого раствора соли Pu(IV) водой с образованием коллоидного золя. Методы химического осаждения включают в себя частичную нейтрализацию подкисленных растворов солей Pu(IV) и осаждение щелочами, с последующей пептизацией в разбавленной кислоте при повышенной температуре (90 °C). Существуют также способы получения, основанные на окислительно-восстановительных превращениях: медленное окисление Pu(III) кислородом и/или продуктами α-радиолиза, восстановление или диспропорционирование Pu(V). Существуют и другие способы получения нанокристаллов и наночастиц PuO₂: разложение оксалата плутония [34]; термическое нагревание нитрата плутонила, растворённого в органических растворителях [35]; с использованием ультразвука [33]. Содерхольм с соавторами [17] получила монокристалл полиядерного кластера подкислением щелочного раствора Pu(IV) в присутствие перекисей и с последующим пропусканием через анионообменную смолу.

Отдельный интерес представляет влияние условий получения наночастиц на их кристаллическую структуру: наличие дальнего порядка, размер области когерентного рассеяния (ОКР) и ее соотнесение размерами самой наночастицы и т.д. Так, например, в зависимости от температуры отжига, а также других условий синтеза, размер наночастиц PuO₂ может варьироваться от двух нанометров до нескольких микрометров. Самые маленькие частицы получаются при получении

наночастиц из водных растворов при подщелачивании или путём разбавления водой кислых растворов Pu(IV). Другим эффективным методом получения наночастиц PuO₂ размером 2-4 нм является термическое разложение оксалатов плутония. Отжиг образцов закономерно приводит к увеличению размера частиц. Описанный выше способ получения наночастиц PuO₂ нагреванием неорганического прекурсора в органическими растворителями также приводит к образованию смеси с нанокристаллов со средним размером 2 нм. Ультразвуковое воздействие суспензий PuO₂ в воде приводит к получению частиц со средним размером 7 нм. Старение и отжиг (как во время, так и после синтеза) приводит к увеличению размера частиц [31,36–38]. Согласно имеющимся данным, не наблюдается ярко выраженной зависимости параметра кристаллической решетки нанчастиц PuO₂ от размера частиц, в отличие от аналогичных CeO₂ и ThO₂ (**Рис. 3**). Данные, полученные различными группами, достаточно сильно отличаются между собой. При этом для частиц, размеры которых меньше 10 нм, из-за увеличения погрешности определения параметра решётки установление надежных корреляций в принципе является затруднительным. Хашке с соавторами показал, что параметр кристаллической решётки PuO_{2+x} увеличивается при увеличении отношения O/Pu (т.е. является функцией х) [29].



Рис. 3. Параметры решетки наночастиц PuO₂ различного размера согласно литературным данным.

1.1.2. Поведение катиона U⁴⁺ в водных растворах

Водные растворы U(IV) устойчивы в отсутствии окислителей (в том числе растворённого в воде кислорода). В отсутствии комплексообразователей кислые водные растворы U(IV) медленно окисляются, что связано с кинетическими затруднениями при перестройке катиона с U⁴⁺ до UO₂²⁺. Однако если в системе присутствуют сильные комплексообразователи, окисление протекает очень быстро, поэтому для сохранения степени окисления U(+4) необходимо тщательно поддерживать восстановительные условия. U(IV) получают восстановлением U(VI) водородом на платиновом катализаторе или электрохимически. В водном растворе U(IV) присутствует в виде гидратированного катиона U⁴⁺. Строение аквакатиона U(IV) было исследовано методом LAXS – рентгеновского рассеяния на больших углах (Посев и Йоханссон [39]) и методом EXAFS спектроскопии (Молл с соавторами [40]). Было установлено, что расстояние U-O составляет 2,42±0,01 Å, а координационное число – 10±1. Более поздние исследования методом EXAFS спектроскопии Икеды-Оно с соавторами [41] показали, что число молекул воды, скоординированных вокруг катиона U⁴⁺ в растворе 1М хлорной кислоты, составляет 9-10. Теоретические расчёты с использованием теории функционала плотности, выполненные Тсушимой и Янгом [42], показали, что наиболее устойчивым является гидрат $U(H_2O)_9^{4+}$, реализованный в геометрии трёхшапочной тригональной призмы. Эта же структура, использованная для получения теоретического XANES спектра (околопороговой структуры рентгеновского спектра поглощения) L₃-края урана, даёт наибольшее соответствие с экспериментальными данными, как показано в работе Чабоя и Диаз-Морено [43].

Также как и Pu^{4+} , катион U^{4+} обладает высоким отношением заряда иона к его радиусу и является жёсткой кислотой Пирсона. Это обуславливает его высокую склонность к гидролизу – водные растворы U^{4+} подвергаются гидролизу уже при концентрации ионов водорода выше 0,5М (pH > 0,3). Уравнение гидролиза U^{4+} можно записать аналогично гидролизу Pu^{4+} (уравнение 7):

$$U^{4+} + xH_2O \rightleftharpoons U(OH)_x^{(4-x)+} + xH^+ (7),$$

Соответствующие константы гидролиза приведены в **Табл. 2**. Необходимо отметить, что образование катиона UOH³⁺ было исследовано в нескольких научных группах, при этом значения константы гидролиза отличаются незначительно: -

0,54±0.06 [10]; -0,34±0,20. [44] Попытки рассчитать последующие константы предпринимались Баесом и Месмером [45], однако полученные значения констант были ненадёжными. Нек и Ким [6] использовали более надёжный подход для оценки констант гидролиза, при этом значение константы гидролиза по четвертой ступени было подтверждено экспериментально.

Табл. 2. Стандартные термодинамические константы гидролиза для катиона U⁴⁺ в водной среде.

Уравнение реакции	lg K ⁰
$\mathrm{U}^{4+} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftharpoons \mathrm{UOH}^{3+} + \mathrm{H}^+$	-0,4±0.2 (усредненное значение)
$\mathrm{U}^{4+} + 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} \rightleftarrows \mathrm{U}(\mathrm{OH})_2{}^{2+} + 2\mathrm{H}^+$	-1,1±1.0
$\mathrm{U}^{4+} + 3\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightleftarrows \mathrm{U}(\mathrm{OH})_{3}^{+} + 3\mathrm{H}^{+}$	-4,7±1.0
$U^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons U(OH)_{4 (aq)} + 4H^+$	-10,0±1.4

В ряду актинидов склонность к гидролизу возрастает в ряду U(IV)<Np(IV)<Pu(IV), что связано с уменьшением ионного радиуса, эту закономерность подтверждает сравнение констант гидролиза U(IV) и Pu(IV).

Помимо оноядерных комплексов, образующихся в результате гидролиза, Баес и Месмер [45] также сообщают о полиядерном комплексе $U_6(OH)_{15}^{9+}$, в то время как образование ионных форм, содержащих от двух до пяти атомов урана не является характерным. Более поздние исследования Такао с соавторами [46] указывают на существование шестиядерного комплекса $U_6(\mu_3 - O)_4(\mu_3 - OH)_4(HCOO)_{12}(H_2O)_6$ в водном растворе муравьиной кислоты.

1.1.3. Поведение катиона Се⁴⁺ в водных растворах

Катион Ce⁴⁺ может быть использован в качестве нерадиоактивного аналога Pu⁴⁺. Несмотря на лёгкость работы с церием по сравнению с плутонием, зачастую количество доступной информации для церия меньше, что связано с низкими значениями растворимости четырехвалентного церия.

Также как Pu⁴⁺ и U⁴⁺, из-за высокого значения заряда иона Ce⁴⁺ обладает высокой склонностью к гидролизу. Согласно значениям ионных радиусов катионов металлов, приведённых в **Табл. 3**, склонность гидролиза возрастает в ряду: Ce⁴⁺ \approx U⁴⁺ < Pu⁴⁺. При альтернативном подходе определения ионного радиуса [47],

закономерность изменяется и выглядит следующим образом: U⁴⁺<Ce⁴⁺<Pu⁴⁺. В любом случае, все три ионных радиуса отличаются крайне незначительно, и характеристики по отношению к реакциям гидролиз сопоставимы (**Табл. 4**). **Табл. 3.** Структурные характеристики аквакатионов металлов.

Катион	d(M-OH ₂), Å	КЧ	R _{ион} , Å (расчёт - [48])
Pu ⁴⁺	2,39±0,01 [3]	8-9	1,01±0,02
U ⁴⁺	2,42±0,01 [40]	9-10	1,04±0,02
Ce ⁴⁺	2,42±0,01 [49]	9	0,97±0,02 [50]
Pu ³⁺	2,50±0,01 [3]	9	1,12±0,02
Ce ³⁺	2,57±0,01 [51]	9	1,19±0,02

Табл. 4. Стандартные термодинамические константы гидролиза для катиона Ce⁴⁺ в водной среде [52].

Уравнение реакции	lg K ⁰
$Ce^{4+} + H_2O \rightleftharpoons CeOH^{3+} + H^+$	0,76
$Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons Ce(OH)_2^{2+} + 2H^+$	0,05
$Ce^{4+} + 3H_2O \rightleftharpoons Ce(OH)_{3^+} + 3H^+$	-1,52
$Ce^{4+} + 4H_2O \rightleftharpoons Ce(OH)_{4 (aq)} + 4H^+$	-4,15

Используя имеющиеся данные по константам гидролиза четырёхвалентного церия, Чанни с соавторами [53] построила диаграмму распределения ионномолекулярных форм для различных pH (**Рис. 4**), согласно которой в результате гидролиза образуются все одноядерные комплексы, являющиеся продуктами последовательного гидролиза исходного катиона Ce⁴⁺:

$$Ce^{4+} + xH_2O \rightleftharpoons Ce(OH)_x^{(4-x)+} + xH^+$$
(8),

а также биядерный гидроксокомплекс Ce₂(OH)₂⁶⁺. При этом даже в кислых растворах процесс гидролиза протекает настолько интенсивно, что в значительных количествах образуется конечный продукт гидролиза – Ce(OH)₄ в виде геля. При pH >2, кроме Ce(OH)₄ образуется гидратированный оксид церия(IV) – CeO₂·2H₂O.



Рис. 4. Диаграмма распределения ионно-молекулярных форм церия в зависимости от pH, общая концентрация Ce⁴⁺ - 10⁻⁵ M [53].

При исследовании водных растворов, содержащих, помимо церия, муравьиную и азотную кислоты, Хенниг с соавторами обнаружили существование шестиядерного комплекса [Ce₆(µ₃- O)₄(µ₃- OH)₄]¹²⁺, положительный заряд которого нейтрализуется нитрат-И формиат-анионами. Также была определена кристаллическая структура комплекса, образующегося при титровании исходной смеси гидроксидом натрия - $[Ce_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(HCOO)_{10}(NO_3)_2(H_2O)_3] \cdot (H_2O)_{9.5}$. Аналогичные комплексы [An₆(µ₃-O)₄(µ₃-OH)₄]¹²⁺ были найдены для актинидов: тория, урана, нептуния и плутония. [46,54,55]. Хенниг отмечает, что Ce(IV) подвергается гидролизу и полимеризации через реакции оксоляции и оляции, но комплексообразование с формиат-анионом препятствует дальнейшему протеканию гидролитических процессов. В работе Икеды-Оно с соавторами [56] был детально изучен процесс образования нанокристаллов диоксида церия при добавлении к раствору Ce(IV) щелочи. Исходный желтый цвет раствора пропадает при pH> 0,7, при этом, согласно данным, полученным методом динамического рассеяния света, образуется коллоидный раствор с частицами размером несколько нанометров. При рН около 3,0 выпадет бело-желтый осадок, который становится фиолетовым, когда рН достигает 8 и при дальнейшем увеличении рН уже не изменяет свой окраски.

Исследование коллоидного раствора методами EXAFS спектроскопии, ПЭМ и высокоэнергетического рентгеновского рассеяния (HEXS) показало, что в этом случае образуется именно наноразмерный диоксид церия, а не оксо/гидроксо комплексы, при этом авторы предлагают следующий механизм реакции:

$$Ce(aq) + OH^{-} \rightarrow Ce-OH$$
 (9)

$$Ce(aq)-OH_2 + Ce-OH \rightarrow Ce-OH-Ce + H_2O$$
(10)
$$Ce-OH + Ce-OH \rightarrow Ce-O-Ce + H_2O$$
(11)

При этом реакция оляции (10) является преимущественной в диапазоне pH = 0,0-0,5, в то время как протекание реакций оксоляции (11) значительно ускоряется, после достижения критического значения pH = 0,5, после которого начинается образование наноразмерного CeO₂.

Турстед с соавторами [57] занимался изучением процессов образования наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях. Используя метод HEXS, он установил, что в системе присутствует димерная структура общей формулой $[(OH)_{6x}(NO_3)_{6(1-x)}CeOCe(NO_3)_{6(1-x)}(OH)_{6x}]^{6-}$. Данная структура существует при условиях, в которых уже образуются наночастицы, поэтому процесс превращения димера в конечный продукт гидролиза является кинетически затрудненным. Турстед также исследовал влияние температуры на распределение получаемых частицы по размерам и пришёл к однозначному выводу, что повышение температуры приводит к увеличению размера частиц.

Один из вопросов, привлекающих внимание исследователей, касается присутствия в наночастицах диоксида церия примеси Ce(III), что приводит к формуле CeO_{2-х}. Чаще всего предполагают, что существование таких структур возможно благодаря наличию кислородных вакансий в кислородной подрешетке, что обуславливает частичный переход Ce(IV) в Ce(III). Другого мнения придерживается Зжанг с соавторами [58], который методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и XANES показал, что образование Ce(III) происходит на поверхности CeO₂, при этом с уменьшением размера доля Ce(III) возрастает. При исследовании наноразмерного CeO₂ при взаимодействии с

водорослями Роджерс с соавторами наблюдал 62% Се(III) на поверхности частиц CeO₂. Более поздние исследования с использованием флуоресцентной спектроскопии рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью (HERFD-XANES) показали отсутствие Ce(III) в образцах наночастиц CeO₂, полученных методами химического осаждения [59]. Аналогичные результаты даже для ультрамалых частиц размером 2 нм получила и Плахова с соавторами [60], при этом также было обнаружено, что размер частиц влияет на количество гидроксогрупп, образующихся на поверхности наночастиц.

1.2. Окислительно-восстановительные реакции соединений Ри, U, Ce

Несмотря на сходство в поведении ионов Pu(IV), U(IV) и Ce(IV) в водных растворах, их поведение по отношению к окислительно-восстановительным реакциям значительно отличается, поэтому сравнение свойств для данных элементов необходимо проводить с осторожностью и с учётом отличий в их реакционной способности.

1.2.1. Реакционная способность Ри в водных растворах

В водных растворах плутоний может существовать в виде Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) и Pu(VII), при этом стандартный электронный потенциал для соседних пар в ряду Pu(III)-Pu(VI) составляет порядка 1 В, что обуславливает лёгкость окислительно-восстановительных переходов между этими степенями окисления. Более того, лёгкость кинетических процессов окислительно-восстановительных переходов приводит к тому, что в водном растворе при определённых условиях возможно сосуществование всех четырёх степеней окисления. Это обуславливает склонность плутония как химического элемента к вступлению в окислительновосстановительные реакции, включая сопропорционирование и диспропорционирование, а также усложняет задачу выделения определённой степени окисления.

С кинетической точки зрения переходы Pu(IV)/Pu(III) и Pu(VI)/Pu(V) протекают легче всего, так как в этом случае происходит только перенос электрона без изменения структуры катиона, в то время как переходы Pu(V)/Pu(IV), Pu(VI)/Pu(IV), Pu(VI)/Pu(III) и Pu(VI)/Pu(III) кинетически затруднены, так как помимо электронных переходов в этом случае необходимо, чтобы связи Pu=O,

входящие в состав катионов Pu(V) и Pu(VI) образовались/разорвались, в зависимости от того, осуществляется ли процесс окисления или восстановления.

При изучении реакционной способности плутония в водных растворах большую роль играют условия, такие как pH и наличие/отсутствие ионовкомплексообразователей.

Конник [61] исследовал кинетику реакции диспропорционирования Pu(IV) и обнаружил, что процесс состоит из двух стадий, а в качестве промежуточного продукта образуется Pu(V). Уравнения протекающих реакций:

$$2Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons PuO_2^+ + Pu^{3+} + 4H^+$$
(12)
$$PuO_2^+ + Pu^{4+} \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+}$$
(13)

При этом первая реакция протекает медленно, что связано с образованием связи Pu=O, а вторая реакция – быстро, так как в этом случае происходит только обмен электрона без перестройки геометрии катионов. Суммарная реакция диспропорционирования Pu(IV):

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+$$
(14)

Pu(V) в кислой среде также неустойчив к реакции диспропорционирования. В зависимости от условий, продуктами реакции могут быть как Pu(IV) и Pu(VI), так и Pu(III) и Pu(VI). Конник показал, что в первом случае реакция протекает следующим образом:

$$Pu^{4+} + PuO_{2^{+}} \rightleftharpoons PuO_{2^{2+}} + Pu^{3} + (15)$$

$$PuO_{2^{+}} + Pu^{3+} + 4H^{+} \rightleftharpoons 2Pu^{4+} + 2H_{2}O$$
(16)

Видно, что, по существу, эти реакции являются обратными по отношению к реакциям (13) и (12), и итоговая реакция диспропорционирования Pu(V):

$$2PuO_{2^{+}} + 4H^{+} \rightleftharpoons Pu^{4_{+}} + PuO_{2^{2_{+}}} + 2H_{2}O$$
(17)

Конник показал, что диспропорционирование Pu(V) протекает по реакции (15), однако если концентрация Pu(III) очень низкая, то механизм диспропорционирования изменяется на (17). Капдевила с соавторами [62] предполагает использование другой реакции для диспропорционирования Pu(V):

$$3PuO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + 2PuO_2^{2+} + 2H_2O$$
 (18)

Сильвер показал [63,64], что в общем случае реакцию диспропорционирования Pu(V) можно описать, используя линейную комбинацию реакций (17) и (18). Константы равновесия каждой из этих двух реакций имеют

четвертый порядок по концентрации протонов – это объясняет, почему растворы Pu(V) становятся стабильными только при достижении нейтрального pH. При наличии в растворе Pu(III) и Pu(VI) возможно протекание реакций сопропорционирования. Таким образом, получение отдельных степеней окисления является важной экспериментальной задачей и требует тщательного подбора условий проведения реакции.

Pu(VI) и Pu(III) также в значительной степени подвержены гидролизу из-за величины их формальных зарядов (3,3 и 3.0 соответственно), при этом изучение продуктов гидролиза при повышении рН затруднено полимеризацией и низкой растворимостью в случае Pu(VI) и окислением до Pu(IV) для Pu(III). Pu(III) устойчив в кислой среде, где он существует в виде гидратированного катиона $Pu(H_2O)_{9^{3+}}$, представляющего собой трехшапочную тригональную призму. Pu(VI) в кислой среде существует в виде пентагонального бипирамидального катиона $PuO_2(H_2O)_5^{2+}$, однако Pu(VI) более устойчив в щелочной среде. Оксогидроксо соединения Pu(VI) выпадают в осадок при комнатной температуре уже при слабощелочных условиях, осадок обычно записывают в виде $PuO_2(OH)_2 \cdot H_2O(cr)$. Не существует сведений, что для плутония образуются фазы вида $Na_2Pu_2O_7 \cdot xH_2O(cr)$, аналогичные урану. Из-за высокой растворимости Pu(VI), в щелочных растворах основную роль играют моноядерные и олигомерные ионные формы Pu(VI): $PuO_2(OH)^+$ и $(PuO_2)_2(OH)_2^{2+}$. Тем не менее, в сильнощелочных условиях Pu(VI) существует в моноядерных анионных формах PuO₂(OH)₃- (что было подтверждено Чо с соавторами спектроскопически [65]) и $PuO_2(OH)_4^{2-}$ (была предложена Тананаевым [66] и впоследствии определена при помощи EXAFS спектроскопии Антонио с соавторами [67]), структура которых совпадает с их аналогами $UO_2(OH)_4^{2-}$ и NpO₂(OH)₄²⁻.

Pu(V) из всех катионов плутония гидролизуется в меньшей степени, до тех пор, пока pH раствора не становится слабощелочным. Из-за склонности Pu(V) к диспропорционированию изучение его гидролиза затруднено. Мадик с соавторами [68] при помощи метода Рамановской спектроскопии показал, что Pu(V) гидролизуется при pH выше 9 с образованием $PuO_2(OH)(aq)$ и $PuO_2(OH)_2^-$, аналогичные нептуниевым соединениям.

Растворимость Pu(III), Pu(V) и Pu(VI), также как и Pu(IV), возрастает в присутствии гидроксид-анионов, при этом влияние лиганда на увеличение

растворимости возрастает в ряду: Pu(V)<Pu(III)<Pu(VI)<<Pu(IV), то есть возрастает с увеличением эффективности заряда. Увеличение растворимости Pu(V) и Pu(VI) в сильнощелочной области связано с образованием анионных комплексов.

1.2.2. Реакционная способность U в водных растворах

В водных растворах возможно существование катионов U(III), U(IV), U(V) и U(VI). Водные растворы U(III), содержащие катион U³⁺, окисляют воду и поэтому неустойчивы. На данный момент нет информации о структуре аквакатиона U³⁺, однако основываясь на данных, полученных Матоником с соавторами [69] для Pu³⁺, можно предположить, что трехвалентный уран существует в водном растворе в виде катиона U(H₂O)₉³⁺. Давид с соавторами [70] при помощи EXAFS спектроскопии также показал, что U³⁺ координирует вокруг себя девять молекул воды, однако достоверность этих результатов остаётся под сомнением. Из-за недостатка данных по гидролизу U(III) используют данные по Cm(III), однако, исходя из величины формального заряда, гидролиз U(III) должен протекать в меньшей степени по сравнению с U(VI).

U(V) в водном растворе существует в виде линейного катиона UO_{2^+} , неустойчивого к диспропорционированию, соответственно, область существования U(V) в водном растворе мала, что затрудняет его изучение. Мауэрхофер с соавторами [71] при помощи геометрического моделирования определил структуру гидратированного катиона U(V): $UO_2(H_2O)_5^+$.

Наиболее стабильной степенью окисления урана в водных растворах является U(+6), существующий в виде линейного катиона UO₂²⁺. Карим с соавторами [72] определил, что, согласно данным спектроскопии EXAFS, аквакатион U(VI) представляет собой UO₂(H₂O)₅²⁺, при этом уранильные кислороды расположены на расстоянии 1,77 Å, а кислороды, входящие в состав воды – на расстоянии 2,38 Å. Аналогичные результаты были получены и другими авторами при использовании метода EXAFS, например, Моллом с соавторами [73]. Структура аквакатиона UO₂(H₂O)₅²⁺, согласно квантово-химическим расчётам [74], представляет собой пентагональную бипирамиду, в аксиальной плоскости которой расположены атомы кислорода, в то время как молекулы воды расположены в экваториальной плоскости. Структура данного катиона приведена на **Рис. 5.**



Рис. 5. Аквакатион UO₂(H₂O)₅²⁺: атомы урана и водорода – чёрного цвета, кислорода – серого [75].

U(VI) из-за высокого значения формального заряда, обладает высокой склонностью к гидролизу, также как и Pu(VI), при этом при взаимодействии с водой образуется большое количество полиядерных комплексов, содержащих от двух до четырех атомов урана. При добавлении к водному раствору U(VI) щелочи образуется оксогидроксид U(VI), который можно записать как UO₂(OH)₂·H₂O или $UO_3 \cdot 2H_2O$. Существует несколько полиморфных модификаций $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, часть из которых получается при нагревании гидратов оксида урана(VI). Важным классом соединений U(VI) являются частично обезвоженные гидраты оксида урана (VI), обладающие слоистой структурой: скупит, метаскупит и параскупит, состав которых можно записать в виде $UO_3 \cdot 2 - xH_2O$, x<1 [76]. Данные вещества существуют в природе в виде минералов, но они также могут быть получены синтетически, при этом при определённых условиях возможны взаимные переходы между этими тремя соединениями [77]. Структура скупита была определена Финчем и соавторами [78] и более точно записывается как [(UO₂)₈O₂(OH)₁₂]·12H₂O. Местоположение атомов водорода было установлено значительно позже с использованием квантовохимических расчётов Колменеро с соавторами [79]. Для метаскупита по результатам термогравиметрического анализа (ТГА) Протасом [80] была предложена формула параскупиту $[(UO_2)_8O_2(OH)_{12}] \cdot 10H_2O.$ Литературных данных по известно значительно меньше, он не был синтезирован, на данный момент ему приписывают упрощенную формулу UO₃·1.9H₂O [81]. Дальнейшая дегидратация метаскупита приводит к образованию дегидратированного скупита UO₂O_{0.25-x}(OH)_{1.25+2x} [82]. Более известным и важным с точки зрения промышленных процессов является диуранат аммония (АДУ), образующийся при взаимодействии аммиака с соединениями U(VI). Несмотря на то, что диуранату аммония приписывают формулу (NH₄)₂U₂O₇, достоверных данных о существовании данной фазы попрежнему не существует, а промышленный АДУ представляет собой смесь различных соединений урана, включающих в себя гидратированные формы оксида урана (VI), оксогидроксиды урана (VI), а также его соединения с аммиаком [83]. Дальнейшие исследования показали, что в тройной системе оксид урана(VI)-водааммиак существует несколько соединений общей формулой xUO₃·2xL (L= NH₃) и/или H₂O). Кордфунке [84], а также Дебетс и Лупстра [85] сообщают о следующих соединениях в этой системе в порядке увеличения количества аммиака в системе: $3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O;$ $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O;$ $3UO_3 \cdot 2NH_3 \cdot 4H_2O$. Исследование этих соединений показало, что они представляют собой слоистые соединения, аналогичные скупиту и метаскупиту. При этом было высказано предположение, что молекулы воды в межслоевом пространстве в этом случае частично замещены на молекулы аммиака, однако, в отличие от структуры скупита, структура соединений с аммиаком на данный момент не идентифицирована. В более позднем исследовании Ллойда с соавторами [86] была предложена другая фаза состава $UO_3 \cdot 4NH_3 \cdot 7H_2O$, тем не менее, авторы признают, что по своим параметрам она очень близка к фазе 3UO₃·NH₃·5H₂O, предложенной Дебетсом и Лупстрой. Необходимо также отметить существование большого количество уранатов, в которых U(VI) присутствует в анионной форме, однако эти соединения в большинстве случаев получают методом твердофазного синтеза. Таким образом, несмотря на то, что соединения, образующиеся при осаждении U(VI) из раствора, изучены в значительно большей степени, чем аналогичные соединения Pu(VI), необходимо признать, что из-за этих соединений, противоречивой или вовсе отсутствующей разнообразия информации об отдельных соединениях, данный раздел нуждается В дополнительном исследовании.

Водные растворы, содержащие U(IV), устойчивы в инертной или восстановительной среде, однако на воздухе окисляются до U(VI). Несмотря на то, что, в отличие от переходов U^{3+}/U^{4+} и UO₂⁺/UO₂²⁺, окисление U(IV) кинетически

необходимости перестройки затруднено из-за катиона урана, именно окислительно-восстановительные превращения между U(IV) и U(VI) представляют наибольший интерес. U(VI) может в определенной степени выступать аналогом Pu(VI), принимая внимания при этом различия В окислительно-BO восстановительном поведении этих элементов, а также различную устойчивость их шестивалентных состояний.

1.2.3. Реакционная способность Се в водных растворах

Стандартный электродный потенциал перехода Ce⁴⁺/Ce³⁺ составляет 1,72 В [87], то есть почти в два раза больше, чем аналогичный потенциал для плутония. Поэтому при низких значениях pH вода восстанавливает Ce(IV) до Ce(III), при этом в реакцию может вступать как аквакатион Ce⁴⁺, так и его гидролизованная форма Ce(OH)³⁺ [88]:

$$4Ce^{4+} + 2H_2O \rightarrow 4Ce^{3+} + O_2 + 4H^+ (19)$$
$$4Ce(OH)^{3+} \rightarrow 4Ce^{3+} + O_2 + 2H_2O (20)$$

Таким образом, доминирующей формой церия в кислых растворах является Ce³⁺ (**Рис. 6**), это было также показано на оригинальной диаграмме Пурбе 1974 года [89].



Рис. 6. Рассчитанная диаграмма Пурбе для системы Ce-H₂O [89].

При условиях, близких к нейтральным, возможно окисление Ce³⁺ до Ce⁴⁺ кислородом воздуха, при этом повышение pH ускоряет протекание данной реакции [90]. Растворимость оксидов и гидроксидов трехвалентного церия значительно выше, чем четырехвалентного, поэтому при добавлении щелочи к водному раствору Ce(III) помимо окисления до Ce(IV) происходит также осаждение Ce(IV) в виде наночастиц CeO₂ [60,91]. Йю с соавторами [88] утверждает, опираясь на теоретические расчёты, что из-за различия растворимостей соединений Ce(III) и Ce(IV) возможно избирательно осадить Ce(IV) на поверхности субстрата, сохранив Ce(III) в растворе, если в системе присутствует окислитель, а pH тщательно контролируется. Ещё более интересной выглядит работа [92], авторы которой сообщают о влиянии аниона исходной соли церия на валентное состояние церия на поверхности наночастиц.

Получение гидроксида трехвалентного церия Ce(OH)₃ возможно только в восстановительных условиях, что указывает на сходство катионов Ce³⁺ и Pu³⁺. Из-за близких размеров ионных радиусов данных металлов они обладают близкими значениями кислотности, а также растворимости их соединений, что позволяет использовать церий в качестве нерадиоактивного аналога плутония в восстановительных условиях.

1.3. Методы исследования наночастиц

Существует достаточно большое количество методов, которые можно использовать для получения той или иной информации о наночастицах. Эти методы можно распределить по нескольким группам, позволяющим дать основную информацию о фазовом составе, морфологии, размере, электронной и локальной структуре наночастиц.

1.3.1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

ПЭМ для исследования наночастиц плутония использовали Ллойд и Хэйр ещё в 1978 году [19], при этом было обнаружено, что в золях, содержащих большое количество нитрат-ионов, присутствуют частицы, размер которых не превышает 2 нм. Ллойд и Хэйр также обнаружили, что в зависимости от состава раствора могут происходить как обратимые, так и необратимые процессы агрегации. С развитием электронных микроскопов более актуальным стал метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). Пауэл с соавторами [93]

исследовал при помощи этого метода наночастицы плутония, полученные разбавлением раствора плутония с одновременным доведением pH до 7, и установил, что в результате образуются 2-5 нанометровые частицы со структурным типом флюорита, отвечающие кристаллической структуре PuO₂. К аналогичным результатам пришла и Романчук с соавторами [23], осаждая наночастицы плутония водным раствором аммиака.

ПЭМВР обычно используют в сочетании с электронной дифракцией (ЭД), которая позволяет получить дополнительную информацию о кристаллической структуре образующихся наночастиц [19,23,93].

1.3.2. Дифракционные методы

Помимо электронной дифракции, которая упоминалась выше, большое распространение при изучении наночастиц имеет и рентгеновская дифракция. Порошковая рентгеновская дифракция позволяет получить информацию о фазовом составе, а также структурную информацию. Помимо, этого, используя анализ профиля рентгеновской линии, можно определить средний размер областей когерентного рассеяния по методу Шеррера или Вильямсона-Холла, что продемонстрировано в работах Романчук с соавторами и Хадри с соавторами для образцов наночастиц и нанокристаллов PuO₂. [22,23]. Использование порошковой рентгеновской дифракции для наночастиц диоксида урана даёт ограниченную информацию, что связано с большим количеством промежуточных соединений между UO_2 и U_4O_9 , при этом кристаллическая решётка флюорита в них сохраняется, изменяется только количество кислорода в подрешетке. Это не приводит к значительным изменениям дифрактограммы, что вкупе с уширением дифракционных максимумов, связанных с нанометровыми размерами образцов, делает метод рентгеновской дифракции малоприменимым для получения информации о фазовом составе.

Отдельно необходимо отметить использование монокристальной рентгеновской дифракции для изучения структуры соединений плутония, урана и церия. Исследования позволили установить структуру различных соединений, содержащих полиядерные комплексы M(IV) (M = Ce, Th, U, Np и Pu). Структура димерного комплекса была исследована Вильсоном с соавторами [94] для тория и Кнопе с соавторами [95] для плутония Было обнаружено, что атомы актинидов

соединены друг с другом мостиковыми гидроксо-группами, при этом для плутония расстояние Pu-OH составило 2,25 Å. Общая формула димерного комплекса – $[An_2(\mu_2-OH)_2]^{6+}$. Предполагается, что такие ионы образуются на первых стадиях гидролиза по механизму оляции. Трёхъядерные кластеры с мостиковыми оксо- и гидроксо-группами общей формулой $[An_3(\mu_3-O)(\mu_3-OH)(H_2O)]^{9+}$ были обнаружены для тория (Мартин с соавторами [96]) и урана (Фолькрингер с соавторами [97]). Мостиковые оксо-гидроксо группы также содержатся в шестиядерных комплексах $[An_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]^{12+}$, которые были обнаружены для церия (Хенниг с соавторами [98]), тория (Такао с соавторами [46]), урана (он же), нептуния (Тамайн с соавторами [99]) и плутония (Кнопе и Содерхольм [100]). На **Рис. 7** представлен комплекс, состоящий из шести атомов плутония, соединенных мостиковыми оксо- и гидроксо-группами. Каждый атом плутония в сумме имеет координационное число 9 и связан с четырьмя атомами кислорода (оксо/гидроксо), одной молекулой воды, и четырьмя атомами кислорода глицина.



Рис. 7. Структура шестиядерного комплекса [Pu₆(OH)₄O₄(H₂O)₆]¹²⁺, декорированного глицином, по данным Кнопе и Содерхольм. [55]

Наконец, самый большой на данный момент кластер для плутония, содержащий 38 атомов плутония, был исследован Содерхольм с соавторами [17] и имеет формулу [Pu₃₈O₅₆(H₂O₈]⁴⁰⁺, при этом в литературе нет упоминания о промежуточных кластерах плутония, содержащих более 6, но менее 38 атомов
металла. Для сравнения, есть данные о существовании кластеров урана, содержащих 10, 12, 16 и 38 атомов урана [101,102].

Таким образом, определение состава комплексов при помощи метода монокристальной рентгеновской дифракции позволяет не только определить возможные продукты, образующиеся в ходе гидролиза четырехвалентных катионов металлов, но также и делать предположения относительно механизма, по которому протекает гидролиз.

1.3.3. Спектрометрия в ультрафиолетовой (УФ), видимой и ИК-областях

Спектрометрия В УΦ, видимой И ИК-областях является важным аналитическим методом для качественного и количественного определения различных форм плутония в растворе из-за наличия специфических сравнительно узких максимумов поглощения с достаточно высокими значениями коэффициентов молярной экстинкции (Рис. 8). Спектрометрия в УФ, видимой и ИК-областях используется при исследовании растворов, содержащих только одну степень окисления плутония, чтобы подтвердить отсутствие примесей соединений с другими степенями окисления, а также для определения количественного состава раствора. Помимо этого, этот метод используется и при исследовании наночастиц плутония, спектр которых характеризуется наличием широкой низкочастотной колебательной полосы с центром в районе 360 см⁻¹, которая приписывается колебательной моде связи плутония с мостиковым кислородом, схожая с колебаниями кристаллической решетки отожжённого при высокой температуре диоксида плутония [103].



Рис. 8. Спектры поглощения для основных аквакатионов плутония, зарегистрированные при температуре 25 °C. Спектры Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI) зарегистрированы в кислой среде (раствор HClO₄), Pu(VII) – в щелочной среде [15].

1.3.4. Спектроскопия рентгеновского поглощения

Спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS) основана на поглощении рентгеновского излучения образцом, что приводит к выбиванию электрона (обычно на незаполненную валентную орбиталь) и образованию вакансии. Эта вакансия заполняется электроном с более высокой по энергии орбитали, что сопровождается испусканием либо кванта характеристического рентгеновского излучения, либо Оже-электрона. Физический параметр, который измеряется в методе XAS – коэффициент поглощения µ(E), который показывает, насколько хорошо рентгеновское излучение поглощается образцом. Величина µ(E) зависит от: длины волны рентгеновского излучения химического состава образца, его распределения в пробе, типа химической связи, магнитных свойств и способности к поляризации света. В наиболее простом случае, для определения коэффициента поглощения можно использовать отношение интенсивности пучка, прошедшего через образец толщиной d к исходной интенсивности пучка в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$I/I_o = e^{-\mu d}$$

Для того, чтобы получить спектр поглощения, проводят сканирование по диапазону энергий, с каждым шагом незначительно изменяя энергию и определяя коэффициент поглощения в каждой точке. Пример спектра поглощения представлен на **Рис. 9.**



Рис. 9. Нормализованный спектр поглощения PuO₂, полученный на станции Розендорф, ESRF, Гренобль.

В спектре поглощения можно выделить следующие компоненты:

- Постепенное уменьшение поглощения с ростом энергии, связанное с уменьшением μ(E) при увеличении энергии. Обычно этот вклад в спектр поглощения учитывают как фон.
- 2) Резкий скачок поглощения «белая линия» или край поглощения, который происходит, когда энергии исходного излучения достаточно для того, чтобы выбить электрон из атома. Эта энергия является характеристической для каждого химического элемента и энергетического состояния. Например, для L₃-края плутония эта энергия составляет 18057 эВ.
- Небольшие пики или уширения (также называемые «плечом») называют пред- и пост-краевыми особенностями спектра. В качестве примера предкраевых особенностей можно использовать спектр нитрата церия (III) (Рис. 10), а в качестве пост-краевых – спектр UO₂(NO₃)₂ 6H₂O. (Рис. 11).



Рис. 10. Спектр HERFD-XANES, полученный для наночастиц CeO₂.



Рис. 11. Спектр HERFD-XANES для $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Весь спектр поглощения можно разделить на несколько участков: предкраевая область, область околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES) и область EXAFS - протяжённая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения. Предкраевая область может содержать предкраевые особенности. Областью XANES обычно считают диапазон в 50 эВ после края поглощения, после этого начинается область EXAFS.

Так как энергия, необходимая для выбивания электрона с определённого уровня, является характеристической для каждого перехода и для каждого элемента, XANES – эффективный метод для проведения селективного анализа. При анализе спектра поглощения можно получить информацию о степени окисления, а также о локальном окружении атома. На **Рис. 12** представлены спектры поглощения для различных соединений плутония, видно, что в зависимости от степени окисления плутония в образце положение максимума поглощения смещается. Строго говоря, положение края поглощения зависит не только от формального заряда, но и от его реальной степени окисления, которая может изменяться в зависимости от

локального окружения атома плутония и степени локализации электронной плотности, которая отличается для каждого из лигандов.



Рис. 12. Сверху: нормализованные спектры поглощения соединений плутония, снизу: вторые производные, вставка: увеличенное изображение вторых производных вблизи нуля. Данные представлены из работы Конрадсона с

соавторами [3].

В более современном варианте XANES – флуоресцентной спектроскопии рентгеновского поглощения с высокой разрешающей способностью (HERFD-XANES) – сигнал от образца сначала попадает на один или несколько кристаллованализаторов, что позволяет избирательно регистрировать определенную эмиссионную линию. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению наблюдаемого уширения спектральных линий и, соответственно, улучшению энергетического разрешения. В работе Кафун с соавторами [59] продемонстрировано, насколько более информативным может быть спектр, зарегистрированный в режиме HERFD-XANES по сравнению с классическим XANES (**Рис. 13**). Основные достоинства этого метода – возможность проводить измерения без разрушения образца, а также высокая чувствительность к присутствию возможных примесей других степеней окисления. Это делает HERFD-XANES эффективным методом для определения электронной структуры атомов, а также более точному определению одной или нескольких степеней окисления, присутствующих в одном образце, что актуально для церия, урана и плутония, соединения которых могут содержать одновременно несколько различных степеней окисления.



Рис. 13. Сравнение между спектром CeO₂ в режиме полного выхода флуоресценции (TFY) и в режиме HERFD-XANES [59].

Спектроскопия XANES используется для изучения актинидов начиная с конца прошлого века [3,104], и набирает всё большую популярность. Метод HERFD-XANES, обладающий более высоким энергетическим разрешением, позволил решать более сложные задачи. Кафун с соавторами [59] показал отсутствие Ce(III) в наночастицах CeO₂, Квашнина с соавторами [105] показала, что смешанный оксид урана U₄O₉ преимущественно содержит U(IV) и U(V), а U₃O₈ – U(V) и U(VI). Лейндерс с соавторами [106] исследовал оксид урана U₃O₇ и показал методами HERFD-XANES и EXAFS наличие в данном оксиде U(IV) и U(V). Пидченко с соавторами [107] исследовал окислительно-восстановительные реакции урана, протекающие на поверхности наночастиц магнетита, а Лейндерс с соавторами – последовательное окисление UO₂ до UO₃, с образованием промежуточных продуктов: U₄O₉, U₃O₇, U₃O₈ [108]. Полученные спектры позволили сделать вывод о составе оксидов с точки зрения степеней окисления урана в них.

Спектроскопия в области EXAFS – ещё один метод, активно используемый для исследования наночастиц актинидов. В этом методе исследуется EXAFSобласть, которая состоит из осцилляций, вызванных рассеянием выбитого фотоэлектрона и содержит информацию о локальной структуре: длине связей, числе и типе соседей, окружающих исследуемый атом. С физической точки зрения полезный сигнал возникает из-за интерференции рассеянных фотоэлектроном волн с исходной сферической волной. Основным достоинством EXAFS спектроскопии является возможность получить количественную информацию о локальном окружении атома, недостатком сложность обработки полученных экспериментальных данных, которая включает в себя несколько шагов. На первом этапе необходимо провести процедуру вычитания фона, одновременно с которой проводят нормализацию спектра таким образом, чтобы величина скачка составляла единицу – это облегчает последующее сравнение различных экспериментальных образцов и теоретические спектры. После этого нормализованный спектр переводят из шкалы энергии в шкалу волнового вектора, получая зависимость $\chi(k)$. Амплитуда спектра уменьшается с увеличением k, поэтому функцию $\chi(k)$ часто умножают на k, k^2 and k^3 , осуществляя так называемое k-взвешивание. Это особенно актуально для тяжёлых элементов, так как позволяет получить более отчетливый сигнал при высоких значениях волнового вектора k, однако это приводит к увеличению шумового сигнала. На **Рис. 14** представлены χ(k) для PuO₂ с различными весами.



Рис. 14. χ(k) для PuO₂ с различными весами: a) без взвешивания, б) k-взвешенный, в) k³-взвешенный

После этого использование Фурье-преобразований позволяет получить EXAFS-спектр в R-пространстве, которая является более наглядной формой представления данных. В этом случае информацию о локальном окружении можно получить непосредственно, используя сходство полученного спектра и радиальной функции распределения, так как положение пиков связано с расстояниями между рассеивающим атомом и его соседями, а интенсивность пиков – с их количеством. EXAFS-спектр для PuO₂ представлен на **Puc. 15**.



Рис. 15. Фурье-трансформанта рентгеновского спектра PuO₂.

Метод EXAFS спектроскопии активно использовался для изучения структуры плутониевых коллоидов, однако результаты, полученные в различных научных группах, зачастую не согласуются между собой и активно обсуждаются. Так, например, Конрадсон с соавторами [28] при изучении осадков, полученных из раствора Pu(IV), выделял большое количество отдельных компонентов в первой координационной сфере плутония, что соответствует взаимодействию атома плутония с кислородом, в отдельных случаях количество таких компонентов достигало восьми. Конрадсон предлагал приписать коллоидной фазе общую формулу PuO_{2+x-y}(OH)_{2y}·zH₂O, при этом х обозначал наличие Pu(V), обусловленное

присутствием компонента Pu(V)-O на расстоянии порядка 1,9 Å. Однако в работе Роте с соавторами [7], в которой также исследовали коллоиды Pu(IV), этот компонент приписывался мультиэлектронному возбуждению и, таким образом, исключался из рассмотрения. Также Роте выделял значительное меньшее количество компонент, содержащих Pu(IV)-O, при этом каждая из них обладала химическим смыслом. Для большинства образцов было выделено две компоненты, первая из которых имела расстояние Pu-O около 2,20-2,24 Å, а вторая – существенно большее, порядка 2,38-2,42 Å. Соответственно, более короткое расстояние приписывалось связи атома плутония на поверхности наночастицы с гидроксогруппой или с атомом кислорода в молекуле воды, в то время как большее расстояние отвечало связи Pu-O в объеме наночастицы, аналогичной связи Pu-O в кристаллическом диоксиде плутония.

Хадри с соавторами [22] исследовал методом EXAFS нанокристаллы PuO₂ и выделил только один компонент Pu-O, расстояние R_{Pu-O} в котором составляет 2,31 Å, что незначительно меньше, чем в кристаллическом диоксиде плутония. Он также отметил незначительное уменьшение числа координационного числа для плутония в первой и второй координационных сферах (с 8 до 6,6 в первой сфере и с 12 до 8,1 во второй), что связал с уменьшением размера частиц PuO₂. В работе Далодиер с соавторами [33] при исследовании наночастиц PuO₂, полученных как в ходе реакций гидролиза, так и при помощи ультразвука, сообщают о расщеплении первой координационной сферы плутония и выделяют в ней три разных компонента: короткий (1,93-2,23 Å), средний (2,23-2,63 Å) и длинный (2,63-3,13 Å). В этом случае короткий и длинный компоненты соответствуют связям поверхностных атомов плутония, при этом короткий компонент отвечает связи Pu(IV)-OH, а длинный – Pu(IV)-OH₂. Авторы также отмечают уменьшение координационных чисел в первой и второй координационных сферах, незначительное для коллоидов, полученных при помощи ультразвука, и значительное для гидролитических коллоидов, и связывают это с уменьшением размера получаемых наночастиц. Наконец, Бонато с соавторами [31] при изучении наночастиц PuO_2 и ThO_2 говорит о том, что расщепление связано с разупорядочением кристаллической структуры в наночастицах, обусловленным высоким вкладом поверхности для наночастиц, и, основываясь на сходстве данных для наночастиц PuO_2 и ThO₂, исключает наличие Pu(V) в данных образцах.

1.3.5. Высокоэнергетическое рентгеновское рассеяние (HEXS)

Метод HEXS основан на уравнении рассеяния Дебая, где вектор рассеяния Q может быть высчитан по формуле:

$$Q = 4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$$
,

где 20 – угол рассеяния, а λ – длина волны исходящего рентгеновского излучения. В отличие от классического метода рентгеновской дифракции, который даёт усредненную информацию о структуре кристаллических образцов для дальнего порядка, HEXS способен также дать информацию о разупорядоченных и нанообъектах, т.е. о среднем и даже ближнем порядке [109]. Для получения информации о длинах связи и координационных числах, общий структурный фактор S(Q) при помощи Фурье-преобразований превращают в функцию в реальном пространстве, т.е. в приведенную функцию распределения пар G(r). Для получения информации с достаточной степенью разрешения, необходимо проводить измерения до более высоких значений Q, соответственно, необходимо использовать более (высокоэнергетические) коротковолновые фотоны. При анализе функций распределения G(r), положения пиков будут указывать на расстояние между парами, а ширина пиков – давать информацию о ближнем порядке и случайных смещениях атомов. Площадь пиков связана с координационными числами, а параметры когерентности образца можно оценить по максимальному расстоянию, на котором можно зарегистрировать осцилляции.

Основное различие между классической рентгеновской дифракцией и HEXS состоит в том, что в рентгеновской дифракции информация о диффузном рассеянии теряется из-за особенности процедуры вычитания фона, в то время как в HEXS эта информация играет важную роль. Можно выделить следующие особенности в методе HEXS:

1) Возможность получения данных при малых углах рассеяния, что приводит к большему разрешению в прямом пространстве

2) Высокая проникающая способность излучения, что позволяет исследовать даже «толстые» образцы в режиме пропускания

 Благодаря использованию синхротронного излучения, обеспечивающего большой поток фотонов, возможно проведение дифракции с временным разрешением

4) Возможно использование теоретических симуляций для проверки используемых моделей

Основных недостатком является отсутствие элементной чувствительности, что приводит к невозможности получить информацию о примесях, если они присутствуют в небольших концентрациях (<1%) [110].

Содерхольм с соавторами [17] подтвердила, используя метод HEXS, что кластер $[Pu_{38}O_{56}Cl_{54}(H_2O)_8]^{14-}$ действительно существует в растворе, исходя из сравнения данных, полученных для раствора и расчётов с использованием структурных данных кристалла Li₁₄(H₂O)₂₀[Pu₃₈O₅₆Cl₅₄(H₂O)₈]. Турстед с соавторами [57] определил, что в растворе нитрата церия(IV)-аммония содержатся димерные комплексы Ce(IV), которые впоследствии превращаются в наночастицы CeO₂ (**Puc. 16**).



Рис. 16. А) Функция распределения пар для раствора прекурсора и В) для наночастиц CeO₂ спустя 60 с после начала синтеза. Молекулярные комплексы, присутствующие в С) твердом (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ и D) прекурсор для получения CeO₂, Е) Расположение атомов в кристаллических наночастицах CeO₂ спустя 60 с после начала синтеза.

1.4. Выводы из литературного обзора

1) Катионы Pu⁴⁺, U⁴⁺ и Ce⁴⁺ сильно гидролизуются в водных растворах, с образованием моно- и полиядерных форм, а конечным продуктом гидролиза являются коллоидные частицы. Однако в литературе на данный момент нет единого мнения о механизмах этих процессов, а также о том, что из себя представляет конечная фаза с точки зрения морфологии, локального окружения и зарядового состояния атома f-элемента.

2) Несмотря на активное исследование наночастиц PuO₂, имеющиеся результаты во многом носят противоречивый характер, особенно выводы о составе первой координационной сферы и присутствии плутония в различных степенях окисления. Несмотря на неоднократные заявления о присутствии в таких частицах плутония в различных степенях окисления, доказательств с использованием методов, прямо определяющих зарядовое состояние плутония, в литературе не существует.

3) Известно, что Ce(IV) и U(IV) при определенных условиях могут выступать аналогами Pu(IV), однако детального сравнения свойств наночастиц, образующихся при гидролизе этих катионов, на данный момент не проведено. В случае урана, в целом, нет литературных данных по свойствам наночастиц UO₂, в то время как для наночастиц CeO₂ такие данные есть, однако присутствие в них Ce(III) вызывает разногласия.

4) Хотя устойчивые коллоидные суспензии PuO₂ и CeO₂ известны и активно изучались, на данный момент информация о том, в каких степенях окисления Pu и Ce присутствуют в твердой фазе и окружающем ее растворе, противоречива.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез наночастиц диоксидов

В данной работе наночастицы плутония, урана и церия были получены методом химического осаждения водным раствором аммиака при контроле pH из растворов соответствующих солей.

2.1.1. Подготовка исходных растворов

В качестве исходной смеси был использован раствор, полученный в результате растворения диоксида плутония в азотной кислоте (массовая доля 242 Pu – 99,74 %, период полураспада – 3,75 · 10⁵ лет). Для получения Pu(VI) исходный раствор был окислен броматом натрия при незначительном нагревании в присутствии 1 М раствора хлорной кислоты либо упариванием с концентрированной хлорной кислотой. Раствор хлорнокислого Pu(V) был получен в результате восстановлением предварительно нейтрализованного Pu(VI) (pH = 4 - 6) перекисью водорода. Раствор Pu(III) был получен восстановлением исходного раствора гидрохлоридом гидроксиламина при лёгком нагревании. Раствор Pu(IV) был получен окислением раствора Pu(III) нитритом натрия в среде 5 М азотной кислоты. Контроль за степенями окисления плутония в растворе осуществлялся с использованием спектрофотометрии в УФ и видимой областях (спектрофотометры UV-800 Shimadzu и TIDAS 100 J&M Analytics). Спектры поглощения итоговых растворах Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) приведены на **Puc. 17.** Примесь Pu(VI) в итоговых растворах Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(V) не превышает 5%.



Рис. 17. Спектры поглощения в УФ и видимой областях исходных растворов плутония.

Раствор U(IV) был приготовлен электрохимическим восстановлением 0,1 M U(VI) в 0,5 M HClO₄ (5 ч, 20 мА), реакцию проводили в инертной атмосфере перчаточного бокса. Для того, чтобы доказать, что раствор не содержит остатков U(VI), и его стабильность во времени, также использовалась спектрометрия в УФ и видимой области (спектрофотометр AvaSpec-2048x14, Avantes). (**Рис. 18**)



Рис. 18. Спектры поглощения в УФ и видимой областях для 0,1 М растворов U(VI) и U(IV).

Для синтеза наночастиц диоксида церия был использован раствор нитрата церия-аммония (NH₄)₂Ce(NO₃)₆. Так как в растворе при данных условиях Ce⁴⁺ не является устойчивой формой, для всех экспериментов использовался свежеприготовленный раствор.

2.1.2. Осаждение наночастиц из растворов

Синтез наночастиц диоксида плутония, урана и церия проводили в пластиковых/стеклянных стаканах при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Гидродинамические условия (скорость перемешивания и скорость добавления реагентов) были зафиксированы для каждой серии синтезов. В случае U(IV) синтез проводили в атмосфере азота в перчаточном боксе, в остальных случаях – на воздухе.

В ходе синтеза к исходному водному раствору исследуемого катиона добавляли водный раствор аммиака для достижения нужного значения pH. Значение pH измеряли с помощью комбинированного стеклянного электрода InLab Expert Pro (MettlerToledo) с использованием иономера (Эксперт).

Для наночастиц диоксида плутония из-за более низких концентраций исходного раствора визуальное наблюдение осадка не всегда представлялось возможным, в этих случаях протекание реакции контролировали путем определения Pu В маточном растворе при помощи активности метода жидкостносцинтилляционной спектрометрии ЖСС (спектрометр TriCarb 2700TR, Canberra Packard Ind). Активность плутония определяли следующим образом: в определенные моменты времени отбирали аликвоту исследуемого раствора, центрифугировали её в течение 15 мин со скоростью 31500g (Allegra 64R, Beckman Coulter), после чего аликвоту из супернатанта исследовали методом ЖСС. Раствор над осадком также исследовался методом спектрометрии в УФ и видимой области. При осаждении плутония из раствора Pu(VI) наблюдали образование промежуточной фазы, которая со временем растворялась, после этого образовывался конечный продукт, в связи с этим время эксперимента для различных растворов варьировалось от нескольких часов до нескольких недель.

По завершении синтеза полученные в результате центрифугирования осадки трижды промывали деионизованной водой для удаления ионов аммония и избытка аммиака (деионизатор Milli-Q simplicity, удельное сопротивление не менее 18,4 мОм/см³). Водой не промывали осадки, полученные при низких значениях pH, чтобы избежать изменения pH в результате промывания. После промывания осадок исследовали либо в свежеосажденном виде (в виде мокрых паст), либо в виде порошка, высушенного на воздухе (в инертной атмосфере в случае U(IV)). В **Табл. 5** представлены условия синтеза всех обсуждаемых образцов. Часть образцов плутония хранили в виде мокрых паст в течение нескольких месяцев, образцы наночастиц диоксида урана хранили в инертных условиях в течение года для исследования стабильности наночастиц во времени.

Для измерения окислительно- восстановительного потенциала (Eh (мB)) в пробах использовался платиновый электрод и хлор-серебряный электрод сравнения, после чего был рассчитан окислительно-восстановительный потенциал относительно стандартного водородного электрода по следующему уравнению: Eh (мB) = E (мB) + 208 мB.

Исходная соль	Итоговая концентрация элемента в	рН	Eh, мВ	
	растворе, М			
Pu Pu Pu				
Pu(III)	<u>6.10-</u>	8,0	203	
Pu(III)	<u>6.10-3</u>	10,8	141	
Pu(III)	$5 \cdot 10^{-3} (2.5 \cdot 10^{-3})$	10,3		
Pu(IV)	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$	1,0	1018	
Pu(IV)	1.10-5	2,1	966	
Pu(IV)	1.10-5	4,2	598	
Pu(IV)	6.10-2	8,1	288	
Pu(IV)	6.10-5	10,2	168	
Pu(IV)	1.10-3	10,5		
Pu(V)	6.10-5	8,3	363	
Pu(V)	6.10-5	11,6	133	
Pu(VI)	6.10-5	11,0	419	
U				
U(IV)	0,01	8,0	-84	
U(IV)	0,01	10,9	-482	
U(IV)	1.10-3	8,0	-272	
U(IV)	1.10-3	11,6	-287	
Ce				
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,05	1,0	1376	
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,05	2,6	956	
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,01	2,8		
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,01	5,4		
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,01	6,5		
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,01	7,8		
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,01	8,6		
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,01	9,8		
$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	0,01	10,8		
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	0,01	11,8		

Табл. 5. Условия получения осадков наночастиц.

2.1.2.1. Осаждение наночастиц СеО₂ в кислой среде

Из-за высокой растворимости гидратированного диоксида церия в кислых средах для исследования твердой фазы была использована следующая процедура: аликвоту исследуемого раствора помещали в пробирку с фильтром (Amicon Ultra-2 Centrifugal Filter Unit), которую подвергали центрифугированию в течение 15 мин с ускорением 7500 g (Allegra 64R, Beckman Coulter), после чего фильтрат отбирали для дальнейших исследований, а в верхнюю часть пробирки добавляли новую порцию вещества для концентрирования полученного осадка. Спустя несколько итераций

количество твердой фазы на фильтре было достаточно для исследования. Для исследования раствора также использовали пробирки с мембраной, диаметр пор - 3 кДа, центрифугировали коллоидный раствор в течение 15 мин с ускорением 15000 g (Allegra 64R, Beckman Coulter), полученный раствор характеризовали методами спектрометрии в УФ и видимой области и HERFD-XANES для L₃-края поглощения церия (станция Rossendorf, ESRF, Франция).

2.1.3. Синтез образцов сравнения

Для получения PuF_3 к раствору 5·10⁻³ М Pu(III) был добавлен пятикратный избыток плавиковой кислоты, аналогичным образом был получен стандарт PuF_4 из раствора Pu(IV) с концентрацией 2·10⁻³ М

2.2. Исследование структуры и свойств наночастиц диоксидов

2.2.1. Определение морфологии и фазового состава образцов

Для определения фазового состава образцов, а также для оценки размера частиц был использован метод рентгеновской дифракции. Рентгеновские дифрактограммы образцов наночастиц диоксида плутония были получены с помощью синхротронного источника рентгеновского излучения, станция Rossendorf (BM-20) ESRF, Франция. Длина волны составила λ =0.72756 Å, 2 θ_{max} =59°. Образцы, представлявшие собой пасты, были помещены в три каптоновых капилляра, для учета фона была получена дифрактограмма пустого капилляра. Параметры кристаллической решетки были определены при помощи программного обеспечения WinCSD [111] с использованием метода наименьших квадратов (МНК).

Образцы, полученные из раствора U(IV), были помещены в специальные держатели, исключающие контакт с воздух; их рентгенограммы получены при помощи лабораторного дифрактометра MiniFlex 600 (Rigaku, Tokyo, Japan) (излучение Cu K_α, (параметры рентгеновской трубки - 40 keV/15 mA). Съемку проводили в геометрии Брэгга-Брентано θ-2θ, скорость сканирования – 0,02 градуса в минуту. Ширину пика на половине высоты, а также положение пиков определяли с использованием программного обеспечения Fityk [112].

Образцы диоксида церия исследовали на экспериментальной станции «РСА» с использованием дифрактометра станции «Белок» Курчатовского источника синхротронного излучения. Для измерения дифракционных картин использовалось монохроматическое излучение с длиной волны λ 0,74 Å, фокусированное на образце до размера 400 мкм. Регистрация дифрактограмм осуществлялась детектором MarCCD165. Получаемые на детекторе двумерные дифрактограммы в дальнейшем интегрировались – т.е. приводились к стандартному виду зависимости интенсивности от угла рассеяния I(2θ) в программах Fit2D и Dionis.

Для определения размеров области когерентного рассеяния (ОКР) использовали формулу Шеррера: $d = \frac{\kappa\lambda}{\beta cos\theta}$, где К – безразмерная константа Шеррера, значение которой составляет 0,9 для сферических частиц, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – уширение пика (рад), θ –угол Брэгга.

Форму и размер частиц диоксидов плутония и урана определяли методом ПЭМВР, при этом для образцов оксидов плутония использовали электронный микроскоп JEOL 2100F с C_s-корректором при ускоряющем напряжении 200 кВ. Изображения в темном поле и энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (EDX) были получены в сканирующем просвечивающем режиме; размер пятна составлял 1 нм с детектором HAADF. Электронная дифракция была получена с использованием апертуры размером 20 мкм. Для исследования образцов, полученных из раствора U(IV), образец помещали в держатель, исключающий проникновение воздуха, и проводили наблюдение с использованием микроскопа Titan 80-300 (FEI) при ускоряющем напряжении 300 кВ в центре Гельмгольца Дрезден-Розендорф (HZDR). Электронная дифракция была получена с использованием апертуры размером 40 мкм. Оценка размера частиц проводилось исходя из определения размеров выбранных частиц, размер выборки составлял 50-400 частиц в зависимости от исследуемого образца.

2.2.2. Определение электронной структуры и локального окружения

Для получения информации о степенях окисления, а также об электронной структуре церия, плутония и церия был использован метод HERFD-XANES. Спектры HERFD-XANES для плутониевых образцов были получены в области L₃ и M₄ переходов Pu. Спектры в области L₃-перехода регистрировали на станции Rossendorf (BM-20) Европейского центра синхротронного излучения (ESRF, Франция). Энергию рентгеновского излучения настраивали при помощи монохроматора, используя два кристалла Si(111). Для подавления более высоких гармоник и коллимации пучка использовали два кремниевых зеркала, покрытых родием. Для повышения энергетического разрешения использовали кристалл

анализатор, при этом элементы оптической схемы располагали в геометрии Роуланда. Сигнал регистрировали при помощи кремниевого дрейфового детектора (Ketek). Спектры L₃-края плутония регистрировали при помощи эмиссионной линии Pu L_{α 1} (~ 14282 эВ). Эмиссионную энергию выбирали с использованием отражения [777] 5 кремниевых сферически изогнутых кристаллов-анализаторов (радиус кривизны – 0,5 м) при угле Брэгга в 75,7°. Итоговое энергетическое разрешение составило 2,8 эВ.

Спектры М₄-края плутония регистрировали на станции ID-26, (ESRF, Франция) с использованием монохроматора, содержащего два кристалла Si(111). Для подавления более высоких гармоник и коллимации пучка использовали три кремниевых зеркала. Спектры М₄-края плутония регистрировали при помощи эмиссионной линии Pu M_β (~ 3534 эВ). Эмиссионную энергию выбирали с использованием отражения [220] 5 кремниевых сферически изогнутых кристаллованализаторов (радиус кривизны – 0,5 м) при угле Брэгга в 66,0°. Для уменьшения потерь из-за прохождения рентгеновского излучения через воздух был использован мешок, наполненный гелием. Итоговое энергетическое разрешение составляло 0,4 эВ.

Для части образцов спектры М₄-края плутония получили на станции Mars, синхротрон Soleil (Франция), с использованием отражения (111) для двух кристального кремниевого монохроматора. Для регистрации М₄-края использовали эмиссионную линию Ри М_β и один сферически изогнутый кремниевый кристалланализатор (радиус кривизны – 1 м) на отражении [220]. Экспериментальное уширение спектров составило 1,1 эВ.

Эксперименты по регистрации HERFD спектров М₄ края урана проводили на станции САТ-АСТ на исследовательском ускорителе в Карлсруэ (Германия). Энергию рентгеновского излучения настраивали при помощи монохроматора, используя два кристалла Si(111). Спектры М₄-края урана регистрировали при помощи эмиссионной линии Pu M_β (~ 3340 эВ). Эмиссионную энергию выбирали с использованием отражения [220] 1 кремниевого сферически изогнутого кристаллаанализатора (радиус кривизны – 1 м) при угле Брэгга в 75,0°. Образцы поместили в специальный контейнер, заполненный аргоном, и транспортировали до синхротрона с соблюдением инертных условий. Образцы в форме паст были помещены в

держатель с несколькими окнами из каптоновой фольги, при этом при проведении эксперимента держатель постоянно продувался гелием. Для улучшения соотношения сигнал-шум вся оптическая схема была помещена в мешок, наполненный гелием. При регистрации спектра сканировали в энергетическом диапазоне от 3710,5 до 3790,5 эВ с шагом 0,1 эВ и 1 с накопления сигнала в каждой точке. Все образцы проверялись на устойчивость к повреждению пучком. Для этого производили предварительное быстрое сканирование образца, результаты которого сравнивали с обычным сканированием. Основываясь на этой процедуре, определяли время, которое каждый образец может подвергаться воздействию пучком.

НЕRFD-XANES измерения для L_3 края церия проводили на линии Rossendorf (BM-20) (ESRF, Франция). Энергию рентгеновского излучения настраивали при помощи монохроматора, используя два кристалла Si(111). Для подавления более высоких гармоник и коллимации пучка использовали два кремниевых зеркала, покрытых родием. Спектры L_3 -края церия регистрировали при помощи эмиссионной линии Ce $L_{\alpha 1}$ (~ 4839 эВ). Эмиссионная энергия выбирали с использованием отражения [331] 5 германиевых сферически изогнутых кристаллов-анализаторов (радиус кривизны – 1 м) при угле Брэгга в 80,7°. Итоговое энергетическое разрешение составило 1,2 эВ.

Локальное окружение наночастиц диоксида плутония и урана исследовали при помощи метода EXAFS-спектроскопии. EXAFS-спектры регистрировали на станции Rossendorf (BM-20) (ESRF, Франция) в режиме пропускания при комнатной температуре с использованием ионизационных камер. Энергию калибровали по пересечению нуля второй производной К-края металлического циркония (~17998 эВ), который измеряли параллельно с каждым образцом. Калибровка энергии и усреднение отдельных сканов выполняли с использованием программного обеспечения SIXPack [113], подгонку экспериментальных спектров – при помощи программного обеспечения Demeter [114] и WinXAS [115]. EXAFS-спектры L₃ края урана регистрировали на станции BM26A (Голландско-бельгийская станция, DUBBLE, ESRF, Франция) в режиме пропускания с ионизационными камерами. Энергию калибровали по пересечению нуля второй производной К-края металлического иттрия (~170388 эВ), который измеряли параллельно с каждым образцом. Образцы помещали в запаянные пластмассовые держатели. Калибровка

энергии, усреднение отдельных сканов и подгонку экспериментальных спектров выполняли с использованием программного обеспечения Demeter [114].

Для получения дополнительной информации о локальной структуре, а также о размере кристаллитов использовали метод HEXS. Измерения проводили на станции ID15A (ESRF, Франция). Энергия фотонов составила 120000 эВ, данные регистрировали до 30 Å⁻¹ с использованием пиксельного детектора Dectris Pilatus 2M CdTe с коррекцией с учетом геометрии детектора и отклика и интегрированы с использованием локально модифицированной версии руFAI с фильтрацией. Функции распределения пар G(r) посчитали с использованием порошковых дифрактограмм с использованием программного обеспечения DIFFPY-CMI [116]. Полнопрофильный анализ кристаллической структуры, основанный на функциях распределения пар G(r) провели с использованием программного обеспечения PDFgui [117]. PDFgui позволяет выполнить уточнение структурной модели к G(r методом наименьших квадратов, уточняемые параметры – диаметр частиц для функции демпфирования формы G(r), параметр кристаллической решетки, фактор масштабирования и фактор учета резкости G(r) из-за корреляции ближайших соседей (delta2).

Глава 3. Формирование наночастиц PuO₂ из водных растворов Pu(III)/Pu(IV)/Pu(V)/Pu(VI)

В данной главе будет рассмотрено образование наночастиц PuO₂ из водных растворов солей Pu(III)/Pu(IV)/Pu(V)/Pu(VI) в диапазоне pH от 1 до 12. Был исследован фазовый состав, морфология, электронные и структурные свойства образующихся наночастиц.

Для получения комплексной информации об исследуемых объектах был использован следующий набор методов: рентгеновская дифракция, ПЭМВР, HERFD-XANES, EXAFS и HEXS, а также спектрофотометрия в УФ и видимом диапазоне. Рентгеновская дифракция и HEXS позволяют определить размер наночастиц и степень их кристалличности, ПЭМВР (совместно с ЭД) – структуру образа и исследовать его морфологию. Синхротронные методы HERFD-XANES, EXAFS, HEXS дают информацию о локальном окружении и электронных свойствах. Наконец, спектрофотометрия в УФ- и видимой области дает информацию о том, в каких степенях окисления плутоний присутствует в растворе, а также как изменяется раствор с течением времени реакции.

При подготовке данной главы диссертации использованы публикации автора, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

- Gerber E., Romanchuk A.Y., Pidchenko I., Amidani L., Rossberg A., Hennig C., Vaughan G.B.M., Trigub A., Egorova T., Bauters S., Plakhova T., Hunault M.O.J.Y., Weiss S., Butorin S.M., Scheinost A.C., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. The missing pieces of the PuO₂ nanoparticle puzzle. // Nanoscale. 2020. Vol. 12, № 35. P. 18039–18048.
- Kvashnina K.O., Romanchuk A.Y., Pidchenko I., Amidani L., Gerber E., Trigub A., Rossberg A., Weiss S., Popa K., Walter O., Caciuffo R., Scheinost A.C., Butorin S.M., Kalmykov S.N. A Novel Metastable Pentavalent Plutonium Solid Phase on the Pathway from Aqueous Plutonium(VI) to PuO₂ Nanoparticles. // Angew. Chemie Int. Ed. 2019. Vol. 58, № 49. P. 17558–17562.
- Gerber E., Romanchuk A.Y., Weiss S., Kuzenkova A., Hunault M.O.J.Y., Bauters S., Egorov A., Butorin S.M., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. To form or not to

form: PuO₂ nanoparticles at acidic pH. // Environmental Science: Nano. 2022, DOI: 10.1039/d1en00666e.

3.1 Синтез наночастиц из водных растворов Pu(IV)

Для получения наночастиц диоксида плутония из водных растворов Pu(IV) в щелочных условиях была использована концентрация $6 \cdot 10^{-5}$ М. Как обсуждалось в обзоре литературы, с понижением pH растворимость соединений плутония повышается, поэтому для синтезов в кислой среде было необходимо использована концентрация Pu(IV) $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ M для синтеза при pH 1 и $1 \cdot 10^{-5}$ M при pH 2 - 4. Согласно литратурным данным [118] (**Рис. 19**), этих концентраций все еще недостаточно для выпадения осадка, тем не менее, в эксперименте образование осадка наблюдалось уже в первые минуты после начала синтеза. Одним из возможных объяснений отличия полученных результатов от литературных может быть связано с морфологией частиц. В предыдущих исследованиях данные параметры не учитывались при оценке растворимости, тем не менее, известно, что эти факторы оказывают на неё влияние. Существуют и другие возможные причины отклонения от литературных данных, которые будут обсуждены ниже.



Рис. 19. Изотерма растворимости PuO₂ при 20-25 °C как функция от [H⁺], в присутствии кислорода. Белыми и чёрными значками обозначена общая концентрация плутония в растворе согласно литературным данным. Синими крестами – концентрация Pu(IV) в растворе. Синией линией обозначена модельная кривая растворимости PuO₂ до Pu(IV), красной - до Pu(V) согласно полуреакции: PuO₂ = PuO₂⁺ +e [118].

Процессы осаждения изучали при помощи ЖСС, отбирая аликвоту раствора через определенные временные промежутки. Было установлено, что концентрация плутония в растворе уменьшается практически мгновенно, что подтверждает образование осадка, после этого равновесная концентрация плутония в растворе остаётся неизменной (**Puc. 20**). Увеличение равновесной концентрации плутония при понижении pH обусловлена более высокой растворимостью плутония в кислой среде.



Рис. 20. Концентрация плутония в растворе как функция от времени проведения синтеза наночастиц PuO₂ при pH 1-3.

Для получения наночастиц в щелочной среде к раствору плутония добавляли 3М водный раствор аммиака. Были приготовлены образцы при pH 8 «Pu(IV) pH 8», при pH 10,2 «Pu(IV) pH > 10. Итоговые значения pH и Eh для всех растворов после завершения реакции приведены в **Табл. 5.** Исследование растворов Pu(IV) в щелочной среде методом ЖСС показало, что плутоний осаждается полностью. Уже после 10 минут реакции, его концентрация в растворе оказалась ниже предела обнаружения.

Данные исследования наночастиц методом ПЭМВР представлены на **Рис. 21.** Согласно этим результатам, вне зависимости от кислотности исходного раствора, в результате образуются очень похожие частицы: небольшие частицы со средним размером 2,5 нм, обладающие высокой степенью кристалличности. Распределение наночастиц по размеру, полученное из микрофотографий, представлено в **Табл. 6.** Необходимо отметить, что наночастицы, полученные при рН 1. менее агломерированные: на Рис. 21 можно наблюдать отдельные частицы, в то время как частицы, полученных при других значениях pH, преимущественно представлены как агломераты. При этом необходимо учитывать, что ПЭМВР является локальным методом, и, следовательно, при достаточно большой выборке изображений можно найти участок, содержащий отдельные частицы. Исследования методом диффузионного светорассеяния показали, что стабильность коллоидов возрастает при уменьшении рН. К сожалению, из-за недостаточного количества материала провести надежное определение изоэлектрической точки не представлялось возможным. Средний размер агрегатов при pH=1 составляет ~50 нм, тем не менее, для того, чтобы получить истинный размер частиц, необходимы меньшие значения рН. Также необходимо принять во внимание, что получение изображений проводится в условиях глубокого вакуума, что может инициировать окислительновосстановительные реакции или приводить к росту и кристаллизации частиц. Согласно данным электронной дифракции, кристаллическая структура частиц совпадает со структурой объёмного PuO₂ и обладает структурным типом флюорита.



Рис. 21. Данные ПЭМВР наночастиц, полученных из раствора Pu(IV) при pH a) 1, б) 2, в) 4, г) 8.

Табл. 6. Распределение наночастиц по размеру, посчитанное по результатам ПЭМВР.

Образец	Средний размер частиц, нм
Pu(IV) pH 1	2,3±0,4
Pu(IV) pH 2	2,4±0,4
Pu(IV) pH 4	3,1±0,7
Pu(IV) pH 8	3,2±0,8
Pu(IV) pH > 10	2,4±0,4

Электронные свойства наночастиц были изучены с помощью метода HERFD-XANES. Для получения информации об электронной структуре и локальном окружении был использован М₄-край поглощения плутония, который соответствует переходу электрона с 3d на 5f-орбиталь. Электронная конфигурация плутония в различных степенях окисления отличается числом электронов на 5f-орбитали, уровень которой расположен вблизи уровня Ферми. Поэтому исследование 5f орбиталей позволяет получить больше информации об электронной структуре актинидов, в частности, плутония. Спектры, зарегистрированные для различных систем, содержащих плутоний, могут быть непосредственно проанализированы благодаря наличию характеристических линий и других особенностей спектра.

HERFD-спектры наночастиц PuO₂ для M₄ края поглощения, а также спектр объёмного коммерческого образца PuO₂, который использовался в качестве стандарта (и в дальнейшем будет называться «кристаллический PuO_2 »), представлены на Рис. 22. Спектры для образцов сравниваются не только со спектром кристаллического PuO_2 , но также и с его теоретическим спектром, полученным в модели, которая полностью учитывает электронные корреляции и рассматривает межатомные взаимодействия как возмущение. Форма и положение основных максимумов поглощения совпадает как между различными спектрами наночастиц, так и со спектром стандарта. Резкий скачок поглощения при энергии ~3969 эВ вызван переходом с электронного уровня 3d_{3/2} на свободный 5f_{5/2} уровень. При более высокой энергии также наблюдается «плечо», наличие которого воспроизводится и в расчетном спектре PuO₂. Таким образом, метод HERFD-XANES, который является прямым методом определения степени окисления в образце, показал, что доминирующей степенью окисления в наночастих PuO_2 является Pu(+4), как в объёме частицы, так и на её поверхности. Это позволяет поставить точку в многочисленных дискуссиях по поводу присутствия в данной системе других степеней окисления.

Тем не менее, спектр Pu(IV) при pH 1 имеет некоторые отличия. Пики поглощения для данного спектра шире, кроме того первый пик ассиметричен и имеет «плечо» с левой стороны от основного пика поглощения (при 3967 эВ). Так как в большинстве случаев положение «белой линии» связано с зарядовым состоянием исследуемого элемента, появление «плеча» при энергии меньшей, чем энергия пика поглощения Pu(IV), может указывать на присутствие Pu(III), а уширение линий поглощения при энергии 3971,5 эВ - на присутствие окисленного плутония (наиболее вероятно, Pu(VI). Тем не менее, основные пики находятся на

положениях, соответствующих Pu(IV), что означает, что даже при pH 1 образуются наночастицы PuO₂, в которых Pu(+4) является основной степенью окисления.





Для того, чтобы подтвердить наличие Pu(III) в данном образце, необходимо использовать спектры стандартов, однако в литературе на данный момент нет упоминания о регистрации спектров М₄-края поглощения для соединений трехвалентного плутония. Нами был синтезирован и проанализирован методом HERFD-XANES стандарт Pu(III), в качестве которого был выбран PuF₃. Исследование стандарта позволит понять, действительно ли наблюдаемые эффекты в спектре отвечают пикам Pu(III), исходя из наличия характерных пиков на определенных положениях по энергии. Экспериментальные спектры представлены на **Puc. 23.** Было обнаружено, что в спектре PuF₃ наблюдается два интенсивных пика, энергия максимумов составляет 3967 кэВ и 3969 кэВ, что могло означать, что в образце присутствует смесь Pu(III) и Pu(IV). Однако теоретический расчёт M₄-края спектра для PuF₃ показал, что в действительности не только пик при 3967 кэВ, но и пик при 3969 связан с переходами для Pu(III). Таким образом, было подтверждено, что в спектре Pu(IV) при pH = 1 действительно присутствует вклад Pu(III).



Рис. 23. Экспериментальные и теоретические спектры стандартов: PuO₂, PuF₄ и PuF₃. Справа представлены кристаллические структуры соответствующих соединений.

Для того, чтобы количественно определить состав смеси, HERFD-спектр был проанализирован с использованием программного пакета ITFA [119,120]. Было установлено, что вклады Pu(III) и Pu(VI) в спектре составляют приблизительно по 10%. Тот факт, что концентрации Pu(III) и Pu(VI) равны, наталкивает на вывод, что источником примесей является исходный маточный раствор, где причиной образования Pu(III) и Pu(VI) является реакция диспропорционирования. Отсутствие Pu(III) и Pu(VI) в образце наночастиц при pH 2 можно объяснить тем, что концентрация плутония в исходном растворе при pH 2 уменьшается на порядок. Причина потенциального присутствия маточного раствора в образце обусловлена способом приготовления образца на измерения, а также стабильностью частиц. По всей видимости, с уменьшением pH возрастает устойчивость частиц в растворе. Это затрудняет процесс отделения частиц от раствора, что приводит к необходимости применения высоко скоростного центрифугирования или ультрафильтрации [32]. Из-за инструментальных ограничений во время пробоподготовки существует вероятность, что часть маточного раствора могла попасть в исследуемый образец, небольшое количество которого было перенесено в держатель для проведения HERFD-эксперимента. Чтобы подтвердить это предположение, было проведено изучение состава раствора как в начальный момент времени, так и с течением времени. Изменение соотношения различных степеней окисления плутония определялось при помощи спектрофотометрии в УФ и видимой области, так как концентрация плутония в растворе в случае образца Pu(IV) pH 1 является достаточной в том числе и для количественных оценок. Спектры поглощения для раствора плутония в различные периоды после начала реакции представлены на **Рис.** 24.



Рис. 24. Спектры растворов стандартов в УФ и видимой области, а также спектры коллоидного раствора Pu(IV) при рН 1 через различные периоды после начала его формирования

В начальный момент реакции Pu(+4) является основной степенью окисления в растворе, со следовыми количествами Pu(+6), но по мере протекания реакции концентрация Pu(IV) в растворе уменьшается с одновременным увеличением вклада Pu(III). Наиболее вероятной является реакция диспропорционирования:

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+$$
 (21)

При оценке концентрации при помощи закона Бугера-Ламберта-Бера было получено, что через 20 ч после начала реакции (что соответствует времени, необходимому для приготовления образцов для измерений спектров HERFD-XANES) в растворе находятся Pu(IV), Pu(III) и Pu(VI) с концентрациями 1,4·10⁻⁴ M, 0,4·10⁻⁴ М и 0,09·10⁻⁴ М, соответственно. Более того, присутствие Pu(V) нельзя исключить по причине низких значений коэффициентов молярной экстинкции для характеристических пиков Pu(V), а также из-за предела обнаружения метода спектрофотометрии. Тем не менее, концентрация Pu(V) в любом случае не может превысить значение 2.10-6 М, которое получено как разность общей концентрации плутония и вкладов Pu(III), Pu(IV) и Pu(VI). После 20 ч концентрация Pu(III) вновь начинает уменьшаться, в то время как концентрация Pu(VI) – увеличиваться, что соответствует данным, полученным при помощи ITFA. Соотношение Pu(III)/Pu(VI) продолжает изменяться при увеличении времени реакции, а общая концентрация плутония в растворе остаётся неизменной (Рис. 20). Это означает, что изменение вкладов плутония в различных степенях окисления вызвано продолжением протекания окислительно-восстановительных реакций в растворе, а не осаждением соединений в различных степенях окисления:

$$3Pu^{4+}+2H_2O = 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+$$
(22)
$$4Pu^{3+}+O_2 + 4H^+ = 4Pu^{4+} + 2H_2O$$
(23)
$$Pu^{3+} + 3O_2 + 2H_2O = PuO_2^{2+} + 4H^+$$
(24)

Таким образом, обобщая данные, полученные при исследовании раствора и твердой фазы, можно заключить, что степени окисления плутония, отличные от Pu(+4), которые наблюдались в HERFD-спектре, не относятся к твёрдой фазе, а являются следствием регистрации сигнала раствора. Это обусловлено сразу несколькими причинами. Во-первых, при pH=1 концентрация плутония в растворе достаточно высокая, чтобы ее можно было обнаружить даже после осаждения части плутония в виде наночастиц. Во-вторых, образцы для проведения HERFD-XANES измерений готовят в форме жидких паст, следовательно, вероятность попадания раствора при переносе вещества в держатель повышается. В-третьих, предел обнаружения метода HERFD-XANES достаточно низкий, чтобы детектировать незначительные примеси других степеней окисления, а природа рентгеновского излучения приводит к тому, что спектр HERFD представляет собой суперпозицию

сигналов от твердой фазы и раствора. Следовательно, твердая фаза, которая представляет собой наночастицы PuO₂, не содержит других степеней окисления помимо Pu(+4), и это справедливо для всего диапазона pH от1 до >10.

Необходимо обсудить несоответствие данных по растворимости, полученных в данной работе, с литературными данными (**Рис. 19**). Можно назвать несколько причин этого расхождения. Во-первых, в предыдущих исследованиях, посвященных растворимости, не проводилось исследования кристалличности наночастиц. При этом Нек с соавторами [27], изучая термодинамическую стабильность PuO_2 , обнаружил связь между размером частиц и растворимостью различных соединенией с общей формулой PuO_2 (коллоид, аморфный и кристаллический PuO_2) в соответствии с уравнением Шиндлера, которое связывает изменение стандартной энергии образования Гиббса и размер частиц (**Рис. 25**). Таким образом, увеличенная растворимость Pu(IV) может быть трактована как увеличение стандартной энергии Гиббса образования PuO_2 вследствие уменьшения размера частиц.



Рис. 25. Применение уравнения Шиндлера для оценки размера частиц из стандартной энергии образования для различных соединений с общей формулой PuO₂ (коллоид, аморфный и кристаллический PuO₂ [27].

Помимо этого, важным аспектом является повышенная стабильность наночастиц в растворах с высоким pH: стабильные частицы, которые не были

отделены от раствора при центрифугировании и/или фильтровании, растворяясь будут вносить дополнительный вклад в концентрацию раствора, что приводит к систематическому завышению растворимости в случае недостаточно эффективного отделения частиц от раствора. Стабилизация наночастиц связана с процессами агломерации, которые контролируются зарядом на поверхности частиц и составом раствора [121].

Ряд исследователей отмечает, что окислительные-восстановительные реакции, протекающие в растворе, также могут играть роль в изменении растворимости плутония. Нек с соавторами [27] при исследовании растворимости и окислительно-восстановительных реакций обнаружил, что плутоний в растворе находится в равновесии с твёрдыми фазами PuO_{2+x} и (Pu^V)_{2x}(Pu^{IV})_{1-2x}O_{2+x}, а Раи с соавторами [122] продемонстрировал, что при pН 1-3 окислительновосстановительные потенциалы контролируются окислительные растворением аморфного PuO_2 и окислительно-восстановительным равновесием между PuO_2^+ и PuO_2^{2+} . Таким образом, предполагается, что Pu(V)/Pu(VI) также присутствует в растворе, что отражено на диаграмме Пурбе (Рис. 26). Упоминание о присутствии Pu(III) при данных условиях немногочисленны [8,123], однако полученные нами экспериментальные результаты подтверждают существование Pu(III) в растворе при данных условиях. В приложении (Рис. П1) также приведена зависимость долей ионных форм плутония от Eh.

Резюмируя, основным механизмом образования Pu(III) и Pu(VI) в растворе является диспропорционирование Pu(IV). Из-за того, что Pu(III) (а также потенциально образующийся Pu(V)) термодинамически неустойчив при pH=1, Eh=1 B, происходит его окисление до Pu(VI). Необходимо отметить, что после 615 ч эксперимента доля Pu(VI) в растворе значительно возросла. Это подтверждает, что окислительно-восстановительные реакции действительно протекают в течение всего этого периода. Важно подчеркнуть, что твердая фаза не содержит других степеней окисления плутония, и их вклад в спектр вызван присутствием маточного раствора в образце, а также с высокой проникающей способностью метода HERFD. Отсутствие других степеней окисления в образе при pH = 2 обусловлено более низкой концентрацией плутония при данных условиях, а также меньшим количеством раствора, необходимым для переноса образца при пробоподготовке.



Рис. 26. Диаграмма Пурбе для плутония в кислой среде ([Pu] = 5·10⁻⁴ M), построенная с использованием программы MEDUSA. Квадратами показаны экспериментальные значения.

3.1.1. Исследование локальной структуры наночастиц PuO₂

Изучение локальной структуры наночастиц PuO₂ является принципиальным вопросом. Как отмечалось в обзоре литературы, метод EXAFS спектроскопии активно используется для решения этой задачи, однако в случае наночастиц PuO₂ результаты зачастую носят противоречивый характер и не согласуются между собой. Основные разногласия связаны с различными интерпретациями первой координационной сферы, которая характеризуется взаимодействием атомов плутония и кислорода. Возможны следующие описания первой координационной сферы:

- 1) Единственное взаимодействие Pu-O, аналогичное тому, что наблюдается в кристаллическом PuO₂
- Несколько взаимодействий Pu-O с различными длинами связей (Pu-O, Pu-OH, Pu-OH₂)
- 3) Несколько взаимодействий Pu-O, с различными длинами связей, которые также включают Pu в более высокой степени окисления (Pu(V)/Pu(VI))
В обзоре литературы приведены различные варианты этих подходов. В данной работе при обработке результатов эксперимента были использованы три различных подхода. Подгонка при помощи одного типа взаимодействия Pu-O в первой координационной сфере основана на предположении, что структура наночастиц PuO₂ близка к структуре кристаллического PuO₂ и, следовательно, содержит одно взаимодействие Pu-O в первой координационной сфере и одно взаимодействие Pu-Pu во второй. Подходы при помощи двух и трех взаимодействий Pu-O в первой координационной сфере основаны на ранее опубликованных подгонках. Роте с соавторами [7] использовал два различных пути рассеяния Ри-О, один из которых был короче (2,22 Å), чем путь рассеяния Pu-O в объемном кристалле (2,33 Å), а один – длиннее (2,38-2,43 Å), при этом вклад первого пути был основным, а второго – дополнительным. Более короткое расстояние Роте приписывал расстоянию Pu-OH. Подход, включающий в себя третий путь рассеяния, опирается на результаты, полученные Конрадсоном с соавторами [28], который добавил взаимодействие Pu(V)-О на расстоянии 1,85-1,96 Å. Для того, чтобы сравнить полученные результаты с литературными данными, для последних двух подходов использовались аналогичные пути рассеяния с точки зрения расстояний Ри-О.

Обработка данных EXAFS-спектроскопии основана на подгонке кривой при помощи метода наименьших квадратов с использованием программных пакетов Athena [114] и WinXAS [115]. Метрические параметры (дистанции до соседних атомов R_i, параметры Дебая-Уоллера σ^2_i и координационные числа N_i для различных координационных оболочек i) были определены с использованием кода FEFFIT. Все подгонки проводились в R-пространстве с умножением на весовую функцию k³ (Фурье-преобразование проводились в диапазоне по k от 2 до 14 Å⁻¹ с использованием теоретических амплитуд обратного рассеяния и фазовых сдвигов, рассчитанных при помощи FEFF 8.2 [124,125] на кластерах, полученных из структуры PuO₂ [126]. Множитель снижения амплитуды S₀² был зафиксирован и имел значение 0,95. Диапазон значений, которые могут принимать факторы Дебая-Уоллера, были ограничены диапазоном между 0,001 и 0,010 Å². В качестве модельного соединения, для которого использовались различные подходы, был выбран образец Pu(IV) pH >10, однако полученные результаты применимы и к

73

другим образцам (как при варьировании pH, так и при варьировании исходной степени окисления плутония, как будет показано в 3.2.1)

Первый подход: на **Рис. 27** представлены результаты уточнения структуры по EXAFS-спектру L₃-края поглощения плутония. Характеристические расстояния Pu-O и Pu-Pu составили, соответственно, 2,31 Å и 3,81 Å, что очень близко к значениям, полученным для стандарта PuO₂. Лучшие результаты уточнения представлены в **Табл. 7.**



Рис. 27. Результаты уточнения структуры наночастиц PuO₂ с использованием одного взаимодействия Pu-O и Pu-Pu. Черная кривая – фурье-трансформанта экспериментальных данных, красная – результат уточнения.

Табл. 7. Уточненные метрические параметры структуры при использовании первого подхода.

Образец	коој	Первая рдинаци сфера	я онная	Вторая	координ сфера	$\Delta E_0, eV$	χ ² , %	
	КЧ О	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ Ри	R, Å	σ^2 , Å ²		
Pu(IV) pH 8	7,2	2,30	0,0100	4,5	3,80	0,0065	4,9	15,5
Pu(IV) pH >10	7,5	2,30	0,0100	4,3	3,79	0,0071	4,9	14,8
РиО2 стандарт	8,7	2,33	0,0068	6,7	3,82	0,0011	7,3	9,0
РиО2 структура	8	2,337		12	3,817			

Существуют значительные отличия между параметрами, полученными для стандарта и для наночастиц. Во-первых, значение фактора Дебая-Уоллера для пути рассеяния Pu-O в случае наночастиц выше, что указывает на высокую степень разупорядочения и связано с увеличением доли поверхностных атомов кислорода. Во-вторых, во второй координационной, помимо более высокого фактора Дебая-Уоллера также наблюдается уменьшение координационного числа Pu-Pu, что также указывает на рост вклада атомов Pu на поверхности и повышение разупорядочения. Эти эффекты вызваны уменьшением размера наночастиц по сравнению со стандартом, что приводит к очевидному изменению отношению числа атомов на поверхности и атомов в объеме.

Второй подход: результаты уточнения структуры представлены в **Табл. 8** и на **Рис. 28.** В данном случае возможно выделить два отдельных компонента и приписать их путям рассеяния Pu-O, Pu-OH, хотя результаты уточнения не являются достаточно стабильными. Несмотря на то, что добавление дополнительного пути рассеяния при уточнении уменьшает разницу между теоретической моделью и экспериментальными данными, целесообразность данного подхода остается под вопросом, так как этот подход может быть успешно применен и для стандартного образца PuO₂, полученного высокотемпературным отжигом, в котором отсутствуют OH-группы.



Рис. 28. Результаты уточнения структуры наночастиц PuO₂ с использованием двух взаимодействий Pu-O и одного – Pu-Pu. Черная кривая – преобразование Фурье для экспериментальных данных (действительная часть), синяя – мнимая часть, красная – результат уточнения, фиолетовая – мнимая часть.

Табл. 8. Уточненные метрические параметры структуры при использовании второго подхода при моделировании EXAFS спектров.

	Перва	ая коорди	национная	Втора	я коорди	٨E	χ^2 ,	
Образец	с	фера кисл	юрода	С	фера кисл	$\Delta L_0,$		
	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	ev	%0
Pu(IV) pH 8	5,7	2,26	0,0076	2,3	2,41	0,0030	4,7	13,0
Pu(IV) pH >10	6,1	2,28	0,0081	1,9	2,42	0,0043	5,4	11,5
РиО2 стандарт	6,0	2,30	0,0059	2,0	2,38	0,0021	6,4	10,4

Третий подход: результаты уточнения структуры представлены на Рис. 29 и в Табл. 9. В данном случае используются три пути рассеяния: Pu(V)-O, Pu(IV)-OH, Pu(IV)-O, со средними расстояниями 1,83 Å, 2,28 Å, 2,43 Å и координационными числами 0,2, 5.8 и 1,6 соответственно. Первый путь рассеяния описывает PuO_2^+ , где КЧ кислорода, если в системе присутствует только Pu(V), равняется двум. В этом случае, содержание в данном образце Pu(V) можно определить как $K \Psi_{Pu(V)-O}/2$, что означает, что в данных условиях содержание Pu(V) должно достигать 10%. Однако такое значительное содержание примеси Pu(V) было бы зарегистрировано при помощи метода HERFD-XANES, чего в действительности нет. Это позволяет прийти к выводу, что данный подход не имеет физического смысла, хотя формально и приводит К уменьшению разницы между теоретической моделью И экспериментальными данными.



Рис. 29. Результаты уточнения структуры наночастиц PuO₂ с использованием трех взаимодействий Pu-O и одного – Pu-Pu. Черная кривая – преобразование Фурье для экспериментальных данных (действительная часть), синяя – мнимая часть, красная – результат уточнения, фиолетовая – мнимая часть.

Табл. 9. Уточненные метрические параметры структуры при использовании третьего подхода при моделировании EXAFS спектров.

	Первая			Вторая			Третья				
коорди		рдинац	динационная		координационная			координационная			χ ² ,
Образец	сфера кислорода		сфера кислорода			сфера кислорода			eV	%	
	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ	R, Å	σ^2 , Å ²		
Pu(IV)	0.2	1 8 1	0.0010	61	2.28	0.0083	1.6	2 12	0.0022	56	88
pH 8	0,2	1,01	0,0010	0,1	2,20	0,0085	1,0	2,42	0,0022	5,0	0,0
Pu(IV)	0.2	1 95	0.0010	55	2 20	0.0068	15	2 14	0.0027	68	10.2
pH >10	0,2	1,65	0,0010	5,5	2,29	0,0008	1,5	2,44	0,0027	0,8	10,5
PuO ₂	07	1 80	0.0100	2.1	2.24	0.004	63	2 25	0.0040	68	0.2
стандарт	0,7	1,09	0,0100	∠,1	2,24	0,004	0,5	2,33	0,0040	0,8	7,5

Таким образом, только два подхода могут быть использованы для описания данной системы. Для того, чтобы выбрать среди них единственно верный, были проведены теоретические расчёты EXAFS-спектров для образца PuO₂. Был использован подход итераций Ландвебера, суть которого заключается в создании радиальной функции распределения частиц n(r) из спектра EXAFS. Главное преимущество данного подхода заключается в возможности воспроизведения также и асимметричных n(r) непосредственно из спектров EXAFS. Достоверность полученных n(r) определяет число итераций. Чтобы определить необходимое число итераций, был использован метод L-кривой, описанный в литературе [127]. Рассчитанные при помощи метода Ландвебера n(r), а также воссозданный спектр EXAFS и его Фурье-трансформанта представлены на Рис. 30. Полученная функция n(r) является симметричной, что указывает на одно взаимодействие Pu-O и находится в соответствии с первым подходом. Обращаясь к результатам Роте и соавторов [7], которые используют подход, включающий два взаимодействия Pu-O с расстояниями 2,23Å и 2,40 Å, можно заметить, что разница между двумя компонентами составляет 0,17 Å, в то время как радиальное разрешение для метода Ландвебера в данном случае -0.14 Å (определяется используемым диапазоном по k, в данном случае $\Delta k = 11$ Å). Эти два значения близки между собой, поэтому необходимы дополнительные проверки, чтобы убедиться, что метод Ландвебера способен выявить два взаимодействия Pu-O, расположенные на расстоянии порядка 0,17 Å. Если это будет подтверждено по результатам проверок, то при наличии симметричной функции n(r) можно правомочно исключить второе взаимодействие для исследуемой системы.



Рис. 30. Использование метода Ландвебера для образца Pu(IV) pH >10. а) экспериментальные спектр (черный), рассчитанный спектр (красный) и разностная кривая (синий), б) соответствующие Фурье-преобразования, в) радиальные функции распределения частиц n(r) для Pu-O (черный) Pu-Pu (красный).

Для выполнения этой задачи был рассчитан модельный спектр EXAFS (**Рис. 31**), в качестве параметров для этой модели использовались результаты уточнения структуры, полученные Роте [7]. Всего использовалось три пути рассеяния: два Ри-O и один Ри-Ри, параметры каждого пути: O1 ($R_{01} = 2.22$ Å, K $\Psi = 0.7$, $\sigma^2 = 0.0012$ Å²), O2 ($R_{02} = 2.38$ Å, K $\Psi = 5.6$, $\sigma^2 = 0.00122$ Å²), и Ри (R = 3.85 Å, K $\Psi = 4.3$, $\sigma^2 = 0.009$ Å²). Радиальная функция распределения частиц n(r) для Ри-О в этом случае оказалось асимметричной, что связано с близкими расстояниями для O1 и O2 (**Рис. 31в**), черная линия). Все параметры для метода Ландвебера (диапазон по k, kвзвешивание и число итераций) были идентичны параметрам, выбранным при изучении образца Pu(IV) рH >10. Полученная по методу Ландвебера функция n(r) (**Рис. 31в**, красная линия) достаточно хорошо описывает модельную функцию n(r), соответственно, если бы в образце действительно присутствовало два различных вклада Pu-O с различными расстояниями, то рассчитанная по Ландвеберу n(r) была бы асимметричной, чего в действительности не наблюдается.



Рис. 31. Использование метода Ландвебера для модельного EXAFS-спектра. а) модельный спектр (черный), рассчитанный спектр (красный), б) соответствующие Фурье-трансформанты, в) радиальные функции распределения частиц n(r) для Pu-O и Pu-Pu.

Дополнительно был проведен расчет EXAFS-спектра методом Монте-Карло. В качестве изначальной структуры был использован кластер PuO₂ диагональю в 14 Å, содержащий 153 атома. Для расчетов было создано 200 копий данного кластера. После 20 миллионов движений атомов, т.е. после 650 циклов Монте-Карло (один цикл отвечает числу всех атомов модели), позиции атомов сходились к стационарному распределению (**Рис. 32**).



Рис. 32. Уточнение объемной структуры, основанное на идеальной структуре PuO₂. После сходимости и после каждого следующего 10-го цикла Монте-Карло фактическая атомная конфигурация сохранялась тридцать раз, чтобы получить достоверное статистическое среднее значение n(r). Расчёт методом Монте-Карло дал хорошее согласие с экспериментальным спектром EXAFS, а функция n(r) для первой сферы Pu-O была симметричной, как и в методе Ландвебера (Puc. 33). Это означает, что только одно взаимодействие Pu-O представлено в системе.



Рис. 33. Результаты симуляции Монте-Карло для образца Pu(IV) pH >10. а) экспериментальный спектр (черный), расчет (красный), разность (синий), б) соответствующие Фурье-преобразования, в) радиальные функции распределения частиц n(r) для Pu-O (черный) и Pu-Pu (красный).

Наконец, для дополнительного экспериментального подтверждения того, что для описания локальной структуры наночастиц PuO₂ необходимо использовать подход, включающий лишь одно взаимодействие Pu-O в первой координационной сфере, был использован метод HEXS. Его важной особенностью является возможность отличить явления, характерные для веществ только с ближним порядком (представленные как неслучайные отклонения от илеальной кристаллической структуры) и случайные термические смещения. Таким образом, данный метод позволяет получить важную информацию о локальной структуре образца, кристалличности образца, а также о размере кристаллитов. Профили 2D дифракций, полученных из HEXS для образцов Pu(IV) pH 4, 8 и >10 представлены на Рис. 34а. Дифрактограммы показывают, что все наночастицы имеют схожую структуру с кристаллическим PuO₂, несмотря на то, что обычно локальные отклонения структуры наблюдаются в случае наноматериалов. Разумеется, наблюдается уширение пиков в дифрактограммах наночастиц, что является

82

эффектом когерентных нанодоменов. Соответствующие приведенные функции распределения электронных пар G(r) представлены на Рис. 346. Пики, отвечающие за корреляции ближнего порядка, обладают одинаковой шириной и интенсивностью как для наночастиц, так и для стандарта, что указывает на то, что ближний порядок Интенсивность осцилляций остается неизменным. практически структуры полностью затухает после 20-25 Å, что указывает на длину когерентности наночастиц. Функция G(r) показывает, что существует только одно взаимодействие Pu-O с характеристическим расстоянием 2,34 Å, что полностью согласуется с аналогичным расстоянием в кристаллическом PuO₂. Необходимо отметить, что ширина на половине высоты для данного пика достаточно большая и составляет порядка 0,15 Å, однако так как пик не является асимметричным, перекрывание двух пиков, вызванное присутствием двух различных взаимодействий Pu-O, которые не могут быть разрешены из-за низкого разрешения, представляется крайне маловероятным.



Рис. 34. а) Профили 2D дифракций для образцов плутония, полученные при помощи метода HEXS, б) соответствующие приведенные функции распределения пар G(r), полученные при помощи Фурье-трансформации данных при Q_{max} = 26,0

Å.

Таким образом, использование нескольких экспериментальных (EXAFS, HEXS) и нескольких теоретических методов (Ландвебера, Монте-Карло) позволяют однозначно утверждать, что локальная структура наночастиц PuO₂ очень близка к

структуре кристаллического PuO₂ и состоит из двух путей рассеяния, отвечающих взаимодействию Pu-O с характеристическим расстоянием 2,33 Å и Pu-Pu с характеристическим расстоянием 3,80 Å.

3.2 Синтез наночастиц из водных растворов Pu(III)/Pu(V)/Pu(VI)

Как следует из обзора литературы, плутоний может легко переходить из одной степени окисления в другую, при этом также возможно одновременное существование нескольких степеней окисления. Осаждение наночастиц проводили в щелочной среде (8 и выше), растворимость Pu(III)/Pu(V)/Pu(VI) в данных условиях незначительная, что позволяет получить осадок уже при относительно низких концентрациях плутония.

В качестве прекурсоров использовались водные растворы Pu(III), Pu(V) и Pu(VI) с исходной концентрацией плутония 6·10⁻⁴ М. Для получения наночастиц к раствору плутония добавляли 3М водный раствор аммиака. Итоговые значения рН и Eh для всех растворов после завершения реакции приведены в (Табл. 5). Исследование растворов Pu(III) и Pu(V) в щелочной среде методом ЖСС показало, что плутоний осаждается полностью уже после 10 минут реакции, его присутствие в растворе не обнаружено. Для Pu(VI) также вскоре после начала реакции плутоний выпадает в осадок, но в этом случае осаждается он частично (около 30% по данным ЖСС), при этом образуется неизвестный осадок желтого цвета. При дальнейшем протекании реакции осадок растворяется, и спустя несколько недель выпадает вновь, при этом второй осадок имеет темно-зеленый цвет, характерный для наночастиц PuO₂. В связи с принципиально разными путями протеканий реакции для Pu(III)/Pu(V) и Pu(VI) в данной работе они будут рассмотрены отдельно, при этом результаты, полученные для Pu(IV), будут сравниваться с результатами для Pu(III)/Pu(V) при аналогичном значении pH. После осаждения осадки, полученные в щелочной среде, промывали водой для дальнейшей характеризации.

3.2.1. Исследование структуры и свойств наночастиц, образующихся при осаждении из водных растворов Pu(III)/Pu(V)

Изображения образцов, полученные при анализе наночастиц методом ПЭМВР, представлены на **Рис. 35**. Видно, что вне зависимости от исходной степени окисления, в результате образуются очень похожие частицы со средним распределением по размеру 2-3 нм (**Табл. 10**).



Рис. 35. Изображения наночастиц плутония в щелочной среде, полученные при помощи метода ПЭМВР.

Табл. 10.	Сравнение па	раметров 1	наночастии.	полученных	различными	метолами.
1 augu 100	Cpublicinite nu	pumerpob	папо настиц,	nony iominin	pussin monin	методами.

Образцы		Размер, нм		Параметр решетки, Å			
	ПЭМВР	Дифракция	HEXS	Дифракция	HEXS		
Pu (III) pH 8	2,7±0,4	$2,2{\pm}0,3$	$2,07{\pm}0,08$	$5,404{\pm}0,004$	5,402±0,004		
Pu(IV) pH 8	3,2±0,8		$1,5\pm0,2$		5,39±0,02		
Pu(V) pH 8	2,9±0,5	$2,4{\pm}0,2$	$1,7\pm0,2$	$5,407{\pm}0,006$	5,39±0,01		

Pu (III) pH>10	2,3±0,4	2,3±0,2	1,33±0,05		5,384±0,006
Pu(IV) pH>10	$2,4{\pm}0,4$	1,6±0,2	$1,3\pm0,2$	5,399±0,003	5,38±0,02
Pu(V) pH >10	3,0±0,5	2,1±0,2	$1,75\pm0,08$	$5,398{\pm}0,005$	$5,388{\pm}0,005$
PuO ₂				5,4014±0,0003	5,4032±0,0003

Согласно результатам дифракции (как электронной, (**Рис. 36**), так и рентгеновской), несмотря на исходную степень окисления, образующиеся в результате наночастицы обладают структурой, схожей с наночастицами, полученными из Pu(IV), и, следовательно, с кристаллическим PuO₂. При этом параметр кристаллической решетки, полученный исходя из данных рентгеновской дифракции (**Табл. 10**), достаточно близок как между различными наночастицами, так и для стандарта.



Рис. 36. Результаты локальной электронной дифракции для образцов плутония, белые линии в правом нижнем секторе указывают на положение пиков кристаллического PuO₂.

Для получения дополнительной структурной информации использовали метод HEXS, полученные дифракционные паттерны представлены на **Рис. 37а**. Также как и в случае образцов из Pu(IV), все наночастицы имеют схожую структуру с кристаллическим PuO₂, при этом наблюдается уширение пиков в дифрактограммах

наночастиц, что связано с уменьшением ОКР. В отдельных образцах при Q~2,40 Å⁻¹ присутствует пик, который не относится к образцу и появляется при измерении пустого капилляра, и, соответственно, может быть успешно вычтен для большинства образцов. Приведенные функции распределения электронных пар G(r) представлены на Рис. 376. Пики, отвечающие за корреляции ближнего порядка, обладают одинаковой шириной и интенсивностью как для наночастиц, так и для стандарта, что указывает на то, что ближний порядок структуры остается неизменным. Интенсивность осцилляций практически полностью затухает после 20-25 Å, что указывает на длину когерентности наночастиц. При полнопрофильном уточнении параметров (в первую очередь – размер частиц, а также параметр кристаллической решетки) было установлено, что они находятся в соответствии с результатами, полученными методами рентгеновской дифракции и ПЭМВР. Необходимо отметить, что ПЭМВР является локальным методом, который при этом дает информацию о размере частиц, а рентгеновская дифракция и HEXS – позволяет получить информацию об области когерентного рассеяния, которая в некоторых случаях может отличаться от размера частиц. Размер частиц, определенный при помощи метода ПЭМВР, несколько больше по сравнению с двумя другими методами. Возможная причина _ реструктуризация И кристаллизация разупорядоченного или аморфного слоя наночастиц PuO₂ в условиях высокого вакуума, при которых проводят измерение. Таким образом, комбинация методов позволяет с высокой надежностью установить, что структура наночастиц не зависит ни от исходной степени окисления плутония, ни от значения рН и является структурой PuO₂, при этом размер частиц находится в достаточно узком диапазоне 2-3 нм.

87



Рис. 37. а) Профили 2D дифракций для образцов плутония из разных степеней окисления, полученные при помощи метода HEXS, б) соответствующие приведенные функции распределения пар G(r), полученные при помощи Фурье-трансформации данных при Q_{max} = 26,0 Å.

Для дальнейшего определения информации о локальной структуре наночастицы были исследованы при помощи метода EXAFS, полученные экспериментальные EXAFS-спектры и теоретические результаты уточнения структуры представлены на **Рис. 38**. Подход, включающий одно взаимодействие Pu-O в первой координационной сфере и одно взаимодействие Pu-Pu во второй координационной сфере, использовался в качестве основного. Этот подход был подтвержден для наночастиц из раствора Pu(IV). Для наночастиц, полученных из растворов Pu(III) и Pu(V), также использовались подходы с использованием двух и трех взаимодействий Pu-O, однако, помимо описанных выше недостатков, результаты уточнения были нестабильными, поэтому эти подходы были отброшены. Результаты уточнения структуры с использованием одного взаимодействия Pu-O представлены в **Табл. 11**.



Рис. 38. Результаты уточнения структуры EXAFS-спектров для наночастиц плутония с использованием одного взаимодействия Pu-O и одного взаимодействия Pu-Pu.

Табл. 11. Уточненные метрические параметры структуры с использованием одного взаимодействия Pu-O и одного взаимодействия Pu-Pu.

	Первая	і координ	ационная	Вторая	координ	٨E	γ^2	
Образец		сфера			сфера	$\Delta E_0,$	λ,	
	КЧ О	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ Ри	R, Å	σ^2 , Å ²	ev	70
Pu(III) pH 8	7,5	2,31	0,0100	4,5	3,81	0,0060	4,7	12,9
Pu(IV) pH 8	7,2	2,30	0,0100	4,5	3,80	0,0065	4,9	15,5
Pu(V) pH 8	7,7	2,32	0,0100	3,2	3,81	0,0043	5,2	16,5
Pu(III) pH >10	7,5	2,31	0,0100	3,6	3,80	0,0045	5,1	14,0
Pu(IV) pH >10	7,5	2,30	0,0100	4,3	3,79	0,0071	4,9	14,8
Pu(V) pH >10	7,8	2,31	0,0100	3,8	3,81	0,0041	5,1	12,3
РиО2 стандарт	8,7	2,33	0,0068	6,7	3,82	0,0011	7,3	9,0
РиО2 структура	8	2,337		12	3,817			

Было показано, что данный подход может быть с успехом применен для всех образцов, ещё раз подтверждая тот факт, что структура всех наночастиц тождественна и представляет собой структуру PuO₂ с характеристическими расстояниями 2,31 Å и 3,81 Å для Pu-O и Pu-Pu соответственно. Отличия между параметрами, которые отличались у образца сравнения по сравнению с наночастицами, воспроизвелись и в случае данных образцов, что, очевидно, связано с наноразмерным эффектом исследуемых образцов.

Тем не менее, возможное наличие других степеней окисления плутония в наночастицах PuO₂, полученных осаждением из растворов Pu(III)/Pu(V), остается наиболее принципиальным и важным вопросом. Действительно, несмотря на убедительные доказательства того, что наночастицы имеют структуру PuO₂, присутствие других степеней окисления в незначительных количествах с сохранением структуры PuO₂ (в этом случае можно записать формулу PuO_{2±x}) является возможным. Для того, чтобы получить информацию о наличии/отсутствии других степеней окисления, были зарегистрированы HERFD-спектры М₄-края поглощения плутония. При измерении М₄-края поглощения осуществляется переход электрона с 3d на 5f орбиталь, что приводит к высокой чувствительности по отношению к изменению электронной структуры этой орбитали. Так как Pu(III)/Pu(IV)/Pu(V)/Pu(VI) отличаются количеством электронов на 5f орбитали, исследование М₄-края поглощения методом HERFD позволяет определять примеси различных степеней окисления с высокой точностью, результаты измерений представлены на Рис. 39. Положение белой линии для наночастиц, полученных из растворов Pu(III)/Pu(V) совпадает с положением таковой для наночастиц из растворов Pu(IV) и для стандартного образца PuO₂, аналогичные наблюдения можно сделать и по форме основных наблюдаемых пиков. Это подтверждает и сходство локального окружения для различных наночастиц между собой, и по сравнению с кристаллическим PuO₂, но, что самое главное, показывает отсутствие других степеней окисления, помимо Pu(+4).

Таким образом, при осаждении наночастиц водным раствором аммиака из растворов Pu(III)/Pu(V) происходят окислительно-восстановительные процессы. Так

90

как указанные эксперименты проводятся в воздушных условиях, возможно окисление Pu(III) кислородом воздуха по реакции:

$$4Pu^{3+} + O_2 + 12OH^- \rightarrow 4PuO_2 + 6H_2O$$
 (25)

Предположительная реакция восстановления Pu(V):

$$4\operatorname{PuO}_{2^{+}} + 4\operatorname{OH}^{-} \rightarrow 4\operatorname{PuO}_{2} + \operatorname{O}_{2} + 2\operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \quad (26)$$



Рис. 39. HERFD-XANES спектры М₄-края плутония для исследуемых в работе образцов, образца кристаллического PuO₂, и расчетный спектр PuO₂.

Заслуживает отдельного обсуждения вопрос о стабильности наночастиц. Для того, чтобы установить, происходят ли изменения в локальной структуре наночастиц, были зарегистрированы HERFD-спектры L₃-края поглощения плутония для свежеприготовленных образцов, а также для образцов, которые хранились в воздушной атмосфере в виде влажных паст в течении трех месяцев, результаты

представлены на **Рис. 40**. Согласно данным ПЭМВР, рекристаллизации образцов не происходит.

 L_3 -край поглощения плутония связан с переходом электрона с 2р на 6dорбиталь. Форма и положение максимума края поглощения, а также пост-краевые особенности совпадают для наночастиц и образца сравнения (**Puc. 40a**), что подтверждает результаты спектроскопии M₄-края поглощения. При проведении аналогичного эксперимента через 3 месяца, все условия регистрации спектров были идентичными, за исключением того, что в первом случае использовался один кристалл-анализатор, а во втором – пять. Это привело к увеличению отношения сигнал/шум, однако никаких изменений в спектральных особенностях обнаружено не было, что подтверждает стабильность наночастиц PuO₂ во времени (**Puc. 406**).



Рис. 40. Экспериментальные HERFD-спектры L₃-края поглощения плутония для образцов наночастиц PuO₂ и стандарта PuO₂: а) с использованием одного кристалла-анализатора, б) с использованием пяти кристаллов-анализаторов спустя

3 месяца.

Также были проведены эксперименты по влиянию концентрации на состав и локальную структуру наночастиц, для этого были приготовлены концентрированные растворы Pu(III) и Pu(IV), после добавления аммиака концентрация плутония составляла 2,5·10⁻³ М и 1·10⁻³ М соответственно в сопоставлении с 6·10⁻⁵ М, использовавшейся для предыдущих образцов. Полученные в результате осаждения зелёные осадки были исследованы методом HERFD-спектроскопии (Рис. 41) и сопоставлены с низкоконцентрированными образцами, в результате чего было установлено, что в данном диапазоне концентраций никаких изменений в локальной структуре наночастиц PuO₂ не наблюдается, примесей других степеней окисления также не обнаружено.



Рис. 41. HERFD-спектры М₄-края плутония для наночастиц, полученных из растворов с разной концентрацией плутония в растворе, а также стандартного образца PuO₂, и расчетный спектр PuO₂.

Таким образом, было установлено, что, несмотря на отличие в изначальной степени окисления плутония в растворе и его концентрации, а также значении pH, благодаря современным методам исследования с использованием источника синхротронного излучения было установлено, что в наночастицах PuO₂

присутствует исключительно Pu(+4), а локальная структура соответствует структуре кристаллического PuO₂.

3.2.2. Исследование структуры и свойств наночастиц, образующихся при осаждении из водного раствора Pu(VI)

Реакция осаждения плутония из водного раствора Pu(VI) в щелочной среде представляет собой двухступенчатый процесс, на первой стадии которого (в первые минуты после добавления аммиака) происходит частичное осаждение плутония в виде осадка неизвестного состава. В течение нескольких последующих часов осадок растворяется, а затем, после нескольких недель выпадает вновь, в этот раз практически количественно, при этом образующийся осадок имеет темно-зеленый цвет. Для первичной характеризации осадков был использован метод HERFD-XANES, при этом в качестве образцов сравнения использовался не только PuO_2 , но также и KPuO₂CO₃, представляющий собой твердую фазу, содержащую Pu(V). Данный стандарт был приготовлен по методике, описанной в работе Симакина [128]. HERFD-спектры для промежуточной и конечной фаз, образующихся в результате осаждения плутония из раствора Pu(VI), а также образцы сравнения представлены на **Рис. 42a**. Спектр KPuO₂CO₃ обладает сдвигом в сторону более высоких энергий относительно спектра PuO₂, при этом ширина пика меньше, а сам он обладает асимметрией с выраженным «плечом» в области более высоких энергий. Для образцов сравнения были рассчитаны теоретические спектры (Рис. 426), в результате было получено соответствие между экспериментальными И теоретическими спектрами, что дополнительно подтверждает присутствие Pu(V) в соединении КРиO₂CO₃. Положение пика в спектре промежуточной фазы соответствует положению пика в KPuO₂CO₃, что указывает на наличие Pu(V) в данной фазе. Это означает, что при осаждении из водного раствора не образуется нерастворимых соединений Pu(VI), как можно было бы ожидать на основании литературных данных, имеющихся для аналогичных соединений U(VI). Общее сходство спектров промежуточной фазы и KPuO₂CO₃ указывает и на сходство локальной структуры. Спектр конечной фазы практически идентичен спектру стандартного PuO₂, что указывает на то, что наночастицы PuO₂ действительно образуются при осаждении из всех основных степеней окисления плутония: Pu(+3),

Pu(+4), Pu(+5) и Pu(+6), однако кинетика процесса значительно отличается в случае Pu(+6).



Рис. 42. а) Экспериментальные данные, полученные методом HERFD для М₄ края поглощения: промежуточная фаза (синяя кривая), финальная фаза (красная), а также образцы сравнения – KPuO₂CO₃ (зеленая) и PuO₂ (серая), б)
Экспериментальные данные для PuO₂ и KPuO₂CO₃ в сравнении с рассчитанными для них теоретическими спектрами.

Для промежуточной фазы, содержащей Pu(V), были проведены дальнейшие исследования. Наличие других степеней окисления было определено при помощи программного пакета ITFA, в результате было обнаружено, что данная фаза содержит 87 % Pu(+5) и 13% Pu(+4) с погрешностью менее 2%, при этом в конечной фазе не было обнаружено ни Pu(+5), ни Pu(+6). Для получения дополнительной информации о составе промежуточной фазы были получены HERFD- и EXAFSспектры для L₃-края поглощения плутония. Как обсуждалось в обзоре литературы, спектр L₃-края для Pu(V) обладает характерным сдвигом в сторону меньших энергий по сравнению со спектром Pu(IV), а также уменьшенной интенсивностью края поглощения. Спектры, представленные на Рис. 43, подтверждают литературные данные. Химический сдвиг, характерный для Pu(V), разрешается и в случае L₃-края поглощения, хотя в общем случае для актинидов метод HERFD для L₃-края поглощения менее чувствителен, чем М₄-край. Тем не менее, HERFD L₃-края чрезвычайно чувствителен к локальному окружению вокруг поглощающего атома, что проявляется в виде характерных пост-краевых особенностей спектра [129,130]. Для установления состава промежуточной фазы были использованы теоретические расчеты «из первых принципов». Были построены HERFD-спектры нескольких соединений, содержащих плутоний, а именно: KPuO₂CO₃; NH₄PuO₂CO₃; $K_3PuO_2(CO_3)_2 \cdot 2H_2O; NH_4PuO_2PO_4; Pu_2O_3; (PuO_2)_2C_2O_4 \cdot 6H_2O; K(PuO_2)PO_4 \cdot 3H_2O.$ Наилучшее соответствие с экспериментальными данными было получено для соединения $NH_4PuO_2CO_3$, в котором плутоний также существует в виде Pu(V).



Рис. 43. НЕRFD-Спектры L₃-края поглощения плутония для кристаллического PuO₂ и промежуточной фазы, содержащей Pu(V) (черные кривые), а также расчетные спектры PuO₂ и NH₄PuO₂CO₃ (красные).

Данные EXAFS-спектроскопии подтверждают соответствие также промежуточной фазы и NH₄PuO₂CO₃, более того, эта кристаллическая структура может быть использована для уточнения структурных параметров промежуточной фазы. Расстояние Pu-O в данном соединении было определено как 1,82 Å, что в хорошем соответствии с типичным расстоянием Pu(V)-O, которое составляет 1,80-1,81 Å [28,131,132]. Согласно кристаллографическим данным, расстояние Pu-O составляет 1,93 Å, наиболее вероятно, что различие в расстоянии связано с меньшей рассеивающей способностью кислорода по сравнению с плутонием [133]. Также было обнаружено, что КЧ Ри-Ри в случае экспериментальных данных оказалось меньше, чем ожидалось исходя из структурных данных, что может быть связано не только с наноразмерным эффектом образца, как это было в предыдущих примерах, но и с частичной аморфизованностью образца.

Несмотря на то, что осадок NH₄PuO₂CO₃ полностью растворяется в течение 10 часов, если осадок отделить от раствора центрифугированием и высушить при

комнатной температуре, то даже спустя три месяца не происходит восстановления Pu(V) -форма HERFD-спектра остается неизменной.

Таким образом, данные результаты позволяют утверждать, что в ходе образования наночастиц PuO₂ из раствора Pu(VI) при добавлении аммиака сначала происходит восстановление Pu(VI) до Pu(V), в результате которого из раствора осаждается NH₄PuO₂CO₃, предполагаемое уравнение реакции:

$$4PuO_2^{2+} + 4OH^- \rightarrow 4PuO_2^+ + O_2 + 2H_2O$$
(27)

$$\mathrm{NH}_{4^{+}} + \mathrm{PuO}_{2^{+}} + \mathrm{CO}_{3^{2^{-}}} \longrightarrow \mathrm{NH}_{4}\mathrm{PuO}_{2}\mathrm{CO}_{3}$$
(28)

Осадок полностью растворяется в течение 10 часов, а спустя несколько недель из раствора выпадают наночастицы PuO₂, таким образом, на втором этапе Pu(V) восстанавливается до Pu(IV):

$$NH_4PuO_2CO_3 \rightarrow NH_4^+ + PuO_2^+ + CO_3^2$$

$$4PuO_2^+ + 4OH^- \rightarrow 4PuO_2 + O_2 + 2H_2O$$
(30)

Кинетика данных процессов отслеживалась при помощи метода ЖСС и представлена на Рис. 44.



Рис. 44. Кинетика осаждения плутония из водного раствора Pu(VI) с приведенными структурами фаз.

Глава 4. Формирование наночастиц UO₂ из водного раствора U(IV)

В данной главе диссертационной работы будет рассмотрено образование наночастиц UO₂ из водных растворов U(IV) при варьировании pH и концентрации U(IV). Был исследован фазовый состав, морфология, электронные и структурные свойства образующихся наночастиц, а также их реакционная способность.

Для получения комплексной информации об исследуемых объектах был использован следующий набор методов: рентгеновская дифракция, ПЭМВР, HERFD-XANES и EXAFS. Рентгеновская дифракция позволяет определить фазовый состав, размер наночастиц, степень их кристалличности, ПЭМВР (совместно с ЭД) – структуру образа и исследовать его морфологию. Синхротронные методы HERFD-XANES и EXAFS дают информацию о локальном окружении и электронных свойствах.

При подготовке данной главы диссертации использована публикация автора, в которой, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

 Gerber E., Romanchuk A.Y., Weiss S., Bauters S., Schacherl B., Vitova T., Hübner R., Shams Aldin Azzam S., Detollenaere D., Banerjee D., Butorin S.M., Kalmykov S.N., Kvashnina K.O. Insight into the structure–property relationship of UO₂ nanoparticles. // Inorg. Chem. Front. 2021. Vol. 8, № 4. P. 1102–1110.

4.1. Синтез наночастиц диоксида урана из водных растворов U(IV)

Главной особенностью получения и характеризации наночастиц UO₂ из водных растворов U(IV) является необходимость проведения всех этапов исследования от синтеза до характеризации в инертных условиях, чтобы избежать окисления U(IV) до U(VI). К полученным электрохимическим восстановлением растворам перхлората U(IV) с концентрацией 0,1 М и 0,01М был добавлен водный раствор 3М аммиака, до достижения pH 8 или >11. Таким образом, всего было получено четыре разных образца. Во всех случаях процесс осаждения начинался вскоре после прибавления аммиака (в течение 10 минут после начала реакции), в результате выпадал осадок черного цвета. Параметры pH и Eh после завершения синтеза (2 ч) представлены в **Табл. 5**.

После завершения реакции осадок отделили от раствора и промыли водой для удаления избытка аммония. Полученные осадки разделили на две части: одну

запаковали в инертные держатели для дальнейшей характеризации, а вторую – в виде мокрой пасты оставили на один год в пластиковых пробирках конической формы с плотно защёлкивающейся крышкой, в которой также оставалось незначительное количество воды, оставшееся после промывания. Пробирки при этом находились в инертном перчаточном боксе в атмосфере азота. После этого образцы были исследованы при помощи методов ПЭМВР, рентгеновской дифракции и HERFD М₄-края поглощения.

При изучении наночастиц UO₂ необходимо принимать во внимание тот факт, что идеальная структура UO₂ может с легкостью претерпевать искажения [134-136]. Распределение частиц по размерам и их кристалличность также может отличаться в зависимости от методики синтеза [137–140]. Данные, полученные методом ПЭМВР, представлены на Рис. 45. Было установлено, что вне зависимости от концентрации урана в исходном растворе и итогового значения рН образуются очень похожие по распределению размеров кристаллические наночастицы. Сравнение дифрактограмм, полученных методами электронной (Рис. 45) и рентгеновской дифракций (Рис. 46) показало, что кристаллическая структура схожа для всех образцов и при этом сопоставима с дифрактограммой кристаллического диоксида урана. Уширение дифракционных максимумов указывает на незначительный размер частиц, для оценки размера кристаллитов была использована формула Шеррера, и диапазон размеров кристаллитов составил 1,7-2,5 нм. Было установлено, что дифракционные максимумы для частиц, полученных при pH 8, частично более узкие, чем при pH > 11, следовательно, значение pH имеет хоть и не слишком значительное, но реальное влияние на размер образующихся частиц. Незначительный разброс в размере кристаллитов представляет собой интерес, так как, согласно литературным данным, в зависимости от условий синтеза, полученные наночастицы UO₂ могут обладать размером от нескольких нанометров до нескольких микрометров [102,139-147]. Оценка размера частиц, полученная при помощи метода ПЭМВР согласуется с результатами рентгеновской дифракции (Табл. 12).



Рис. 45. Данные ПЭМВР и локальная электронная дифракция для образцов наночастиц UO₂, полученных из а) 0,01 M U(IV) pH 8, б) 0,01 M U(IV) pH >11 в) 0,1 M U(IV) pH 8, г) 0,1 M U(IV) pH >11.



Рис. 46. Дифрактограммы наночастиц UO₂ в сравнении с карточкой стандарта (ICDD PDF #03-065-0285).

Табл. 12. Оценка размера частиц методами рентгеновской дифракции и ПЭМВР.

Образец	Размер ОКР, нм	Размер частиц, нм		
	(дифракция)	(ПЭМВР)		
0,01 M U(IV) pH 8	$2,5{\pm}0,6$	$2,7{\pm}0,8$		
0,01 M U(IV) pH >11	1,7 (один пик)	3,1±0,7		
0,1 M U(IV) pH 8	$2,5{\pm}0,5$	$3,8{\pm}0,9$		
0,1 M U(IV) pH 11	1,8±0,3	$2,7{\pm}0,8$		

Для системы уран-кислород известно достаточно большое количество стехиометрических оксидов и твердых растворов различного состава, при окислении уран может образовать оксиды со смешанными степенями окисления урана (U_2O_5 , U₃O₇, U₄O₉, U₃O₈) [148,149]. Помимо этого, возможно аккумулирования большого количества избыточного кислорода с сохранением кристаллической решетки UO₂, при этом соотношение уран:кислород может достигать 1:2,25. Рентгеновская дифракция во многих случаях не обладает достаточной чувствительностью к подобного рода вариациям, что подтверждается схожестью дифрактограмм для UO_2 и U₄O₉. Это приводит к тому, что даже отличить два этих соединения возможно только при хорошем качестве дифрактограмм, а оксиды не являются аморфными и обладают большим Уширение размером кристаллитов. дифракционных

максимумов, вызванное уменьшением размера частиц, а также потенциальная возможность существование смеси двух и более фаз оксидов различного состава делает метод порошковой рентгеновской дифракции неприменимым для верного установления структуры наночастиц. Это, а также потенциальное наличие нескольких степеней окисления, делает метод HERFD-XANES одним из наиболее эффективных методов исследования данных объектов. Высокая чувствительность метода позволяет с легкостью определять примеси других степеней окисления, которые присутствуют в различных оксидах урана (U₄O₉, U₃O₈, U₃O₇) [105,107,150]. Также как и в случае плутония, измерение М4-края поглощения урана, в результате которого происходит исследование 5f электронной оболочки, чрезвычайно эффективно для определения примесей различных степеней окисления. Более того, из-за того, что форма спектров, получаемых для различных оксидов урана являются настолько специфичными, что могут быть проанализированы непосредственно при помощи метода «отпечатков пальцев», чтобы обнаружить присутствие U₄O₉/U₃O₈ в наночастицах UO₂. HERFD-спектры М₄-края поглощения для наночастиц, а также ЛЛЯ кристаллического UO₂, используемого в качестве образца сравнения, представлены на Рис. 47.



Рис. 47. HERFD-спектры М₄-края поглощения для наночастиц и кристаллического UO₂.

Все характерные черты спектра UO_2 воспроизводятся в спектрах наночастиц, что однозначно указывает на сходство структуры наночастиц со структурой кристаллического UO₂ и подтверждает результаты ПЭМВР и дифракции. Несмотря на то, что основный пик поглощения стандарта UO₂ обладает асимметрией и это отмечалось в литературе [105], асимметрия пика для спектров наночастиц усиливается, что в отдельных случаях приводит к появлению характерного «плеча» в области высоких энергий. Одним из наиболее вероятных объяснений может служить частичное окисление урана и присутствие окисленных форм урана. Тем не менее, использовании теоретических расчетов для спектров U(IV) с различным координационным окружением показало, что и КЧ, и координационный полиэдр, а также разупорядочение, вызванное уменьшением размера частиц, оказывает влияние на форму спектра именно в области появления «плеча» (**Рис. 48**). Таким образом, существуют две возможные причины усиления асимметрии: частичное окисление или разупорядочение, вызванное уменьшением размера частиц. Тем не менее, в любом случае U(+4) остается доминирующей степенью окисления для всех наночастиц, несмотря на то, что в литературе говорится о том, что наноразмерный UO₂ склонен к окислению с образованием UO_{2+x}. [134,151,152].



Рис. 48. Расчетные HERFD-спектры М₄-края поглощения с различными КЧ и координационными полиэдрами.

Для того, чтобы определить степень структурного разупорядочения в наночастицах, было проведено исследование методом EXAFS L₃-края поглощения урана, результаты представлены на Рис. 49 и в Табл. 13. Данный метод активно используется для изучение локального окружения соединений, содержащих уран, а также для определения степени окисления урана из-за того, что расстояние U(X)-О значительно отличается для U(IV), U(V) и U(VI). Согласно результатам уточнения наночастицы обладают структурой, похожей на UO_2 , структуры, с характеристическими расстояниями 2,33 Å и 3,85 Å для расстояний U-O и U-U соответственно. Отсутствие других расстояний (больших или меньших) в первой координационной сфере указывает на отсутствие необходимости использовать другие потенциальные пути рассеяния, отвечающие другим степеням окисления урана или другим структурам, что подтверждает результаты, полученные методом HERFD. Также как и для наночастиц плутония, было обнаружено понижение КЧ, особенно для U-U, а также высокие значения фактора Дебая-Уоллера, что указывает на влияние малого размера частиц, а также на наличие статических и тепловых смещений атомов. Это наблюдалось ранее для похожих частиц [107,141,142,147,153]



Рис. 49. EXAFS-спектры L₃-края поглощения урана, экспериментальные данные (черная кривая) и результаты уточнения структуры (красная кривая). Для уточнения структуры использовались два пути рассеяния: U-O и U-U.

Ofnanau	Первая	координаци сфера	онная	Вторая	я координацио сфера	ΔΕ0,	R-	
Ооразец	КЧ О	R, Å	σ^2 , Å ²	КЧ U	R, Å	σ^2 , Å ²	eV	<i>фактор,</i> %
0,01M U(IV) pH 8	4,9±0,6	2,33±0,01	0,011	3,6±1,0	3,855±0,008	0,005	5,9	3,1
0,01M U(IV) pH >11	4,2±0,5	2,33±0,01	0,011	2,9±0,8	3,861±0,007	0,004	7,0	2,6
UO2 структура	8	2,3677		12	3,8665			

Табл. 13. Результаты уточнения метрических параметров структуры наночастиц методом EXAFS.

Таким образом, анализируя свидетельства высокой степени разупорядочения, полученные при помощи EXAFS-спектроскопии, а также теоретические предсказания влияние эффектов нарушения идеальной структуры на появлении «плеча» в области высоких энергий в HERFD-спектре, можно заключить, что именно понижение координационного окружения по сравнению с кристаллическим UO₂ является основной причиной спектральных особенностей наночастиц UO₂.

Изучение реакционной способности наночастиц UO₂ и их склонности к старению также представляло предмет интереса ученых. Рат с соавторами [154] обнаружил, что наночастицы UO₂, полученные при помощи у-облучения, окисляются на воздухе в течение нескольких часов, в то время как Сингер с соавторами [138], Ванг с соавторами [143] не зарегистрировали никаких изменений спустя нескольких месяцев старения или нескольких дней контакта с воздухом. Это может быть связано с тем, что ни визуальные наблюдения изменения цвета осадка, ни методы спектрофотометрии и рентгеновской спектроскопии поглощения для L₃края, использованные в данных работах, не являются достаточно эффективными для регистрации других степеней окисления урана. В ходе исследований образцов наночастиц UO₂ было обнаружено, что воздействие синхротронного источника рентгеновского излучения оказывает влияние на состояние образцов. Для того, чтобы оценить влияние рентгеновского пучка на образцы, было проведено несколько последовательных сканирований в одной и той же геометрической точке образца, чтобы оценить, как будет изменяться спектр при продолжительном воздействии рентгеновского излучения. На Рис. 50 представлена кривая,

являющаяся усреднением по нескольким сканированиям, проведенным в начальной момент измерения, в сравнении с кривой, полученной усреднением нескольких сканирований после воздействия рентгеновского излучения на образец в течение 45-60 минут. Средняя продолжительность отдельного сканирования составляла 5 минут, и с каждым последующим сканированием «плечо» максимума поглощения в высокоэнергетической области возрастало, и в определенный момент его удавалось выделить в виде отдельного компонента, что означало частичное окисление образца до U(V) и U(VI), согласно анализу спектров наночастиц и образцов сравнения (источник данных – Лейндерс с соавторами, 67). Интенсивность пика U(V) значительно возросла, тем не менее, отношение интенсивностей двух пиков показывает, что полного окисления до U_4O_9 не произошло. В оксиде U_4O_9 равное соотношение U(IV) и U(V), однако интенсивности двух пиков не равны друг другу из-за различной вероятности процесса поглощения, т.е. из-за различных значений абсолютных сечений поглощения [108]. Следовательно, значительное количество U(IV) по-прежнему сохраняется в образцах, поврежденных рентгеновским излучением. Аналогичные эффекты наблюдались и для других образцов, что приводит к выводу, что продолжительное воздействие рентгеновского излучения высокой мощности приводит к образованию радиационных дефектов, дальнейшую эволюцию которых можно трактовать как окисление. Для того, чтобы нивелировать этот эффект, измерения HERFD-спектров проводились каждый раз в новой точке поверхности образца, с коротким временем экспозиции (в сумме 15 мин для нескольких последовательных сканирований), при этом образцы были помещены в специальный запечатанный контейнер, наполненный инертным газом.



Рис. 50. HERFD-спектры М₄-края поглощения урана для наночастиц, а также спектры стандартных образцов в начале синхротронного облучения и спустя 45-60 минут

Вторым этапом исследования склонности к деградации была характеризация наночастиц, хранившихся в боксе в инертной атмосфере в течение года, методами ПЭМВР, рентгеновской дифракции и HERFD-XANES М₄-края поглощения урана. Исследования методом ПЭМВР (**Рис. 51**, **Табл. 14**) показали, что размер частиц увеличился после старения, что, вероятно, связано с протеканием процессов растворения-переосаждения.


Рис. 51. Микрофотография для состаренных образцов наночастиц, полученных из водного раствора 0,1 М U(IV) pH >11.

Табл. 14. Оценка размера состаренных частиц методами рентгеновской дифракции и ПЭМВР.

Образец	Размер	Размер частиц, нм
	ОКР, нм	(ПЭМВР)
	(дифракция)	
0,1 M U(IV) рН 8 (1 год)	6,0±0,2	6±1
0,1 M U(IV) рН 11 (1 год)	4,8±0,1	6±1

По результатам HERFD удалось зафиксировать частичное окисление образцов (**Рис. 52**), при этом наблюдается не только значительное увеличение U(V), но и частичное окисление до U(VI). Интенсивность пика U(IV) значительно снизилась, что позволяет сделать вывод о том, что наночастицы окисляются со временем до U_4O_9 и вырастают до 6 нм, оценка размера частиц методами рентгеновской дифракции и ПЭМВР совпадают (**Табл. 14**).



Рис. 52. HERFD-спектры свежих и состаренных образцов, а также спектры образцов сравнения.

Таким образом, было подтверждено, что наночастицы плутония и урана, образующиеся при осаждении из водных растворов соответствующих актинидов, обладают значительно сходством. В каждом случае наблюдается образование частиц размером в несколько нанометров, обладающих высокой степенью кристалличности и структурой, соответствующей кристаллическому диоксиду соответствующего окисления An(+4) является доминирующей, при этом актинида. Степень особенности локального окружения говорят об отсутствии как других степеней окисления, так и о наличии других компонент, соответствующих связям, отличным от наблюдаемых в объемных аналогах. Единственным принципиальным отличием является склонность наночастиц UO₂ к деградации с последующим окислением (как видно из диаграммы Пурбе, **Рис. 53**), которой не наблюдается для наночастиц PuO₂, что объясняется разной окислительной способностью U(IV) И Pu(IV) (сравнительные диаграммы Пурбе для плутония и урана приведены в приложении, Рис. П2).



Рис. 53. Диаграмма Пурбе для урана в щелочной среде ([U] = 1·10⁻² M), построенная на основании имеющихся термодинамических данных с использованием программы MEDUSA. Кругами показаны экспериментальные значения.

Глава 5. Формирование наночастиц CeO₂ из водного раствора Ce(IV)

В данной главе диссертационной работы будет рассмотрено образование наночастиц CeO₂ из водных растворов Ce(IV) при варьировании pH. Будет исследован фазовый состав и электронная структура образующихся наночастиц, для этого будут применены методы рентгеновской дифракции и HERFD-XANES. Рентгеновская дифракция позволяет определить, являются ли частицы кристаллическими, их фазовый состав и размер OKP, а HERFD-XANES даст информацию о наличии других степеней окисления.

5.1 Синтез наночастиц из водных растворов Ce(IV) в щелочной среде

Для получения наночастиц CeO₂ в щелочной среде использовался 0,01M раствор (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, к которому добавляли водный раствор 3M аммиака до достижения pH от 6 до 12. После добавления аммиака сначала выпадает осадок фиолетового цвета, а затем цвет окраски изменялся на желтый. После завершения синтеза осадок отцентрифугировали и промыли водой для удаления избытка катионов аммония. Отцентрифугированные осадки разделили на две части: одну часть в виде влажных паст поместили в держатели для исследования методом

HERFD-XANES, вторую часть высушили на воздухе и исследовали методом рентгеновской дифракции. Полученные дифрактограммы представлены на **Рис. 54.** Дифракционные максимумы совпадают для всех образцов и соответствуют максимумам кристаллического CeO₂. При этом для всех дифрактограмм наночастиц наблюдается уширение максимумов, что указывает на малый размер полученных частиц, который можно оценить по формуле Шеррера. Было установлено, что размер частиц CeO₂, полученных осаждением при pH 6-12, составляет 2,3-2,4 нм, таким образом, pH раствора не оказывает влияния на размер образующихся частиц.



Рис. 54. Дифрактограммы для наночастиц CeO₂, полученных при различных значениях pH.

HERFD спектры L₃-края поглощения церия представлены на **Рис. 55**. Положение всех спектральных особенностей, включая характеристическую для церия пред-краевую область, идентично кристаллическому диоксиду церия, что

означает отсутствие Ce(III) в наночастицах. Таким образом, также, как и в случае плутония и урана, при осаждении из раствора четырехвалентного катиона металла, в результате образуются наноразмерные частицы MO_2 , не содержащие других степеней окисления, помимо Ce(+4). Данный вывод не только логично дополняет результаты, полученные для плутония и урана (диаграммы Пурбе для всех трёх элементов представлены в приложении, **Рис. II2**), но и позволяет утверждать, что, вопреки более ранним сообщениям о существовании Ce(III) при характеризации наночастиц CeO₂ [58,92], никаких свидетельств этого в широком диапазоне pH не наблюдается. Это подтверждает точку зрения авторов об отсутствии Ce(III), если для исследования наночастиц CeO₂ использовать рентгеновскую спектроскопию поглощения как метод, не оказывающий влияния на состояние исследуемой системы [59,60].





5.2 Синтез наночастиц из водных растворов Ce(IV) в кислой среде

Из-за высокой растворимости церия в кислой среде для осаждения необходима высокая концентрация церия. В связи с этим для синтеза наночастиц был использован 0,01 М (NH₄)₂Ce(NO₃)₆, к которому добавили водный раствор аммиака до достижения рН 3. Ожидалось, что из-за небольшого количества осадка

и высокой стабильности образующихся наночастиц отделение от раствора будет затруднено, в связи с чем была произведена следующая процедура: аликвота исследуемого раствора была помещена В пробирку фильтром, с отцентрифугирована, после чего фильтрат отбирали для дальнейших исследований, пробирки добавляли новую порцию верхнюю часть вещества для a В концентрирования полученного осадка. Спустя несколько итераций количество твердой фазы над фильтром оказалось достаточно для исследования. Третьим образцом исследования стала исходная аликвота коллоидного раствора, содержащая как наночастицы, так и раствор. Все три образца были исследованы методом HERFD, результаты представлены на Рис. 56.





представлены спектры стандартов Ce(III) (Ce(NO₃)₃ и Ce(IV) (CeO₂).

Спектр твердого остатка полностью воспроизводит спектральные особенности стандарта CeO₂, что показывает, что не только в щелочных, но и в кислых средах происходит образование наночастиц CeO₂, при этом наночастицы не содержат примесей Ce(III). Спектр фильтрата содержит пик в предкраевой области (Рис. 566), расположенный В области меньших энергий И является характеристическим для трехвалентного церия. Положение и форма максимума края поглощения также соответствует стандарту, в качестве которого был использован нитрат церия (III). Это означает, что во время реакции происходит восстановление Ce(IV) до Ce(III), при этом последний наблюдается только в растворе, так как при

отделении наночастиц от раствора, присутствие Се(III) удается полном детектировать только в растворе, не содержащем наночастиц. Наконец, спектр коллоидного раствора представляет собой суперпозицию двух описанных выше спектров, отражая наличие в таком растворе смеси Ce(III) и Ce(IV) с преобладанием последнего. Для того, чтобы подтвердить это предположение, а также количественно определить состав смеси, наблюдаемой в HERFD-спектре, был использован программный пакет ITFA. В качестве стандартов Ce(III) и Ce(IV) были использованы соответственно карбонат церия (III) и оксид церия (IV). Использование стандартов связано с необходимостью удостовериться, что спектры раствора и наночастиц не представляют собой смесь церия в разных степенях окисления. Согласно полученным результатам, спектр твёрдого остатка содержит только Ce(IV), спектр раствора – только Ce(III), в то время как коллоидный раствор представляет собой смесь, в которой доля Ce(III) составляет 30%, а Ce(IV) – 70 %, что подтверждает визуальную оценку спектров. Причина, по которой в растворе оказывается Ce(III), может быть связана с равновесиями, протекающими в данной системе. В работе Плаховой с соавторами [155] подробно обсуждается механизм восстановительного растворения CeO₂ по реакции:

$$CeO_2 + 4H^+ + e = Ce^{3+} + 2H_2O$$
 (31)

Данную реакцию можно использовать для обоснования появления Ce(III) в растворе, однако она также предполагает повышение значения pH, что не наблюдается в условиях синтеза. Альтернативной и более тривиальной гипотезой может быть окислительно-восстановительная реакция в растворе: при растворении соли Ce(IV) происходит достаточно быстрый переход катиона Ce⁴⁺ в Ce³⁺.

Таким образом, процесс образования наночастиц CeO₂ из водного раствора Ce(IV) имеет несколько значимых сходств с аналогичным процессом для Pu(IV): в каждом случае в результате образуются наночастицы со структурой диоксида, при этом в растворе происходят окислительно-восстановительные реакции с образованием в частности M(III). В случае неполного отделения наночастиц от раствора, вклад M(III) можно зарегистрировать при помощи HERFD, однако, как было доказано сравнением концентраций Pu(III)/Pu(IV) в растворе и твердой фазе и физическим отделением раствора от твердой фазы в случае церия, вклад M(III) в

действительности вызван исключительно попаданием раствора при исследовании наночастиц методом HERFD.

Выводы

- При осаждении из водного раствора Pu(IV) во всем интервале pH от 1 до 12 образуются кристаллические частицы размером 2-3 нм и структурой PuO₂, в которых отсутствует плутоний в степенях окисления, отличных от Pu(IV). Изучение локальной структуры наночастиц показало, что она соответствует диоксиду плутония с двумя характеристическими путями рассеяния, отвечающими взаимодействию Pu-O и Pu-Pu.
- 2. При осаждении из водных растворов Pu(III), Pu(V) и Pu(VI) при pH 8-12 образуются наночастицы PuO₂ размером 2-3 нм, структура которых аналогична наночастицам из водного раствора Pu(IV), при этом других степеней окисления не обнаружено. В случае осаждения наночастиц из раствора Pu(VI) аммиаком реакция протекает с образованием промежуточного соединения NH₄Pu^VO₂CO₃.
- 3. При осаждении из водных растворов M(IV) (M = U,Ce) в диапазоне pH от 6 до 12 (Ce) и от 8 до 12 (U) формируются наночастицы MO₂, аналогичные частицам PuO₂ по размеру, фазовому составу и структуре. Единственной обнаруженной степенью окисления в наночастицах является M(IV) Деградация наночастиц UO₂ при рентгеновском облучении и/или старении в растворе в инертной атмосфере сопровождается постепенным окислением U(IV) до U(VI).
- 4. Коллоидный раствор диоксидов плутония и церия представляет из себя смесь наночастиц MO₂ (M = Pu, Ce), и раствора, содержащего помимо M(IV) и другие степени окисления (Ce(III) или Pu(III), Pu(IV), Pu(VI)) в результате протекания окислительно-восстановительных реакций.

Список литературы

- Conradson S.D., Abney K.D., Begg B.D., Brady E.D., Clark D.L., den Auwer C., Ding M., Dorhout P.K., Espinosa-Faller F.J., Gordon P.L., Haire R.G., Hess N.J., Hess R.F., Keogh D.W., Lander G.H., Lupinetti A.J., Morales L.A., Wastin F. Higher Order Speciation Effects on Plutonium L 3 X-ray Absorption Near Edge Spectra. // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, № 1. P. 116–131.
- 2. Odoh S.O., Schreckenbach G. Theoretical Study of the Structural Properties of Plutonium(IV) and (VI) Complexes. // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115, № 48. P. 14110–14119.
- 3. Conradson S.D. Application of X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy to Materials and Environmental Science. // Appl. Spectrosc. 1998. Vol. 52, № 7. P. 252A-279A.
- 4. Choppin G.R. Solution Chemistry of the Actinides. // Radiochim. Acta. 1983. Vol. 32, № 1–3. P. 43–54.
- 5. Lemire R.J., Fuger J., Nitsche H., Potter P., Rand M.H., Rydberg J., Spahiu K., Sullivan J.C., Ullman W.J., Vitorge P., Wanner H. Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium, vol. 4. Elsevier. Amsterdam, 2001.
- 6. Neck V., Kim J., I. Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides. // Radiochim. Acta. 2001. Vol. 89, № 1. P. 1–16.
- Rothe J., Walther C., Denecke M.A., Fanghänel T. XAFS and LIBD investigation of the formation and structure of colloidal Pu(IV) hydrolysis products. // Inorg. Chem. 2004. Vol. 43, № 15. P. 4708–4718.
- Walther C., Rothe J., Brendebach B., Fuss M., Altmaier M., Marquardt C.M., Büchner S., Cho H., Yun J., Seibert A. New insights in the formation processes of Pu (IV) colloids. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97. P. 199–207.
- 9. Knopp R., Neck V., Kim J.I. Solubility, Hydrolysis and Colloid Formation of Plutonium(IV). // Radiochim. Acta. 1999. Vol. 86, № 3–4.
- Grenthe I., Gaona X., Plyasunov A., Rao L., Runde W., Grambow B., Konings R., Smith A.L., Moore E. Second update on the chemical thremodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium. Boulogne-Billancour, 2020. 1503 p.
- Capdevila H., Vitorge P. Solubility Product of Pu(OH)₄(am). // Radiochim. Acta. 1998. Vol. 82, № s1. P. 11–16.
- 12. Clark D.L., Geeson D.A., Hanrahan Jr. R.J. Plutonium handbook 2nd edition. American N. 2019.
- 13. Pearson R.G. Hard and Soft Acids and Bases. // J. Am. Chem. Soc. 1963. Vol. 85, № 22. P. 3533–3539.
- 14. Pearson R.G. Hard and soft acids and bases—the evolution of a chemical concept. // Coord. Chem. Rev. 1990. Vol. 100. P. 403–425.
- 15. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements. 3rd ed. / ed. Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011. 813 p.
- 16. Henry M., Jolivet J.P., Livage J. Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation. // Chem. Spectrosc. Appl. Sol-Gel Glas. 1992. P. 153–206.
- Soderholm L., Almond P.M., Skanthakumar S., Wilson R.E., Burns P.C. The structure of the plutonium oxide nanocluster [Pu₃₈O₅₆Cl₅₄(H₂O)₈]¹⁴⁻. // Angew. Chemie - Int. Ed. 2008. Vol. 47, № 2. P. 298–302.
- 18. Kraus K.A., Nelson F. Hydrolytic Behavior of Metal Ions. I. The Acid Constants of Uranium(IV) and Plutonium(IV) 1. // J. Am. Chem. Soc. 1950. Vol. 72, № 9. P. 3901–3906.
- 19. Lloyd M.H., Haire R.G. The chemistry of plutonium in sol-gel processes. // Radiochim. Acta. 1978. Vol. 25, № 3–4. P. 139–148.
- 20. Гребенщиков В.И., Давыдов Ю.П. Состояние Pu(IV) в области pH=1.0-12.0 при концентрации плутония 2*10⁻⁵ М. // Радиохимия. 1965. Т. 7, № 2. С. 191–195.

- 21. Юсов А.Б., Гарнов А.Ю., Шилов В.П., Тананаев И.Г., Григорьев М.С., Крот Н.Н. Осаждение плутония(IV) из щелочных сред. І. Влияние условий осаждения и коагуляции на свойства гидратированного оксида плутония PuO₂*xH₂O. // Радиохимия. 2000. Т. 42, № 2. С. 140–145.
- Hudry D., Apostolidis C., Walter O., Janßen A., Manara D., Griveau J.C., Colineau E., Vitova T., Prüßmann T., Wang D., Kübel C., Meyer D. Ultra-small plutonium oxide nanocrystals: An innovative material in plutonium science. // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20, № 33. P. 10431–10438.
- 23. Romanchuk A.Y., Plakhova T. V, Egorov A. V, Egorova T.B., Dorovatovskii P. V, Zubavichus Y. V. Redox-mediated formation of plutonium oxide nanoparticles. // Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 47. P. 11239–11244.
- 24. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Самсонов М.Д., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Поведение плутония в различных состояниях окисления в водных растворах. І. Поведение полимерного Pu(IV) и Pu(VI) при концентрациях 10-5-10-8 моль/л в растворах с pH~8. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 311–314.
- 25. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Самсонов М.Д., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. Поведение плутония в различных состояниях окисления в водных растворах. II. Поведение полимерного Pu(V) и Pu(III) при концентрациях 10⁻⁵-10⁻⁸ моль/л в растворах с pH~8. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 315–317.
- 26. Tasi A., Gaona X., Fellhauer D., Böttle M., Rothe J., Dardenne K., Schild D., Grivé M., Colàs E., Bruno J., Källström K., Altmaier M. Redox behavior and solubility of plutonium under alkaline, reducing conditions. // Radiochim. Acta. 2018. Vol. 106. P. 259–279.
- Neck V., Altmaier M., Seibert A., Yun J.I., Marquardt C.M., Fanghänel T. Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: Evidence for the formation of PuO_{2+x}(s, hyd). // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95. P. 193–207.
- Conradson S.D., Begg B.D., Clark D.L., Den Auwer C., Ding M., Dorhout P.K., Espinosa-Faller F.J., Gordon P.L., Haire R.G., Hess N.J., Hess R.F., Keogh D.W., Morales L.A., Neu M.P., Paviet-Hartmann P., Runde W., Tait C.D., Villella P.M. Local and nanoscale structure and speciation in the PuO_{2+x-y}(OH)_{2y}·zH₂O system. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, № 41. P. 13443–13458.
- 29. Haschke J.M., Allen T.H., Morales L.A. Reaction of Plutonium Dioxide with Water: Formation and Properties of PuO_{2+x}. // Science. 2000. Vol. 287. P. 285–287.
- 30. Sigmon G.E., Hixon A.E. Extension of the Plutonium Oxide Nanocluster Family to Include {Pu₁₆} and {Pu₂₂}. // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25. P. 2463–2466.
- Bonato L., Virot M., Dumas T., Mesbah A., Dalodière E., Dieste Blanco O., Wiss T., Le Goff X., Odorico M., Prieur D., Rossberg A., Venault L., Dacheux N., Moisy P., Nikitenko S.I. Probing the local structure of nanoscale actinide oxides: a comparison between PuO₂ and ThO₂ nanoparticles rules out PuO_{2+x} hypothesis. // Nanoscale Adv. 2020. Vol. 2, № 1. P. 214–224.
- 32. Ekberg C., Larsson K., Skarnemark G., Persson I. The structure of plutonium(IV) oxide as hydrolysed clusters in aqueous suspensions. // Dalt. Trans. 2013. Vol. 42. P. 2035–2040.
- 33. Dalodière E., Virot M., Morosini V., Chave T., Dumas T., Hennig C., Wiss T., Dieste Blanco O., Shuh D.K., Tyliszcak T., Venault L., Moisy P., Nikitenko S.I. Insights into the sonochemical synthesis and properties of salt-free intrinsic plutonium colloids. // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2017. Vol. 7, № July 2016. P. 1–10.
- Walter O., Popa K., Blanco O.D. Hydrothermal decomposition of actinide(IV) oxalates: a new aqueous route towards reactive actinide oxide nanocrystals. // Open Chem. 2016. Vol. 14. P. 170–174.
- 35. Hudry D., Apostolidis C., Walter O., Gouder T., Courtois E., Kübel C., Meyer D. Nonaqueous Synthesis of Isotropic and Anisotropic Actinide Oxide Nanocrystals. // Chem. - A

Eur. J. 2012. Vol. 18, № 27. P. 8283–8287.

- 36. Smith P.K., Burney G.A., Rankin D.T. Effect of oxalate precipitation on puo₂ microstructures. // Sixth International Materials Symposium. 1976.
- 37. Machuron-Mandard X., Madic C. Plutonium dioxide particle properties as a function of calcination temperature. // J. Alloys Compd. 1996. Vol. 235, № 2. P. 216–224.
- 38. Bouëxière D., Popa K., Walter O., Cologna M. Kinetic study on the grain growth of PuO₂ nanocrystals. // RSC Adv. 2019. Vol. 9, № 12. P. 6542–6547.
- Pocev S., Johansson G. An X-Ray Investigation of the Coordination and the Hydrolysis of the Uranium(IV) Ion in Aqueous Perchlorate Solutions. // Acta Chem. Scand. 1973. Vol. 27. P. 2146–2160.
- 40. Moll H., Denecke M.A., Jalilehvand F., Sandström M., Grenthe I. Structure of the Aqua Ions and Fluoride Complexes of Uranium(IV) and Thorium(IV) in Aqueous Solution an EXAFS Study. // Inorg. Chem. 1999. Vol. 38, № 8. P. 1795–1799.
- 41. Ikeda-Ohno A., Hennig C., Tsushima S., Scheinost A.C., Bernhard G., Yaita T. Speciation and Structural Study of U(IV) and -(VI) in Perchloric and Nitric Acid Solutions. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, № 15. P. 7201–7210.
- 42. Tsushima S., Yang T. Relativistic density functional theory study on the structure and bonding of U(IV) and Np(IV) hydrates. // Chem. Phys. Lett. 2005. Vol. 401, № 1–3. P. 68–71.
- 43. Chaboy J., Díaz-Moreno S. Ab Initio X-ray Absorption Spectroscopy Study of the Solvation Structure of Th(IV), U(IV), and Np(IV) in Aqueous Solution. // J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115, № 11. P. 2345–2349.
- 44. Oetting F.L., Medvedev V.A., Rand M.H., Westrum E.F.J., Fuger J., Khodakovsky I.L., Sergeyeva E.I., Medvedev V.A., Navratil J.D. The chemical thermodynamics of actinide elements and compounds. Internatio. Vienna, 1992. 224 p.
- 45. Baes C.F., Mesmer R.S. The Hydrolysis of Cations. Wiley & So. New York, 1976. 489 p.
- 46. Takao S., Takao K., Kraus W., Emmerling F., Scheinost A.C., Bernhard G., Hennig C. First Hexanuclear U IV and Th IV Formate Complexes - Structure and Stability Range in Aqueous Solution. // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 2009, № 32. P. 4771–4775.
- 47. Choppin G.R., Rizkalla E.N. Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis. // Handb. Phys. Chem. Rare Earths. 1994. Vol. 18. P. 559–590.
- 48. Neck V., Kim J.I. An electrostatic approach for the prediction of actinide complexation constants with inorganic ligands-application to carbonate complexes. // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88, № 9–11. P. 815–822.
- 49. Sham T.K. Electronic structure of hydrated Ce⁴⁺ ions in solution: An x-ray-absorption study. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40, № 9. P. 6045–6051.
- 50. Yang N., Orgiani P., Di Bartolomeo E., Foglietti V., Torelli P., Ievlev A. V., Rossi G., Licoccia S., Balestrino G., Kalinin S. V., Aruta C. Effects of Dopant Ionic Radius on Cerium Reduction in Epitaxial Cerium Oxide Thin Films. // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 16. P. 8841–8849.
- D'Angelo P., Zitolo A., Migliorati V., Chillemi G., Duvail M., Vitorge P., Abadie S., Spezia R. Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, № 10. P. 4572–4579.
- 52. Bilal B.A., Müller E. Thermodynamic Study of Ce⁴⁺ /Ce³⁺ Redox Reaction in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures: 1. Reduction Potential and Hydrolysis Equilibria of Ce⁴⁺ in HCIO₄ Solutions. // Zeitschrift für Naturforsch. A. 1992. Vol. 47, № 9. P. 974–984.
- Channei D., Phanichphant S., Nakaruk A., Mofarah S., Koshy P., Sorrell C. Aqueous and Surface Chemistries of Photocatalytic Fe-Doped CeO₂ Nanoparticles. // Catalysts. 2017. Vol. 7, № 12. P. 45.
- 54. Takao K., Takao S., Scheinost A.C., Bernhard G., Hennig C. Formation of Soluble Hexanuclear Neptunium(IV) Nanoclusters in Aqueous Solution: Growth Termination of Actinide(IV) Hydrous Oxides by Carboxylates. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, № 3. P.

1336-1344.

- 55. Knope K.E., Soderholm L. Plutonium(IV) Cluster with a Hexanuclear $[Pu_6(OH)_4O_4]^{12+}$ Core. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, No 12. P. 6770–6772.
- 56. Ikeda-ohno A., Hennig C., Weiss S., Yaita T., Bernhard G. Hydrolysis of Tetravalent Cerium for a Simple Route to Nanocrystalline Cerium Dioxide: An In Situ Spectroscopic Study of Nanocrystal Evolution. // Chem. Eur. J. 2013. Vol. 19. P. 7348–7360.
- 57. Tyrsted C., Ørnsbjerg Jensen K.M., Bøjesen E.D., Lock N., Christensen M., Billinge S.J.L., Brummerstedt Iversen B. Understanding the Formation and Evolution of Ceria Nanoparticles Under Hydrothermal Conditions. // Angew. Chemie Int. Ed. 2012. Vol. 51, № 36. P. 9030–9033.
- 58. Zhang F., Wang P., Koberstein J., Khalid S., Chan S.-W. Cerium oxidation state in ceria nanoparticles studied with X-ray photoelectron spectroscopy and absorption near edge spectroscopy. // Surf. Sci. 2004. Vol. 563, № 1–3. P. 74–82.
- Cafun J.-D., Kvashnina K.O., Casals E., Puntes V.F., Glatzel P. Absence of Ce³⁺ Sites in Chemically Active Colloidal Ceria Nanoparticles. // ACS Nano. 2013. Vol. 7, № 12. P. 10726–10732.
- Plakhova T. V., Romanchuk A.Y., Butorin S.M., Konyukhova A.D., Egorov A. V., Shiryaev 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 CeO₂ nanoparticles. // Nanoscale. 2019. Vol. 11, № 39. P. 18142–18149.
- 61. Connick R.E. Mechanism of the Disproportionation of Plutonium (V). // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, № 5. P. 1528–1533.
- 62. Capdevila H., Vitorge P., Giffaut E. Stability of Pentavalent Plutonium. // Radiochim. Acta. 1992. Vol. 58–59, № 1. P. 45–52.
- 63. Silver G.L. Plutonium disproportionation: Remark on species distributions. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 258. P. 157–158.
- 64. Silver G.L. Acid dependence of the Pu(V) disproportionation reaction. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 262, № 3. P. 779–781.
- 65. Cho H.-R., Jung E.C., Park K.K., Kim W.H., Song K., Yun J.-I. Spectroscopic study on the mononuclear hydrolysis species of Pu(VI) under oxidation conditions. // Radiochim. Acta. 2010. Vol. 98, № 12. P. 765–770.
- 66. Тананаев И.Г. О формах существования шестивалентных плутония и америция в водных щелочных средах. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 3. С. 46–51.
- 67. Antonio M.R., Williams C.W., Sullivan J.A., Skanthakumar S., Hu Y.-J., Soderholm L. Preparation, Stability, and Structural Characterization of Plutonium(VII) in Alkaline Aqueous Solution. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, № 9. P. 5274–5281.
- 68. Madic C., Hobart D.E., Begun G.M. Raman spectrometric studies of actinide(V) and -(VI) complexes in aqueous sodium carbonate solution and of solid sodium actinide(V) carbonate compounds. // Inorg. Chem. 1983. Vol. 22, № 10. P. 1494–1503.
- 69. Matonic J.H., Scott B.L., Neu M.P. High-Yield Synthesis and Single-Crystal X-ray Structure of a Plutonium(III) Aquo Complex:[Pu(H₂O)₉][CF₃SO₃]₃. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, № 12. P. 2638–2639.
- 70. David F., Fourest B., Hubert S., Le Du J.F., Revel R., Auwer C. Den, Madic C., Morss L.R., Ionova G., Mikhalko V., Vokhmin V., Nikonov M., Berthet J.C., Ephritikhine M. Aquo ions of some trivalent actinides: EXAFS data and thermodynamic consequences. // Workshop on Speciation, Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources. 1998. P. 95–100.
- 71. Mauerhofer E., Zhernosekov K.P., Rösch F. Limiting transport properties and hydration numbers of actinyl ions in pure water. // Radiochim. Acta. 2004. Vol. 92, № 1. P. 5–10.
- 72. Karim D.P., Georgopoulos P., Knapp G.S. Extended X-Ray Absorption Fine Structure Studies of Actinide Ions in Aqueous Solution. // Nucl. Technol. 1980. Vol. 51, № 2. P. 162–

168.

- 73. Moll H., Geipel G., Reich T., Bernhard G., Fanghänel T., Grenthe I. Uranyl(VI) complexes with alpha-substituted carboxylic acids in aqueous solution. // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91, № 1. P. 11–20.
- 74. Wahlgren U., Moll H., Grenthe I., Schimmelpfennig B., Maron L., Vallet V., Gropen O. Structure of Uranium(VI) in Strong Alkaline Solutions. A Combined Theoretical and Experimental Investigation. // J. Phys. Chem. A. 1999. Vol. 103, № 41. P. 8257–8264.
- 75. Vallet V., Wahlgren U., Schimmelpfennig B., Zoltán S., Grenthe I. The Mechanism for Water Exchange in [UO₂(H₂O)₅]²⁺ and [UO₂(oxalate)₂(H₂O)]²⁻, as Studied by Quantum Chemical Methods. // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 48. P. 11999–12008.
- 76. Christ C.L., Clark J.L. Crystal chemical studies of some uranyl oxide hydrates. // Am. Mineral. 1960. Vol. 45. P. 1026–1061.
- 77. Finch R.J., Hawthorne F.C., Eving R.C. Structural relations among schoepite, metaschoepite and "dehydrated schoepite. // Can. Mineral. 1998. Vol. 36. P. 841–845.
- 78. Finch R.J., Cooper M.A., Hawthorne F.C., Eving R.C. The crystal structure of schoepite, [(UO₂)₈O₂(OH)₁₂](H₂O)₁₂. // Can. Mineral. 1996. Vol. 34. P. 1071–1088.
- 79. Colmenero F., Cobos J., Timón V. Periodic Density Functional Theory Study of the Structure, Raman Spectrum, and Mechanical Properties of Schoepite Mineral. // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, № 8. P. 4470–4481.
- 80. Protas J. Contribution a l'Etude des Oxydes d'Uranium Hydrates. // Bull. Minéralogie. 1959. Vol. 82. P. 239–272.
- 81. Schoep A., Stradiot S. Paraschoepite and epiianthinite, two new uranium minerals from Shinkolobwe (Belgian Congo). // Am. Mineral. 1947. Vol. 32. P. 344–350.
- 82. Sowder A.G., Clark S.B., Fjeld R.A. The Transformation of Uranyl Oxide Hydrates: The Effect of Dehydration on Synthetic Metaschoepite and Its Alteration to Becquerelite. // Environ. Sci. Technol. 1999. Vol. 33, № 20. P. 3552–3557.
- Rodríguez A.S., López B.E.M., Fucugauchi L.A., Martínez-Quiroz E. Preparation of ammonium uranate in the recovery treatment of non-fissioned uranium. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic. 1994. Vol. 177, № 2. P. 279–290.
- 84. Cordfunke E.H.P. On the uranates of ammonium—I: The ternary system NH₃-UO₃-H₂O. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24, № 3. P. 303–307.
- 85. Debets P.C., Loopstra B.O. On the uranates of ammonium-II. X-ray investigation of the compounds in the system NH₃UO₃H₂O. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1963. Vol. 25, № 8. P. 945–953.
- Lloyd M.H., Bischoff K., Peng K., Nissen H.U., Wessicken R. Crystal habit and phase attribution of U(VI) oxides in a gelation process. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38, № 6. P. 1141–1147.
- 87. Bratsch S.G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, № 1. P. 1–21.
- 88. Yu P., Hayes S.A., O'Keefe T.J., O'Keefe M.J., Stoffer J.O. The Phase Stability of Cerium Species in Aqueous Systems. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, № 1. P. C74.
- Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. TX: Nation. Houston, 1974. 64–65 p.
- 90. Liu K., Zhong M. Synthesis of monodispersed nanosized CeO₂ by hydrolysis of the cerium complex precursor. // J. Rare Earths. 2010. Vol. 28, № 5. P. 680–683.
- 91. Cornelis G., Ryan B., McLaughlin M.J., Kirby J.K., Beak D., Chittleborough D. Solubility and Batch Retention of CeO₂ Nanoparticles in Soils. // Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45, № 7. P. 2777–2782.
- 92. Xue Y., Zhai Y., Zhou K., Wang L., Tan H., Luan Q., Yao X. The Vital Role of Buffer Anions in the Antioxidant Activity of CeO₂ Nanoparticles. // Chem. A Eur. J. 2012. Vol. 18, № 35. P. 11115–11122.
- 93. 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. Vol. 45. P. 2698–2703.

- 94. Wilson R.E., Skanthakumar S., Sigmon G., Burns P.C., Soderholm L. Structures of Dimeric Hydrolysis Products of Thorium. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 7. P. 2368–2372.
- 95. Knope K.E., Skanthakumar S., Soderholm L. Two Dihydroxo-Bridged Plutonium(IV) Nitrate Dimers and Their Relevance to Trends in Tetravalent Ion Hydrolysis and Condensation. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 10192–10196.
- 96. Martin N.P., Volkringer C., Falaise C., Henry N., Loiseau T. Synthesis and Crystal Structure Characterization of Thorium Trimesate Coordination Polymers. // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16, № 3. P. 1667–1678.
- 97. Volkringer C., Mihalcea I., Vigier J.-F., Beaurain A., Visseaux M., Loiseau T. Metal– Organic-Framework-Type 1D-Channel Open Network of a Tetravalent Uranium Trimesate. // Inorg. Chem. 2011. Vol. 50, № 23. P. 11865–11867.
- 98. Hennig C., Ikeda-ohno A., Kraus W., Weiss S., Pattison P., Emerich H., Abdala P.M., Scheinost A.C. Crystal Structure and Solution Species of Ce (III) and Ce (IV) Formates : From Mononuclear to Hexanuclear Complexes. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, № 20. P. 11734–11743.
- 99. Tamain C., Dumas T., Hennig C., Guilbaud P. Coordination of Tetravalent Actinides (An=Th IV, U IV, Np IV, Pu IV) with DOTA: From Dimers to Hexamers. // Chem. - A Eur. J. 2017. Vol. 23, № 28. P. 6864–6875.
- 100. Knope K.E., Soderholm L. Solution and Solid-State Structural Chemistry of Actinide Hydrates and Their Hydrolysis and Condensation Products. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113, № 2. P. 944–994.
- 101. Biswas B., Mougel V., Pécaut J., Mazzanti M. Base-Driven Assembly of Large Uranium Oxo/Hydroxo Clusters. // Angew. Chemie Int. Ed. 2011. Vol. 50, № 25. P. 5745–5748.
- 102. Martin N.P., Volkringer C., Henry N., Trivelli X., Stoclet G., Ikeda-Ohno A., Loiseau T. Formation of a new type of uranium(iv) poly-oxo cluster {U₃₈} based on a controlled release of water *via* esterification reaction. // Chem. Sci. 2018. Vol. 9, № 22. P. 5021–5032.
- 103. Toth L.M., Friedman H.A. The IR spectrum of Pu(IV) polymer. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1978. Vol. 40, № 5. P. 807–810.
- 104. Hudson E.A., Rehr J.J., Bucher J.J. Multiple-scattering calculations of the uranium L3-edge x-ray-absorption near-edge structure. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52, № 19. P. 13815– 13826.
- Kvashnina K.O., Butorin S.M., Martin P., Glatzel P. Chemical State of Complex Uranium Oxides. // Phys. Rev. Lett. 2013. Vol. 111. P. 253002.
- 106. Leinders G., Bes R., Kvashnina K.O., Verwerft M. Local Structure in U(IV) and U(V) Environments: The Case of U₃O₇. // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 7. P. 4576–4587.
- 107. Pidchenko I., Kvashnina K.O., Yokosawa T., Finck N., Bahl S., Schild D., Polly R., Bohnert E., Rossberg A., Göttlicher J., Dardenne K., Rothe J., Schäfer T., Geckeis H., Vitova T. Uranium Redox Transformations after U(VI) Coprecipitation with Magnetite Nanoparticles. // Environ. Sci. Technol. 2017. Vol. 51, № 4. P. 2217–2225.
- 108. Leinders G., Bes R., Pakarinen J., Kvashnina K., Verwerft M. Evolution of the Uranium Chemical State in Mixed-Valence Oxides. // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 12. P. 6784– 6787.
- 109. Zobel M., Neder R.B., Kimber S.A.J. Universal solvent restructuring induced by colloidal nanoparticles. // Science. 2015. Vol. 347, № 6219. P. 292–294.
- Benmore C.J. A Review of High-Energy X-Ray Diffraction from Glasses and Liquids. // ISRN Mater. Sci. 2012. Vol. 2012. P. 1–19.
- 111. Akselrud L., Grin Y. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 2014. Vol. 47, № 2. P. 803–805.
- 112. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. // J. Appl. Crystallogr. 2010.

Vol. 43, № 5. P. 1126–1128.

- 113. Webb S.M. SIXpack : a graphical user interface for XAS analysis using IFEFFIT. // Phys. Scr. 2005. Vol. T115. P. 1011–1014.
- 114. Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. // J. Synchrotron Radiat. International Union of Crystallography, 2005. Vol. 12, № 4. P. 537–541.
- 115. Ressler T. WinXAS: A New Software Package not only for the Analysis of Energy-Dispersive XAS Data. // J. Phys. IV. 1997. Vol. 7. P. C2-269.
- 116. Juhas P., Farrow C.L., Yang X., Knox K.R., Billinge S.J.L. Complex modeling: a strategy and software program for combining multiple information sources to solve ill posed structure and nanostructure inverse problems. // Acta Crystallogr. A. 2015. Vol. 71. P. 562– 568.
- 117. Farrow C.L., Juhas P., Liu J.W., Bryndin D., Bozin E.S., Bloch J., Proffen T., Billinge S.J.L. PDFfit2 and PDFgui: Computer Programs for Studying Nanostructure in crystals. // J. Phys. Condens. matter. 2007. Vol. 19. P. 335219.
- 118. Neck V., Altmaier M., Fanghänel T. Solubility of plutonium hydroxides/hydrous oxides under reducing conditions and in the presence of oxygen. // Comptes Rendus Chim. 2007. Vol. 10, № 10–11. P. 959–977.
- 119. Rossberg A., Reich T., Bernhard G. Complexation of uranium(VI) with protocatechuic acid
 application of iterative transformation factor analysis to EXAFS spectroscopy. // Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 376, № 5. P. 631–638.
- Scheinost A.C., Rossberg A., Marcus M., Pfister S., Kretzschmar R. Quantitative Zinc Speciation in Soil with XAFS Spectroscopy Evaluation of Iterative Transformation Factor Analysis. // Phys. Scr. 2005. P. 1038.
- 121. Geckeis H., Rabung T., Schäfer T. Actinide-Nanoparticle Interaction: Generation, Stability and Mobility. // Actinide Nanoparticle Research / ed. Kalmykov S.N., Denecke M.A. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011. P. 1–30.
- 122. Rai D. Solubility Product of Pu(IV) Hydrous Oxide and Equilibrium Constants of Pu(IV)/Pu(V), Pu(IV)/Pu(VI), and Pu(V)/Pu(VI) Couples. // Radiochim. Acta. 1984. Vol. 35, № 2.
- 123. Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N., Egorov A. V., Zubavichus Y. V., Shiryaev A.A., Smirnov E.A., Garshev A. V. Photoreduction of Pu(V,VI) by TiO₂. // Radiochim. Acta. 2016. Vol. 104, № 12.
- 124. Ankudinov A., Rehr J. Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra. // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 1997. Vol. 56, № 4. P. R1712–R1716.
- 125. Ankudinov A., Ravel B. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 1998. Vol. 58, № 12. P. 7565–7576.
- 126. Belin R.C., Valenza P.J., Reynaud M.A., Raison P.E. New hermetic sample holder for radioactive materials fitting to Siemens D5000 and Bruker D8 X-ray diffractometers : application to the Rietveld analysis of plutonium dioxide. // Appl. Crystallogr. 2004. Vol. 37. P. 1034–1037.
- 127. Rossberg A., Funke H. Determining the radial pair distribution function from X-ray absorption spectra by use of the Landweber iteration method. // J. Synchrotron Radiat. International Union of Crystallography, 2010. Vol. 17, № 2. P. 280–288.
- 128. Г.А. С. Изучение карбонатных пентавалентных актиноидов с катионами щелочных металлов. // Радиохимия. 1974. Т. 16. С. 859–863.
- Kvashnina K.O., Kvashnin Y.O., Butorin S.M. Role of resonant inelastic X-ray scattering in high-resolution core-level spectroscopy of actinide materials. // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 2014. Vol. 194. P. 27–36.
- 130. Kvashnina K.O., Kvashnin Y.O., Vegelius J.R., Bosak A., Martin P.M., Butorin S.M. Sensitivity to Actinide Doping of Uranium Compounds by Resonant Inelastic X-ray

Scattering at Uranium L 3 Edge. // Anal. Chem. 2015. Vol. 87, № 17. P. 8772-8780.

- 131. Dalodière E., Virot M., Dumas T., Guillaumont D., Illy M.-C., Berthon C., Guerin, Laetitia, Rossberg A., Venault L., Moisy P., Nikitenko S.I. Structural and magnetic susceptibility characterization of Pu(V) aqua ion using sonochemistry as a facile synthesis method. // Inorg. Chem. Front. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 5. P. 100–111.
- 132. Di Giandomenico M. V., Naour C. Le, Simoni E., Guillaumont D., Moisy P., Hennig C., Conradson S.D., Den Auwer C. Structure of early actinides(V) in acidic solutions. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97, № 7. P. 347–353.
- 133. Ellinger F.H., Zachariasen W.H. The Crystal Structure of KPuO₂CO₃, NH₄PuO₂CO₃ and RbAmO₂CO₃. // J. Phys. Chem. 1954. Vol. 58, № 5. P. 405–408.
- 134. Leinders G., Pakarinen J., Delville R., Cardinaels T., Binnemans K., Verwerft M. Low-Temperature Oxidation of Fine UO₂ Powders: A Process of Nanosized Domain Development. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 8. P. 3915–3927.
- 135. Desgranges L., Baldinozzi G., Rousseau G., Nièpce J.-C., Calvarin G. Neutron Diffraction Study of the in Situ Oxidation of UO₂. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48, № 16. P. 7585–7592.
- 136. Andersson D.A., Baldinozzi G., Desgranges L., Conradson D.R., Conradson S.D. Density Functional Theory Calculations of UO₂ Oxidation: Evolution of UO_{2+x}, U₄O_{9-y}, U₃O₇, and U₃O₈. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, № 5. P. 2769–2778.
- 137. Nenoff T.M., Jacobs B.W., Robinson D.B., Provencio P.P., Huang J., Ferreira S., Hanson D.J. Synthesis and Low Temperature In Situ Sintering of Uranium Oxide Nanoparticles. // Chem. Mater. 2011. Vol. 23, № 23. P. 5185–5190.
- 138. Singer D.M., Farges F., Brown G.E. Biogenic UO₂ Characterization and surface reactivity. // AIP Conference Proceedings. AIP, 2007. Vol. 882. P. 277–279.
- Hasan S., Ghosh T.K. Synthesis of Uranium Oxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. // Nucl. Technol. 2011. Vol. 173, № 3. P. 310–317.
- Rath M.C., Keny S., Naik D.B. Direct Synthesis of UO₂ Nanoparticles in Aqueous Solutions Through Photochemical Method. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. Vol. 16, № 9. P. 9575– 9582.
- 141. O'Loughlin E.J., Kelly S.D., Cook R.E., Csencsits R., Kemner K.M. Reduction of Uranium(VI) by Mixed Iron(II)/Iron(III) Hydroxide (Green Rust): Formation of UO₂ Nanoparticles. // Environ. Sci. Technol. 2003. Vol. 37, № 4. P. 721–727.
- 142. Singer D.M., Farges F., Brown G.E. Biogenic nanoparticulate UO₂: Synthesis, characterization, and factors affecting surface reactivity. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73, № 12. P. 3593–3611.
- Wang Y., Chen Q., Shen X. Preparation of low-temperature sintered UO₂ nanomaterials by radiolytic reduction of ammonium uranyl tricarbonate. // J. Nucl. Mater. 2016. Vol. 479. P. 162–166.
- 144. Leticia Soldati A., Carolina Lago D., Oscar Prado M. Uranium Dioxide Nanoparticulated Materials. // Nuclear Materials. IntechOpen, 2020.
- 145. Popel A.J., Tan B.T., Gouder T., Lampronti G.I., Day J., Eloirdi R., Seibert A., Farnan I. Surface alteration evidence for a mechanism of anoxic dissolution of UO₂. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 464. P. 376–379.
- 146. Balice L., Bouëxière D., Cologna M., Cambriani A., Vigier J., Bona E. De, Domenico G., Kübel C., Walter O., Popa K. Nano and micro U_{1-x}Th_xO₂ solid solutions : From powders to pellets. // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 498. P. 307–313.
- 147. Moreau L.M., Herve A., Straub M.D., Russo D.R., Abergel R.J., Alayoglu S., Arnold J., Braun A., Deblonde G.J.P., Liu Y., Lohrey T.D., Olive D.T., Qiao Y., Rees J.A., Shuh D.K., Teat S.J., Booth C.H., Minasian S.G. Structural properties of ultra-small thorium and uranium dioxide nanoparticles embedded in a covalent organic framework. // Chem. Sci. 2020. Vol. 11, № 18. P. 4648–4668.
- 148. Clark D.L., Neu M.P., Runde W., Keogh D.W. Uranium and Uranium Compounds. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons,

Inc., 2006.

- 149. Gouder T., Eloirdi R., Caciuffo R. Direct observation of pure pentavalent uranium in U₂O₅ thin films by high resolution photoemission spectroscopy. // Sci. Rep. 2018. Vol. 8, № 1. P. 8306.
- 150. Pan Z., Bártová B., LaGrange T., Butorin S.M., Hyatt N.C., Stennett M.C., Kvashnina K.O., Bernier-Latmani R. Nanoscale mechanism of UO₂ formation through uranium reduction by magnetite. // Nat. Commun. 2020. Vol. 11, № 1. P. 4001.
- 151. Szenknect S., Alby D., López García M., Wang C., Podor R., Miserque F., Mesbah A., Duro L., Zetterström Evins L., Dacheux N., Bruno J., Ewing R.C. Coffinite formation from UO_{2+x}. // Sci. Rep. 2020. Vol. 10, № 1. P. 12168.
- 152. Spurgeon S.R., Sassi M., Ophus C., Stubbs J.E., Ilton E.S., Buck E.C. Nanoscale oxygen defect gradients in UO_{2+x} surfaces. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2019. Vol. 116, № 35. P. 17181– 17186.
- 153. Renshaw J.C., Butchins L.J.C., Livens F.R., May I., Charnock J.M., Lloyd J.R. Bioreduction of Uranium: Environmental Implications of a Pentavalent Intermediate. // Environ. Sci. Technol. 2005. Vol. 39, № 15. P. 5657–5660.
- 154. Rath M.C., Naik D.B., Sarkar S.K. Reversible growth of UO₂ nanoparticles in aqueous solutions through 7MeV electron beam irradiation. // J. Nucl. Mater. 2013. Vol. 438, № 1–3. P. 26–31.
- 155. Plakhova T. V., Romanchuk A.Y., Yakunin S.N., Dumas T., Demir S., Wang S., Minasian S.G., Shuh D.K., Tyliszczak T., Shiryaev A.A., Egorov A. V., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. Solubility of Nanocrystalline Cerium Dioxide: Experimental Data and Thermodynamic Modeling. // J. Phys. Chem. C. 2016. Vol. 120, № 39. P. 22615–22626.



Рис. П1. Зависимость долей физико-химических форм плутония в растворе в широком диапазоне Eh (pH=4, [Pu]_{общ} = 5·10⁻³M).



Рис. П2. Диаграммы Пурбе для: а) плутония ([Pu] = 6·10⁻⁵ M), б) урана ([U] = 1·10⁻³ M), в) церия ([Ce] = 5·10⁻³ M), в)), построенные на основании имеющихся термодинамических данных с использованием программы MEDUSA. Кругами показаны экспериментальные значения.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своим научным руководителям Анне Юрьевне Романчук и Кристине Олеговне Квашниной за ценный опыт, помощь и терпение. За неоценимую помощь в проведении экспериментальных исследований и обработке результатов автор искренне благодарен С. Вейссу (помощь в подготовке образцов) А.В. Егорову, Т.Б. Егоровой, Р. Бессу (ПЭМВР), К. Хеннигу, М. Фэйгу, С. Аззаму, Р.Д. Светогорову, (РФА), А.Л. Тригубу, А. Шайносту, А. Россбергу (EXAFS), С. Баутерсу, Л. Амидани, М. Хуно, С.М. Буторину (HERFD XANES), Г. Вунану (HEXS).

Огромную благодарность автор выражает всему коллективу кафедры радиохимии МГУ в целом, и, в частности, П.И. Матвееву, Ю.М. Неволину, Т.В. Плаховой, Д.А. Новичкову, А.С. Кузенковой, Е.А. Конопкиной, А.Д. Крот, А.П. Логинову, и, разумеется, С.Н. Калмыкову за поддержку и готовность прийти на помощь.

Автор также выражает благодарность М.И. Афанасову, И.А. Преснякову и И.Э. Власовой за внимательное рецензирование работы и ценные правки.

Работа выполнена в рамках проекта № 075-15-2019-1891 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.