



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



Международная научно-техническая конференция  
молодых ученых

## «Инновационные материалы и технологии – 2022»

г. Минск, Республика Беларусь  
23-24 марта 2022 г.



## International Scientific and Technical Conference of Young Scientists “Innovation Materials and Technologies”

March 23-24, 2022  
Minsk, Republic of Belarus



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



# **Иновационные материалы и технологии – 2022**

Материалы международной научно-технической  
конференции молодых ученых

г. Минск, Республика Беларусь  
23-24 марта 2022 г.



## **IMT-2022**

International Scientific and Technical Conference  
of Young Scientists

### **Innovation Materials and Technologies**

March 23-24, 2022  
Minsk, Republic of Belarus

УДК 001.895

ББК 72.4

И66

**Инновационные материалы и технологии** : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 23–24 марта 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – 573 с.  
ISBN 978-985-530-724-3

Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции молодых ученых. В представленных материалах отражены современные тенденции синтеза и исследования новых неорганических веществ и материалов, наноматериалов, электрохимических процессов, методы и средства химического анализа, контроля и исследования веществ и материалов.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области синтеза новых веществ и материалов, электрохимических процессов, разработки методов химического анализа и контроля, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

ректор, д-р техн. наук, проф. И.В. Войтов

Члены редколлегии:

почетный ректор, канд. хим. наук, проф.

И.М. Жарский

зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим.

наук, доц. А.А. Черник

ISBN 978-985-530-724-3

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2022

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

### **Председатель:**

Войтов И.В. – ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор.

### **Заместители председателя:**

Цыганов А.Р. – первый проректор, академик НАН Беларуси д-р с/х. наук, профессор,

Жарский И.М. – почетный ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор;

Черник А.А. – зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ, канд. хим. наук, доцент.

### **Члены оргкомитета:**

Агафонов Д.В. – канд. техн. наук, доцент, СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ;

Алисиёнок О.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Балмасов А.В. – д-р техн. наук, профессор (ИГХТУ, Иваново, РФ);

Бобовска Изабелла – Ph.D., Lodz University of Technology, Лодзь, Польша;

Богомазова Н.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Дормешкин О.Б. – директор МИАЦТТ БГТУ, д-р техн. наук, профессор;

Жилинский В.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Зайков Ю.П. – д-р хим. наук, профессор (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ);

Константинов В.М. – зав. кафедрой материалы в машиностроении БНТУ, д-р техн. наук, профессор;

Курило И.И. – зав. кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии БГТУ, канд. хим. наук, доцент;

Кубрак П.Б. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Матыс В.Г. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Мацукевич И.В. – зав. лабораторией магниевых соединений ИОНХ НАН Беларуси, канд. хим. наук;

Мурашкевич А.Н. – д-р техн. наук, профессор кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Останина Т.Н. – д-р хим. наук, профессор (УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина), Екатеринбург, РФ);

Стрельцов Е.А. – зав. кафедрой электрохимии БГУ, д-р хим. наук, профессор;

Шилова О.А. – д-р хим. наук, профессор ИХС РАН, Санкт-Петербург, РФ.

Пянко А.В. – ассист. кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Черник Е.О. – начальник отдела ОНТМ, НИ и НИРС.



М.А. Осипенко, А.А. Касач, А.В. Поспелов,  
И.И. Курило  
(БГТУ, г. Минск)

## **КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ МАГНИЯ В НАСЫЩЕННОМ РАСТВОРЕ ЕГО ГИДРОКСИДА**

Сплавы магния благодаря своей низкой плотности и отличному соотношению плотности и массы являются привлекательным конструкционным материалом для использования в автомобильной, строительной и аэрокосмической промышленности. Однако их повсеместное использование ограничивается низкой коррозионной стойкостью. В настоящее время существует несколько направлений повышения коррозионной устойчивости сплавов магния: легирование, нанесение конверсионных покрытий, плазменное оксидирование, применение растворимых ингибиторов коррозии. Среди растворимых ингибиторов коррозии наибольшую популярность получили ингибиторы на основе солей переходных металлов, которые наряду с антикоррозионными свойствами обладают эффектом самозалечивания при повреждении покрытия. Согласно проведенным исследованиям [1], торможение атмосферной коррозии сплавов магния обусловлено образованием на поверхности тонкой трехслойной структуры, в основном состоящей из гидратированного оксида  $MgO \cdot nH_2O$ . Поэтому определенный интерес представляет изучение кинетических особенностей и механизмов коррозионного поведения магния в растворах, дополнительно содержащих гидроксид магния.

Цель данной работы – установление кинетических особенностей коррозионного поведения литийсодержащих сплавов магния AZ31-xLi (x=4, 8 и 12 масс.%) в насыщенном гидроксидом магния 0.05 М растворе NaCl.

Для изучения защитных свойств использовали метод линейной поляризации в 0.05 М растворе хлорида натрия в отсутствие и при наличии  $Mg(OH)_2$ . Поляризационные кривые (ПК) снимали каждый час в течение 24 ч в диапазоне потенциалов от -200 мВ до +700 мВ относительно стационарного потенциала.

Анализ ПК показал, что с увеличением содержания лития в составе сплава во всех исследуемых коррозионных средах наблюдается смещение потенциала, устанавливающегося на границе раздела фаз электрод/электролит, в область положительных значений.

Введение в 0.05 М раствор NaCl гидроксида магния приводит к облагораживанию стационарного потенциала, что свидетельствует о торможении коррозионных процессов сплавов магния.

На рисунке представлены зависимости значений плотностей токов коррозии сплавов магния AZ31-xLi от времени экспозиции в исследуемых средах. Значения плотностей токов коррозии получали методом экстраполяции тафельских участков ПК на потенциал коррозии.

Полученные результаты показали, что в 0.05 М NaCl в начальный момент времени наибольшей коррозионной устойчивостью обладает магниевый сплав, содержащий лития 4 масс.%, ( $i_{\text{корр}} = 3.08 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$ ). С ростом содержания лития ток коррозии увеличивается и составляет  $1.08 \cdot 10^{-4}$  и  $1.91 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$  для AZ31-8Li и AZ31-12Li соответственно.

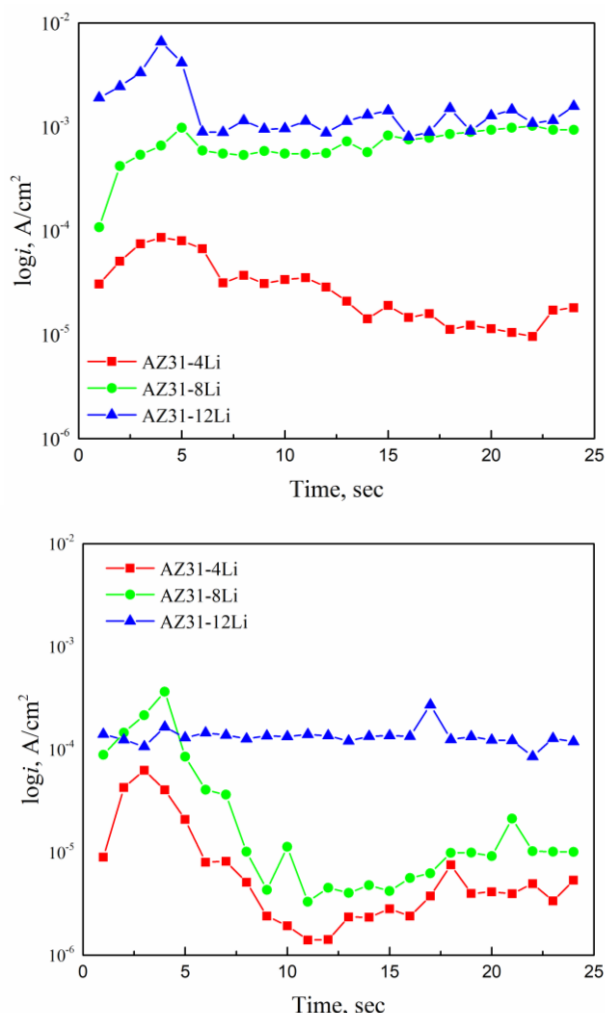


Рисунок – Зависимость плотностей тока коррозии сплавов AZ31-xLi (x=4, 8 и 12 масс.%) от времени экспозиции в растворах 0.05 М NaCl (а) и 0.05 М NaCl + Mg(OH)<sub>2</sub> (б)

В свою очередь, с ростом времени экспозиции до 5 ч наблюдается увеличение  $i_{\text{корр}}$ , а, следовательно, снижению устойчивости сплавов магния. Дальнейшее увеличение времени выдержки образцов в исследуемых средах приводит к некоторому снижению токов коррозии с последующим выходом на плато, что объясняется активным растворением лития и подщелачиванием раствора в приэлектродной области, что способствует формированию защитных пленок гидроксида магния.

При насыщении коррозионной среды гидроксидом магния для всех исследуемых сплавов наблюдается уменьшение токов коррозии по сравнению со значениями, полученными в растворе NaCl, что может свидетельствовать о более активном формировании пассивной пленки на поверхности. В свою очередь, после 4 ч испытаний наблюдается снижения плотности тока коррозии. Это объясняется тем, что вся поверхность образца покрывается толстым слоем гидратированных продуктов коррозии.

Таким образом, введение в коррозионную среду гидроксида магния приводит к торможению процесса растворения литийсодержащих сплавов магния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. Makar, J. Kruger. Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys // Journal of the Electrochemical Society. – Vol. 137. – no. 2. – P. 414–421.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ $KCl-K_2SiF_6$

В настоящее время растёт спрос на кремниевые материалы. Особо чистый кремний используется в производстве полупроводниковой электроники, солнечных батарей.[1] В частности, волокна кремния применяются в качестве материала отрицательного электро-да литий-ионного аккумулятора повышенной ёмкости [2,3]. Основной сложностью исследования кинетики, влияния различных факторов на морфологию является термическая неустойчивость кремнефторидов. Образующийся низкокипящие соединения такие как  $SiF_4$  и  $SiCl_4$  негативным образом сказываются на долговечности материалов реакторов. Впервые проблему низкой стабильности кремния в расплаве осветила группа исследователей под руководством Бибера в 2011 году [4]. Однако в статье не приводятся данные про фтор-хлорные системы, достоинства которых уже не раз освещались в публикациях многих авторов [5].

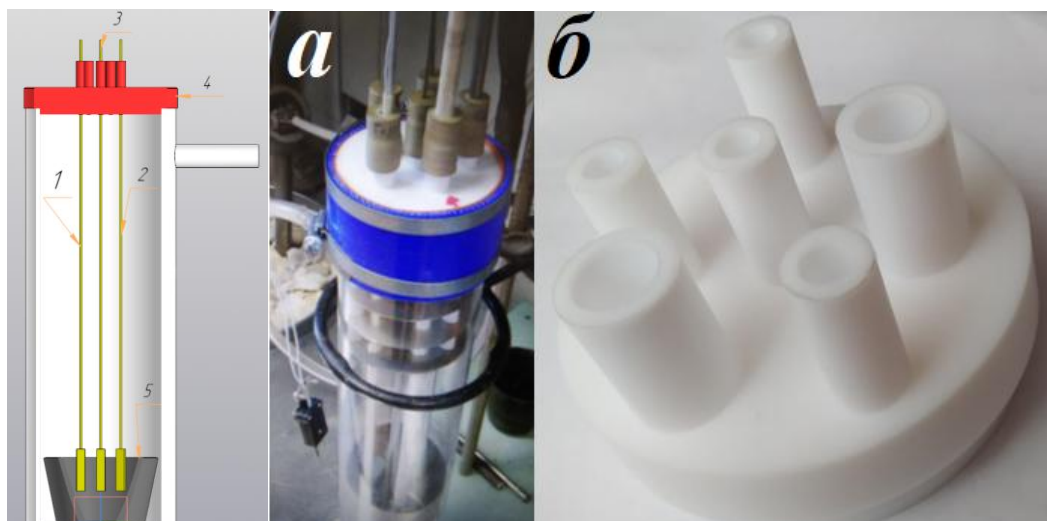


Рисунок 1 – Схемы и фотографии экспериментальной ячейки и фторопластовой крышки

1 – электрод сравнения; 2 – противоэлектрод; 3 – рабочий электрод; 4 – фторопластовая крышка; 5 – стеклоуглеродный стакан.

Целью данной работы является: методом циклической вольтамперометрии исследование стабильности кремния в расплаве  $KCl-K_2SiF_6$  и  $KCl-K_2SiF_6-SiO_2$  при температуре  $790^{\circ}C$ .

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона. Исследования проводили при помощи циклической вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB и ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Netherlands). Квазиэлектродом сравнения и противоэлектродом во всех экспериментах служил кремний. Вольтамперограммы снимались с интервалом в 1 час на протяжении 8-10 часов до достижения постоянного значения концентрации при скоростях развёртки 0,1, 0,5, 1, 1,5 В/с. На рисунке 1 представлена схема экспериментальной установки.

На рисунке 2 представлены вольтамперограммы для системы  $KCl-K_2SiF_6$  снятые с интервалом в 1 час при скорости развёртки 0,1 В/с.

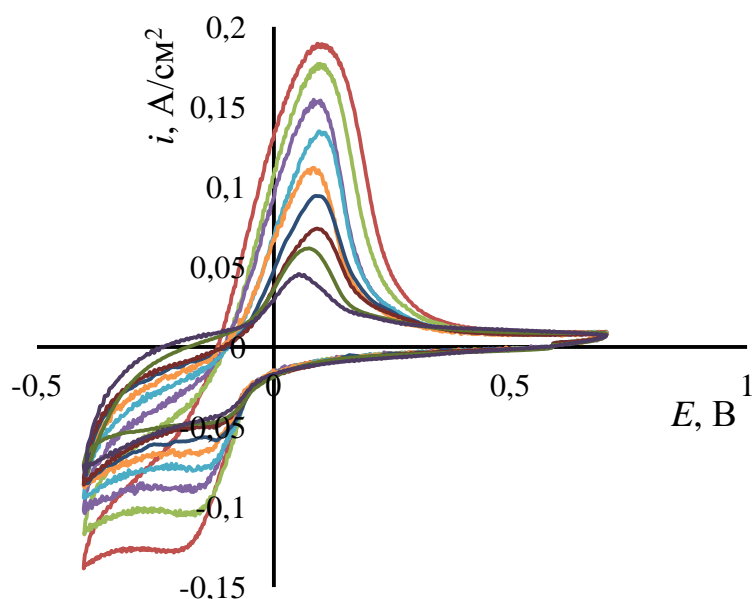


Рисунок 2– Циклические вольтамперограммы для системы  $KCl-K_2SiF_6$  снятые при скорости развёртки 0,1 В/с.

Как можно заметить по рисунку 2 с течением времени происходит снижение плотности тока пика. После математической обработки полученных экспериментальных данных и расчёта концентрации кремния на каждом временном промежутке при помощи уравнения бердзинса делахея. Так на рисунке 3 представлена кинетическая кривая, а также кинетическая кривая в полулогарифмических координатах. По последней определяли константу скорости химической реакции.



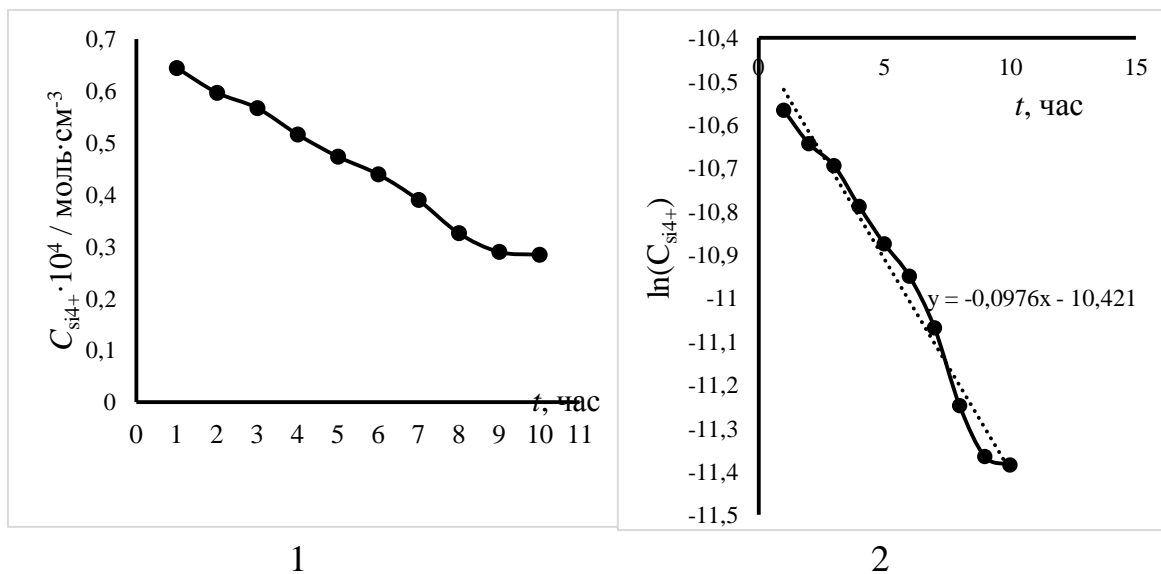


Рисунок 3– Результаты математической обработки данных о стабильности системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$

1– Кинетическая кривая, 2– Кинетическая кривая в полулогарифмических координатах

Угловой коэффициент кривой, изображённой на рисунке 3.2. представляет собой константу скорости химической реакции (1/час). При пересчёте на величины системы СИ получим  $2,71 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

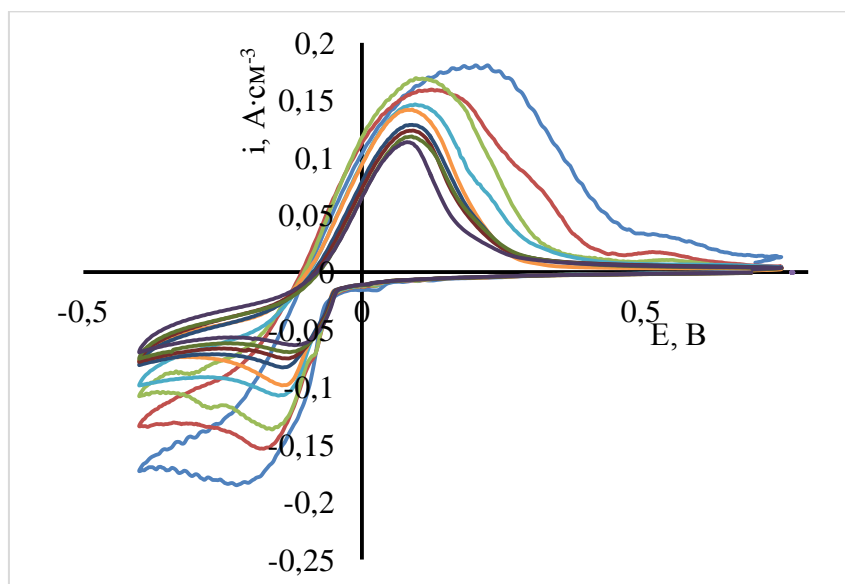


Рисунок 4– Циклические вольтамперограммы для системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  снятые при скорости развёртки 0,1 В/с.

Аналогичные исследования были проведены для системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  поскольку кислород содержащие соединения кремния не являются легколетучими, и поэтому можно предположить, что внесение кислород содержащих соединений позволит существенно увеличить стабильность ионов кремния в исследуемой системе. На рисунке 4 представлены вольтамперограммы при скорости развёртки 0,1 В/с.

Так же, как и предыдущем случае, полученные данные обработали и построили кинетические кривые для установления величины константы скорости химической реакции, представленные на рисунке 5.

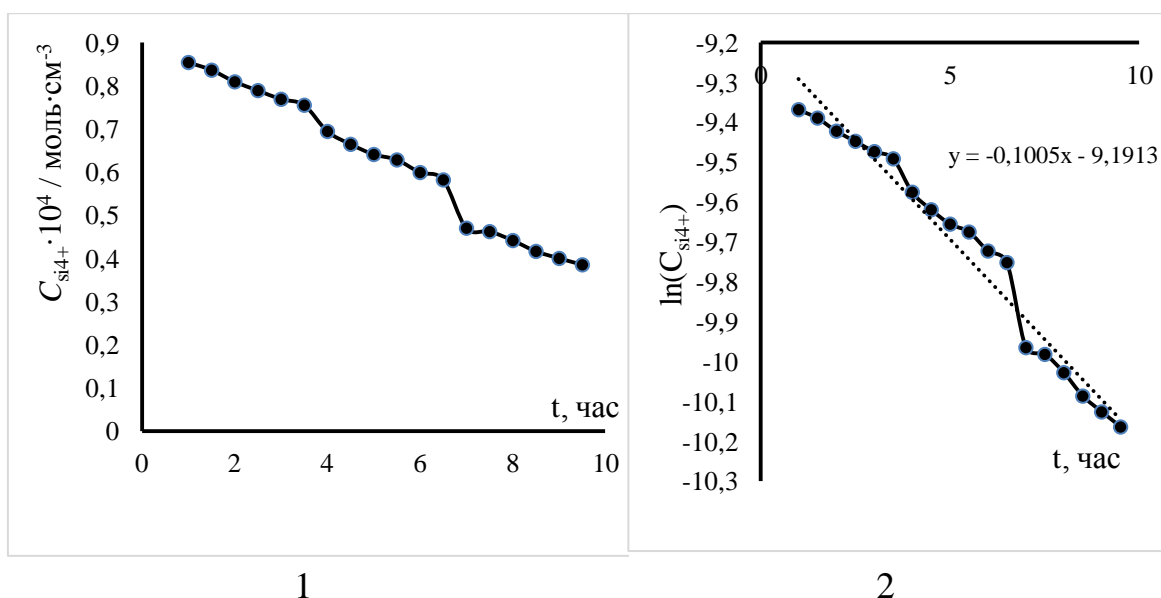


Рисунок 5– Результаты математической обработки данных о стабильности системы  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$

1– Кинетическая кривая, 2– Кинетическая кривая в полулогарифмических координатах

Значение константы скорости химической реакции в системе СИ численно равно  $2,79 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

Вывод: в малофторидных системах наблюдается низкая стабильность кремния в расплаве. В сравнении с системами на основе фторидов щелочных металлов значение константы скорости больше на 2-3 порядка. Кислород содержащая добавка влияния на стабильность кремния в расплаве не оказывает.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Elwell, Mazingira (December 1981) to be published.

2. S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil, *J. Power Sources* 119 (2003) 591.
3. U. Kasavajjula, C.S. Wang, A.J. Appleby, nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources* 163 (2007) 1003.
4. Bieber, A. L., Massot, L., Gibilaro, M., Cassayre, L., Chamelot, P., & Taxil, P. (2011). Fluoroacidity evaluation in molten salts. *Electrochimica Acta*, 56(14), 5022-5027.

О.Б. Павленко, Ю.А. Устинова, С.И. Жук,  
А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков  
(УрФУ, ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$

В настоящее время активно ведутся теоретические и экспериментальные исследования, направленные на разработку литий-ионных аккумуляторов, фоточувствительных элементов, компонентов микро- и нанoeлектроники на базе кремния с улучшенными эксплуатационными характеристиками [1]. Задачами современных научных работ является синтез высокочистого нано- и микро размерного кремния управляемой морфологии [2], а также кремния с контролируемым содержанием микропримесей элементов III или V группы периодической таблицы элементов [3].

В данной работе выполнена серия экспериментов по электроосаждению кремния из легкоплавкого расплава (мол.%)  $25\text{LiCl-16KCl-59CsCl}$  с добавкой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в зависимости от потенциала катода и температуры.

Для приготовления расплавов использовали предварительно перекристаллизованные хлориды, а также  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , очищенный от кислородных примесей гидрофторированием. Эксперименты проводили в герметичном аргоновом боксе: стеклоуглеродный тигель с навесками солей размещали в кварцевой реторте с крышкой из фторопласта. Электроосаждение кремния производили на стеклоуглеродные пластины в потенциостатическом режиме, при этом в качестве противоиэлектрода и квазиэлектрода сравнения использовали кремний. Диапазон потенциалов электроосаждения кремния определяли на основании вольтамперных измерений.

Морфологию и элементный состав катодного осадка после отделения от остатков электролита анализировали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 4 LMS (TESCAN, Чешская республика) с приставкой для энергодисперсионного анализа.

В таблице представлены параметры и результаты экспериментов по электроосаждению кремния в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ .

В результате экспериментов были получены осадки кремния в виде равномерно распределенных по поверхности электрода дендритов сферической формы диаметром от 0,2 до 1,0  $\mu\text{м}$  с содержанием кислорода не более 2 мас.%.

Таблица – Параметры и результаты электроосаждения кремния в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$

№	$T$ , °C	Потенциал осаждения, В	Время, ч	Описание осадка
1	585	-0,3	4	дендриты сферической формы диаметром 0,5 до 1,0 $\mu\text{m}$
2	530	-0,2	3	дендриты сферической формы диаметром от 0,3 до 0,7 $\mu\text{m}$
3	530	-0,4	3	дендриты сферической формы диаметром от 0,3 до 0,7 $\mu\text{m}$
4	530	-0,25	3	дендриты сферической формы диаметром 0,2 до 0,4 $\mu\text{m}$

На рисунке представлена микрофотография типичного осадка кремния вышеуказанных экспериментов.

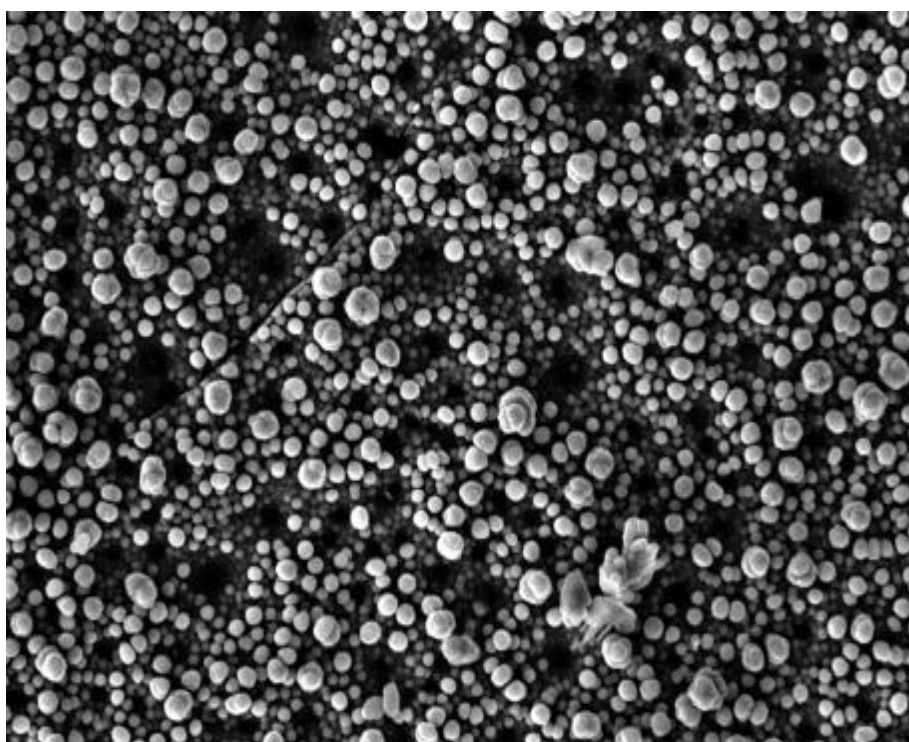


Рис 1. Микрофотография осадка кремния, полученного электролизом расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  на стеклоуглероде при температуре  $530^\circ\text{C}$  и потенциале катоде  $-0.4\text{ В}$

Дальнейшая работа будет направлена на изучение влияния режима электролиза и материала катода на морфологию кремниевых



осадков, а также на определение потенциальных областей применения полученных осадков в зависимости от их морфологии.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Galashev, A.Y. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries / A.Y. Galashev, A.S Vorobev // *Electrochimica Acta*. – 2021. – 378. – 138143.
2. Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / Ю.П. Зайков, С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.А. Исаев // *Расплавы* – 2016. – 5. – С.441–454.
3. Laptev M. Electrodeposition of aluminum-doped thin silicon films from the KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-AlF<sub>3</sub> melt / M. Laptev, A. Khudorozhkova, A. Isakov, O. Grishenkova, S. Zhuk, Yu. Zaikov // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2021. – 86, 11. – С. 1075–1087.

УДК 541.135

А.В. Новоселова<sup>1,2</sup>, В.В. Смоленский<sup>1,2</sup>, А.А. Рыжов<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия)

## **ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ (III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Расплавленные соли являются перспективной средой в технологии получения высокочистых металлов, в частности редкоземельных, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств. В природе редкоземельные металлы (РЗМ) разделены на две группы: цериевая, включающая более легкие лантаноиды – от лантана до гадолиния, и иттриевая, состоящая из иттрия и остальных элементов группы. Расплавленные хлориды щелочных металлов и их смеси являются хорошими реакционными средами для селективного растворения или осаждения РЗМ. Они представляют собой ионные жидкости с дальнедействующим кулоновским взаимодействием частиц. Растворение многозарядных катионов в расплавленных хлоридных средах сопровождается образованием комплексных ионов различной конфигурации. Для разработки и совершенствования технологических операций электролитического получения и/или рафинирования лантаноидов необходимо иметь всесторонние сведения об электрохимических и термодинамических характеристиках солевых расплавов, содержащих редкоземельные элементы.

Электрохимическое поведение ионов Dy(III) до металла исследовали в расплавленных солевых смесях  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  и  $\text{CsCl}$  в интервале температур 723-1073 К в атмосфере инертного газа методами циклической, квадратно-волновой вольтамперометрии и потенциометрии при нулевом токе. Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

Циклические вольтамперограммы расплавленной смеси  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$  (1) и  $\text{CsCl}-\text{DyCl}_3$  (2), полученные на молибденовом инертном электроде при 958 К, приведены на рис. 1. Они характеризуются одним катодным пиком восстановления и соответствующим ему анодным пиком окисления. Это указывает на то, что реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла

протекает в одну стадию с возможным участием трех электронов. Увеличение скорости сканирования приводило к смещению потенциала катодного пика тока в сторону более электроотрицательных значений. В то же время катодные пики токов были прямо пропорциональны корню квадратному от скорости развертки потенциала.

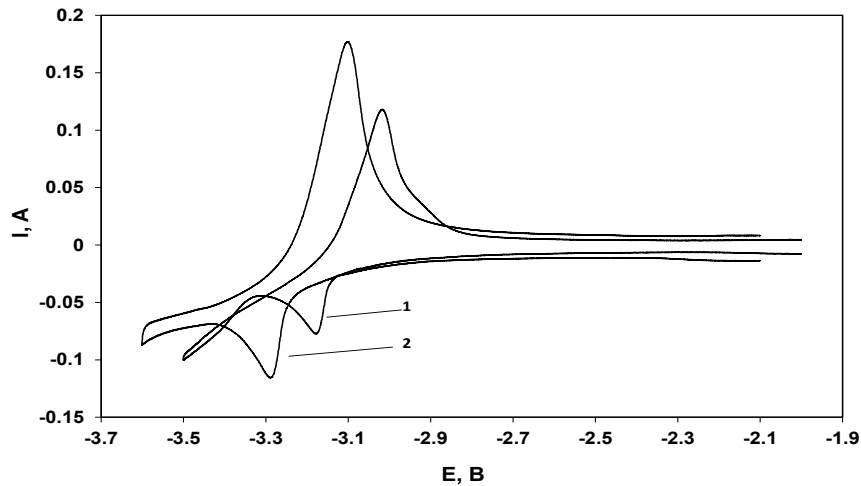


Рис 1. Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{LiCl-KCl-DyCl}_3$  (1) и  $\text{CsCl-DyCl}_3$  (2), полученные на Мо электроде, при 958 К.  $C(\text{DyCl}_3) = 2,13$  мас. % ( $3\text{LiCl-2KCl}$ ),  $C(\text{DyCl}_3) = 2,84$  мас. % ( $\text{CsCl}$ ).

Для определения числа электронов электродной реакции был использован метод квадратно-волновой вольтамперометрии. Асимметричная катодная кривая гауссовой формы была получена в растворе  $\text{NaCl-CsCl-DyCl}_3$  при 896 К, рис. 2. Число электронов электродной реакции рассчитывали по уравнению (1), измеряя ширину полувысоты пика восстановления в области изменения частоты 6–22 Гц. Рассчитанное число электронов ( $n$ ) для реакции восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла было равно  $n = 2,95 \pm 0,05$ , т.е. близко к трем. Аналогичные результаты были получены нами в других солях-растворителях.

$$W_{1/2} = 3,52 \frac{RT}{nF}, \quad (1)$$

Согласно теории циклической вольтамперометрии процесс катодного восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла в хлоридных расплавах разного катионного состава протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда.



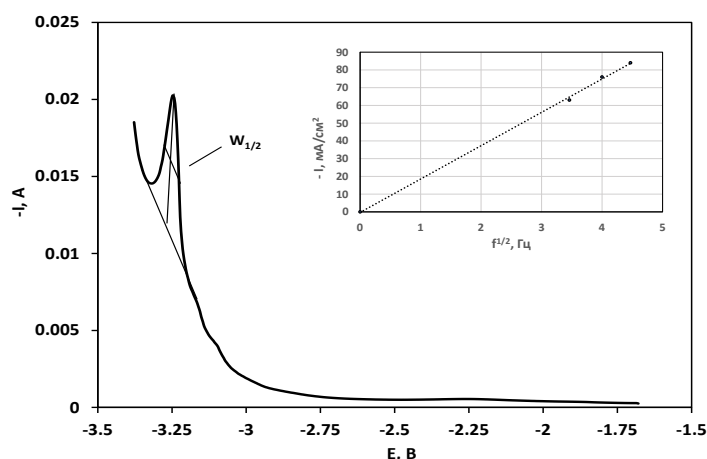


Рис 2. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава NaCl-CsCl-DyCl<sub>3</sub> при 895 К. С(DyCl<sub>3</sub>) = 2,63 мас.%. Высота импульса – 25 мВ; шаг потенциала – 1 мВ; частота – 14 Гц. На вставке: Соотношение между пиком тока и корнем квадратным из частоты.

Коэффициенты диффузии комплексных ионов [DyCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> в солевых расплавах определяли методом циклической вольтамперометрии по уравнению (3), справедливого для случая необратимой системы при использованных скоростях сканирования.

$$I_p = 0,496nFSC_0 \left( \frac{\alpha n F D v}{RT} \right) \quad (3)$$

Зависимости коэффициентов диффузии от температуры подчиняются закону Аррениуса и описываются следующими уравнениями:

$$\lg D = -2,35 - \frac{1790}{T} \pm 0,02 \quad (3\text{LiCl}-2\text{KCl}) \quad (4)$$

$$\lg D = -2,81 - \frac{1920}{T} \pm 0,02 \quad (\text{NaCl}-2\text{CsCl}) \quad (5)$$

$$\lg D = -3,15 - \frac{2010}{T} \pm 0,02 \quad (\text{CsCl}) \quad (6)$$

Коэффициенты диффузии ионов диспрозия (III) уменьшаются с возрастанием эффективного радиуса катионов щелочных металлов в ряду от Li<sup>+</sup> к Cs<sup>+</sup>. Это происходит из-за увеличения прочности связи Dy-Cl в комплексном ионе [DyCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> и уменьшения перескокового вклада в общий механизм диффузии. Повышение температуры приводило к закономерному возрастанию коэффициентов диффузии во всех солях-растворителях.

Измерения условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе, используя уравнение Нернста (7):

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}} = E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* + \frac{RT}{nF} \ln X_{\text{DyCl}_3} \quad (7)$$

Экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейными уравнениями с применением программного обеспечения Origin Pro версии 7.5:

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3,401 \pm 0,009) + (6,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}T \pm 0,007 \text{ В} \quad (8)$$

(3LiCl-2KCl)

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3,827 \pm 0,005) + (6,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}T \pm 0,003 \text{ В} \quad (9)$$

(NaCl-2CsCl)

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3,921 \pm 0,007) + (6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}T \pm 0,005 \text{ В} \quad (10)$$

(CsCl)

В таблице 1 обобщены электрохимические и термодинамические данные в расплавленных хлоридах щелочных металлов при разных температурах.

Таблица 1 – Условные стандартные потенциалы пары Dy(III)/Dy и основные термодинамические характеристики образования хлорида диспрозия в исследованных расплавах при разных температурах

Расплав	T, К	$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^*$ , В	$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^*$ , кДж/моль	$\Delta H_{\text{DyCl}_3}^*$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*$ , Дж/моль
3LiCl- 2KCl	723	-2,953	-854,8	-984,5	179
	773	-2,952	-845,8		
	823	-2,878	-833,3		
NaCl- 2CsCl	823	-3,164	-915,9	-1028,8	191
	873	-3,131	-906,4		
	923	-3,098	-896,8		
	973	-3,065	-887,3		
CsCl	973	-3,259	-943,6	-1073,2	197
	1023	-3,225	-933,7		
	1073	-3,191	-923,9		

Полученные результаты, представленные в таблице 1, указывают на то, что относительная устойчивость комплексных ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$  увеличивается в ряду от LiCl к CsCl.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.



УДК 544.65

Михайлова Т.С., Мясоедова Т.Н., Пташник В.В., Бут А.А.  
(Южный Федеральный Университет, Таганрог, Россия)

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ**

Кремний-углеродные пленки (КУП) привлекают большое внимание как перспективный материал для применения в электронных устройствах благодаря своему длительному сроку службы, высокой термической и химической стабильности в жестких физико-химических средах [1, 2]. КУП представляют собой целый класс аморфных нанокристаллических пленок, включающих атомы кремния и углерода, а также допускающих содержание других элементов (кислород, водород, азот, атомы металлов и др.). При этом модификация атомами переходных металлов может значительно улучшать характеристики КУП, изменяя их электрофизические, оптические и механические свойства и увеличивая адгезию за счет уменьшения внутренних механических напряжений и образования взаимодействующих структур С-Ме-подложка [3]. Среди широкого спектра переходных металлов наиболее перспективными материалами, обладающими низкой стоимостью, экологической безопасностью и наличием в больших количествах в природе, являются марганец и никель.

В предыдущих работах [4, 5] было показано, что КУП заданной толщины можно получать простым в реализации электрохимическим методом из органических электролитов. Возможна и модификация пленок атомами металлов. Так при введении в структуру пленки атомов марганца образуются соединения марганца с кремнием и углеродом [4]. В данной работе исследованы электрохимические процессы осаждения марганецсодержащих пленок, которые планируется использовать для создания импедансометрических датчиков газов.

Для достижения указанной цели была разработана специальная структура подложки для импедансометрического датчика. На поликор марки ВК-100, толщиной 1 мм, методом вакуумного термического испарения наносили проводящий слой меди, окруженный подслоями хрома ( $C_{Cr}=15$  нм,  $C_{Cu}=2$  мкм). Методом лазерной деметаллизации формировали встречно-штыревую структуру площадью  $1\text{ см}^2$ , с шагом между проводниками 50 мкм и шириной проводника в проводящем слое также 50 мкм. Лазерный метод формирования топологии был

применен с целью удешевления технологии изготовления датчиков, в связи с тем, что современное лазерное оборудование способно формировать топологию вплоть до расстояния 6 мкм-20 мкм проводник-зазор без применения методов классической фотолитографии. Далее, как описано в работе [4], образец помещали вместе с графитовым электродом в гальваническую ячейку с расстоянием между двумя электродами 1 см. В качестве электролита использовали раствор метанола с гексаметилдисилазаном в соотношении 9:1. Для формирования модифицирующей добавки в указанный электролит добавляли пятиводную соль сульфата марганца в соотношении 0,01% к общей массе электролита. Осаждение производили в три этапа. На первом этапе в течение 40 минут осаждали «чистую» КУП в качестве адгезионного слоя [4]. На втором этапе производили осаждение марганецсодержащей пленки в течение нескольких минут. На третьем этапе – вновь «чистой» КУП. Кривые осаждения представлены на рис. 1.

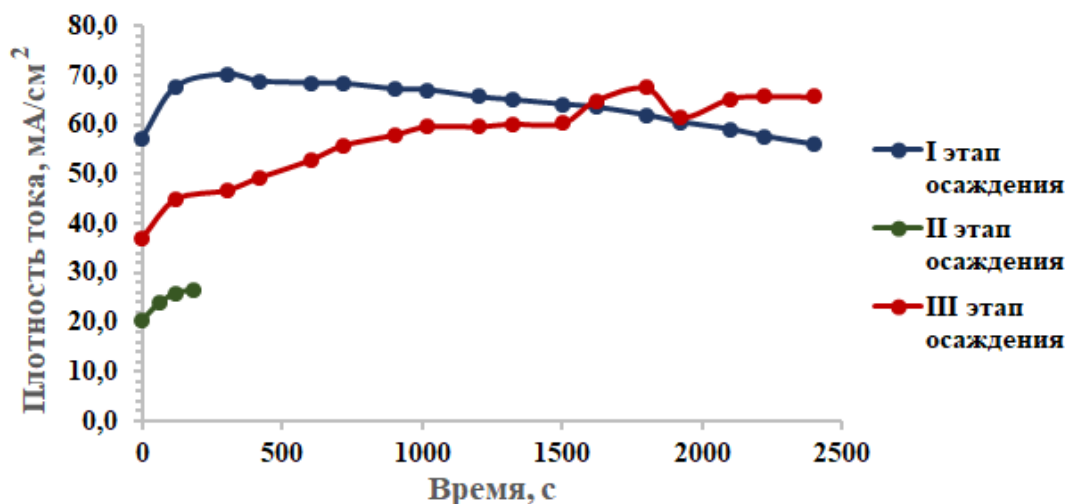


Рис 1. Зависимость плотности тока от времени при трехэтапном осаждении марганецсодержащей кремний-углеродной пленки.

Из рисунка видно: на первом этапе осаждение пленки на подложку происходит наиболее активно, что выражается в падении тока после его кратковременного роста при уменьшении объема электролита. Введение соли марганца значительно увеличивает проводимость раствора, что сопровождается ростом плотности тока. При осаждении на металлсодержащую КУП наблюдается незначительный рост плотности тока.

Далее один образец подвергали термическому отжигу при 200°C в течение 2 часов.

Для обоих образцов исследовалась стабильность характеристики электрохимического импеданса в диапазоне частот 1 Гц-100 кГц при постоянном токовом значении 500 мВ. Полученные результаты представлены на рис. 2.

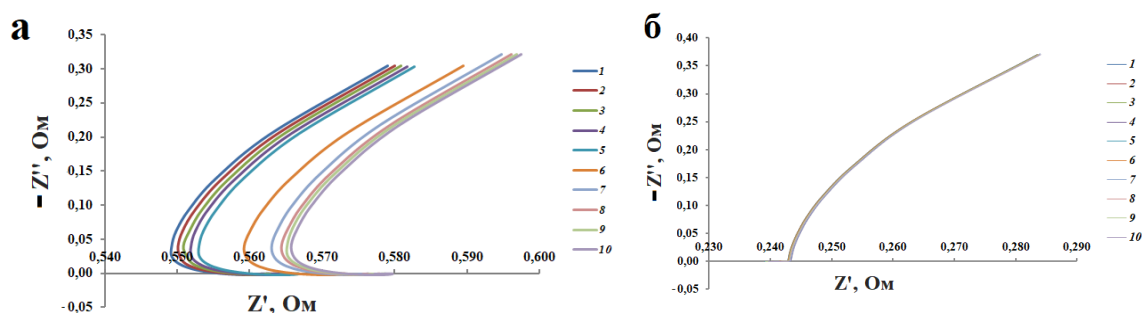


Рис 2. Стабильность характеристики электрохимического импеданса датчиков на основе кремний-углеродных пленок, легированных марганцем: не подвергавшихся термической обработке (а); после двухчасового отжига при температуре 200°C (б).

Из представленных графиков видно, что образец датчика, не прошедшего термообработку, характеризуется крайне нестабильной реальной частью импеданса, что связано, по-видимому, со сложной многофазной нестабилизированной структурой КУП [4]. У образца, прошедшего термообработку наблюдается стабилизация активного сопротивления. Таким образом, можно говорить о возможных перспективах его использования в качестве импедансометрического датчика газовых сред, что будет исследовано в дальнейшем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhuang, H. Electrochemical properties and applications of nanocrystalline, microcrystalline, and epitaxial cubic silicon carbide films / H. Zhuang, N. Yang, L. Zhang et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – 7, 20. – P. 10886-10895.
2. Chang, C.-H. High-temperature all solid-state microsupercapacitors based on sic nanowire electrode and YSZ electrolyte / C.-H. Chang, B. Hsia, J.P. Alper et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – 7,48. – P. 26658-26665.
3. Ding, X.-Z. Structural and mechanical properties of Ti-containing diamond-like carbon films deposited by filtered cathodic

vacuum arc / X.-Z. Ding, B.K. Tay, S.P. Lau et al. // Thin Solid Films. – 2002. – 408,1-2. – P. 183-187.

4. Mikhailova, T.S. The two-stage electrochemical deposition of a manganese-doped silicon-carbon film onto the silicon (100) substrate [Text] / T.S. Mikhailova, M.N. Grigoryev, T.N. Myasoedova // <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1410/1/012027> doi:10.1088/1742-6596/1410/1/012027; режим доступа, свободный.

5. Григорьев, М.Н. Получение кремний-углеродных пленок на электропроводящей и диэлектрической подложках методом электрохимического осаждения / М.Н. Григорьев, Т.С. Михайлова, Т.Н. Мясоедова // Известия ЮФУ. Технические науки. - 2018. - 7 (201). - С. 56-66.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОКОСЪЁМНИКА ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ**

В связи с развитием автомобильного транспорта, а также растущей антропогенной нагрузкой на окружающую среду, электрический транспорт становится всё более привлекательным. При этом существующие графитовые аноды для литий-ионных батарей практически достигли предела по ёмкости (372 мА·ч/г). В последнее время активный интерес исследователей всего мира вызывает металлический литий в качестве анодного материала, который обладают сверхвысокой теоретической ёмкостью (3860 мА·ч/г) и самым низким электрохимическим потенциалом (-3,04 В) [1].

Однако использование литий-металлических батарей невозможно до решения проблем, связанных с их безопасностью и высокой необратимой ёмкостью. В отличие от литий-ионных батарей, где накопление лития на аноде происходит за счёт образования интеркалированных соединений графита, в литий-металлических батареях происходит осаждение металлического лития на поверхности токосъёмника. Данный процесс характеризуется существенной неравномерностью – даже при низких плотностях тока перенос ионов происходит преимущественно в неоднородные области поверхности электрода, что вызывает рост так называемых дендритов лития. При высоких плотностях тока уменьшается концентрация анионов в электролите вблизи анода, что приводит к появлению объёмного заряда, в результате чего ионы из ближайших к растущему дендриту областей переходят на поверхность самого дендрита, тем самым усиливая его рост [2].

Металлический литий в системе термодинамически нестабилен, он вступает в реакции с органическим электролитом с образованием твёрдого межфазного слоя (SEI). Рост дендритов может приводить к разрушению данного слоя, обнажая поверхность чистого металлического лития, который в свою очередь тоже вступает в реакции с образованием нового межфазного слоя. При этом расходуется большое количество лития и самого электролита, из-за чего повышается внутреннее электрическое сопротивление и снижается кулоновская эффективность. Сами дендриты лития также могут отрываться от поверхности анода, достигнув определённой



длины, что приводит к образованию «мёртвого» лития, который не проявляет электрохимической активности [3].

В качестве многообещающего решения проблемы дендритов лития часто предлагают использовать объёмные матрицы или токосъёмники, обладающие высокой электропроводностью, удельной поверхностью, а также снижающие эффективную плотность тока. В качестве материалов для объёмных матриц обычно рассматриваются углеродные наносферы, волокна, нанотрубки, восстановленный оксид графена, а также другие материалы, эффективность которых показана в ряде работ [1, 4-5].

В нашем исследовании в качестве углеродной матрицы использовались малостенные углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные из метана CVD-методом на Co/MgO катализаторе при температуре 900 °С. Микрофотографии СЭМ углеродных нанотрубок представлены на рисунке 1. Так как исходные УНТ представляют собой агломераты микронного размера, перед нанесением на токосъёмник они тщательно обрабатывались в проточном ультразвуковом диспергаторе в дистиллированной воде в течение 48 часов, отфильтровывались и повторно диспергировались в растворе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (0,6%), а затем снова подвергались УЗ обработке в течение 60 минут. Готовились суспензии с содержанием УНТ 0,2; 0,4; 0,7%.

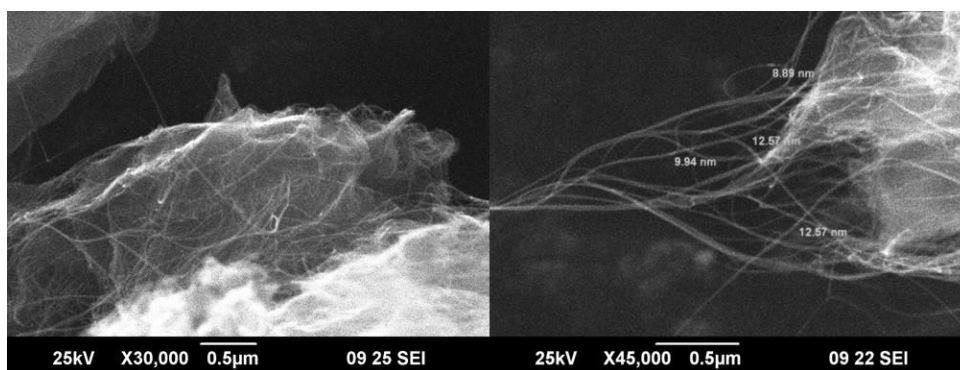


Рис 1. Морфология углеродных нанотрубок.

Нанесение суспензии проводилось на ракельной установке на предварительно покрытую токопроводящим адгезивом медную фольгу, которая является типичным токосъёмником.

Толщина нанесенных слоев составила от 15 до 20 мкм, сопротивление – 1-2 Ом в зависимости от концентрации УНТ, что приемлемо для анода литий-металлических батарей.

Таким образом, нами было показано, что методом конверсии метана на Co/MgO катализаторе можно получить углеродные

нанотрубки, обладающие достаточными характеристиками для дальнейшего их изучения в качестве материала создания эффективной углеродной сети для модификации поверхности токосъёмника литий-металлических батарей и решения проблемы образования дендритов лития.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Song, X. Carbon nanotubes loaded with carbon nanofibers as scaffold for Li metal battery anodes / X. Song, X. Zeng, J. Zou, F. Zhao, H. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – №. 854. – pp. 157122.
2. Tikekar, M. D. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries / M. D. Tikekar, S. Choudhury, Z. Tu, L. A. Archer // *Nature Energy*. – 2016. – V. 1, №. 9. – pp. 1-7.
3. Li, X. Redistributing Li-ion flux and homogenizing Li-metal growth by N-doped hierarchically porous membranes for dendrite-free Lithium metal batteries / X. Li, Z. Chu, H. Jiang, Y. Dai, W. Zheng, A. Liu, X. Jiang, G. He // *Energy Storage Materials*. – 2021. – №. 37. – pp. 233-242.
4. Zhang, A. A carbon nanofiber network for stable lithium metal anodes with high Coulombic efficiency and long cycle life / A. Zhang, X. Fang, C. Shen, Y. Liu, C. Zhou // *Nano Research*. – 2016. – V. 9, №. 11. – pp. 3428-3436.
5. Cheng, X. B. Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries / X. B. Cheng, T. Z. Hou, R. Zhang, H. J. Peng, C. Z. Zhao, J. Q. Huang, Q. Zhang // *Advanced materials*. – 2016. – V. 28, №. 15. – pp. 2888-2895.

А.А. Филатов,  
А.В. Суздальцев, канд. хим. наук  
Ю.П. Зайков, проф., д-р хим. наук  
(ИВТЭ УрО РАН, УрФУ, г. Екатеринбург)

## **КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ**

В настоящее время сплавы на основе системы Al-Zr все чаще применяют в аэрокосмической отрасли, авиастроении и энергетике благодаря их малой плотности, высокой прочности, коррозионной стойкости, термостойкости и относительно высокой электропроводности [1]. Разрабатываемый нами способ получения сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе оксидно-фторидных расплавов KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub> [2] включает в себя ряд взаимосвязанных процессов, протекающих вблизи жидкометаллического алюминиевого катода. Для определения параметров электролиза расплавов KF-AlF<sub>3</sub>, NaF-AlF<sub>3</sub> и KF-NaF-AlF<sub>3</sub> с добавками ZrO<sub>2</sub> необходимы данные о закономерностях электровосстановления циркония и алюминия из исследуемых расплавов.

В данной работе была изучена кинетика электровосстановления оксида циркония во фторидных расплавах.

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродном реакторе, для защиты от выгорания и протекания расплава внутренний графитовый тигель, размещали в защитном алундовом контейнере. Зазор между алундовым контейнером и графитовым тиглем заполняли графитовой крошкой. Там же размещали нихромовый токоподвод. В графитовый тигель реактора загружали исследуемый расплав массой 150-200 г и нагревали до рабочей температуры. После плавления в расплав погружали электроды, добавляли необходимое количество оксида циркония (0.5-1.5 мас. %) и выдерживали смесь в течение 60 минут для максимального растворения загруженного оксида. Опыты проводили в атмосфере воздуха в условиях естественной конвекции расплава. По окончании эксперимента, расплав сливали в изложницу и анализировали. При измерениях вспомогательным электродом (противоэлектродом) служил графитовый тигель реактора. В качестве рабочего электрода использовали стержни из вольфрама (Ø 0.8 мм, погружение 10 мм) и стеклоуглерода (Ø 2.5 мм, погружение 10 мм). Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO<sub>2</sub> электрода.

На Рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  при температуре  $750^\circ\text{C}$ . Видно, что катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах  $-1.6\dots-1.7$  В относительно потенциала  $\text{CO/CO}_2$  электрода, а в области потенциалов  $-1.8\dots-1.9$  В появляется диффузионный пик **Al**, связанный с разрядом ионов алюминия. Дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия (волна **K**). При развертке потенциала в анодную сторону виден четкий пик **Al'** растворения образовавшегося алюминия в области потенциалов  $-1.4\dots-1.5$  В, а также пик растворения калия **K'** при высоких скоростях развертки потенциала. Представленные на Рис. 1 зависимости согласуются с ранее полученными результатами электрохимических измерений в расплавах  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  на стеклоуглероде. При введении  $\text{ZrO}_2$  в расплав  $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  на катодной ветви вольтамперограмм появляются площадка **ZrI** и пик **ZrII** разряда ионов электроактивных ионов при потенциалах  $-1.4$  и  $-1.6$  В, соответственно. Наличие двух откликов может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава, а также совместным разрядом циркония с образованием элементарного циркония и разрядом алюминия с образованием интерметаллидного соединения  $\text{Al}_x\text{Zr}$

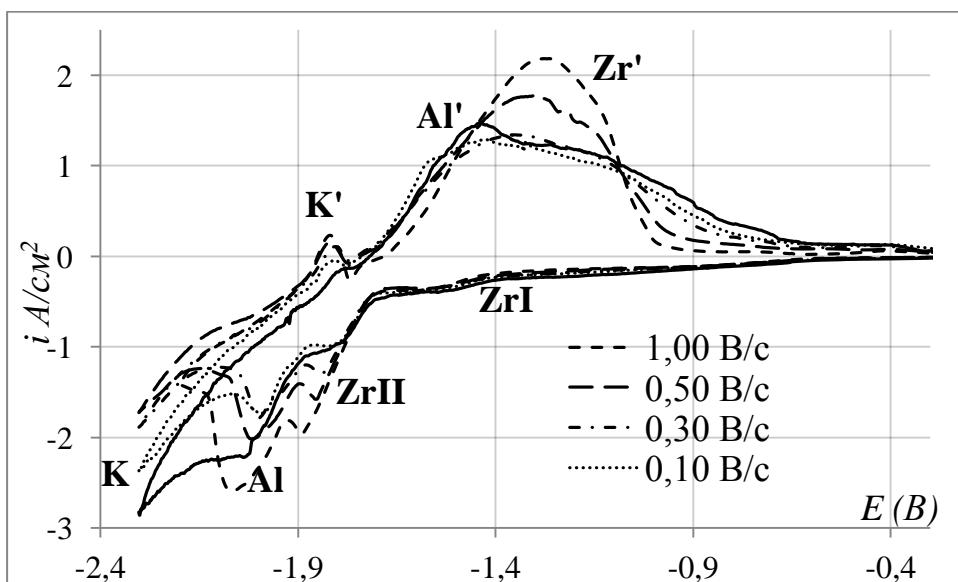


Рис 1. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплавах  $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)\text{Al}_2\text{O}_3$  с 1 мас. %  $\text{ZrO}_2$  при скоростях развертки потенциала  $0.05\text{-}1$  В/с и температуре  $750^\circ\text{C}$ .

Из них для более выраженного пика ZrII получены диагностические зависимости (Рис. 2 и 3) плотности тока пика ( $i_p$ ) от квадратного корня развертки потенциала ( $v^{1/2}$ ) и потенциала пика ( $E_p$ ) от натурального логарифма скорости развертки потенциала ( $\ln(v)$ ). Для всех концентраций ZrO<sub>2</sub> в исследуемом расплаве плотности токов пиков выделения циркония ZrII увеличиваются при увеличении скорости развертки потенциала, а потенциалы пиков тока смещаются в отрицательную область. Это указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым, т.е. протекает не в условиях замедленной доставки электроактивных ионов к катоду.

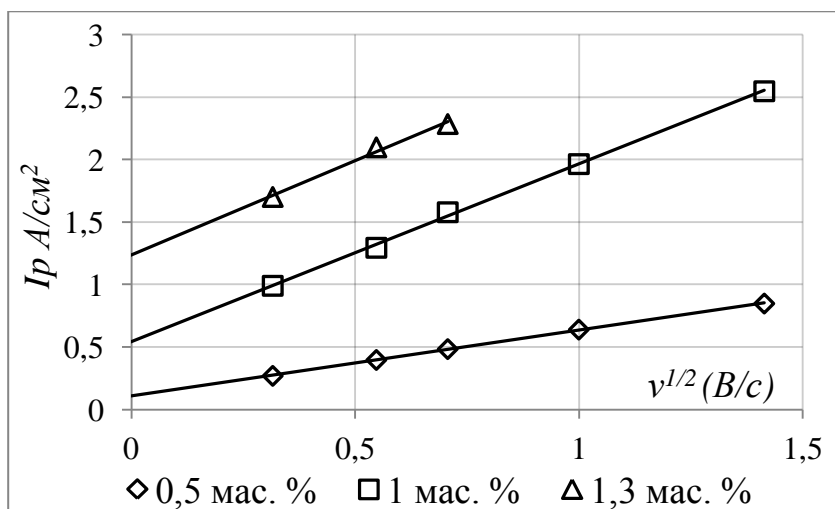


Рис 2. Зависимости плотностей токов пика от корня скорости развертки потенциала на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF<sub>3</sub>-(0.5 мас. %)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

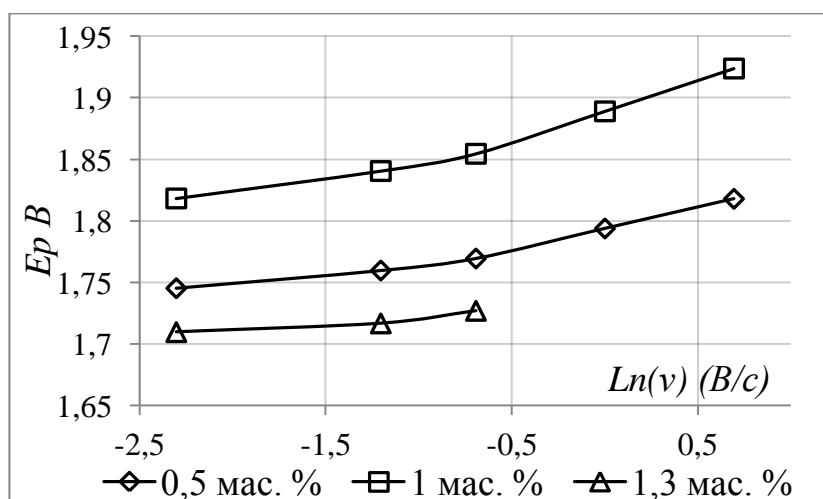


Рис 3. Зависимости потенциалов пика выделения циркония от логарифма скорости развертки на стеклоуглероде в расплавах KF-AlF<sub>3</sub>-(0.5 мас. %)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Добавление  $ZrO_2$  в расплав приводит к усложнению механизма электро-выделения алюминия ввиду предшествующего процесса электровыделения циркония. В этом случае, алюминий может разряжаться параллельно на материале рабочего электрода, а также на предварительно выделившемся цирконии.

Близкая картина наблюдается на вольтамперограммах, характеризующих кинетику электровыделения алюминия и циркония из исследуемых расплавов на вольфраме Рис 4. Выделение алюминия наблюдается отрицательнее  $-1.5$  В относительно потенциала  $CO/CO_2$  электрода, а соответствующий диффузионный пик  $Al'$  формируется при  $-1.8...-1.9$  В. электровыделение циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде. Это может объясняться деполяризацией по причине образования интерметаллидных соединений вольфрама как с цирконием, так и с алюминием.

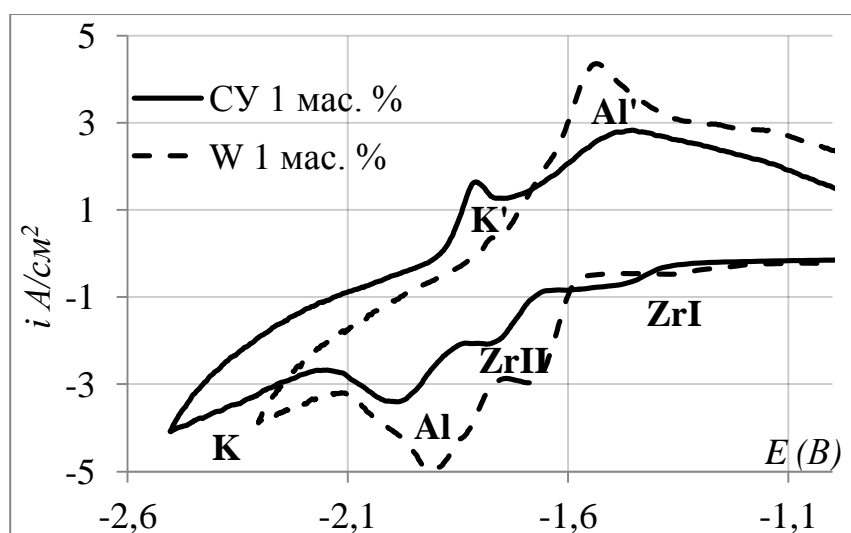


Рис 4 Вольтамперограммы полученные на стеклоуглероде и вольфраме в расплаве  $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас. \%})Al_2O_3$  с 1 мас. %  $ZrO_2$  при температуре  $750$  °С и скорости развертки потенциала  $1$  В/с.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Filatov A.A. Modifying Ability of an Al–Zr Master Alloy / A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev Yu. P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – pages 1036–1039.
2. Filatov A.A. Production of Al-Zr Master Alloy by Electrolysis of the  $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$  Melt: Modifying Ability of the Master Alloy / A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev Yu. P. Zaikov // METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B. – 2021.

Панасюк, М.И., Зубарь Т.И., Усович Т.И., Котельникова А.Н.,  
Федькин В. А., Канафьев О.Д., Труханов А.В.  
(ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВА CoNiP

В данном исследовании были изучены пленки CoNiP. Электроосаждение пленок проводилось из электролита состава: 0,21 М CoSO<sub>4</sub>, 0,20 М NiSO<sub>4</sub>, 0,15 М NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, 0,40 М H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 0,70 М NH<sub>4</sub>Cl и 0,005 М сахарина. Температура поддерживалась на уровне 80°C. Плотность тока составляла 10 мА/см<sup>2</sup>, а pH раствора 3 ± 0,1. В качестве подложки использовалась медная фольга. Подготовка подложек осуществлялась следующим образом: обезжиривание венской известью, травление в растворе состава: персульфат аммония - 100 г/л; серная кислота - 10 г/л на протяжении 60 секунд. В ходе исследования варьировалось время осаждения, оно представлено в таблице 1.

Микроструктуру поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss EVO 10 (Zeiss, Оберкохен, Германия). Для исследования химического состава образцов использовался энергодисперсионный рентгеновский спектрометр AZtecLive Advanced с Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Богнор Реджис, Великобритания).

Таблица 1 – Время осаждения

Образец	Время осаждения
CoNiP1	1
CoNiP10	10
CoNiP20	20
CoNiP30	30
CoNiP60	60

СЭМ-изображения продуктов представлены на рис.1. На данном изображении можно увидеть структуру получившейся пленки. Можно заметить, что с увеличением времени осаждения сплава CoNiP, количество сфер увеличивается. За час осаждения поверхность практически полностью покрывается сферическими образованиями. Так же из рис.1 видно, что все сферы практически одинаковы по размеру. Их диаметр равен примерно 8-10 мкм и не увеличивается со временем осаждения. Основываясь на этом, можно предположить, что

на поверхности присутствуют активные центры, на которых образуются отложения. И только к 60 минутам осаждения, когда практически вся поверхность заполнена сферами, данные образования начинают нарастать друг на друга.

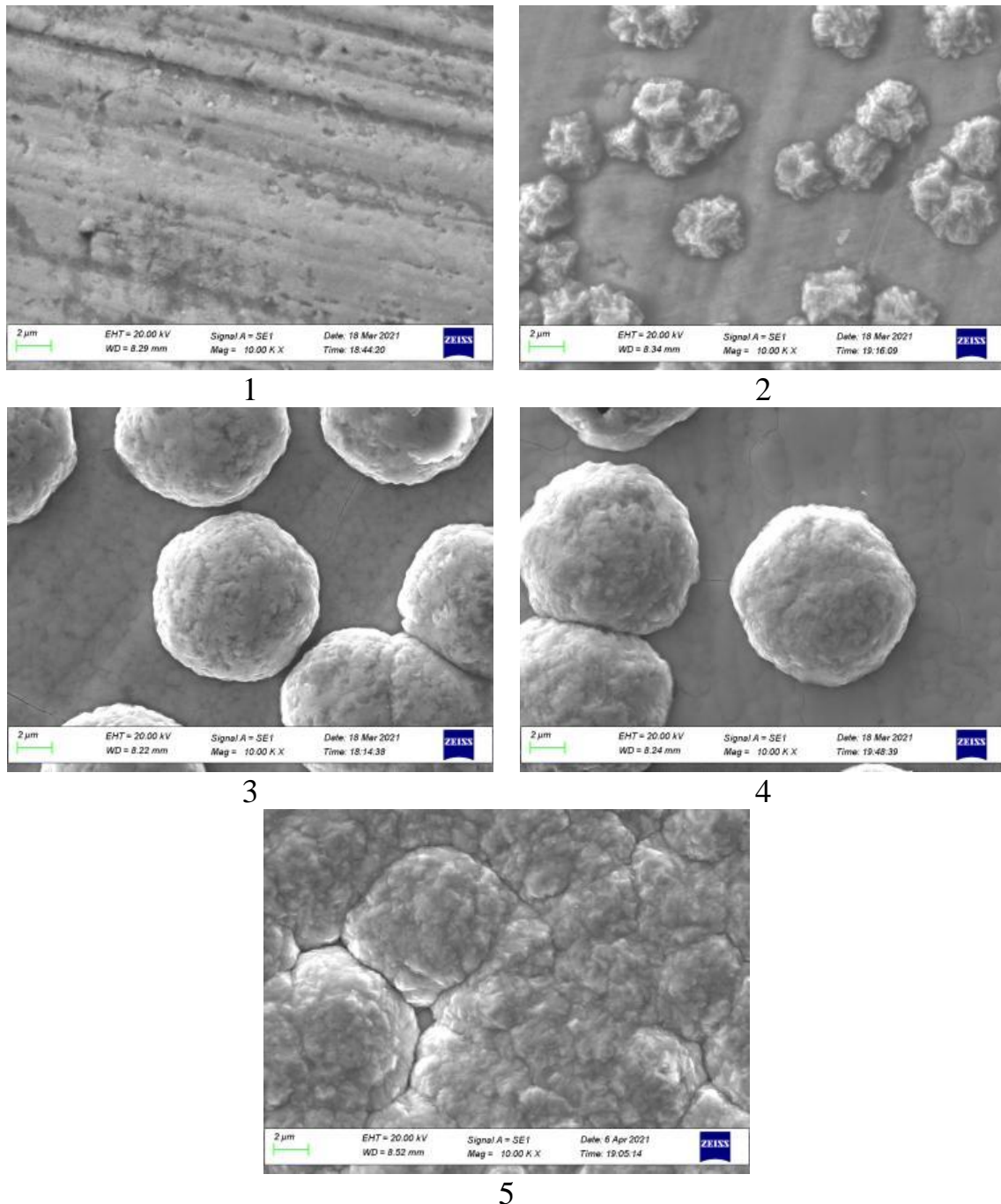


Рисунок 1. Микроструктура поверхности, исследованная с помощью СЭМ: CoNiP1 (1), CoNiP10 (2), CoNiP20 (3), CoNiP30 (4), CoNiP60 (5).



Содержание Co, Ni, P в пленках CoNiP измеряли методом энергодисперсионного анализа рентгеновской спектроскопии. На рис. 2(1) показана зависимость состава отложений от времени электроосаждения пленок CoNiP. На рис 2(2) продемонстрирован состав отдельных участков поверхности покрытия.

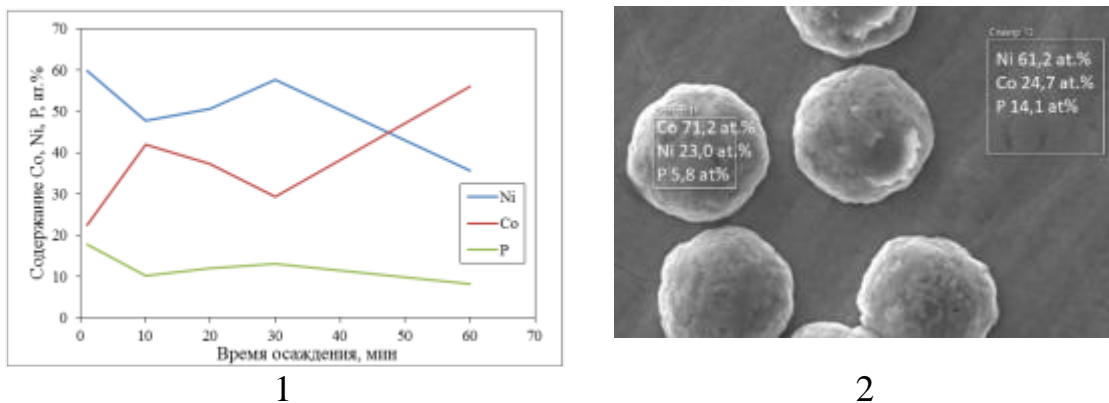


Рис 2. Состав поверхности образцов: зависимость состава образцов от времени осаждения (1), состав отдельных участков образца (2).

За одну минуту осаждения на поверхности образуется тонкая пленка сплава NiCoP с относительно высоким содержанием фосфора, что говорит об ее аморфности. Мы предполагаем, что в данный момент на поверхности тонкой пленки NiCoP начинают образовываться активные центры. За время работы электролит деградирует и фосфорсодержащие комплексы диффундируют и адсорбируются на поверхность пленки. Это подтверждается видом сбоку на пленку (рис. 3).

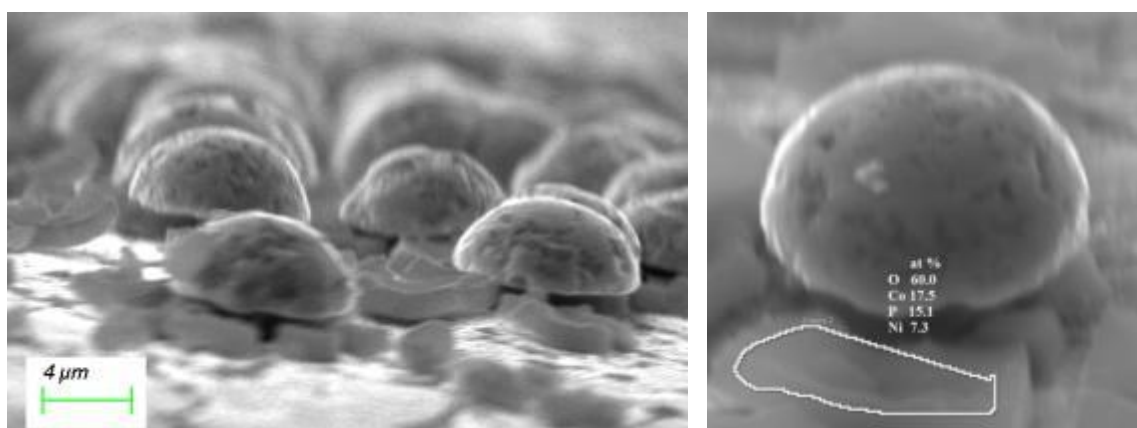


Рис 3. Вид сбоку на поверхность пленки

Через 10 минут осаждения в пленке увеличивается содержание кобальта, однако с увеличением времени осаждения его содержание в

пленке падает. Это можно объяснить тем, что кобальт начинает высаживаться преимущественно на активных центрах, что подтверждается его атомарным содержанием в сферических отложениях (рис. 2b). Резкое увеличение содержания кобальта наблюдается к 60 минутам осаждения, когда сферические образования срастаются между собой и образуют новое сплошное покрытие. Таким образом, мы можем наблюдать рост пленки по механизму Странского — Крыстанова (механизм послойного-плюс-островкового роста).

Преимущественное осаждение кобальта на активных центрах можно объяснить двумя причинами. Такое действие на покрытие могут оказывать органические добавки (в нашем случае сахарин). Можно предположить, что под влиянием добавки образуется ионно-коллоидный комплекс. Разряд данного комплекса на катоде затруднен по сравнению с зарядом обычного гидратированного иона. Добавки могут адсорбироваться на поверхности катода, обуславливая увеличение поляризации электрода. Адсорбционные слои обладают избирательным действием по отношению к ионам различных металлов. Таким образом, потенциалы разряда металлов могут варьироваться. Один из компонентов может выделяться с деполяризацией (облегчение процесса выделения), наряду со сверхполяризацией другого компонента (торможение процесса выделения).

Существуют исследования по изучению электрокристаллизации сплавов CoNi, FeNi, показавших, что более электроотрицательный компонент сплава осаждается со значительной деполяризацией. И, напротив, у более электроположительного компонента, обычно осаждающегося с большей скоростью, наблюдается сверхполяризация. Таким образом, мы наблюдаем аномальное увеличение скорости восстановления более электроотрицательного кобальта и одновременное уменьшение скорость восстановления более электроположительного никеля.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ.

Материалы, обладающие наноразмерными структурами, имеют особые физические и химические свойства. В современной литературе описано множество методов наноструктурирования, например, синтез с использованием жестких шаблонов [1] или реактивное ионное травление [2]. Также встречается описание электрохимических методов синтеза наночастиц [3]. Технология метода электрохимического наноструктурирования заключается в следующем: путём анодной обработки получаем наноперфорированную алюминиевую фольгу. Затем на полученную матрицу путем электрохимического восстановления осаждают никелевый слой из раствора его соли с образованием структур заданной морфологии. Далее алюминий удаляется концентрированным раствором щёлочи, при этом образуется реплика, обладающая развитой поверхностью. В дальнейшей работе мы модифицировали полученную наноструктурированную поверхность частицами палладия за счёт дополнительной электрохимической обработки (рисунок 1).

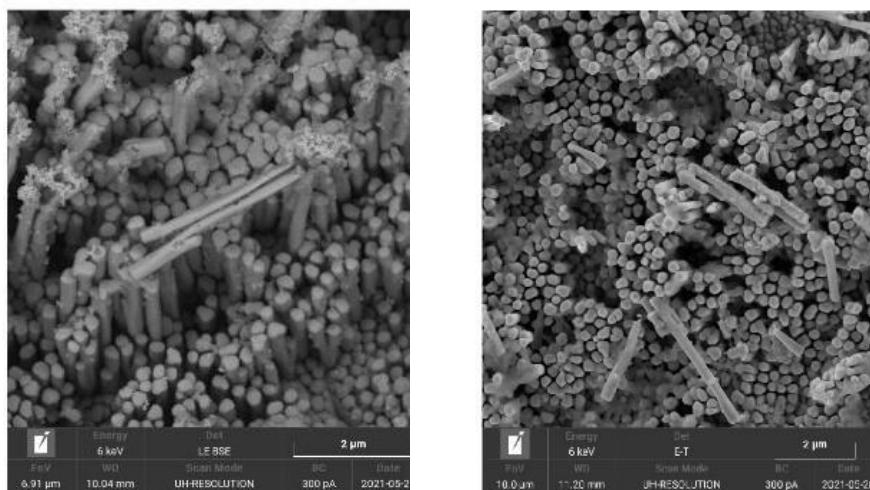


Рисунок 1. Снимки СЭМ (сканирующий электронный микроскоп) никелевых наноструктур, модифицированных частицами Pd<sup>0</sup>.

Полученный материал был исследован на СЭМ с возможностью элементного анализа методом спектроскопии отражения рентгеновских лучей. Таким образом подтверждалась успешная модификация палладиевыми наночастицами (рисунок 2).

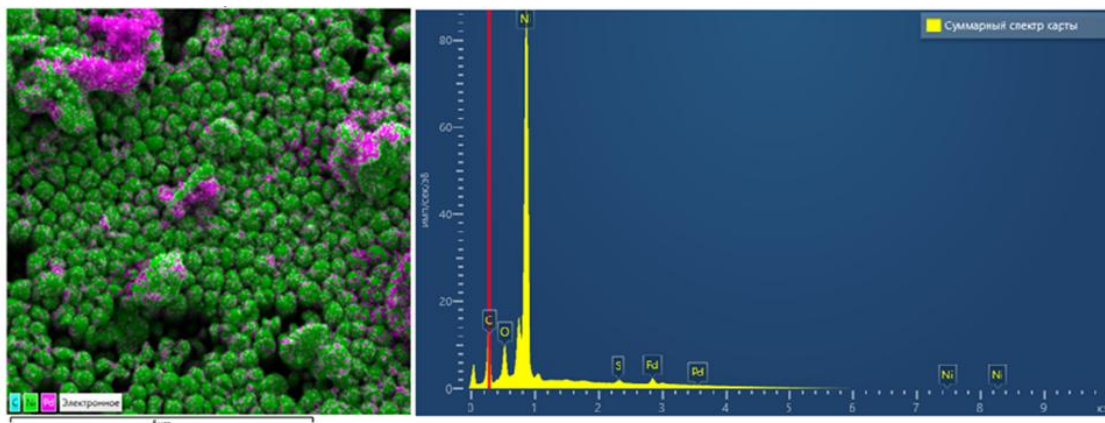


Рисунок 2. Результаты элементного рентгеновского анализа образца модифицированного никелевого материала

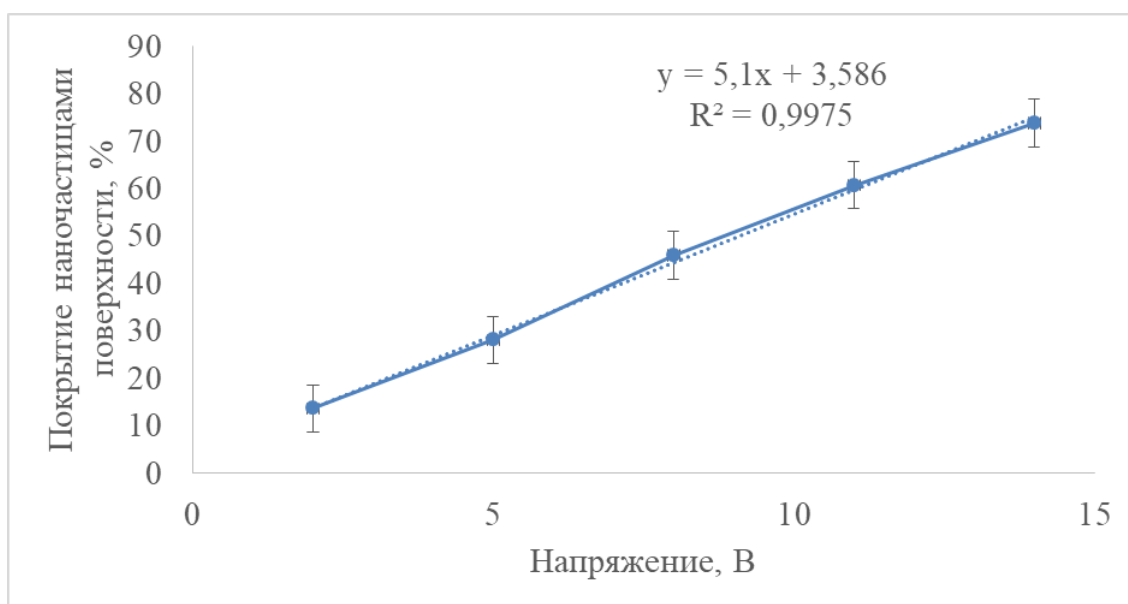


Рисунок 3. Влияние напряжения на распределение образующихся наночастиц

При высаживании наночастиц палладия на поверхность никеля была обнаружена проблема, связанная с необходимостью параметрического моделирования процесса. Без этого невозможно создание оптимально модифицированного наноматериала. В данной работе представлена часть модели, касающаяся влияния напряжения подаваемого в электрохимическую ячейку на процессы формирования

палладиевых наночастиц на поверхности наноструктурированного никеля.

Влияние напряжения на процесс образования наночастиц исследовалось по двум параметрам: плотность распределения наночастиц по видимой поверхности наноструктур (рисунок 3) и средний диаметр наночастиц (рисунок 4).

В результате была получена линейная зависимость плотности покрытия поверхности никелевых наноструктур наночастицами палладия от подаваемого напряжения на электрохимическую ячейку при катодной обработке материала.

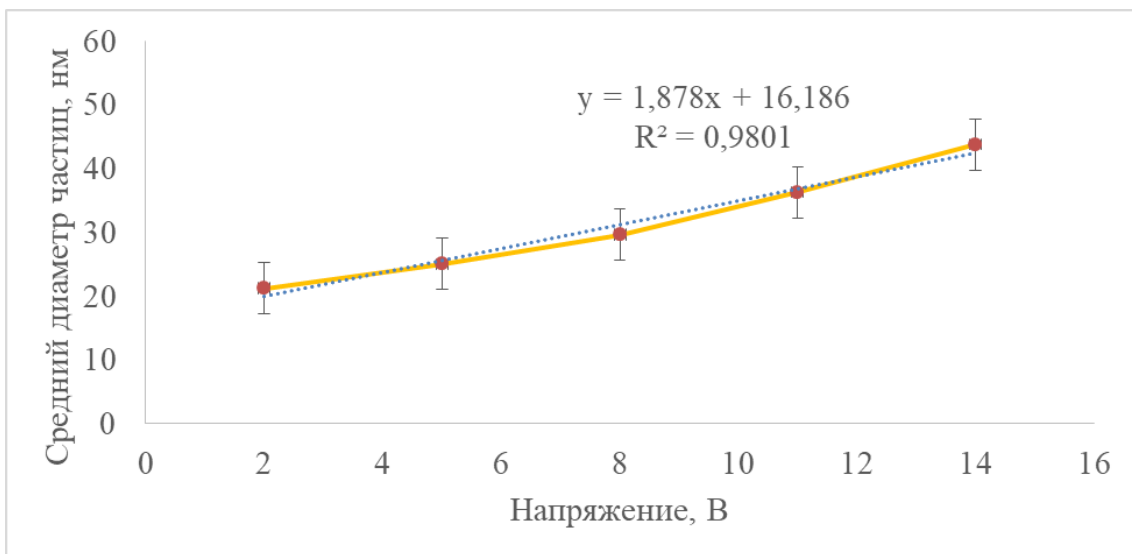


Рисунок 4. Влияние напряжения на размер образующихся наночастиц

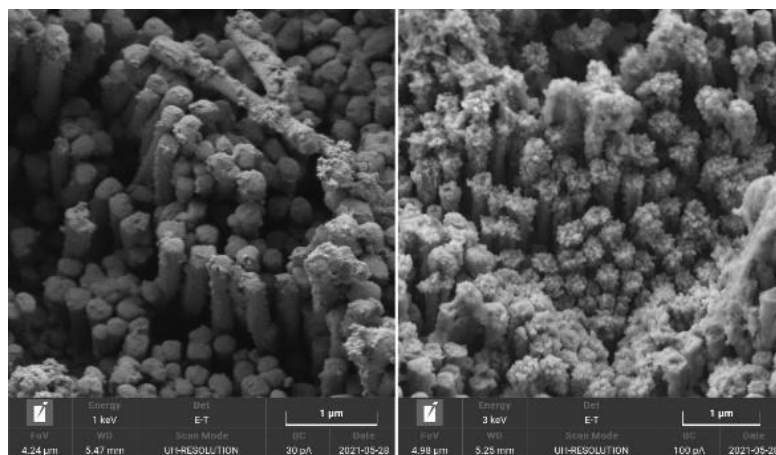


Рисунок 5. Сравнение модифицированных поверхностей при  $U=2$  В и  $t=1$  с (слева) и  $U=14$  В и  $t=1$  с (справа)

В свою очередь была выявлена линейная зависимость среднего диаметра палладиевых наночастиц от подаваемого напряжения, при которой с увеличением напряжения наблюдалось незначительное увеличение размера наночастиц.

По полученным результатам при увеличении напряжения происходило быстрое увеличение количества наночастиц палладия образующихся на поверхности (рисунок 5).

В перспективе нашей научной группой планируется ведение исследований, направленных на построение остальных частей параметрической модели данного процесса, а именно исследование влияния времени экспозиции, температуры электролита, природы электролита, концентрации ионов палладия и наличия различных добавок. Данный процесс представляется нам крайне перспективным, как один из этапов технологического процесса при изготовлении электродных материалов для электрохимических сенсоров и топливных элементов, а также высокоэффективных и экономически выгодных катализаторов гидрирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis of Graphitic Mesoporous Carbon from Metal Impregnated Silica Template for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Application / Sultana<sup>1</sup> K. N., D. Worku<sup>1</sup>, M. T. Z. Hossain<sup>2</sup>, S. Ilias. // FUEL CELLS (c). – 2019.– Vol.19, N. 1. – P. 27-34. – doi: 10.1002/fuce.201800034

2. Bioinspired micro/nanostructured surfaces prepared by femtosecond laser direct writing for multi-functional applications / Guoqiang Li, Jiawen Li, Yanlei Hu, Chenchu Zhang, Xiaohong Li, Jiaru Chu, Wenhao Huang. // International Journal of Extreme Manufacturing (c). – 2020.– Vol.2, N. 3. – P. 032002. – doi: 10.1088/2631-7990/ab95f6.

3. Manufacturing of nanopillar (ultra-dispersed) catalytically active materials through chemical engineering. / Antropov A.P., Zaytsev N.K., Ryabkov Ye.D., Yashtulov N.A., Mudrakova // P.N. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol. 2021;16(2):105–112 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-2-105-112>.

А.В. Саплев, И.А. Левицкий  
УО «Белорусский государственный технологический  
университет», г. Минск, Республика Беларусь

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН**

Основной задачей производства плиток для внутренней облицовки стен является снижение стоимости сырьевых составляющих за счет применения максимально возможного количества минерального сырья Республики Беларусь с обеспечением высокого качества изготавливаемых изделий.

На ОАО «Керамин» плитка для внутренней облицовки стен изготавливается по шликерной технологии методом двухкратного обжига с целью повышения качественных характеристик продукции.

Исследования по разработке состава керамической массы проводились в многокомпонентной системе исходного сырья, что позволяло регулировать технологические и физико-химические свойства изделий путем корректировки содержания компонентов сырьевой композиции.

В качестве глинистой составляющей использовались суглинки месторождения «Фаниполь» Минской области с пределом содержания 20–30 мас. %, глина месторождения «Ново-Лукомль» Витебской области – 22–28 мас. % и глина месторождения «Гайдуковка» при постоянном количестве 5 мас. %. Отощающей и флюсующей добавкой являлись гранитоидные отсеvy, образующиеся при обработке горных пород в РУП «Гранит» г.п. Микашевичи Брестской области. Интервал их содержания составлял 14–20 мас. %.

Роль плавня выполняли также доломитовые отсеvy месторождения «Руба» Витебской области.

Применялась также добавка кварцевого песка Гомельского горно-обогатительного комбината и небольшое количество каолина-сырца марки KZ-1 (Украина). Общее содержание доломитовых отсеvов, кварцевого песка и каолина составляло 30 мас. % в установленных при исследованиях соотношениях, обеспечивающих требуемый химический состав.

Мокрый помол составляющих сырьевых компонентов производился при влажности суспензии 36–40 % до остатка на сите №

0056 (10085 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 1,2–1,5 %. В качестве электролита использовался триполифосфат натрия и жидкое стекло, вводимые в количестве 0,06 и 0,3 % соответственно сверх 100 % составляющих массы.

Полученный шликер высушивался в сушильном шкафу при 115±2 °С с последующим измельчением и рассевом на ситах. Обеспечивался гранулометрический состав порошков, которые имели следующие размеры зерен (мм) и они содержались в количестве (мас. %): менее 0,125 – 5; (0,25–0,125) – 37; 0,50–0,25 – 55; более 0,5 – 3. Порошки смешивались, увлажнялись до влажности 4–5 %, и вылеживались не менее 3-х суток для усреднения влажности. Перед прессованием порошки перемешивались и протирались сквозь сито № 1 (51 отв./см<sup>2</sup>).

Образцы плиток получались полусухим прессованием при двухступенчатом процессе. Первая ступень осуществлялась при давлении 12 МПа, и вторая – при 20 МПа.

Высушивались образцы до влагосодержания не более 2 % при температуре 120±2 °С в сушильном шкафу. Утильный обжиг проводился в промышленных условиях ОАО «Керамин» в роликовой печи типа FMS-2850 при температуре 1120±3 °С при продолжительности 53±2 мин.

Полученные образцы плиток характеризовались высоким качеством поверхности и подвергались исследованию физико-химических свойств в соответствии с действующим стандартными методиками керамического производства.

Установлено, что общая усадка образцов находилась в пределах 0,3–0,52 %, водопоглощение составляло от 17,1 до 20,4 %. Значения кажущейся плотности образцов находились в интервале 1720–1830 кг/м<sup>3</sup>, открытая пористость – 33,6–37,4 %.

Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 20–400 °С составил (66,2–69,5)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>. Влажностное расширение плиток плиток составляло 0,01–0,03.

Фазовый состав, исследованный с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия) с последующей расшифровкой рентгенограмм, позволил установить в образцах наличие анортита Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>], α-кварца (α-SiO<sub>2</sub>) и в небольших количествах – альбита Na[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>].

С помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JCM-5610 LV (Япония) установлено, что структура образцов представлена аморфизированным веществом с наличием



кристаллических образований, пор и стекловидной составляющей (рис. 1).

Кристаллические образования имеют близкую к призматической форме, по размерам они составляют от 0,1 до 3,5 мкм по длине, ширина их – 0,1–1,5 мкм. Их характер позволяет отнести их к анортиту.

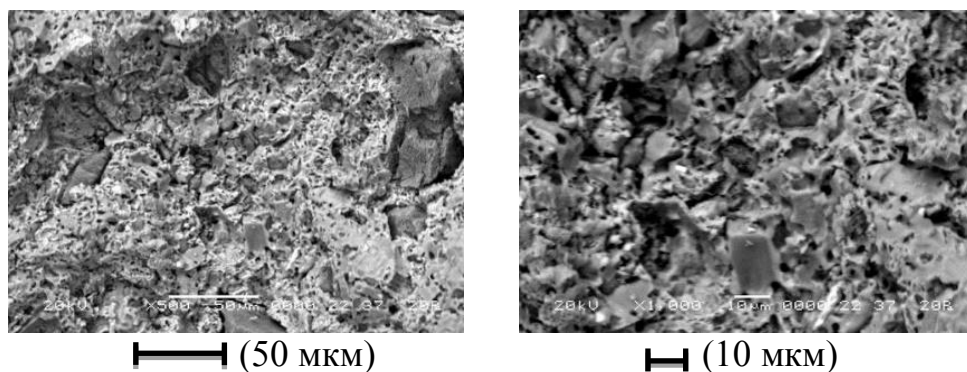


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок структуры оптимального состава

Стекловидная составляющая представлена в виде прослоек, окружающие кристаллические образования, а также неравномерно распределенных участков в аморфизированном веществе.

Реликтовые зерна кварца преимущественно изометрической формы с диаметром 0,2–1,2 мкм.

Поры в структуре материала преимущественно закрытые, тупиковые, вытянутые, нередко с расширениями и пережимами. Реже присутствуют поры округлые и извилистые. Размер их составляет от 0,3 до 1,6 мкм.

Термический анализ сырьевых смесей с целью изучения их поведения при нагревании проводился для установления режима термообработки образцов.

Исследования осуществлялись с помощью комплекса DIL 402 РС фирмы Netzsch (Германия). Полученные кривые дифференциально-сканирующей калориметрии представлены на рис. 2.

Проведенные исследования позволили определить, что процессы спекания в исследованной системе во многом обусловлены наличием в глинистом сырье примесей карбонатов и оксидов железа, и также небольших количеств сульфатов, которые интенсифицируют процесс спекания за счет образования силикатов и алюмосиликатов,

способствуя также растворению кварца и снижая температуру обжига плиточной массы.

Установлено, что удаление физически связанной воды, содержащейся в сырьевых глинистых материалах осуществляется при 84,7–87,9 °С, что обусловлено неглубоким эндотермическим эффектом. Наблюдаемые экзоэффекты небольшой интенсивности при 340,5–342,9 °С вызваны структурной перестройкой  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$  в железосодержащих глинистых материалах.

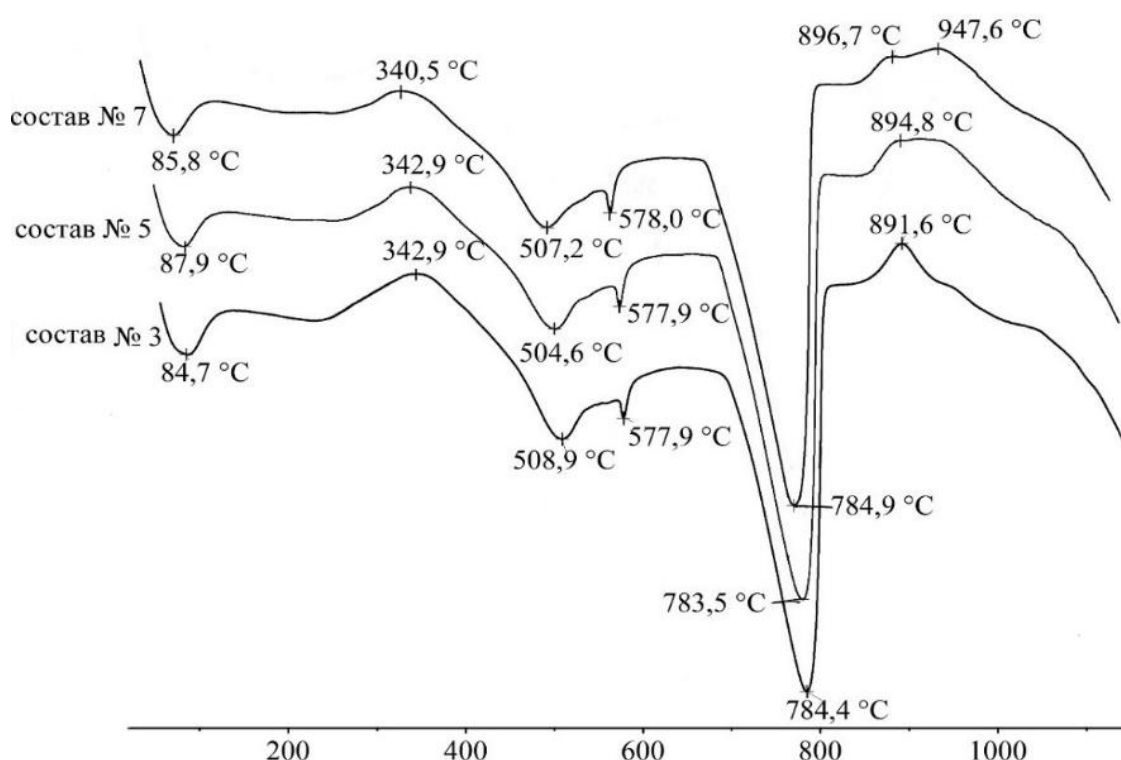


Рис. 2. Кривые ДСК исследованных шихт

Эндоэффекты в интервале температур 504,6–508,7 °С обусловлены удалением конституционной влаги. Они могут также налагаться на процессы, связанные с переходом низкотемпературной формы кварца в высокотемпературную.

Глубокий эндотермический эффект при 783,5–784,9 °С разложением  $MgCO_3$ , содержащейся в доломите с образованием  $MgO$  и кальцита.

В температурном интервале 891,6–896,7 °С наблюдается слабый экзотермический эффект, обусловленный кристаллизацией анортита, а при 947,6 °С – альбита.

Установлено, что область оптимальных составов керамических масс характеризуется содержанием  $Al_2O_3$ , составляющим 15,3–

18,2 мас. %. Сумма оксидов щелочных и щелочноземельных составляющих находится в интервале 17,4–18,2 мас. % при соотношении  $RO$  ( $CaO + MgO$ ) к  $R_2O$  ( $Na_2O + K_2O$ ), составляющем 3,3–3,5. Содержание кварца при этом составляет 61,6–63,2, а оксидов железа – 3,7–4,9 мас. %.

Проведенные исследования позволили установить возможность синтеза керамических масс для плиток внутренней внутренней облицовки стен, отвечающих требованиям нормативно-технической документации, использованием минерального сырья Республики Беларусь.

Н.М. Леонова, А.М. Леонова, Т.А. Гевел,  
А.А. Трофимов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков  
(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

## **ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С КОМПОЗИТНЫМ КРЕМНИЕВЫМ АНОДОМ**

Литий-ионные источники тока являются одними из лучших кандидатов для хранения электроэнергии, однако по-прежнему актуальными представляются поиски безопасных электролитов, а также более энергоемких и эффективных с точки зрения циклируемости и кулоновской эффективности анодных материалов [1]. Перспективными материалами для изготовления анодов являются кремний и композиты на его основе, при этом эффективность их работы может быть обеспечена при использовании нано-размерных частиц кремния с воспроизводимой морфологией.

В настоящей работе с использованием электролитически полученного кремния были изготовлены кремниевые композиционных аноды литий-ионного источника тока и определен коэффициент диффузии лития в них.

Электроосаждение кремния производили на графитовый катод из расплава  $KCl-CsCl$  с добавкой 0.03 мас.%  $K_2SiF_6$  при температуре  $690^\circ C$  в гальванодинамическом режиме в течение 2 часов. Морфологию и элементный состав полученного материала изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4.

Коэффициент диффузии ионов лития в полученном кремнии в составе литий-ионного источника тока определяли методом гальваностатического прерывистого титрования (GITТ) [1]. Для этого изготавливали анодную пасту в составе (мас.%) 80Si-10C-10(КМЦ+ $H_2O_{\text{дист}}$ ), которую наносили на сетку из нержавеющей стали, сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 12 часов при  $100^\circ C$  и переносили в герметичный перчаточный бокс с атмосферой аргона, где конструировали макет литий-ионного источника тока [2]. В качестве противоэлектрода использовали литиевую фольгу толщиной 1 мкм, в качестве электролита -  $LiPF_6$ , растворенный в смеси DMC-DEC-EC. Эксперименты по циклированию проводили с использованием потенциостата Zive-SP2. Коэффициент диффузии ионов лития рассчитывали по данным метода гальваностатического прерывистого титрования. Для этого на систему накладывали

постоянный ток ( $I_0$ ) в течение некоторого промежутка времени ( $t$ ) и производили измерение потенциала ( $E$ ) от времени ( $t$ ).

На рис. 1 представлены микрофотографии электроосажденного из расплава  $KCl-CsCl-K_2SiF_6$  кремния. Как видно, осадок представлен волокнами кремния со средним диаметром до 700 нм.

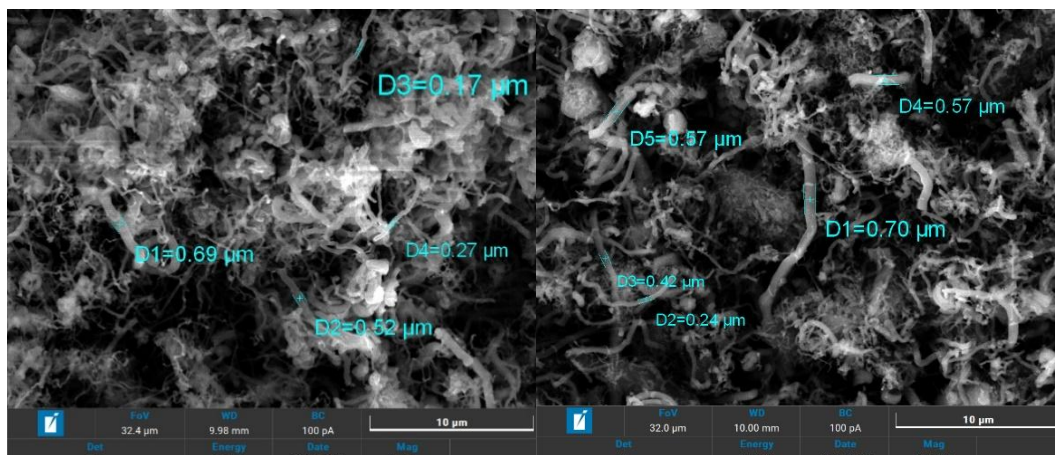


Рисунок 1 – Микрофотография кремния, полученного при электролизе расплава  $KCl-CsCl-K_2SiF_6$  в гальванодинамическом режиме

На рис. 2 приведен график зарядной кривой, полученный методом ГИТ в гальваностатическом режиме током  $C/10$ , время релаксации составило – 10 минут.

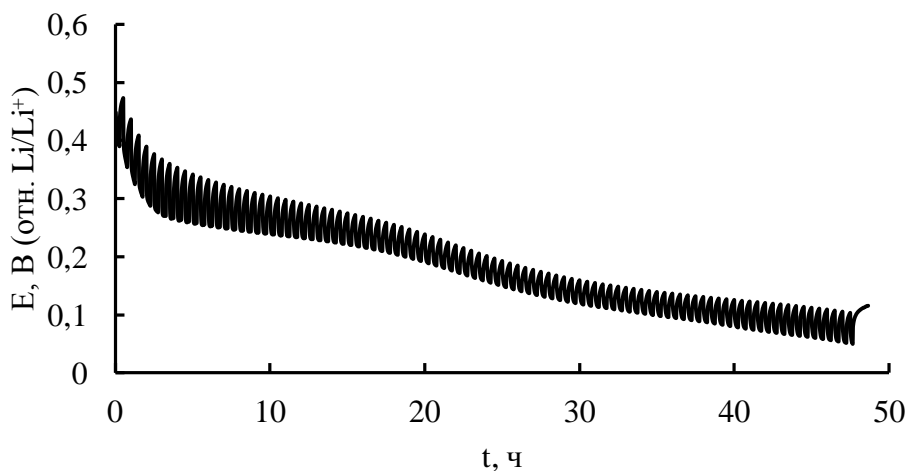


Рисунок 2 – Зарядная кривая током  $C/10$ , полученная гальваностатическим прерывистым титрованием

Для определения коэффициентов диффузии ионов лития ( $D_{Li^+}$ ) использовали уравнение: [3]

$$D_{Li^+} = \frac{4}{\pi\tau} \left( \frac{n_m V_m}{S} \right) \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

где  $\Delta E_t$  - полное переходное изменение напряжения ячейки для приложенного тока за время  $\tau$ , а  $\Delta E_s$  - изменение установившегося напряжения ячейки для этого шага;  $n_m = \frac{I_0\tau}{Fz}$  - число молей активного вещества.

Диапазон  $D_{Li^+}$  в полученных из расплава KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> волокнах кремния составил  $8,9 \cdot 10^{-9} - 1,5 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Значительный разброс  $D_{Li^+}$  в ходе зарядки объясняется образованием кристаллической фазы Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>. Согласно [4], увеличение содержания лития в кремнии приводит к снижению коэффициента диффузии, однако при приближении к кристаллическому Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> коэффициент диффузии должен возрастать.

Волокна демонстрируют значительно более высокие  $D_{Li^+}$ , что характерно для нано-размерных частиц кремния. Данные материалы требуют дальнейшего изучения, в частности получение осадков при различных режимах электролиза, а также определение диффузии ионов лития в них.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Cabanero M.A. Direct determination of diffusion coefficients in commercial Li-ion batteries / M.A. Cabanero, N. Boaretto, M. Roder, J. Muller [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2018. – Vol. 165. – P. A847-A855.
- 2 Leonova A.M. Electrodeposition of silicon from molten KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> for lithium-ion batteries / A.M. Leonova, N.M. Leonova, A.A. Trofimov, T.A. Gevel // J. Electrochem. Soc. – 2022. – DOI: 10.1149/1945-7111/ac4d6b.
- 3 Pfaffmann L. Investigation of the electrochemical active surface area and lithium diffusion in graphite anodes by a novel OsO<sub>4</sub> staining method / L. Pfaffmann, C. Birkenmaier, M. Muller [et. al.] // J. Power Sources. – 2016. – P. 1-29.
- 4 Ding N. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si / N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao [et. al.] // Solid State Ionics. – 2009. – Vol. 180. – P. 222-225.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ  
ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР**

Современной тенденцией развития электронных устройств, в том числе полупроводниковых приборов, является все более широкое использование функциональных контактов в виде гетеропереходов наряду с традиционными р-п переходами и контактами Шоттки. Использование гетеропереходов позволило значительно улучшить выходные параметры большого числа современных устройств микро-, нано- и оптоэлектроники на основе монокристаллических полупроводников, включая лазеры, солнечные элементы, транзисторы и другие приборы. Актуальной задачей развития материаловедения для электроники является разработка нанотехнологических процессов формирования функциональных гетероструктур на основе поликристаллических полупроводников, более доступных, но менее управляемых, чем традиционные монокристаллические материалы.

В частности, для солнечных элементов в качестве перспективного материала рассматривается моносulfид олова SnS (таблица 1). Гетероструктуры на основе поглощающего слоя из этого полупроводника могут быть использованы для создания недорогостоящих тонкопленочных солнечных элементов с теоретическим КПД вплоть до 25 % [1]. Получение таких фотовольтаических структур сопряжено с выбором и формированием как базовых светопоглощающих слоев, например SnS, так и широкозонных просветляющих слоев.

Анализ актуальных литературных данных показывает, что в гетероструктурах для солнечных элементов на основе поглощающего слоя SnS в качестве слоя, выполняющего функцию широкозонного окна, по-прежнему активно изучаются такие широкозонные полупроводники, как халькогениды CdS, ZnS,  $Cd_xZn_{1-x}S$ , а также оксиды ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и другие материалы [3]. Первоначально более высокие фотовольтаические параметры демонстрировали гетероструктуры CdS/SnS. Однако sulfиды проявляют пониженную химическую устойчивость и повышенную токсичность в сравнении, например с более устойчивыми и технологичными оксидами. Кроме того, в работе авторов [4] проведено интересное комплексное исследование по сравнению свойств тонких пленок SnS, CdS, SnS<sub>2</sub> и

ZnO, полученных методом спрей-пиролиза, и оценке параметров фотовольтаических гетероструктур на их основе. Наиболее высокие выходные характеристики продемонстрировал солнечный элемент на основе гетероструктуры ZnO/SnS, для которого напряжение разомкнутой цепи  $V_{oc}$  составило 0,27 В, плотность тока короткого замыкания  $J_{sc}$  – 0,6 мА/см<sup>2</sup>, а эффективность преобразования солнечной энергии – 0,96%.

Таблица 1 – Физико-химические свойства ряда сложных полупроводников в сравнении с кремнием [2]

Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности, Вт/см·К	Температура плавления, °С	Ширина запрещенной зоны (при 298 К) эВ	Подвижность носителей заряда (при 298 К), см <sup>2</sup> /(В·с)	
					электронов	дырок
Si	2,33	1,5	1414	1,1	1500	450
SnS	5,08	0,11	880	~1	–	90
ZnO	5,68	0,3	2300	1,96	200	180
ZnS	4,15	0,16	1830	3,7	140	100
CdS	4,82	0,18	1750	2,4	300	50

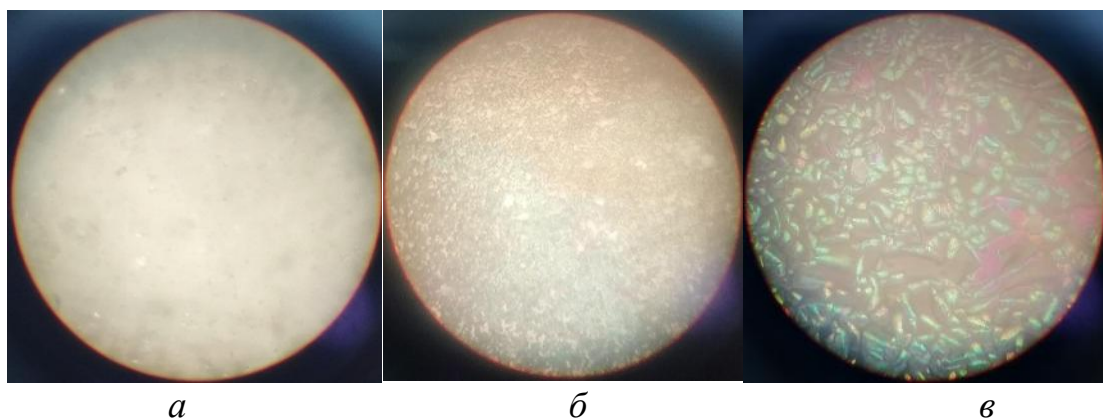
Целью данной работы являлось формирование и исследование свойств индивидуальных пленок оксида Zn, изучаемых в связи с перспективами их использования в качестве функциональных слоев фоточувствительных гетероструктур.

Тонкие пленки ZnO наносили методом ионного наслаивания или SILAR [5] на планарные подложки ИТО/стеклопластина. В качестве катионного прекурсора использовался аммиачный раствор 0,01 М ZnSO<sub>4</sub> (рН 11) при комнатной температуре, а в качестве анионного прекурсора – 1%-ный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при температуре 65–75°С. Особенностью наслаивания пленок оксида цинка являлось то, что продолжительность обработки в ваннах либо не отличалась и составляла 30 с, либо отличалась и составляла в ванне катионной обработки – 20 с, анионной обработки и промывки – 30 с. Окончательный отжиг пленок после наслаивания проводился в воздушной атмосфере в течение 30–60 мин при температуре 375–450°С. В экспериментах по формированию пленок ZnO количество циклов обработки варьировалось от 20 до 40.

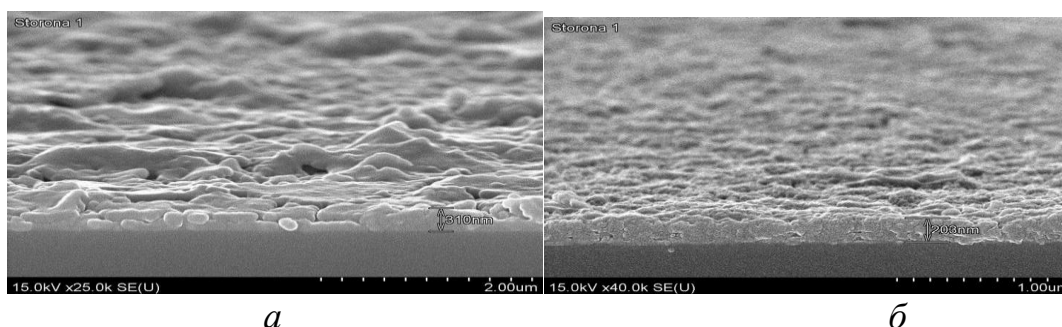
Полученные образцы пленочных структур исследовались методами оптической и растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также спектроскопическим и двухзондовым резистивным методами.



В экспериментах по нанесению оксидных пленок ZnO получены данные о том, что наслаивание при 20 циклах обработки сопровождалось образование сплошной, достаточно однородной пленки (рисунок 1, б), толщина которой составила порядка 310 нм (рисунок 2, а). Увеличение количества циклов наслаивания пленки ZnO от 20 до 40 привело к увеличению размеров кристаллитов (рисунок 1, в) и уменьшению толщины слоя, формирующегося на поверхности подложки, до значений порядка 280 нм (рисунок 2, б). Используемый в данном случае беспромывочный вариант наслаивания способствует увеличению скорости наслаивания и, вместе с тем, снижает воспроизводимость процесса пленкообразования по толщине, а также затрудняет реализацию процесса управляемого наслаивания наноразмерных пленок. Анализ электронномикроскопических изображений пленок ZnO позволяет заметить, что при пониженном количестве циклов наслаивания пленка характеризуется слоистым строением (рисунок 2, а).



**Рисунок 1 – Оптические микроизображения поверхности подложки ИТО/стекло (а) и пленок ZnO, полученных при 20 (б) и 40 (в) циклах наслаивания**



**Рисунок 2 – Электронномикроскопические изображения сколов пленок ZnO, полученных при 20 (а) и 40 (б) циклах наслаивания**

Сравнительный анализ относительной и абсолютной скорости осаждения пленок ZnO (таблица 2) показывает, что наиболее высокая

скорость осаждения на уровне 15,5 нм/цикл или 18,6 нм/мин зафиксирована для пленки ZnO при пониженном количестве циклов наслаивания, равном 20. Используемый беспромывочный режим наслаивания целесообразно использовать в рамках пониженного количества циклов наслаивания 5 – 15 циклов для получения пленок толщиной 100 – 200 нм. Дальнейшее повышение количества циклов обработки приводит к отслаиванию ранее нанесенных слоев и повышение шероховатости пленки.

**Таблица 2 – Данные по скорости осаждения пленок ZnO**

Обозначение образца	Толщина пленки, нм	Скорость осаждения	
		относительная, нм/цикл	абсолютная, нм/мин
20 ZnO	310	15,5	18,6
40 ZnO	203	4,4	6,2

Для тонкопленочных элементов и гетероструктур важное значение имеет омическое состояние функциональных пленок. Результаты резистивных измерений показали, что поверхностное электросопротивление пленок ZnO составляло величину порядка 50 кОм, что соответствует повышенному уровню электропроводности для функциональных полупроводниковых оксидных материалов. Оптическое пропускание пленок в видимом диапазоне оптического спектра на уровне 40-50 % можно считать удовлетворительным.

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия ионного наслаивания на поверхности планарных подложек ИТО/стекло полупроводниковых светопропускающих пленок ZnO толщиной порядка 300–500 нм, обладающих достаточным оптическим пропусканием и пониженным электросопротивлением. Показано, что ионное наслаивание в режиме беспромывочной обработки позволяет достичь скорости осаждения порядка 15–20 нм/мин при пониженных количества циклов наслаивания (до 20) для получения пленок толщиной до 200 нм.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 A review on binary metal sulfide heterojunction solar cells / D. G. Moon [et al.] // Solar Energy Mater. Solar Cells. – 2019. – Vol. 200. – Ar. 109963. – 23 p.
- 2 Материалы и элементы электронной техники: Учеб. для вузов в 2-х т. / В.С. Сорокин, Б.Л. Антипов, И.П.Лазарева.–СПб: Академия, 2006. – Т.1. – 448 с.

3. Thin films of tin sulfide for application in photovoltaic solar cells / K.T. Ramakrishna Reddy, P. Prathap, R.W. Miles // Photovoltaics: developments, applications and Impact. Energy Science, Engineering and Technology. –New York: Nova Science Publishers, 2010. – P. 37–62.
4. An investigation on SnS layers for solar cell fabrication with CdS, SnS<sub>2</sub> and ZnO window layers prepared by nebulizer spray method / A. M. S. Arulanantham, S. Valanarasu, K. Adaikalam et al. // Appl. Phys. A. – 2018. – Vol. 124, No. 11. – P. 2418–2425.
5. Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183–199.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОВКИ ЗАГОТОВОК ИЗ СТАЛИ 45 В СТУПЕНЧАТО-КЛИНОВИДНЫХ БОЙКАХ**

Уже давно доказано, что экономический рост в машиностроительной отрасли, как и во многих других отраслях, во многом связан с применением новых инновационных наукоемких технологий, которые обеспечивают как получение различных металлоизделий, так и снижение энерго- и трудозатрат.

Если говорить о ковке, то одной из основных технологических операций данного процесса является протяжка, которая применяется как для формоизменения, так и для проработки исходной литой структуры металла. При этом добиться лучшей проработки исходной структуры при незначительных энерго- и трудозатратах возможно путем использования кузнечных инструментов различной специальной конфигурации. И в первую очередь инструментов для протяжки, которые позволяют реализовывать в процессе деформирования дополнительные сдвиговые или знакопеременные деформации [1].

Вариантами таких инструментов являются ступенчато-клиновидные бойки двух конфигураций:

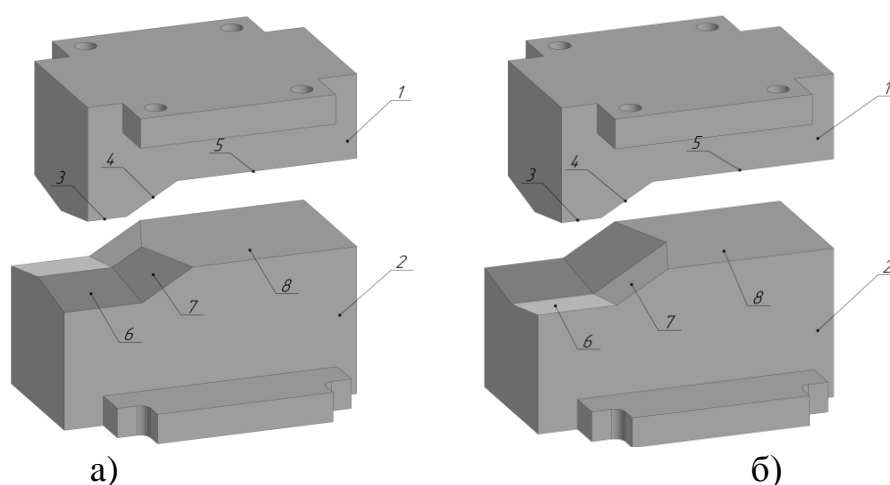
- первая конфигурация – это ступенчато-клиновидные бойки с углом наклона  $30^\circ$  и с углом клина верхнего бойка и клиновидной впадины нижнего бойка равным  $160^\circ$  [2];
- вторая конфигурация - ступенчато-клиновидные бойки с таким же углом наклона  $30^\circ$ , но уже и углом клинов верхнего и нижнего бойков равным  $160^\circ$  [3].

Указанные кузнечные инструменты представлены на рисунке 1.

Целью проводимых исследований являлось изучение влияния конструкции кузнечного инструмента на изменение структуры углеродистой стали 45.

Для достижения поставленной цели были подготовлены заготовки из данной марки стали размерами  $h \times b \times l = 30 \times 60 \times 300$  мм. Предварительно заготовки из стали 45 были подвергнуты рекристаллизационному отжигу при температуре  $680^\circ\text{C}$  с выдержкой 4 часа.

Первую партию заготовок нагревали до температуры началаковки 1200°С, а затем их подавали в ступенчато-клиновидные бойки первой конструкции, а именно на первую ступень с клином на верхнем бойке и клиновидной впадиной на нижнем бойке (рис. 2). После обжатия заготовки на первой ступени осуществляли подачу заготовки на наклонный участок и так же производили обжатие. После чего заготовку уже подавали на вторую плоскую ступень, на которой производили выпрямление данной заготовки. Таким образом, заготовку подвергали обжатию по всей длине. Далее заготовка кантовалась на 180 градусов, и подвергалось второму проходу в данных бойках по выше приведенной схеме деформирования.



1 – верхний боек; 2 – нижний боек; 3 – меньшая ступень с клином верхнего бойка, 4 – наклонный участок с клином верхнего бойка; 5 – большая плоская ступень верхнего бойка; 6 – меньшая ступень с клином (а) и клиновидной впадиной (б) нижнего бойка; 7 – наклонный участок с клином (а) клиновидной впадиной (б) нижнего бойка; 8 – большая плоская ступень нижнего бойка

Рис 1. Ступенчато-клиновидные бойки двух конструкций

Средние размеры продеформированных заготовок после двух проходов составили  $b \times h \times l = 22,3 \times 63,4 \times 381,9$  мм, уков при этом составил 1,27.

Вторая партия заготовок такого же типоразмера была продеформирована за два прохода (с кантовкой на 180°) в ступенчато-клиновидных бойках второй конфигурации. Средние размеры продеформированных заготовок после двух проходов составили  $b \times h \times l = 20,9 \times 64,1 \times 403,1$  мм, уков при этом составил 1,34.

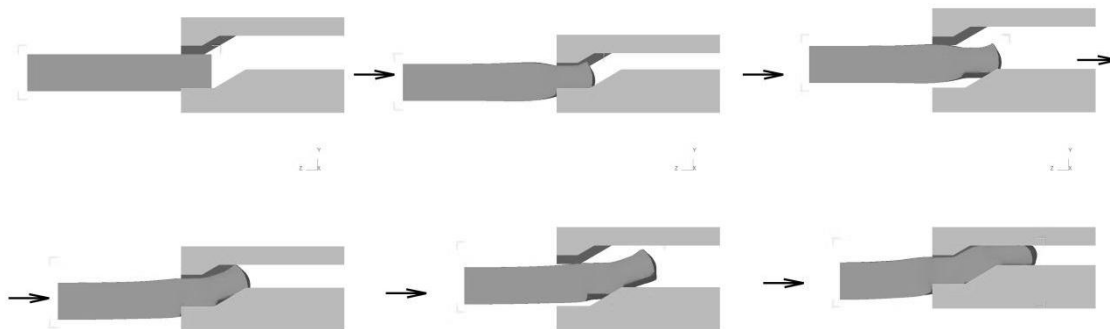


Рис 2. Схема деформирования заготовок в ступенчато-клиновидных бойках

Третья партия заготовок была подвергнута деформированию в два прохода (с кантовкой на  $180^\circ$ ) ступенчатых бойках [4], которые и легли в основу разработки ступенчато-клиновидных бойков. Размеры продеформированных заготовок после их протяжки по всей длине в ступенчатых бойках составили  $b \times h \times l = 22,6 \times 63,3 \times 377,5$  мм, уков при этом составил 1,26.

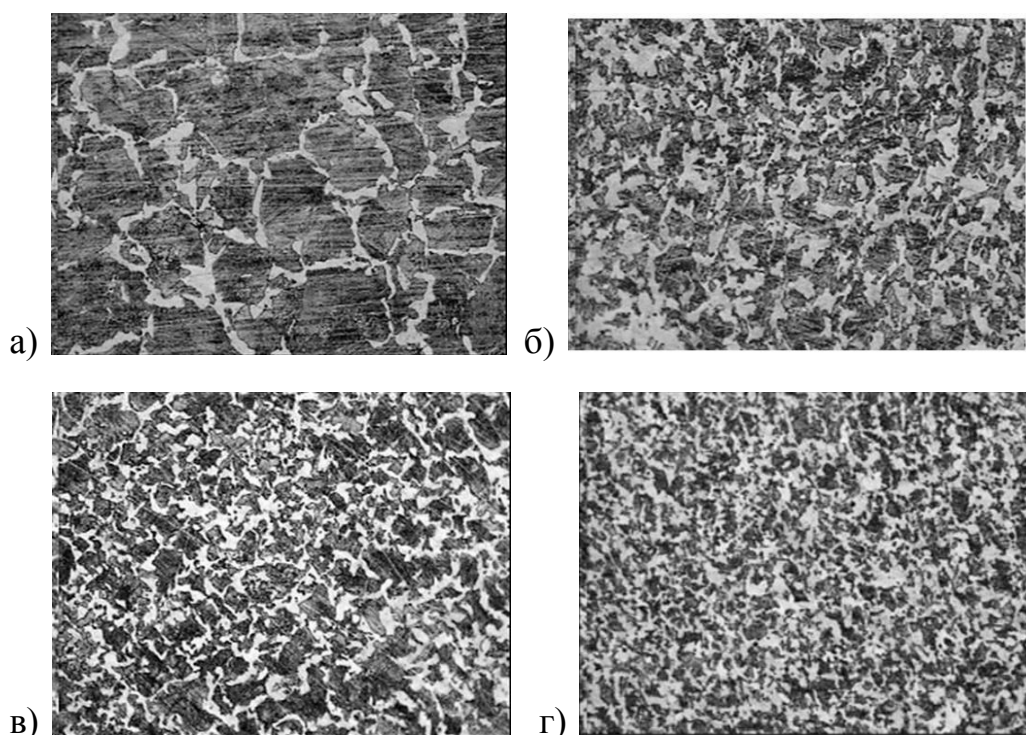


Рис 3. Микроструктура стали 45: исходная (а), после деформирования в ступенчатых бойках (б), после деформирования в ступенчато-клиновидных бойках второй конфигурации (в), после деформирования в ступенчато-клиновидных бойках первой конфигурации (г)

Проведенные на оптическом микроскопе DM IRM фирмы Leica металлографические исследования показали, что микроструктура стали 45, продеформированной в ступенчато-клиновидных бойках (обоих конфигураций), мелкозернистая и равноосная по всему объему заготовки и мельче на 1-2 балла, чем микроструктура данной стали, продеформированной в ступенчатых бойках.

Вывод: результаты проведенных исследований по изучению влияния конструкции кузнечного инструмента на эволюцию структуры углеродистой стали 45 показали, что при деформировании как в ступенчатых, так и ступенчато-клиновидных бойках обеих конфигураций уже за два прохода обеспечивается получение равномерной мелкозернистой структуры по всему объему деформированного металла. Но в тоже время использование ступенчато-клиновидных бойков в обоих случаях обеспечивает более интенсивную проработку литой структуры по сравнению с обычными ступенчатыми бойками. А с учетом того факта, что при использовании ступенчато-клиновидных бойков первой конфигурации, происходит меньшее изменение исходных размеров заготовки по сравнению с использованием ступенчато-клиновидных бойков второй конфигурации, и практически таком же изменении исходных размеров, как и при протяжке в ступенчатых бойках, использование ступенчато-клиновидных бойков первой конфигурации более перспективно для получения поковок необходимого качества с заданным уровнем механических свойств при меньшем укове, т.е. при меньшем изменении исходных размеров заготовки.

*Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP09057965).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Найзабеков, А.Б. Условия развития сдвиговых деформаций при ковке/ А.Б. Найзабеков. - Алматы: Гылым, 1997.-185 с.
2. Инновационный патент РК №30420. Инструмент для изготовления поковок. Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Панин Е.А., Толкушкин А.О. 2015, Бюл. 10.
3. Патент на изобретение РК №33694. Инструмент для изготовления поковок. Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Панин Е.А., Богатов А.А., Толкушкин А.О. 2019, Бюл. 44.
4. А.с. СССР №1409394. Способ изготовления поковок и инструмент для его осуществления. Воронцов В.К., Котелкин А.В., Найзабеков А.Б. и др. 1988, Бюл. 26.

УДК 621.315.56; 661.669; 539.216.1:546.682; 546.86

Евгений Зелковский, Дарья Владимировна Радюк  
(БГУИР, г. Минск, Беларусь)

## **ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРАФЕН-СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЛЕГИРОВАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ**

**АННОТАЦИЯ.** Разработан ультразвуковой метод для формирования платформы на основе из частично восстановленного кислородсодержащего графена и его модифицированной структуры, легированной атомами серебра в форме наночастиц, с целью их применения в качестве носителей органических веществ. Графен-серебряные наночастицы были синтезированы в водной фазе при воздействии акустической кавитации с вибрационной частотой 20 кГц. Проведены исследования морфологии и элементного состава полученных графен-серебряных наночастиц. Установлено, что синтезированные наночастицы имеют слоистую кислородсодержащую графеновую структуру со сферическими наночастицами серебра (средний диаметр ~ 9,0 нм, концентрацией серебра ~3,6 мас.%) с С/О атомным отношением ~ 2,1 и количеством примесей < 0,2 %, что особенно ценно для их применения в наномедицине и наноэлектронике.

**Введение.** Серебро является одним из наиболее важных материалов в плазмонике для образования, детектирования и манипулирования сигналов на оптических частотах вдоль границ раздела фаз металл-диэлектрик. Наночастицы серебра имеют высокую электро- и теплопроводность, что связано с их электронной активностью. Интерес к наночастицам серебра обусловлен взаимосвязью свойств поверхностного плазмона с диэлектрической функцией, которые можно определить длиной волны возбуждающего излучения, варьируя морфологию.<sup>[1]</sup> С использованием коллоидного серебра разрабатываются эффективные устройства и материалы с уникальными биосенсорной, фотонной, противомикробной и противораковой активностью для применения как в наномедицине, так и в наноэлектронике.<sup>[2]</sup>

В качестве платформы для легирования атомами серебра был выбран частично восстановленный кислородсодержащий графен, обладающий большой удельной поверхностью и биосовместимостью благодаря наличию дефектов в структуре с гидроксильными, эпоксидными и карбоциклическими группами.<sup>[3]</sup> Такая структура



позволяет разработать графен-серебряный материал с помощью окислительно-восстановительных реакций с ионами серебра в процессе акустической кавитации.

Мы разработали метод контролируемого формирования графен-серебряных наночастиц в водной фазе посредством сонохимических окислительно-восстановительных реакций вследствие взаимодействия с газовыми пузырями в акустическом поле.

**Методы и материалы.** Частично восстановленный кислородсодержащий графен синтезировали улучшенным методом Хаммера<sup>[4]</sup> с применением ультразвука (20 кГц, 18 Вт/см<sup>2</sup>) в течение 30 мин. Формирование легированной структуры полученного кислородсодержащего графена получили в процессе акустической кавитации путем сонохимических окислительно-восстановительных реакций с ионами серебра ( $5 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{AgNO}_3$ ) и аммония роданистого (1 моль/л  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) в водном растворе 5 мг/мл полиэтиленгликоля в диметилформамиде семенным методом роста коллоидов.<sup>[5]</sup>

**Результаты и их обсуждение.** Сформированные графен-серебряные наночастицы охарактеризовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) в сравнении с исходным частично восстановленным кислородсодержащим графеном (рис. 2).

Из полученных методом растровой электронной микроскопии снимков видно, что наноматериал исходного кислородсодержащего графена имеет форму тонких послойных листов (рис. 1а), а графен-серебряные наночастицы представляют собой чешуйчатую структуру со сферическими наночастицами со средним размером  $\sim 9$  нм как показано стрелками на рис. 1б.

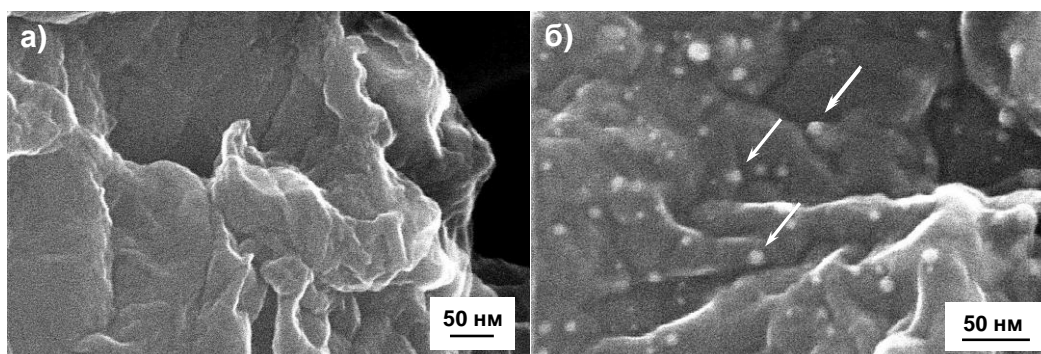


Рис 1. РЭМ снимки сформированных наноматериалов: частично восстановленный кислородсодержащий графен (а), графеновые наночастицы легированные серебром под действием ультразвука (20 кГц) (б).

Исходя из анализа EDX спектров наночастиц до и после легирования атомами серебра можно сделать вывод о химическом составе синтезированных наноматериалов: атомное C/O отношение снижается от 2,3 до 2,1 и концентрация атомов азота уменьшается в 2,7 раза за счет аггломерации атомов серебра (таблица 1). Как видно, интеркалирование графеновой структуры атомами серы не влияет на процесс формирования серебряных наночастиц.

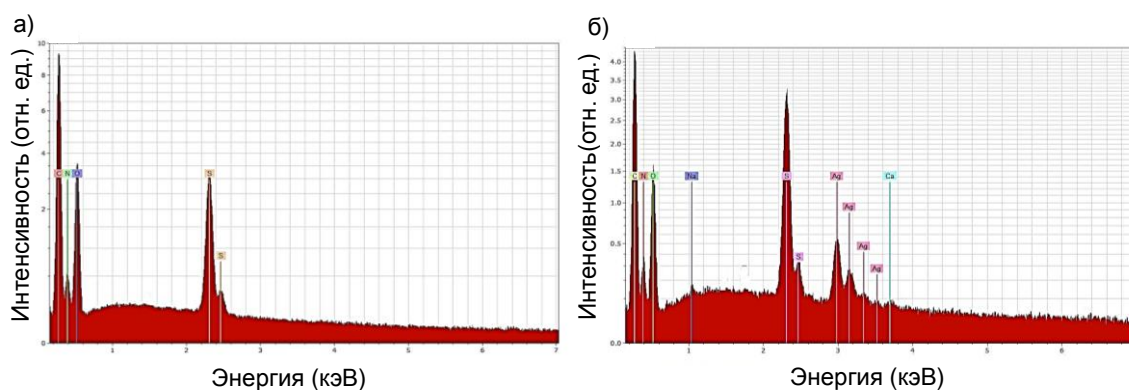


Рис 2. Спектры энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии сформированных наноматериалов (при высоком напряжении 15.1 кВ): частично восстановленный кислородсодержащий графен (а), графен-серебряные наночастицы (б).

Установлено, что концентрация примесей (мас.%) в графен-серебряных наночастицах составила менее 1%: Са (0,20 %), Na (0,10 %) и Mg (0,05 %), что свидетельствует о чистоте полученного наноматериала и его потенциальной применимости в наномедицине и наноэлектронике.

Таблица 1 – Экспериментальные данные энергодисперсионного рентгеновского анализа сформированных графеновых наночастиц

Содержание элементов в частично восстановленном кислородсодержащем графене, мас.%				
C	O	N	S	
60,53 ± 5,80	26,00 ± 3,50	9,83 ± 1,40	3,64 ± 0,30	
Содержание элементов в графеновых наночастицах, легированных серебром, мас.%				
C	O	Ag	N	S
60,14 ± 4,20	28,90 ± 2,80	3,64 ± 0,70	3,63 ± 0,50	3,35 ± 0,20

**Выводы.** Разработан метод формирования графен-серебряных наночастиц, совмещающий семенной рост коллоидов и сонохимические окислительно-восстановительные реакции, и детально изучили их электрофизические свойства с помощью методов РЭМ и EDX спектроскопии. В итоге, определили, что синтезированные наночастицы представляют собой чешуйчатую структуру кислородсодержащего графена со сферическими наночастицами серебра со средним размером ~ 9 нм. Воспроизводимость, простота операции и эффективность нового метода – его основные преимущества в области нанотехнологии по сравнению со многими другими техническими процессами. Чистота синтезированного графен-серебряного наноматериала позволяет его широкое потенциальное применение в наноэлектронике и наномедицине.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. He, Y. First-principles study and model of dielectric functions of silver nanoparticles / Y. He, T. Zeng // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – 114. – С. 18023–18030.
2. Sharma, R.K. Silver nanomaterials: synthesis and (electro/photo) catalytic applications / R.K. Sharma, S. Yadav, S. Dutta, H.B. Kale, I.R. Warkad, R. Zbořil, R.S. Varma, M.B. Gawande // *Chem. Soc. Rev.* – 2021. – 50. – С. 11293–11380.
3. Dong, L. Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets / L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla, K.P. Loh // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – 46. – С. 7306–7316.
4. Marcano, D.C. Improved synthesis of graphene oxide / D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour // *ACS Nano* – 2010. – 4. – С. 4806–4814.
5. Zhang, Q. Seed-mediated synthesis of Ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30-200 nm and comparison of their optical properties / Q. Zhang, W. Li, C. Moran, J. Zeng, J. Chen, L.-P. Wen, Y. Xia // *J Am. Chem. Soc.* – 2010. – 132. – С. 11372–11378.

Мамедова Г.А., Насирли Г.Ф., Алиев Т.А.  
(Нахчыванское отделение Национальной Академии Наук Азербайджана  
Институт природных ресурсов, Нахчыван, Азербайджан)

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА LTA НА ПРИРОДНОЙ ОСНОВЕ**

Цеолит LTA (Linde Type A) играет важную роль в области науки о цеолитах. Цеолит LTA, также известный как A, принадлежит к семейству алюмосиликатных молекулярных сит. Основные строительные единицы цеолита LTA – это содалитовые клетки, которые связаны четырехчленными кольцами, образующими трехмерную сеть. Эти клетки состоят из центральных полостей диаметром 11.4 Å, соединенных между собой восьмикольцевыми отверстиями с апертурой 4.1 Å, образуя таким образом открытый цеолитовый каркас с большим объемом пустот (47 %).

В научной литературе нет никаких сведений о кристаллизации цеолитов, а также цеолита LTA на основе природных минеральных ресурсов Нахчывана.

Разработка научных основ синтеза и областей существования цеолитов, также осуществление кристаллизации на основе местного минерального сырья является в настоящее время одним из важных направлений фундаментальных исследований. Проведение исследований в области синтеза цеолитов на основе природных минералов является перспективной и актуальной задачей современности.

В недалекой перспективе усовершенствование методов синтеза цеолитных структур, выдвижение новых систем в синтезе будет способствовать открытию новых путей для создания более дешевых, эффективных катализаторов, адсорбентов.

В исследованиях в качестве исходных компонентов использовали глину галлуазитового состава из Пиригельского месторождения, который отличался фазовой чистотой. В качестве исходного обсидиана был использован образец из вершины Гапыджык Ордубадского района.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори, изготовленных из нержавеющей стали марки 45MNFT, объемом 18 см<sup>3</sup> и коэффициентом заполнения  $F = 0,8$ . Эксперименты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания

градиента температуры  $\Delta T = 0$  и без перемешивания реакционной массы. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:10.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита типа LTA изучались в температурном интервале 80-150°C, соотношение исходных компонентов галлуазита (Г) и обсидиана (О) Г:О=1:1, 1:2, 1:3, 2:1, 3:1, с концентрацией термального раствора NaOH, варьирующей в диапазоне 5-30%, в течение 10-100 часов. Синтез цеолита LTA проводили в присутствии структурообразующего агента – гидроскида тетраметиламмония (ТМАОН).

Оптимальными условиями синтеза цеолита LTA со 100% степенью кристалличности и фазовой чистотой оказались: температура – 100±10°C, Г:О=1:1, концентрация термального раствора NaOH – 10-15%, время обработки – 20 часов.

Идентификацию цеолитовых фаз выполняли методами рентгенофазового, элементного, дериватографического и ИК-спектроскопического анализов.

В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $2\theta$ , 20-80°). ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре «Nicolet IS-10» в области частот 400-5000  $\text{cm}^{-1}$ . Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного прессы «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 1 мм. Термические исследования были проведены на дериватографе NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M в динамическом режиме при значениях температуры 20-1000°C. Элементный анализ проводили в аппарате «Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument».

Рентгенограмма синтезированного LTA цеолита представлена на рисунке 1.

Согласно рентгенофазовому анализу, полученный цеолит LTA кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки  $a = 11.919 \text{ \AA}$ . Брэгговские отражения  $2\theta$  синтезированного LTA цеолита соответствуют значениям 7.49°, 10.54°, 12.93° и 16.65°

На рисунке 2 представлена дериватограмма синтезированного цеолита LTA.

Термогравиметрический анализ показал эндотермическую потерю массы из-за дегидратации. Потеря массы цеолита LTA хорошо согласуется с другими литературными данными. При 400°C большая часть дегидратации была завершена. Образец также содержал небольшое количество поверхностной и цеолитной воды, заметное

при потере массы ниже 180°C. Вторая ступень с меньшим наклоном наблюдалась между 200 и 360°C (потеря массы 2.88 мас %). Полная потеря воды составила около 20.47 мас %.

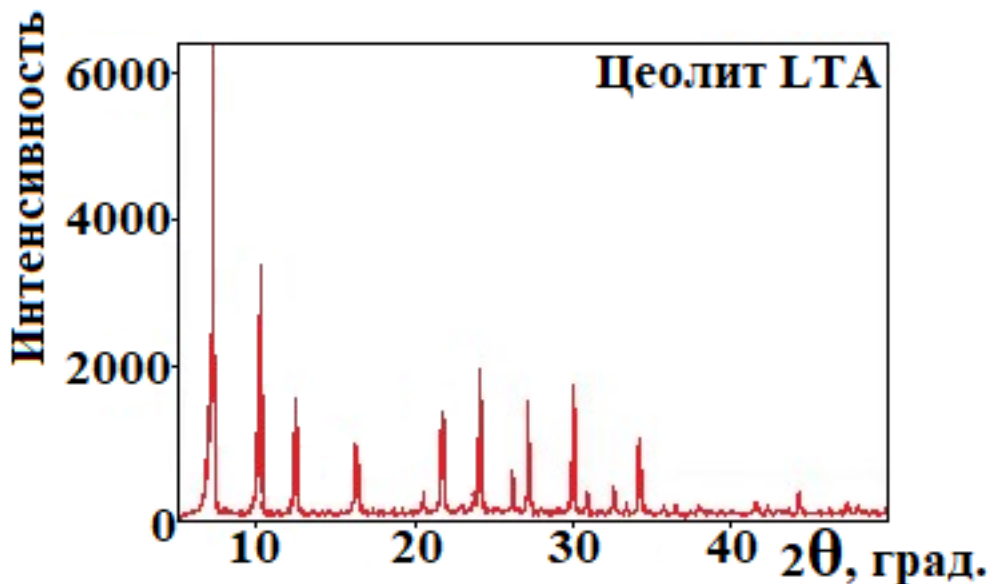


Рис. 1. Дифрактограмма цеолита LTA со 100 % степенью кристалличности

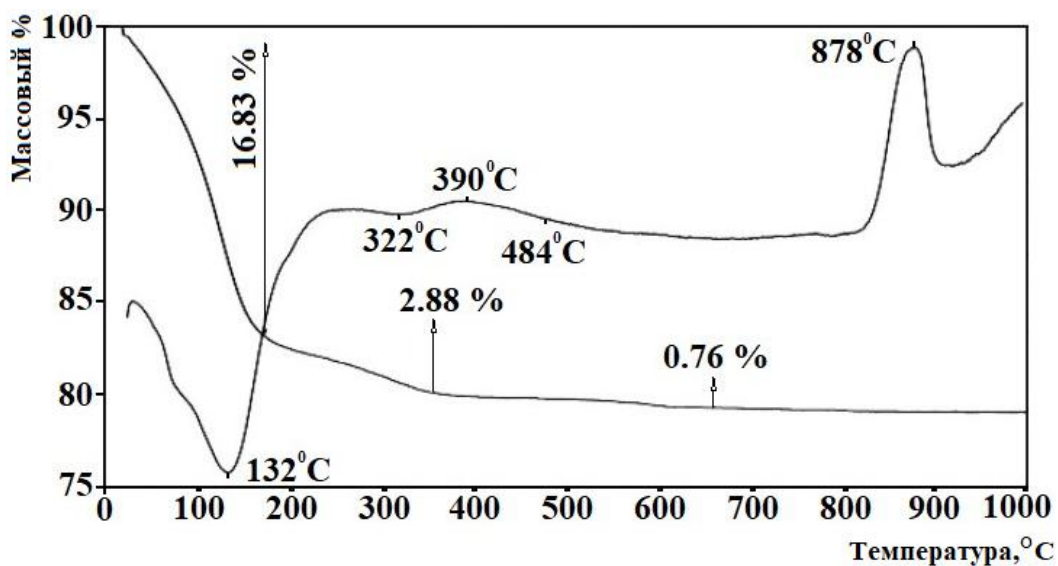


Рис. 2. Дериватограмма синтезированного цеолита LTA

Цеолит LTA обычно показывает экзотермический пик при температуре около 900°C из-за образования аморфного алюмосиликата в результате разрушения структуры цеолита и его последующей перекристаллизации в новую фазу. Синтезированный же нами цеолит LTA был стабилен до 800°C. В температурном

интервале 800-920°C с максимумом 878°C, он перекристаллизовался в структуру типа  $\beta$ -кристобалита.

На рисунке 3 представлен ИК-спектр цеолита LTA в диапазоне 4000-400  $\text{см}^{-1}$ . Полосы поглощения в диапазоне частот 250-1400  $\text{см}^{-1}$  соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов.

Для цеолитов характерны два типа колебаний: 1 – колебания, характеризующие первичные структурные единицы –  $\text{TO}_4$ , где Т – катионы  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ;

2 – колебания  $\text{TO}_4$ -тетраэдров по внешним связям.

К первому типу колебаний относятся антисимметричные, симметричные и деформационные колебания Т–О связей в области 1250-950, 720-650, 500-420  $\text{см}^{-1}$ . Ко второму типу колебаний относятся антисимметричные, симметричные колебания внешних связей и колебания двойных цепочек в области 1150-1050, 820-750, 650-500  $\text{см}^{-1}$ . С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне 3100-3700  $\text{см}^{-1}$ , 1600-1660  $\text{см}^{-1}$  – полоса деформационных колебаний молекул воды.

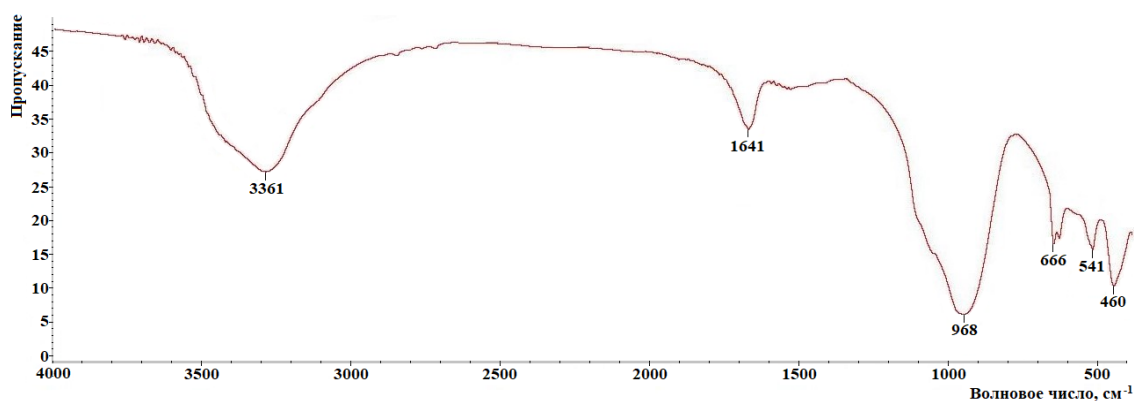


Рис. 3. ИК-спектр синтезированного LTA цеолита со 100 % степенью кристалличности

Соответственному синтезированному нами цеолиту полосы 968, 666 и 460  $\text{см}^{-1}$ , относятся к асимметричному валентному колебанию внутреннего тетраэдра, симметричному валентному колебанию и изгибных колебаний связей Т–О в тетраэдрах  $\text{TO}_4$ , соответственно. Полоса 541  $\text{см}^{-1}$  обусловлена  $d4r$ , который является основной вторичной структурной единицей в цеолите LTA, а полоса 1641  $\text{см}^{-1}$  приписывается колебаниям изгиба группы ОН в адсорбированной воде. Наконец, типичная растягивающаяся широкая полоса воды присутствует около 3361  $\text{см}^{-1}$ .

И.В. Мацукевич, доц., канд. хим. наук,  
Е.Д. Юндель, студ. 4-го курса БГТУ  
ИОНХ НАН Беларуси

### СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{CeO}_2\text{-MgO}$

Оксид церия – широкозонный полупроводниковый материал с шириной запрещенной зоны около 3,2 эВ, обладающий высокой химической стабильностью. Для  $\text{CeO}_2$  характерна высокая каталитическая активность ввиду нестабильности кислородной стехиометрии, что обуславливает достаточно свободный переход  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$  и обратно. Благодаря склонности образовывать нестехиометрические оксиды  $\text{CeO}_{2-x}$  ( $0 < x < 0,28$ ) при повышенных температурах оксид церия рассматривается как перспективный катализатор в процессах доокисления газовых выбросов, при этом способен к структурному самоупорядочению (уменьшение  $x$ ) в кислородной среде.

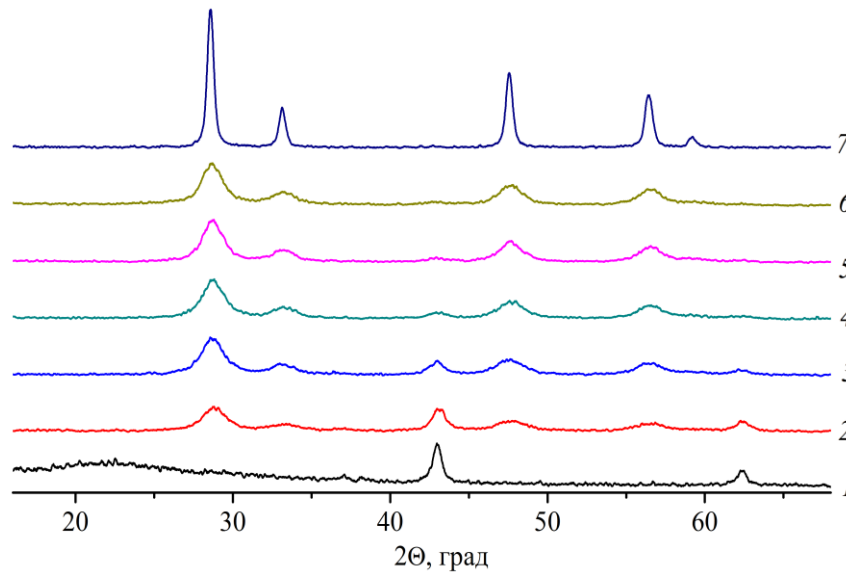
Целью данной работы являлось получение нанокomпозитов  $\text{CeO}_2\text{-MgO}$  глицин-цитрат-нитратным методом, изучение совместного влияния оксида магния и оксида церия на кристаллическую структуру, микроструктуру и морфологию полученных материалов.

Для получения нанокomпозитов на основе оксидов магния и церия глицин-цитрат-нитратным методом соответствующее количество 2М водных растворов нитрата магния и нитрата церия, приготовленных из  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), смешивали с определенным количеством аминокислоты (ч.д.а.) и лимонной кислоты (х.ч.) при мольном соотношении углерод/азот (C/N) равном 0,25. Растворы упаривали при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7 при температуре около 200°C. В ходе испарения растворы загустевали и превращались в гель. Гель превращался в карамельную массу, которая вспенивалась и наконец воспламенялась в отдельной точке. Фронт горения распространялся в течение нескольких секунд практически на всю массу вспененного полупродукта. В результате сгорания геля образовывался светло-коричневый порошок, который после термообработки на воздухе при 550°C в течение 3 часов превращался в порошок белого цвета.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 1), образцы после сушки представляли собой либо индивидуальные оксиды, либо фазово неоднородные нанокomпозиты. Оксид магния имел структуру периклаза, а оксид церия характеризовался кубической гранцентрированной решеткой с параметром  $a = 0,53956\text{--}0,54024$  нм. Параметры кристаллической структуры синтезированных порошков



незначительно изменяются в зависимости от заданного состава (табл.).



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы образцов MgO (1), CeO<sub>2</sub> (7), MgO с добавкой CeO<sub>2</sub> 10 % мол. (2), 20 % мол. (3), 30 % мол. (4), 40 % мол. (5), 50 % мол. (6)

Таблица. Значения параметров кристаллической структуры ( $a$ ,  $V$ ), размеры кристаллитов ( $t$ ), удельная поверхность ( $A_{BET}$ ), общий объем пор ( $V_{sp\ des}$ ) и средний диаметр пор ( $D_{sp\ des}$ ) оксидов магния, церия и нанокompозитов на их основе

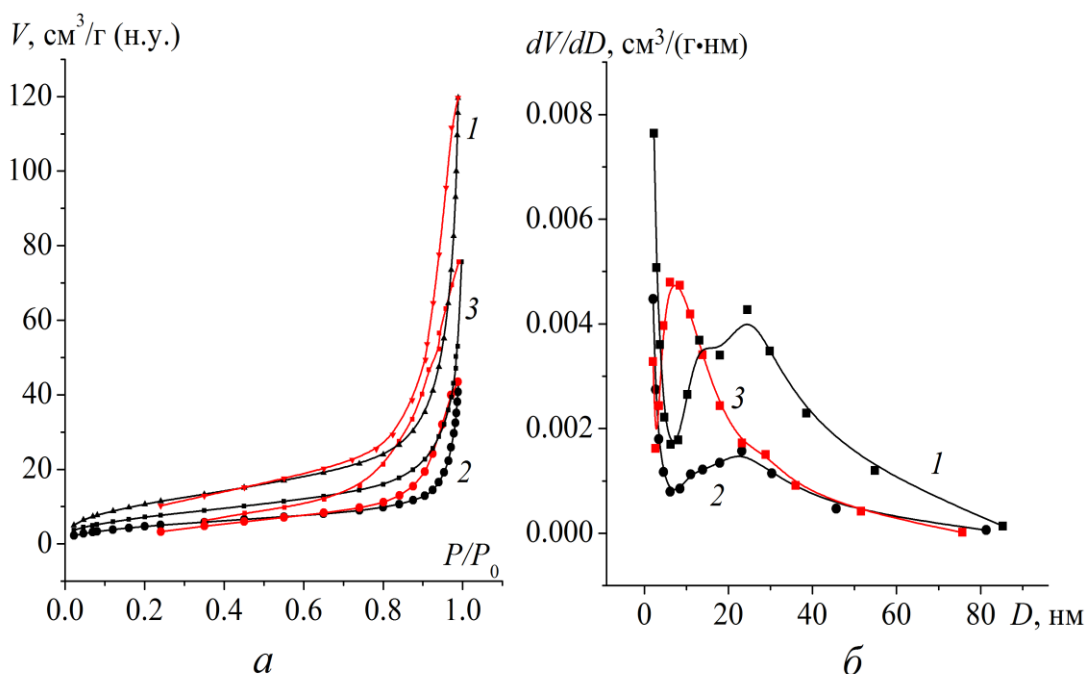
Заданный состав	Фаза	$a$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>	$t$ , нм	$A_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{sp\ des}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{sp\ des}$ , нм
MgO	MgO	0,4225(2)	0,7542(7)	12	41,3	0,173	19
MgO-CeO <sub>2</sub> (10 мол.%)	MgO	0,42146(9)	0,7486(3)	13	18,5	0,062	13,3
	CeO <sub>2</sub>	0,53956(2)	0,15708(9)	6,5			
MgO-CeO <sub>2</sub> (20 мол.%)	MgO	0,4196(5)	0,7389(2)	14			
	CeO <sub>2</sub>	0,5417(5)	0,1589(3)	7,1			
MgO-CeO <sub>2</sub> (30 мол.%)	MgO	0,4227(5)	0,7553(2)	22			
	CeO <sub>2</sub>	0,5397(3)	0,15719(2)	7,2			
MgO-CeO <sub>2</sub> (40 мол.%)	MgO	0,42080(2)	0,7451(6)	-			
	CeO <sub>2</sub>	0,53994(2)	0,15741(1)	6,9			
MgO-CeO <sub>2</sub> (50 мол.%)	MgO	-	-	-	27,8	0,107	15,5
	CeO <sub>2</sub>	0,54024(2)	0,15768(1)	7,4			
CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	0,5400(1)	0,1574(7)	29			

Как видно из табл., при введении MgO размеры кристаллитов  $t$  оксида церия в составе фазово неоднородных композитов меняются незначительно и составляют от 6,5 до 7,4 нм, тогда как в случае однофазного CeO<sub>2</sub> размер кристаллитов больше примерно в 4 раза –

29 нм. Закономерное увеличение  $t$  с увеличением содержания оксида церия наблюдается для MgO (табл.).

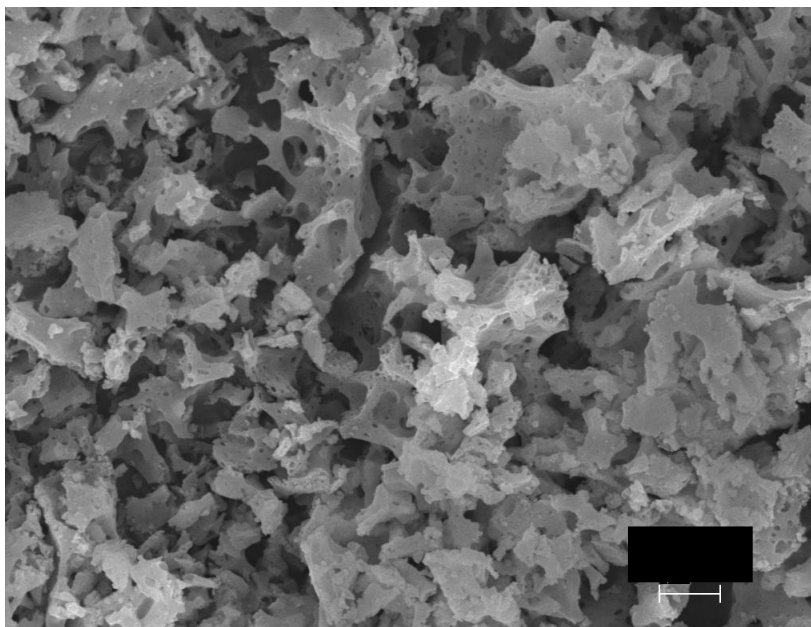
Представленные на рис. 2 *a* изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к четвертому типу изотерм, характерному мезопористым адсорбентам с размером пор  $2 \leq D \leq 50$  нм. Соответственно форме петель капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах в области полимолекулярной адсорбции, в образцах присутствуют поры, эквивалентные цилиндрическим и щелеобразным мезопорам. Для петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, соответствующей MgO-CeO<sub>2</sub> (50 мол.%), характерно некоторое уширение (рис. 2 *a*, кривая 3), что может быть связано с более сложной структурой мезопор, высокой связностью между ними, присутствием эффекта блокировки пор. Данное предположение подтверждается результатами электронной микроскопии фазово неоднородного нанокompозита MgO-CeO<sub>2</sub> (50 мол.%) (рис. 3).

На рис. 3 можно рассмотреть, что полученный нанокompозиционный материал имеет ячеистую структуру, а оксид



**Рис. 2.** Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (*a*) и дифференциальные распределения мезопор по размерам (*б*) оксида магния (1), MgO с добавкой CeO<sub>2</sub> 10 % мол. (2) и 50 % мол. (3)

церия покрывает частицы оксида магния. Результаты электронной микроскопии хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа, в соответствии с которыми содержание фазы CeO<sub>2</sub> превышает



**Рис. 3.** Электронная микрофотография фазовнеоднородного нанокompозита MgO-CeO<sub>2</sub> (50 мол.%)

заданное, что вероятно связано с распределением оксида церия на поверхности оксида магния.

Кривые распределения мезопор по размерам на рис. 2 б демонстрируют гомогенность мезопор исследованных образцов с преобладающими диаметрами 10–30 нм. Наиболее однородно-мезопористым из изученных является нанокompозит MgO-CeO<sub>2</sub> (50 мол.%). Наибольшие значения общего объема пор у однофазного оксида магния, который также характеризуется достаточно широким разбросом размеров мезопор на кривой распределения и самым высоким средним диаметром пор (рис. 2 б, табл.). Значения удельной поверхности и среднего диаметра пор исследованных образцов зависят от состава и изменяются в диапазонах 18,5–41,3 м<sup>2</sup>/г для первой величины и 13,3–19 нм для второй (табл.).

Таким образом, глицин-цитрат-нитратным методом получены нанокompозиты CeO<sub>2</sub>-MgO, изучено совместное влияния оксида магния и оксида церия на кристаллическую структуру, микроструктуру и морфологию мезопористых порошков. Найдено, что CeO<sub>2</sub> формируется на поверхности оксида магния, повторяя его ячеистую структуру, при этом сохраняются развитая поверхность материала.

## АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИОБАТОВ БАРИЯ-СТРОНЦИЯ СОСТАВА SBN-61

Стремительное развитие микро- и нанoeлектроники привело к возрастающей роли планарных технологий в современном материаловедении. Так, возрос интерес к вопросам получения и исследования свойств тонкослойных гетероструктур на основе сегнетоэлектрических материалов [1], в частности, ниобатов бария-стронция  $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ . Очевидно, что свойствами пленок можно управлять не только изменением состава, но и технологией получения, выбором кристаллографической ориентации и типом подложек.

В настоящей работе представлены результаты спектрофотометрических и эллипсометрических исследований тонких пленок разной толщины ниобатов бария-стронция  $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$  (SBN-61), нанесенных на кристаллические подложки MgO (001).

Для определения оптических параметров прозрачных пленок, таких как толщина, показатель преломления и его дисперсия, используются спектры оптического пропускания. Однако эти измерения не дают полной информации о характере и толщине поверхностного нарушенного слоя или о пограничных слоях. Более того, если толщина пленки менее четверти длины волны зондирующего излучения, то количественная интерпретация спектров становится невозможной. В общем случае информация об оптических свойствах пленки может быть получена из эллипсометрических измерений [2], несмотря на ряд трудностей, связанных с интерпретацией результатов.

**Объекты. Методы получения и исследования.** Пленки SBN-61 выращены методом газоразрядного ВЧ-катодного распыления керамической мишени стехиометрического состава  $Sr_{0,61}Ba_{0,39}Nb_2O_6$  на предварительно подготовленные под гетероэпитаксиальное осаждение монокристаллические подложки MgO (001). Время напыления SBN-61 на MgO составило 5 мин, 10 мин и 115 мин. Эллипсометрические измерения выполнялись с помощью многоуглового отражательного нуль-эллипсометра на длине волны He-Ne лазера  $\lambda = 633$  нм. Эллипсометрические углы  $\psi$  и  $\Delta$  рассчитывались по измеряемым азимутам поляризатора входного плеча эллипсометра и анализатора

выходного. Спектры оптического пропускания гетероструктур снимались в диапазоне длин волн 200-1000 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 при комнатной температуре.

В кристаллах ниобатов бария-стронция рассматриваемого состава  $n_o = 2.3$  и  $n_e = 2.28$  [3]. В нулевом приближении изотропной модели  $\varphi_0 = \arctg n_o = 66.5^\circ$ . Таким образом, обработку результатов эллипсометрических измерений пленок SBN, преимущественно ориентированных в направлении оси  $c$ , можно выполнять с использованием изотропной модели пленки, принимая  $n = n_o$ .

**Результаты и обсуждение.** Эллипсометрические измерения показали, что все исследованные SBN-пленки характеризуются естественным направлением роста, которое совпадает с направлением оптической оси  $c$  кристалла (поворот плоскости падения зондирующего луча не приводит к изменению значений  $\psi$  и  $\Delta$ ).

На рис. 1 представлены спектры оптического пропускания тонких пленок SBN-61, которые демонстрируют: невозможность определения параметров двух сверхтонких пленок SBN-61 спектрометрическим методом, т.к. их толщина меньше чем  $\lambda/4$ ; возможность определения порядка интерференции на длине волны  $\lambda = 633$  нм ( $m = 2$ ). Поэтому при обработке результатов эллипсометрических измерений для пленок 1 и 2 принималось  $m = 0$ , а для пленки 3  $m = 2$ .

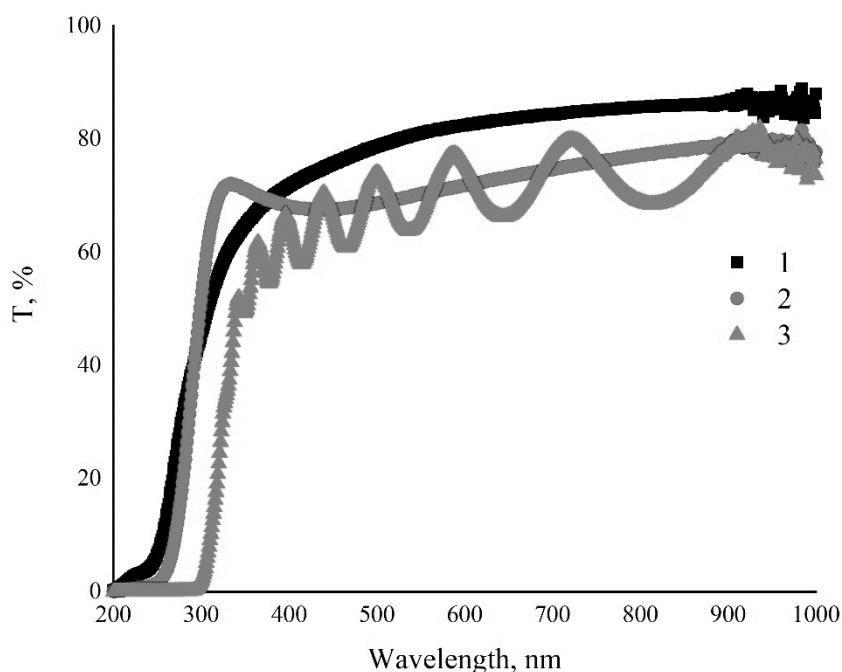


Рис. 1. Спектры пропускания пленок: 5 (1), 10 (2), 115 (3) мин.

Для всех пленок зарегистрировано отсутствие пограничных слоев; определены параметры нарушенных поверхностных слоев (табл. 1) – их толщина и эффективные показатели преломления  $n_{ef}$ , а также соответствующие коэффициенты объемного заполнения  $q$ .

Таблица 1 – Оптические параметры пленок

№ образца	Пленка	Подложка	Время напыления $t$ , min	Толщина базового слоя $d$ , nm	Показатель преломления $n = n_o$	Толщина нарушенного слоя $d_t$ , nm	Коэффициент объемного заполнения $q$
1	SBN-61	MgO (001)	5	29	2.3	5	0.6
2			10	42	2.3	5	0.6
3			115	615	2.31	8	0.45

Характерные расчетные зависимости эллипсометрических углов от угла падения зондирующего луча, а также экспериментальные точки для тонкой (2) из SBN-пленок показаны на рис. 2. Рисунок демонстрирует неплохое согласие эксперимента с теорией, подтверждающее адекватность принятой модели реальным пленкам.

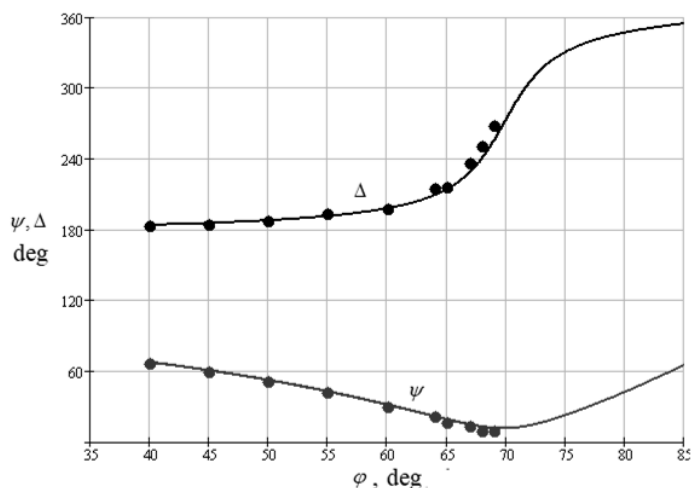


Рис. 2.  $\Psi, \Delta(\varphi)$  для пленки 2 ( $t = 10$  мин).

Как видно из таблицы, показатели преломления и профили всех пленок практически не отличаются. При этом наблюдается некоторое увеличение толщины поверхностного нарушенного слоя. Особый интерес в полученных результатах представляет рост толщины поверхностного нарушенного слоя с одновременным уменьшением коэффициента объемного заполнения по мере увеличения времени

напыления, что обусловлено, с нашей точки зрения, особенностью роста пленок.

#### **Выводы.**

Тонкие пленки SBN-61 / MgO (001) независимо от толщины эпитаксиальные с преимущественным направлением роста, параллельным оси *c* монокристалла. Определены параметры пленок разной толщины – показатель преломления, толщина базового и поверхностного нарушенного слоев, коэффициент объемного заполнения материалом нарушенного слоя. Установлено отсутствие слоя на границе пленка-подложка. Обнаружено, что толщина нарушенного слоя растет, а коэффициент объемного заполнения уменьшается с увеличением толщины пленок. Наблюдается тенденция к росту показателя преломления с приближением его значения к максимальному в объемном материале для данного состава по мере увеличения толщины пленки.

#### **Благодарности.**

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Кара-Мурза С.В. за помощь в интерпретации данных спектрофотометрических и эллипсометрических измерений.

Использовано оборудование ЦКП «Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)».

#### **Финансирование.**

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ)).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Интегрированные сегнетоэлектрические устройства / К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов. М.: Энергоатомиздат, 2011. 175 с.
2. Основы эллипсометрии / А.В. Ржанов [и др.]. Новосибирск: Наука, 1978. 424 с.
3. Refractive indices of  $Ba_{0,61}Sr_{0,39}Nb_2O_6$  single crystals / D. Kip [et al.] // *Physic Status Solidy (a)*. – 1996. – V. 154. – P. K5-K7.

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  $Ni_{1-x}Mg_xMnSb$** 

**Введение.** Изучение свойств полуметаллических ферро- ферри- и антиферромагнетиков представляет несомненный интерес, как для фундаментальной науки, так и для прикладных целей, поскольку эти вещества проявляют металлические свойства для одной спиновой зоны и полупроводниковые для противоположной спиновой зоны. Что делает перспективным их применение в спинтронных устройствах. К таким материалам можно отнести и  $NiMnSb$  [1-2]. Обзор литературных источников показал, что влияние магнитного поля, температуры, давления и катионного замещения на свойства  $NiMnSb$  остается мало изученным. Это определило цель эксперимента. В работе приведены результаты изучения кристаллической структуры и магнитных свойств твердых растворов замещения  $Ni_{1-x}Mg_xMnSb$ .

**Методы эксперимента.** Составы синтезированы методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Синтез осуществлён при температуре 1020 К. После выдержки в течении 24 часов образцы подвергались закалке. Изучение кристаллической структуры и оценка фазового состава осуществлена методом дифракции рентгеновских лучей в  $Cu K\alpha$  – излучении при комнатной температуре. Температурные зависимости удельной намагниченности  $\sigma = f(T)$  и обратной величины магнитной восприимчивости  $1/\chi = f(T)$  изучены в магнитном поле с индукцией  $B = 0,86$  Тл пондеромоторным методом в диапазоне температур  $\sim 80 - 900$  К.

**Результаты эксперимента.** На рис. 1 представлены рентгенограммы твердых растворов  $Ni_{1-x}Mg_xMnSb$  в диапазоне углов  $20^\circ \leq 2\Theta \leq 97,5^\circ$  и концентрационные зависимости параметра элементарной кристаллической ячейки. При комнатной температуре твердые растворы  $Ni_{1-x}Mg_xMnSb$  имеют кристаллическую структуру кубической сингонии типа  $MgAgAs$  ( $C1_b$ ) пространственной группы  $F\bar{4}3m$ . На рентгенограмме исходного соединения присутствует рефлекс слабой интенсивности принадлежащий антимоиду никеля ( $NiSb$ ). Граница существования твердых растворов находится в интервале концентраций  $0,30 \leq x \leq 0,40$ . При увеличении замещения никеля магнием на рентгенограммах появляются дифракционные



рефлексы антимонида марганца (MnSb), интенсивность дифракционных рефлексов которых по мере увеличения содержания магния увеличивается.

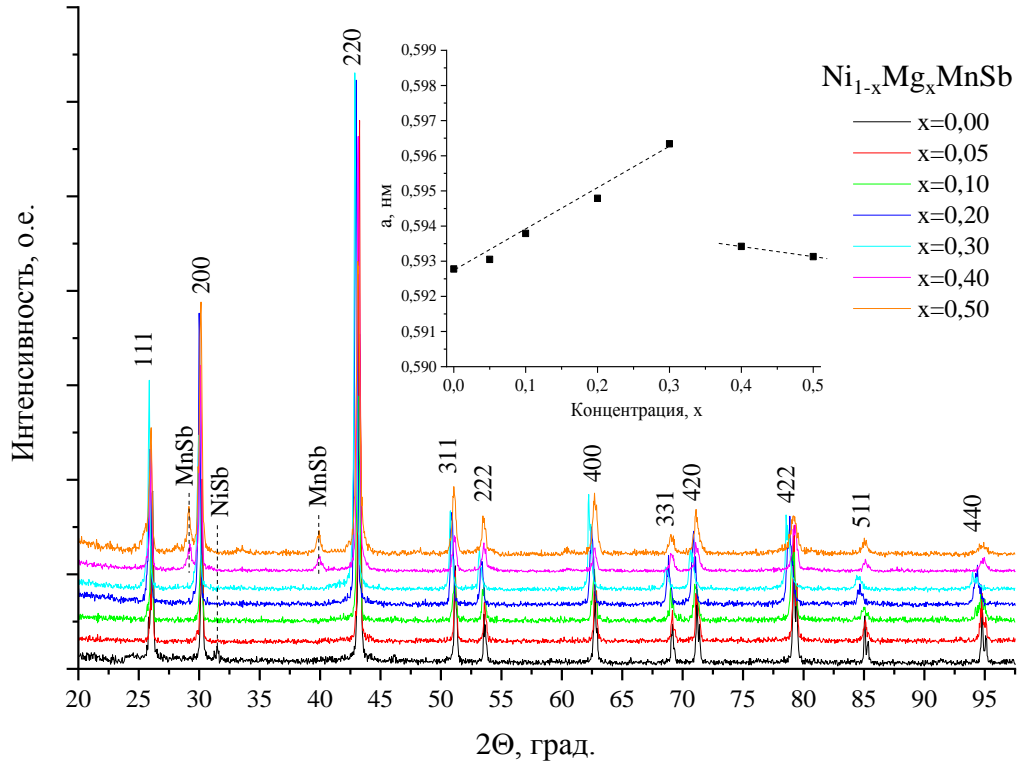


Рис 1. Рентгенограммы твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnSb}$ . На вставке представлены концентрационные зависимости параметра  $a$ .

Численные значения величин, характеризующих размеры кубических элементарных кристаллических ячеек, объемов элементарных ячеек и рентгеновская плотность твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnSb}$  при  $T \sim 300$  К, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Значения параметра  $a$ , объемов элементарных ячеек  $V$  и рентгеновской плотности  $\rho_{\text{рен}}$  твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnSb}$

$x$	$a$ , нм	$V$ , $10^{-2}$ нм <sup>3</sup>	$\rho_{\text{рен}}$ (г/см <sup>3</sup> )
0,00	0,592(8)	20,832	7,52
0,05	0,593(1)	20,863	7,44
0,10	0,593(8)	20,937	7,36
0,20	0,594(8)	21,043	7,21
0,30	0,596(3)	21,203	7,05
0,40	0,593(4)	20,895	7,04
0,50	0,593(1)	20,863	6,95

Зависимости  $a = f(x)$  демонстрируют линейное изменение постоянной  $a$  элементарной кристаллической ячейки твердых растворах с увеличением содержания магния (выполнение правила Вегарда) в пределах границы растворимости.

Результаты измерений удельной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости исследуемых твердых растворов представлены на рис. 2.

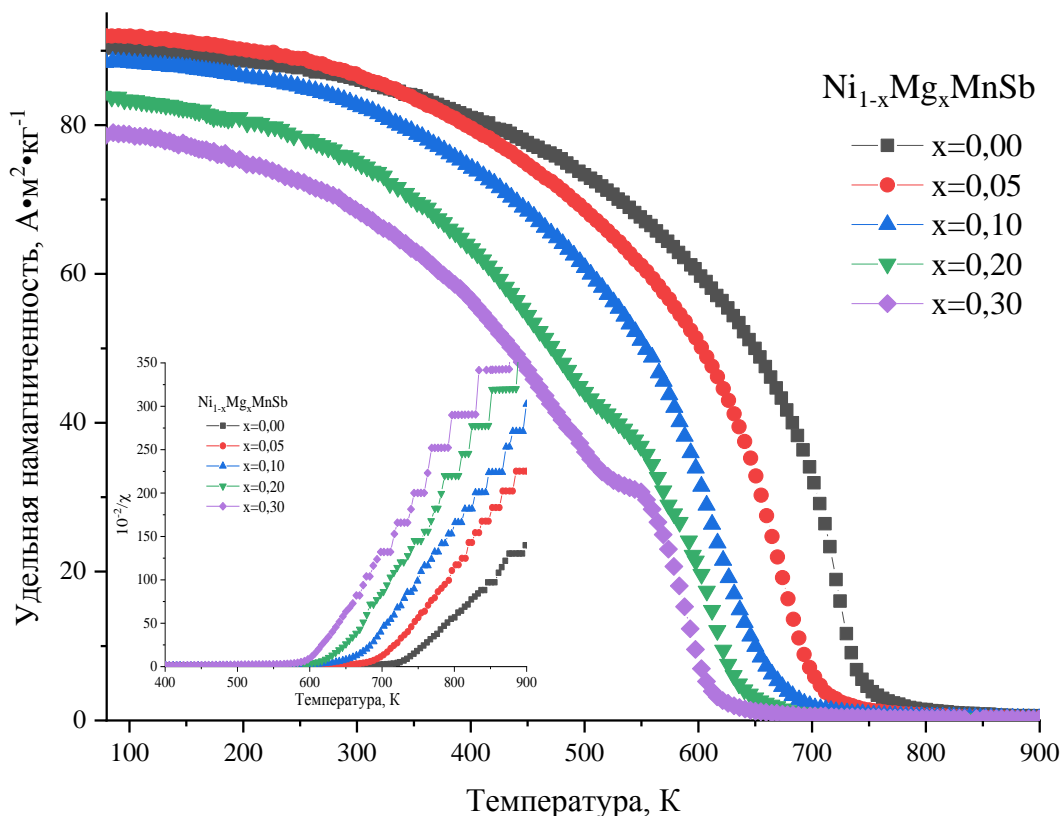


Рис 3. Температурные зависимости удельной намагниченности твердых растворов  $Ni_{1-x}Mg_xMnSb$ . На вставке представлены температурные зависимости величины обратной магнитной восприимчивости.

Наибольшим значением удельной намагниченности обладают твердые растворы  $Ni_{0,95}Mg_{0,05}MnSb$ . При дальнейшем увеличении концентрации магния в твердых растворах происходит уменьшение удельной намагниченности. Величины температур фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» в твердых растворах системы  $Ni_{1-x}Mg_xMnSb$  определены с использованием зависимости квадрата удельной намагниченности  $\sigma^2 = f(T)$ . Величины удельной намагниченности, средних магнитных

моментов при  $\sim 80\text{K}$  и температуры разрушения упорядоченного магнитного состояния твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnSb}$  представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Численные значения величин удельной намагниченности  $\sigma_{80\text{K}}$ , средних магнитных моментов  $\mu_{80\text{K}}$  и температуры Кюри  $T_C$  твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnSb}$

$x$	$\sigma_{80\text{K}}, \text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$	$\mu_{80\text{K}}, \mu_B$	$T_C, \text{K}$
0,00	90,37	3,81	725
0,05	91,99	3,85	674
0,10	88,41	3,67	612
0,20	83,88	3,43	-
0,30	78,59	3,17	-

Проекция к оси  $T$  парамагнитной составляющей зависимостей  $10^{-2}/\chi = f(T)$  находится в положительной области значений температур. Это косвенным путем указывает на ферромагнитную природу обменного взаимодействия в твердых растворах.

**Выводы.** Методом твердофазных реакций впервые синтезированы растворы замещения  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{MnSb}$  в интервале концентраций  $0,00 \leq x \leq 0,50$ . Рентгеноструктурные исследования показали, граница существования однофазных твердых растворов находится в интервале концентраций  $0,30 \leq x \leq 0,40$ . Выявлено, что температура фазового превращения «магнитный порядок – магнитный беспорядок» исследованных твердых растворов уменьшается по мере увеличения замещения никеля магнием от 725 К для  $\text{NiMnSb}$  до 612 К для  $\text{Ni}_{0,80}\text{Mg}_{0,10}\text{MnSb}$ . Твердые растворы в интервале  $0,20 \leq x \leq 0,30$  демонстрируют магнитную двухфазность, что может свидетельствовать о термической неустойчивости твердых растворов в указанном интервале.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Katsnelson, M.I. Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects / M.I. Katsnelson, V.Yu. Irkhin, L. Chioncel et al. // *Reviews of Modern Physics*. – 2008. – 80, 2. – С. 315–378.
2. De Groot, R.A. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets / R.A. De Groot, F.M. Mueller, P.G. Engen, K.H.J. Buschow // *Phys. Rev. Let.* – 1983. – Vol. 50. – P. 2024-2027.

Рудометова А.С., Никольский В.М., Биберина Е.С., Толкачева Л.Н.  
(Тверской государственный университет, Тверь, Россия)

## **ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С L-ИЗОМЕРОМ N- (КАРБОКСИМЕТИЛ) АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Стабильность и высокие потребительские качества в быту, в промышленности и сельском хозяйстве аминокислотных соединений, в частности, комплексонов, типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) имеют оборотную сторону. Они во многих случаях экологически небезопасны, т.к. не поддаются быстрому разрушению, оказавшись выброшенными в окружающую среду [1]. В этих обстоятельствах предпочтительными являются комплексоны, способные подвергаться быстрой биodeградации на безвредные для живой природы компоненты. Такими свойствами обладает комплексон на основе аспарагиновой кислоты, в частности, L-N-(карбоксиметил) аспарагиновая кислота (L-КМАК,  $H_3X$ ), как один из оптических изомеров [2].

Созданный комплексон может использоваться в качестве средства доставки биологически активных ионов металлов, таких как  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , различных генных конструкций в клетки живого организма [3].

В химических процессах, которые протекают при высокотемпературной обработке продуктов питания, возможно образование самых разнообразных веществ. Возникают вопросы, какие это вещества, нет ли среди них вредных для человеческого организма и какова должна быть длительность термообработки белковой пищи, при которой возможно образование потенциально опасных для организма соединений.

Для осуществления синтеза и изучения поведения таких соединений актуальным является исследование кинетических характеристик трансформации комплексонов и их комплексонатов металлов, особенно в тех случаях, когда осуществляется твёрдофазное превращение этих соединений при повышении температуры.

Анализ научной литературы показал, что 50 лет назад, на базе имевшихся к тому времени данных, утверждалось, что термическая устойчивость комплексов коррелирует с их термодинамической устойчивостью, определенной в растворе, т.е. термическая

устойчивость комплексов должна возрастать с увеличением их стабильности в растворе и это согласовывалось с классическими представлениями.

В работе представлены результаты изучения влияния центральных ионов никеля, меди и цинка на термические характеристики этих комплексов.

Изучаемый оптический изомер L-КМАК, комплексон, на основе аспарагиновой кислоты, получен присоединением к соответствующей аминокислоте уксуснокислотного радикала по методике, изложенной в [3].

Логарифмы констант устойчивости комплексонатов металлов с L-КМАК были рассчитаны с помощью программы «New DALSFЕК».

Результаты представлены в табл. 1. В эту же таблицу помещены данные по устойчивости комплексонатов металлов с рацематом КМАК (H<sub>3</sub>A), полученные ранее.

Таблица 1- Логарифмы констант устойчивости комплексов никеля, меди и цинка с оптическими изомерами и рацематами N-(карбоксиметил) аспарагиновой кислоты (L-КМАК, H<sub>3</sub>X и КМАК, H<sub>3</sub>A)

Комплекс	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
MeHA	14,26	15,07	12,77
MeHX	15,09	16,69	12,29

В твердом виде комплексонаты никеля, меди и цинка синтезировали взаимодействием солей этих металлов с комплексонами, аналогично при pH=4 [3]. В результате были выделены и идентифицированы монопротонированные комплексы никеля, меди и цинка с оптическим изомером L-КМАК.

Для идентификации состава синтезированных твердых протонированных комплексонатов металлов был использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА-1».

Термогравиметрическое исследование синтезированных комплексонатов было проведено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». Для измерения брали навеску 10 мг, нагревание осуществляли со скоростью 10°С/мин до 500°С.

По наблюдаемым экзо- и эндотермическим эффектам на графиках определены стадии дегидратации (эндотермический эффект) и разложения (экзотермический эффект) (рис. 1-3).

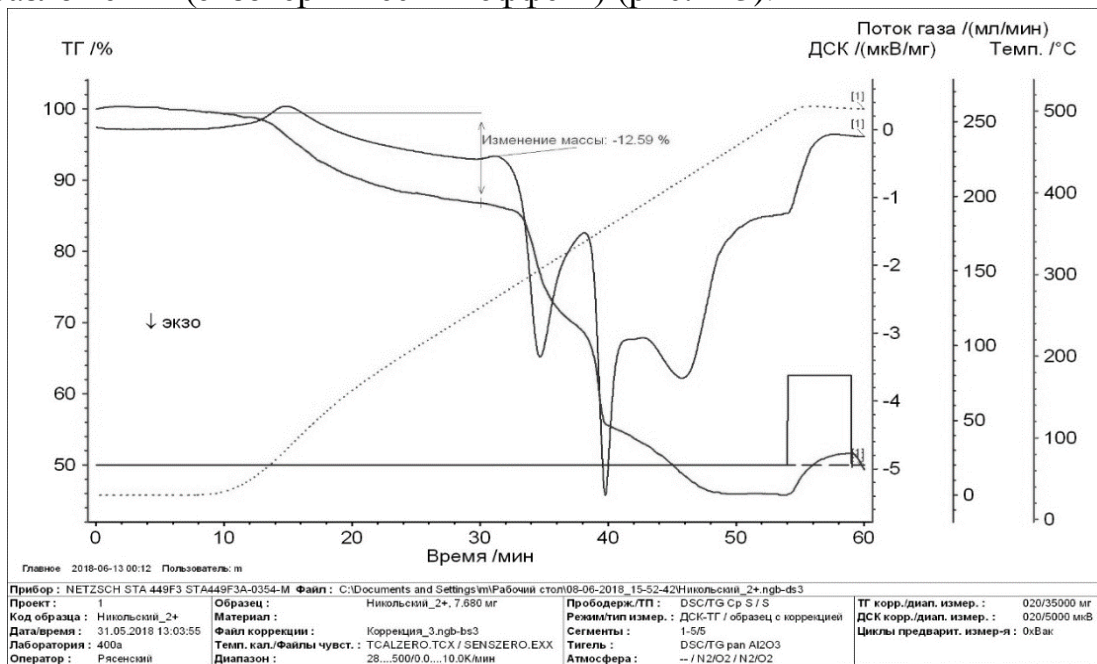


Рис. 1. Термогравиметрический анализ комплекса никеля с L-КМАК.

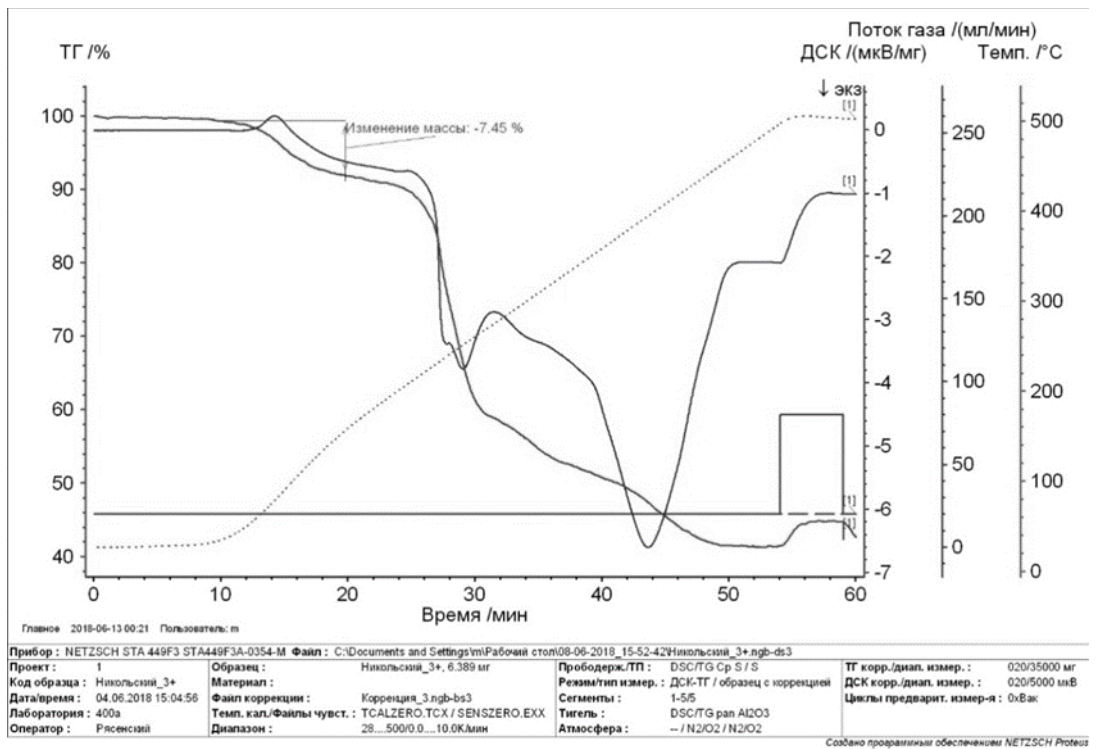


Рис. 2. Термогравиметрический анализ комплекса меди с L-КМАК.

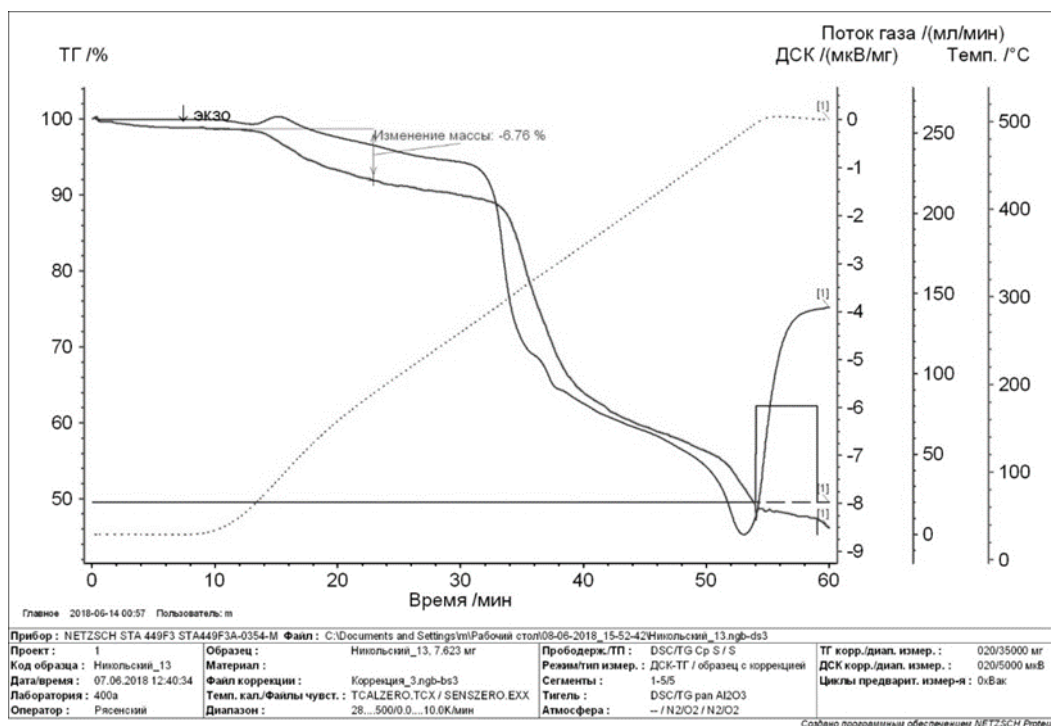


Рис. 3. Термогравиметрический анализ комплекса цинка с L-КМАК.

При исследовании термической устойчивости кристаллогидратов комплексов металлов с исследованным комплексом установлено:

- дегидратация кристаллогидрата никеля, меди и цинка происходят при температуре 150 °С, 120 ° и 145 °С соответственно;
- разложение органической составляющей анализируемых соединений происходит при 360 °С, 265 °С и 345 °С градусах соответственно.

В результате эксперимента установлено, что термическая устойчивость комплексов  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  с оптическим изомером L-КМАК имеет обратно пропорциональную зависимость от ионного радиуса металла-комплексобразователя, что практически согласуется с рядом Ирвинга – Вильямса по термодинамической устойчивости комплексов  $Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Дедюхина, Н. Н. Салмов, Т. И. Чистякова, И. Г. Минкевич, М. Б. Вайнштейн, Вода: химия и экология, 2008, № 2, 31.
2. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 4. P. 708; DOI: 10.1134/S1990793117040200
3. Biberina E.S., Nikol'skii V. M., Feofanova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. No. 10. P. 1916; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2978-71>

Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А., Василенко Н.М., Голубева О.Ю.  
(Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН)

## **РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

В настоящее время большое внимание уделяется разработке биоспецифических гемосорбентов для избирательной адсорбции токсичных веществ белкового происхождения, накапливающихся в организме при онкологических, иммунных, инфекционных и других заболеваниях (прионы, провоспалительные цитокины, продукты вирусов и бактерий и др). Известно, что такие патогенные соединения относятся к белкам средней молекулярной массы.

Для создания биоспецифических гемосорбентов обычно используют углеродные материалы различной природы, но чаще всего используют активированный уголь. Однако из-за отсутствия селективности в процессе гемосорбции на угольных сорбентах наряду с патологическими компонентами удаляется часть физиологически значимых метаболитов, такие как ионы калия и натрия, а также витамин В1.

Указанная проблема может быть решена при использовании синтетических алюмосиликатных матриц с заданными характеристиками, обладающие высокой степенью химической чистоты, высокими сорбционными характеристиками, определенной морфологией, гемосовместимостью за счет отсутствия в них примесных фаз, селективностью и пористостью в широком диапазоне (от нано- до мезо- и макропор), позволяющие осуществлять адсорбцию молекул разного размера.

Целью исследования было сравнение адсорбционной способности синтетических алюмосиликатов с различной морфологией по отношению к альбумину, а именно каркасные цеолиты со структурой Beta, Rho, Fau и Y; слоистые монтмориллониты (ММТ) с разной степенью замещения алюминия (0, 0,2, 1,0) и каолинит со сферической ( $K_{сф}$ ) и пластинчатой ( $K_{п}$ ) морфологией. Для сравнения в таблице 1 приведены данные по адсорбции альбумина на активированном угле (АУ). Для проведения экспериментов по сорбции был использован человеческий сывороточный альбумин, моделирующий токсичные среднемолекулярные соединения белковой природы в биологических средах. Размер молекулы альбумина составляет 37нм x 0,8 x нм 0,7 нм.



Пористые алюмосиликаты разнообразных структур с заданными характеристиками были получены путем направленного гидротермального синтеза. Перед проведением испытаний образцы цеолитов были переведены в водородную форму. Используя различные физико-химические методы, такие как рентгенофазовый анализ, сканирующую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбция азота были получены данные о структуре и текстуре синтезированных образцов.

Таблица 1. Значение адсорбции альбумина от времени контакта, мг/г

Образец	Химическая формула	Время контакта, ч	
		2	4
H-Beta	[Al <sub>7</sub> Si <sub>57</sub> O <sub>128</sub> ]	31,0	37,2
H-Rho	[Al <sub>12</sub> Si <sub>36</sub> O <sub>96</sub> ]	0	0
H-Pau	[Al <sub>152</sub> Si <sub>520</sub> O <sub>1344</sub> ]	9,14	15,6
H-Y	[Al <sub>58</sub> Si <sub>134</sub> O <sub>384</sub> ]	0	0
MMT (Al <sub>0</sub> )	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	48,5	128,3
MMT (Al <sub>0,2</sub> )	Na <sub>1.8</sub> Al <sub>0.2</sub> Mg <sub>1.8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	56,6	62,1
MMT (Al <sub>1,0</sub> )	Na <sub>1.0</sub> Al <sub>1.0</sub> Mg <sub>1.0</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	78,1	105,44
K <sub>сф</sub>	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> nH <sub>2</sub> O	37,3	54,5
K <sub>п</sub>	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> nH <sub>2</sub> O	18,5	29,8
AУ	C	13,8	16,2

Из испытанных сорбентов образец MMT (Al<sub>0</sub>) показал наиболее эффективную адсорбцию альбумина течение 4 часов (128,3 мг/г). В целом, адсорбция альбумина на синтетических образцах была значительно выше, чем на активированном угле (16,3 мг/г). Низкую же адсорбцию на цеолитах можно объяснить их небольшим размером пор по сравнению с молекулой альбумина. Цеолит Rho и Pau имеют наименьший размер входных окон, образованных 8-членным кислородными кольцами 3,6 x 3,6 Å. Входные окна цеолита Beta и Y образованы 12-членными кислородными кольцами и составляют 6,6 x 6,7 и 5,6 x 5,5 Å для цеолита Beta и 7,4 x 7,4 Å для Y. В перспективе цеолиты могут оказаться более подходящими материалами для адсорбции низкомолекулярных белков, например, окситоцина с размером молекулы 16 x 8 x 7 Å.

Таким образом, по результатам исследования сорбционной емкости в отношении среднемoleкулярных токсичных веществ белкового происхождения можно сделать вывод, что синтетические пористые алюмосиликаты обладают рядом преимуществ по сравнению с самым распространенным гемосорбентом – активированным углем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00227, <https://rscf.ru/project/22-23-00227/>.

Хаджиев Азамат Шамуратович,  
(Ургенчский Государственный Университет, Республика  
Узбекистан)

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕСЧАНИКОВ КАРАКАЛПАКСТАНА И ЦЕМЕНТОВ С ЕГО ДОБАВКОЙ**

По данным ученых [1], когда Земля вышла из последнего ледникового периода, количество углекислого газа за шесть тысяч лет увеличилось примерно на 80 частей на миллион, а с 1979 по 2021 год потребовалось всего 42 года, чтобы увеличить выбросы углекислого газа на такую же величину. В 2019 году общий уровень выбросов парниковых газов, включая изменения в землепользовании, достиг нового максимума в 59,1 гигатонн эквивалента  $\text{CO}_2$  ( $\text{ГтCO}_2\text{э}$ ). Основной причиной роста выбросов парниковых газов является то, что преобладающая доля в общем объеме выбросов с учётом изменений в землепользовании (65%) приходится на выбросы двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) при использовании ископаемого сырья (в результате сжигания ископаемых видов топлива и переработки карбонатов). В 2019 году выбросы  $\text{CO}_2$  при использовании ископаемого сырья достигли рекордного уровня, составив 38,0  $\text{ГтCO}_2$ .

Среди отраслей промышленного производства лидерами по выбросу углекислого газа, как известно, являются предприятия нефтегазовой и цементной отрасли, а также тепловые электростанции, сжигающие твердое топливо, что диктует необходимость перехода к низкоуглеродным «зеленым» технологиям. При производстве портландцемента выбрасывается  $\text{CO}_2$ , приводя примерно к 5 % текущим глобальным, созданными руками человека, выбросам газа. В цементной промышленности,  $\text{CO}_2$  образуется при сжигании топлива, а также в процессе кальцинации известняка в обжиговом агрегате. Уменьшение выбросов  $\text{CO}_2$  в отрасли возможно повышением термической и электрической эффективности работы обжиговой печи, использованием альтернативных источников топлива, уменьшением доли клинкера в составе цемента и улавливанием и хранением  $\text{CO}_2$  в процессе производства портландцемента [2].

В республике развивается производство цемента на новом этапе. В 2020 г объем его выпуска составил 12,54 млн. тонн., 2021 г- 16,4 млн. тонн. что на 31,2% или 3,9 млн. тонн больше, чем в 2020 году, чему способствовало строительство новых цементных заводов [3]. Однако,

увеличение количества которых, опять таки способствует повышению уровня загрязнения атмосферного воздуха выбросами углекислого газа, поэтому более рациональным вариантом увеличения объема производства цемента является его модифицирование различными минеральными добавками на стадии помола клинкера, обеспечивающими высокую рентабельность цементного производства [4-5].

На ИП ООО «Karakalpaksement» в традиционную технологическую схему производства портландцементного клинкера внесены некоторые изменения, заключающиеся вводе в сырьевую смесь для обжига клинкера определенного количества гипсового камня с последующим помолом клинкера без его добавления. Сырьевая смесь такого состава обжигается при относительно низкой температуре, чем традиционная сырьевая смесь, так как в составе клинкера на основе сульфатсодержащей сырьевой шихты при обжиге может образоваться некоторое количество сульфоалюмината кальция  $C_4A_3S$ , а продукты его гидратации, как известно, обеспечивают быстрый набор прочности цементного камня в начальные сроки твердения, которая плавно повышаясь, к 28 сут обеспечивает его гидравлическую активность, соответствующей марке 500 и более.

Цель исследований – для экономии клинкерной составляющей цемента, увеличения объема выпуска и снижения себестоимости цемента, изучить влияние песчаников Каракалпакстана на физико-механические свойства портландцемента не традиционного химико-минералогического состава, выпускаемого на ИП ООО «Karakalpaksement».

Химические составы клинкера и добавок определены стандартными методами химическими анализа. Фазовый состав исследуемых компонентов определен с помощью дифрактометра XRO-6199 (Shimadzu, Japan), Гидравлическая активность песчаника установлена по критерию Стьюдента (t-критерия), а их пуццолановая активность по поглощению извести -экспресс-методом Чапеля. Оценка физико-механических показателей цементов с песчаником проводилась в соответствии с ГОСТ 10178.

В качестве матрицы для получения добавочных цементов служил клинкер ИП ООО «Karakalpaksement», активными минеральными добавками - порфирит участка Каратау-1 месторождения Кекликтау и песчаник Ходжакульского месторождения, химические составы которых приведены в таблице 1.

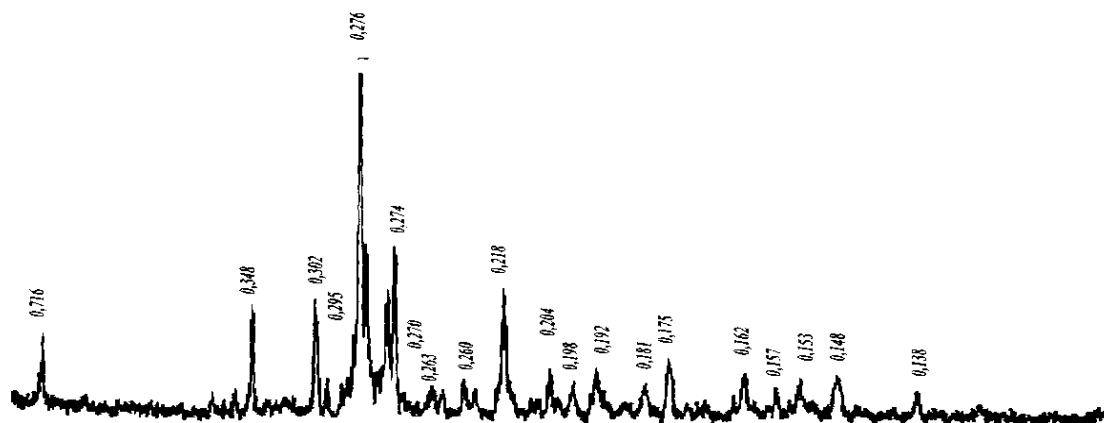


Рисунок 1. Дифрактограмма клинкера ИП ООО «Karakalpaksement»

В соответствии с данными таблицы 1, содержание  $SO_3$  в клинкере достаточно высокое, поэтому определяли его минералогический состав методом рентгенофазового анализа. По данным рисунка 1, кроме основных минералов  $C_3S$  с  $d/n = (0,302; 0,295; 0,276; 0,274; 0,260; 0,218; 0,175...)$  nm;  $C_2S$  с  $d/n = (0,276; 0,274; 0,260; 0,218; 0,198...)$  nm;  $C_3A$  с  $d/n = (0,270; 0,218; 0,157; 0,138...)$  nm;  $C_4AF$  с  $d/n = (0,716; 0,276; 0,263; 0,204; 0,192...)$  nm. Клинкер ИП ООО «Karakalpaksement» содержит также небольшое количество  $C_4A_3\dot{S}$ , дифракционные отражения которого идентифицируется при  $d/n = (0,376; 0,263$  и  $0,243)$  nm. Обнаружена также линия ангидрита значительной интенсивности при  $d/n = (0,348; 0,295; 0,204; 0,162...)$  nm.

Таблица 1

Химические составы исходных материалов Каракалпакстана

Наименован материала	Содержание оксидов, масс. %								
	П.п.п	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Пр.	Σ
ПЦ клинкер	0,31	18,03	6,22	3,94	58,93	1,98	5,55	5,04	100,
Песчаник	2,54	76,72	8,20	4,78	0,83	1,40	0,24	5,30	100
Гипсовый камень	При 400°C 19,10	1,52	0,13	0,14	33,04	0,20	43,46	2,41	100

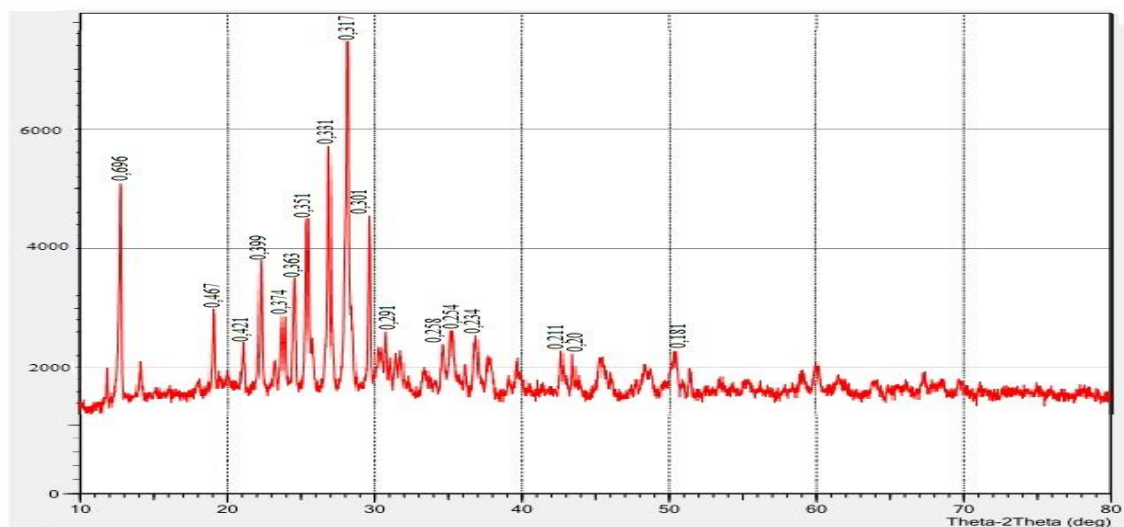


Рисунок 2. Песчаник (а) и его рентгенограмма (б)

Песчаник Ходжакульского месторождения относится к полимиктовым разновидностям песчаников, представляет собой осадочную породу, состоящую в основном из зерен кварца ( $d/n=0,421$ ;  $0,331$ ;  $0,211$ ;  $0,200$ ;  $0,181$ ) nm, содержание которого составляет 76,72% (таблица 1), сцементированных плагиоклазами в виде различных форм полевых шпатов, в том числе и альбитас ( $d/n=0,399$ ;  $0,363$ ;  $0,351$ ;  $0,317$ ;  $0,291$ ;  $0,258$ ;  $0,254$ ) nm (рисунок 2). Гидравлическая активность песчаника по критерию Стьюдента составила  $9,15 \geq 2,07$ , что позволяет отнести его к группе минеральных добавок средней активности и использовать для получения добавочных цементов. Активность песчаника по поглощению CaO в течение 30 сут составила 24,78 mg/l. Его гидравлическая активность, определенная также методом степени насыщения жидкой фазы известью показала, что содержание CaO в жидкости, в котором находились образцы с песчаником, составило 6,84%, а общая щелочность раствора – 53,6 mekv/l [6, 7].

По значению критерия Стьюдента и поглощающей способности извести сделано заключение о пригодности песчаника Ходжакульского месторождения Каракалпакстана к применению в качестве активной минеральной добавки в цемент. При замене 20% клинкера ИП ООО «Karakalpaksement» местным песчаником, возможно получение общестроительных цементов марки ПЦ400-Д20, а за счет сэкономленного 20% клинкера производить еще дополнительную продукцию, увеличить объем выпуска добавочного портландцемента на 24% и снизить его себестоимость. При этом, за счет уменьшения содержания алита в цементе и увеличения содержания алюмосиликатного компонента с достаточно высокой поглощающей способностью повышается устойчивость цементного

камня против воздействия минеральных агрессивных сред, что важно для строительства зданий и сооружений в условиях Республики Каракалпакстан, где почва и подпочвенные воды характеризуются высоким уровнем минерализации.

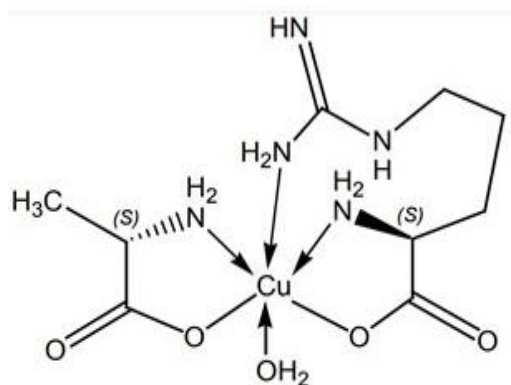
## ЛИТЕРАТУРА

1. Максим Макарычев. Ученые: В мире зафиксирован самый высокий уровень выбросов в истории:<https://rg.ru/2021/06/07/uchenye-v-mire-zafiksirovan-samyj-vysokij-uroven-vybrosov-v-istorii.html>
2. Суханова Е. В., Герасимова Е. С. Снижение выбросов CO<sub>2</sub> при производстве цемента: <https://elar.urfu.ru/bitstream/10995/63780/1/>
3. Рост производства цемента составит 31,2%: Источник: [Kursiv.kz.https://kursiv.uz/news/otraslevye-temy/2021-04/rost-proizvodstva-cementa-mozhet-sostavit-312](https://kursiv.kz/kursiv.uz/news/otraslevye-temy/2021-04/rost-proizvodstva-cementa-mozhet-sostavit-312)
4. Каушанский В.Е., Самощенко Л.С, Баженова О.Ю., Щелудько В.П., Василик Г.Ю.. Получение цемента с активными минеральными добавками на основе алюмосиликатных горных пород: Цемент и его применение. 2000. №3. <https://jcement.ru/magazine/vypusk-3-436/poluchenie-tsementa-s-aktivnymi-mineralnymi-dobavkami-na-osnove-alyumosilikatnykh-gornyx-porod/>
5. Рахимов Р.З., Рахимова Н.Р., Гайфуллин А.Р., Стоянов О.В. Влияние добавки в портландцемент прокаленной и молотой полиминеральной каолинитсодержащей глины на прочность цементного камня: Вестник технологического университета. 2015. Т.18. №5.-С.80-83.
6. Gulsanam Ruzimurodovna Tursunova, Farrukh Bakhtiyarovich Atabaev, Azamat Shamuratovich Khadjiev and others. Definition Of Pozzolanic Properties Active Mineral Additives In Portlandcement: The American Journal of Applied sciences (ISSN – 2689-0992) Published: March 25, 2021 |. Pages: 7-12. Doi: <https://doi.org/10.37547/tajas/Volume03Issue03-02>.
7. Хаджиев А.Ш., Атабаев Ф.Б., Каххаров У. Исследование пригодности сырьевых ресурсов Каракалпакстана в качестве добавки в цемент: Сб. материалов II-Республиканской научно-практической конференции с участием зарубежных ученых «Инновационные разработки и перспективы развития химической технологии силикатных материалов»: -Ташкент 19-20 января 2022 г. –С. 397-399.

## КОМПОЗИТНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА И АМИНОКИСЛОТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

Наиболее широко в качестве модификаторов для изготовления энантиоселективных сенсоров применяют различные композитные материалы, что позволяет сформировать на поверхности стеклоуглеродного электрода тонкие и стабильные в водных растворах электропроводящие пленки, проявляющие различную чувствительность к энантиомерам аналитов [1-3].

Нами разработан вольтамперометрический сенсор на основе композита полиариленфталида (ПАФ) и графитированной сажи Carbolblack C, модифицированной хелатными комплексами L-аргенато-L-аланинатов меди (II) (рис.1), для распознавания и селективного определения энантиомеров триптофана (Трп).



**Рис. 1.** Структура  
аминокислотного комплекса  
меди (II) – [Cu(L-Arg)(L-Ala)].

Оптимизированы условия модифицирования сенсора, рассчитана площадь эффективной поверхности ( $A = 4.38 \pm 0.06 \text{ мм}^2$ ) и сопротивление переноса электрона ( $R_{et} = 1.29 \pm 0.08 \text{ кОм}$ ). Подобраны оптимальные условия регистрации вольтамперограмм энантиомеров Трп: диапазон рабочих потенциалов 0.5-1.2 В, скорость сканирования потенциала 20 мВ/с, время выдерживания электрода в исследуемом растворе 5 с. Изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсоров (табл.1) при регистрации

дифференциально-импульсных вольтамперограмм энантиомеров Трп. Показано, что зависимость аналитического сигнала от концентрации L-Трп и D-Трп линейна в диапазоне от  $1.25 \cdot 10^{-6}$  до  $1.00 \cdot 10^{-3}$  М с пределами обнаружения  $0.90 \cdot 10^{-6}$  М для L-Трп и  $0.66 \cdot 10^{-6}$  М для D-Трп. Наибольшую чувствительность разработанный сенсор проявляет к D-Трп.

**Таблица 1** - Характеристики дифференциально-импульсных вольтамперограмм 1.0 мМ растворов L- и D-Трп на немодифицированном и модифицированных СУЭ в фосфатном буферном растворе (рН 6.86) при скорости сканирования потенциала 20 мВ/с

Электрод	$E_{p_2}$ , В		$I_{pD}/I_{pL}$
	L-Трп	D-Трп	
СУЭ	0.80	0.80	1
СУЭ/ПАФ	0.83	0.83	1.05
СУЭ/ПАФ/CarboblackC	0.82	0.82	1.03
СУЭ/ПАФ/CarboblackC/[Cu(L-Ala)(L-Arg)]	0.82	0.81	1.35

Сенсор апробирован для определения содержания L- и D-Трп в растворах энантиомеров в присутствии вспомогательных веществ, входящих в состав лекарственных препаратов и биологически активных добавок. Предложенный сенсор позволяет проводить определения энантиомеров Трп в моче и плазме крови человека. Для оценки правильности определения D- и L-Трп использован метод "введено-найдено". При определении энантиомеров Трп в модельных растворах ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ ) относительное стандартное отклонение не превышает 2.3 %, а относительная погрешность – 1.7 %. При определении D- и L-Трп в биологических жидкостях ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ ) относительное стандартное отклонение колеблется в пределах 0.3-1.7 %, а относительная погрешность в пределах 0.3-5.6 %. Результаты исследований показывают отсутствие значимой систематической погрешности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов/ Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. // Журн. аналит. химии. - 2020. - Т. 75, №12. - С. 1080-1096
2. Зильберг Р.А. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Зильберг Р. А., Каримова Г. Р., Терентьева А. С., Терес Ю. Б., Яркаяева Ю. А., Майстренко В. Н. //Вестник Башкирского университета. - 2021. - Т. 26, №1. - С. 84–92
3. Зильберг Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Жигалова А.А., Ибрагимова А.А. // Вестник Башкирского университета. - 2021. - Т. 26, №4. - С. 877-885.



УДК 544.654; 544.643.076.2

А.М. Леонова, Н.М. Леонова, Т.А. Гевел, С.И. Жук,  
А.А. Трофимов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков  
(Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург)

## **РАЗРАБОТКА ЛИТИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С АНОДАМИ НА ОСНОВЕ НАНО-РАЗМЕРНОГО КРЕМНИЯ**

В настоящее время активно изучается возможность создания литий-ионных источников тока (ЛИИТ) с анодами на основе кремния, поскольку теоретическая емкость таких анодов на порядок выше емкости графитовых [1, 2]. Основной проблемой разработки таких ЛИИТ является деградация анодов из микрокристаллического кремния при циклировании. При использовании анодов на основе нано-размерных частиц кремния данная проблема может быть решена, в связи с чем в данной работе были изучены энергетические характеристики ЛИИТ с анодами на основе нано-размерного кремния, полученного электролизом расплавов  $KCl-K_2SiF_6$  и  $KCl-K_2SiF_6-SiO_2$  [3, 4]. Исследована морфология материала, проведены циклические испытания полуячейки и определены емкостные характеристики кремниевого анода в литий-ионных аккумуляторах.

Электроосаждение кремния проводили на стеклоуглеродных подложках при катодном перенапряжении 0.1, 0.15 и 0.25 В в течение одного часа, после чего полученный кремний отделяли от остатков электролита, и его состав и морфологию определяли методами сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, спектральным анализом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентным анализом.

Из полученного кремния изготавливали анодную пасту в составе (мас.%) 80Si-10C-10(PVdF+NMP), которую наносили на сетку из нержавеющей стали, сушили и переносили в герметичный с перчаточный бокс аргоном, где производили сборку ЛИИТ. В качестве рабочего электрода использовалась стальная сетка с нанесенной пастой, противоэлектродом и электродом сравнения служила литиевая фольга толщиной 1 мкм. Все электроды были разделены сепараторами. В качестве электролита использовали 1 М  $LiPF_6$ , растворенный в смеси DMC-DEC-EC. Эксперименты по циклированию проводили с использованием потенциостата Zive-SP2.

На рисунке 1 приведены микрофотографии осадков, полученных в расплавах  $KCl-K_2SiF_6$  и  $KCl-K_2SiF_6-SiO_2$  в зависимости от катодного перенапряжения. В расплаве  $KCl-K_2SiF_6$  были получены

волокна кремния со средним диаметром 300-400 нм, а в расплаве  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  - упорядоченные трубки и иглы, длиной 30-60 мкм и диаметром 200-400 нм.

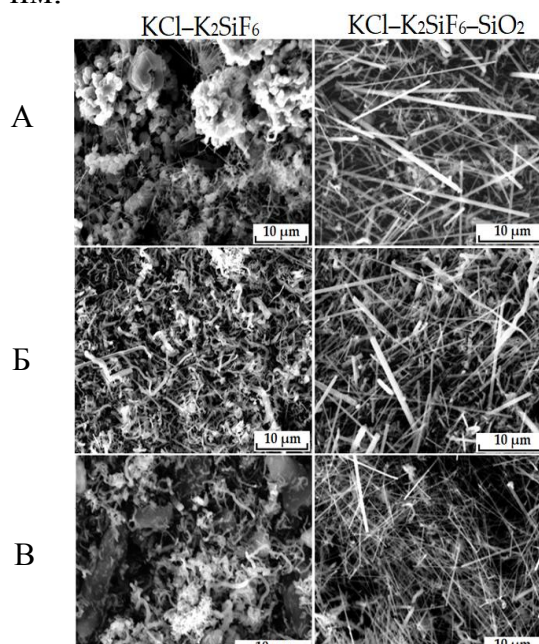


Рисунок 1 – Микрофотографии катодных осадков, полученных при электролизе расплавов  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  при  $790^\circ\text{C}$  и катодном перенапряжении (В): А) 0.1; Б) 0.15; В) 0.25

На рисунке 2 приведены результаты испытаний полученных образцов кремния в составе ЛИИТ при циклировании. После 15 циклов при 200 мА/г (рисунок 2а) емкость лучшего образца кремниевых волокон составила 750 мА·ч/г для образца 3, синтезированного при перенапряжении 0.25 В. Кулоновская эффективность анодного полуэлемента с кремниевыми волокнами образца 3 увеличился с 59 до 92%. Кремний, синтезированный при перенапряжении 0.15 В (образец 2), демонстрирует такую же скорость затухания емкости, но меньшую общую емкость. Однако эти образцы имеют разную кулоновскую эффективность в течение первых 10 циклов. Образец 1, имея гораздо меньшую емкость, демонстрирует лучшее сохранение емкости: 50.7% от исходной емкости после 15 циклов.

Для образцов кремния, полученных из расплава  $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ , емкость анода составила от 920 до 2430 мА·ч/г при зарядке и от 600 до 1300 мА·ч/г при разряде. Как видно из рисунка 2, поведение этих образцов аналогично синтезированным без добавления  $\text{SiO}_2$  в

расплав, но для всех образцов достигаются более низкие емкости. Наибольшее значение емкости наблюдалось у образца 5, синтезированного при перенапряжении 0,15 В. Начальная кулоновская эффективность кремниевых игл/трубок составляла 44–65 %, что ниже, чем для образцов 1–3. Образец 4 демонстрирует гораздо более высокий потенциал делитирования, чем все другие образцы, вероятно, из-за более высокой скорости заряда/разряда по сравнению с другими образцами. После 15 циклов (рисунок 2б) образцы, синтезированные из расплава с добавлением SiO<sub>2</sub>, демонстрируют более высокую кулоновскую эффективность — от 93,5 до 96,1%, а также лучшую скорость сохранения емкости. Остаточная емкость образца 5 составила 850 мАч/г, что составляет 74,5 % от исходной емкости.

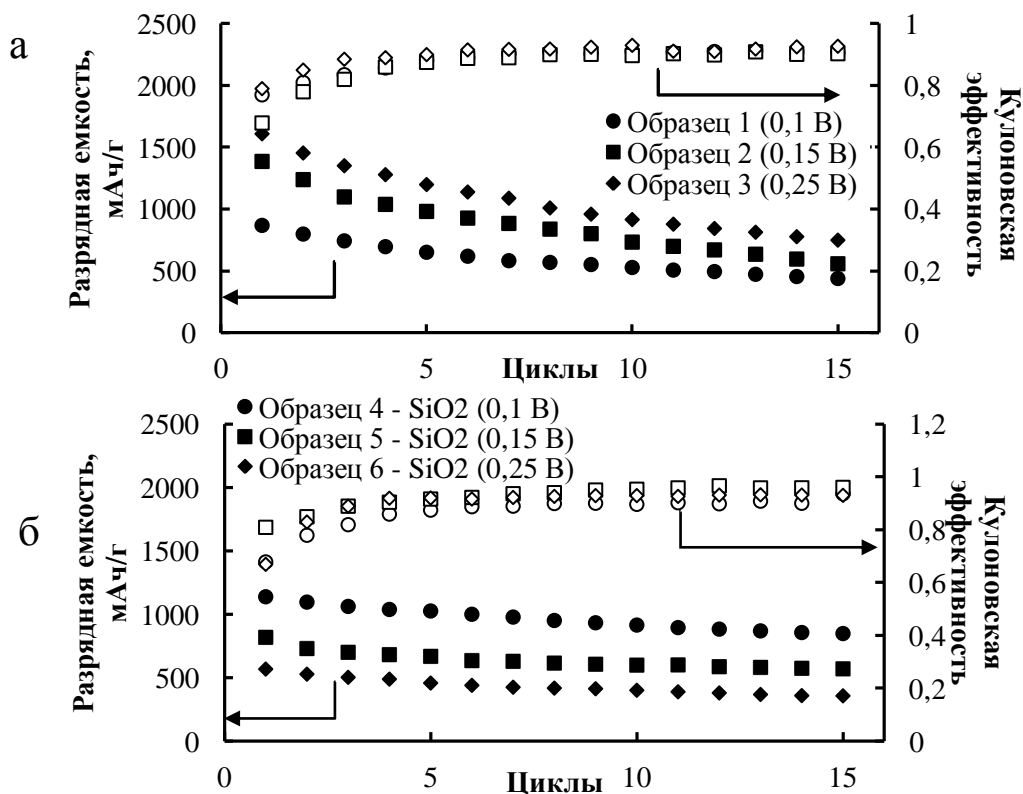


Рисунок 2 – Разрядная емкость и кулоновская эффективность ЛИИТ с анодами на основе кремния, электроосажденного из расплавов KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (а) и KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> (б) при разном катодном перенапряжении

Вероятно, разница в емкостных характеристиках вызвана различной структурой кремния или составом поверхностного слоя;

однако неясны причины резкого различия в емкости образцов с одинаковой морфологией, синтезированных при разном перенапряжении осаждения.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших исследований, направленных как на оптимизацию условий получения кремниевых осадков из исследуемых расплавов, так и на улучшение характеристик ЛИИТ с композитным анодом на основе полученного кремния.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Feng, K. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: From fundamentals to practical applications / K. Feng, M. Liu, A. G. Kashkooli [et al.] // *Small*. – 2018. – Vol. 14. – P. 1702737. – DOI: 10.1002/sml.201702737.
- 2 Galashev, A. Y. Design of the high performance microbattery with silicene anode / A. Y. Galashev, A. V. Suzdaltsev, K. A. Ivanichkina // *Materials Science & Engineering B*. – 2020. – Vol. 261. – P. 114718.
- 3 Гевел, Т. А. Электровыделение кремния из расплава KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> / Т. А. Гевел, С. И. Жук, Ю. А. Устинова [и др.] // *Расплавы*. – 2021. – № 2. – С. 187-198. – DOI: 10.31857/S0235010621020031.
- 4 Gevel, T. A. Silicon electrodeposition from the KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt // Т. А. Gevel, S. I. Zhuk, N. M. Leonova [et al.] // *Applied Science*. – 2021. – Vol. 11. – 10927. DOI: 10.3390/app112210927.

## **ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ОЛИФЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ БЕСФИЛЬЕРНОЙ ВЫТЯЖКИ**

В основе традиционных методик формования полимерных волокон лежит выдавливание расплава полимера через калиброванные отверстия в фильере. Гидродинамические эффекты, связанные с резким сужением и последующим расширением потока жидкости, проходящей через канал фильеры, приводят к нарушению структуры расплава и формированию волокон с неупорядоченным распределением молекул полимера по сечению, что приводит к снижению прочностных характеристик волокон [1–2].

При изготовлении волокон методом свободной вытяжки из расплава высокая вязкость полимера способствует сохранению исходной структуры и дополнительной ориентации молекул, это положительно влияет на физико-механические свойства готового волокна [3].

Целью данной работы являлось изучение физико-механических показателей волокон полиэтилена пластифицированного олифой.

Полимерные волокна изготавливали из полиэтилена высокого давления (ПЭВД) марки 16803-070 (ГОСТ 16337-77), олифы (ГОСТ 7931-76) методом бесфильерной вытяжки из расплава при температуре ( $T=423$  К).

Для оценки деформационно-прочностных характеристик полимерных композитов проводили исследование их предела прочности при испытаниях на разрыв. Исследование морфологии волокон осуществляли с использованием электронного микроскопа JEM-6000 (Jeol, Япония).

При бесфильерной вытяжке волокон из расплава непластифицированного ПЭВД взаимодействие между макромолекулами настолько велико, что его энергия превышает прочность вытягиваемого волокна, в результате происходит его обрыв. При введении пластификатора (олифы) в расплаве появляются зародыши кристаллических образований, между которыми располагается жидкая среда, обогащенная маслом. Взаимодействие между этими кристаллическими образованиями ослаблено за счет

присутствия пластификатора, поэтому волокна легко извлекаются из расплава, имеют однородную, гладкую поверхность (рис. 1). При дальнейшей вытяжке возникают поперечные силы, стремящиеся уменьшить его диаметр и обуславливающие выдавливание пластификатора. Вследствие этого межмолекулярное взаимодействие снова возрастает, препятствуя обрыву волокна.

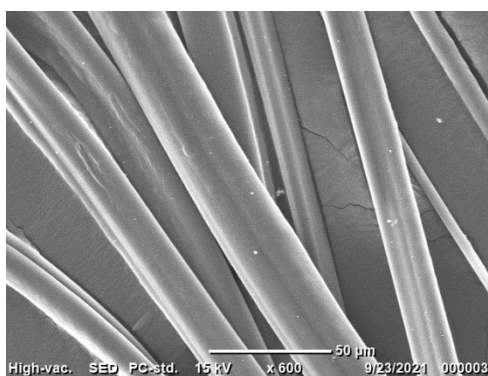


Рис. 1. СЭМ-изображения волокон ПЭВД пластифицированного олифой (5%).

При 20% содержании олифы наблюдается наибольшее относительное удлинение и предел прочности при испытании на разрыв. Максимальное значение степени кристалличности достигается при концентрации пластификатора 30%. Дальнейшее увеличение концентрации олифы приводит к снижению прочностных характеристик материала, обусловленным уменьшением содержания ПЭВД – основного носителя прочности.

Указанные особенности формования волокон коренным образом отличаются от методов получения химических волокон, применяемых в настоящее время. Бесфильтровая вытяжка волокон из пластифицированных расплавов полимеров создает возможности для разработки новых видов волокнистых полимерных материалов, обладающим рядом уникальных свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Папков, С.П. Полимерные волокнистые материалы / С.П. Папков. – М.: Химия, 1986. – 224 с.
2. Перепелкин, К.Е. Структура и свойства волокон / К.Е. Перепелкин – М.: Химия, 1985. – 208 с.
3. Неверов А.С., Самусева Л.В., Исследование процессов бесфильтровой вытяжки волокон из расплавов пластифицированных полиолефинов / А.С. Неверов, Л.В. Самусева // Материалы, технологии инструменты, 2004, № 9.

UDC 541.128

S.N.Osmanova<sup>1</sup>, G.N.Azimova<sup>1</sup>, S.M.Zulfugarova<sup>1</sup>, D.B.Taghiyev<sup>1</sup>,  
E.H.Ismailov<sup>1</sup>, J.W.Thybaut<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan,

<sup>2</sup>Ghent University, Ghent, Belgium)

## **EFFECT OF REACTION MIXTURE ON PHASE COMPOSITION AND MAGNETIC PROPERTIES OF MnNaW/SiO<sub>2</sub> CATALYST FOR OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE**

### **1. Introduction**

Oxidative conversion of methane (OCM) is one of the promising ways for processing natural gas to C<sub>2</sub> hydrocarbons [1]. A tempting approach based on a combination of the OCM reaction to produce ethylene and carbon monoxide in the reaction products with the required CO/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ratio for hydroformylation reaction of this mixture to propylene is used in project C123 of the EU Horizon2020 program [2].

In this report the results of studies of the effect of reaction mixture on the structural features of MnNaW/SiO<sub>2</sub> oxide systems used as catalysts for the OCM reaction are presented.

### **2. Experimental part**

The tetraethoxysilane (TEOS), cetyl-tri-methyl-ammonium bromide (CTAB), manganese Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and tungsten Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O were used as precursors for preparation of catalyst. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM JSM-6610LV, JEOL) equipped with an energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer (EDX, Oxford), X-ray diffractometer XRD D2 Phaser, Bruker, Germany, EPR spectrometer EMX\_micro, Bruker, Germany; the specific surface area and total pore volume of the samples was determined by low-temperature adsorption of nitrogen using Belsorp Mini II, BEL Japan Inc. instruments. Radical freezing system in combination with JES-PE-3X, Jeol EPR spectrometer and homemade quartz flow reactor for registration of hydrocarbon and peroxide radicals. The OCM reaction was carried out at 700 - 900 °C and atmospheric pressure. Gas-phase products of the reaction were analyzed using Agilent 7280A and Perkin Elmer Auto System XL (USA) chromatographs.

### **3. Results and Discussion**

The SEM microphotographs of the samples were shown in fig.1.

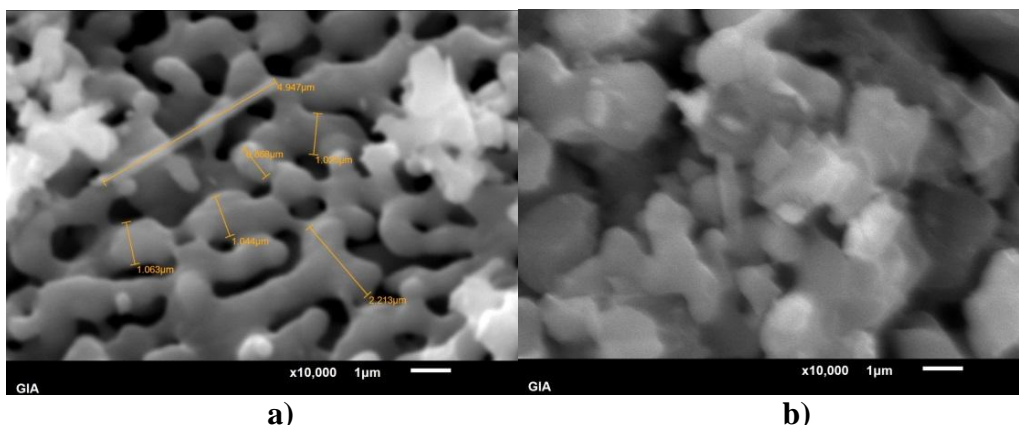


Fig. 1. SEM pictures of the samples  $0.8\text{Na}3.2\text{W}2\text{Mn}/\text{SiO}_2$  at  $850^\circ\text{C}$  before (a) and after 2 hours of the reaction (b).

SEM pictures show the significant changes in surface structure of the samples after reaction. EDS data indicate the presence of manganese and tungsten and the effect of the reaction medium on their distribution in the catalyst samples.

Fig. 2 show the EPR spectra recorded at room temperature of the samples calcined at  $850^\circ\text{C}$  before (a) and after (b,c) the reaction.

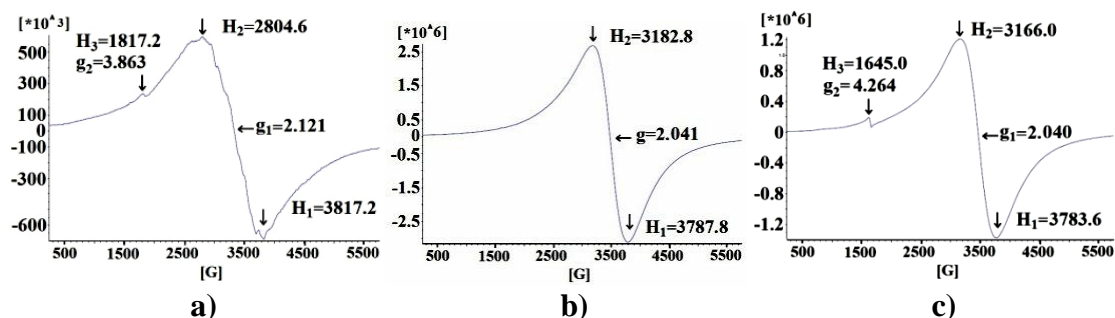


Fig. 2. EPR spectra of the sample  $0.8\text{Na}3.2\text{W}2\text{Mn}/\text{SiO}_2$  calcined at  $850^\circ\text{C}$  before (a) and 2 (b), 10 (c) hours after reaction at  $800^\circ\text{C}$ .

Two set of EPR spectra for the samples with  $g = 2.01\text{-}2.1$  and hyperfine constant of  $\sim 94$  G (nuclear spin  $I = 5/2$  for  $^{55}\text{Mn}$ , six lines ( $2I + 1 = 6$ ) before and with unresolved hyperfine structure and  $\Delta H \sim 600$  G after the reaction belongs to  $\text{MnO}_x$ , most likely to  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanoparticles are observed. The resonance signal at  $g=2.0$  is attributed to the  $\text{Mn}^{2+}$  ions in an environment close to an octahedral symmetry. The signals at  $g = 4.3$  have been attributed to the rhombic symmetry of the  $\text{Mn}^{2+}$  ions [3].

The significant changes of the values of specific surface area and pore volume of these samples 10 hours working in OCM reaction were observed ( $116.8 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $0.590 \text{ cm}^3/\text{g}$  - before and  $46.1 \text{ m}^2/\text{g}$  and  $0.232 \text{ cm}^3/\text{g}$  - after). Methane conversion of up to 47.7 % and a selectivity of  $\text{C}_2$



and C<sub>3</sub> hydrocarbons in the amount of up to 86.7 % and a yield of up to 27.4 % were observed. The ratio of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> / (CO+CO<sub>2</sub>) is approximately 1 for these samples with the same yield of C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> hydrocarbons. An increase in temperature from 778 to 874 °C leads to an increase in ethylene selectivity and the yield of C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub> hydrocarbons. The experimental results show that after 10 hours of working in OCM reaction the activity, selectivity and yield of catalysts decrease approximately for 10-15%. Under the reaction conditions only CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>•</sup> radicals were detected and the changes of their concentration as a function of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> ratio are observed. CH<sub>3</sub><sup>•</sup> radical is not detected because the liquid nitrogen temperature is high enough to detect the CH<sub>3</sub><sup>•</sup> radical.

X-ray diffractometric data show that the used MnNaW/SiO<sub>2</sub> catalyst is multicomponent and consists of the phases MnO<sub>x</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, and SiO<sub>2</sub>. (with cristobalite and/or tridomite, quartz structure). At the reaction temperature OCM, i.e. 750-850 °C, one of these phases - Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> is in a melted state (the values of the melting and decomposition temperature of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> are equal to 696 and 1200 °C, respectively). The phases MnO<sub>x</sub> (MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>), MnWO<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> have a melting point above 850 °C, i.e. under the reaction conditions Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, covering the surface of crystalline SiO<sub>2</sub> in the form of a film, and nanosized MnO<sub>x</sub> particles contained in it, as shown by EMR data. It is supposed that at reaction conditions it is possible that the reaction between MnO<sub>x</sub> (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and/or Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and melted Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> with the formation of MnWO<sub>4</sub> takes place [4]. This example shows the peculiarities of high-temperature reactions catalyzed by multicomponent systems, the components of which are in different states of aggregation under the reaction conditions. We believe that the catalytically active particles of the OCM reaction are Na<sub>1-y</sub>MnO<sub>x</sub>, particles formed as a result of the interaction of the system components during the formation of the catalyst and characterized by the presence of lattice oxygen of the O-radical ion type (similar to the O-centers in the Li/MgO system [5]). For these catalysts, the specific surface area was 100-120 m<sup>2</sup>/g and after 10 hours of operation at a temperature of 800-850°C decreased significantly, but they average pore diameter is in the range of 2-50 nm still, so the behavior of these catalysts will be typical for mesoporous materials.

**Acknowledgements:** This work is funded by the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No.814557. The authors are grateful to Richard Heyn (SINTEF, Oslo, Norway) for help in measuring the texture characteristics of the samples.

## REFERENCES

1. Kondratenko E.V. Methane Conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation / E.V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V.A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab., // Catal. Sci. Technol. -2017. -Vol.7, Issue 2. -P. 366-381.
2. <https://cordis.europa.eu › project H2020, C123>.
3. Murzakhanov F. Conventional electron paramagnetic resonance of  $Mn^{2+}$  in synthetic hydroxyapatite at different concentrations of the doped manganese / F Murzakhanov, G Mamin, A Voloshin, E Klimashina, V Putlyaev, V. Doronin, S. Bakhteev, R. Yusupov, M Gafurov, and S Orlinskii. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, -2018. - Vol. 155, Issue 1. -P. 012006.
4. Werny M.J., Wang Y., Girgsdies F., Schlogl R., Trunschke A. Fluctuating Storage of the Active Phase in a  $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$  Catalyst for the Oxidative Coupling of Methane / M.J.Werny, Y.Wang, F. Girgsdies, R.Schlogl, A.Trunschke // Angew. Chem. Int. Ed., -2020. -Vol.59, Issue 35. -P. 14921–14926.
5. Wang D.J. Oxidative coupling of methane over oxide-supported sodium-manganese catalysts. /D.J. Wang, M.P. Rosynek, J.H Lunsford // J. Catal., -1995. -Vol.115, issue 2. -P.390-402.

УДК 533.924

Барышников Ю.С., Куракин Р.О., Твердохлебов К.В., Поняев С.А.  
(ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия)

## СФЕРОИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ЖИДКОГО АНОДА

Получение сферических металлических частиц, необходимых параметров от 10 мкм до 150 мкм [1] востребовано в аддитивных технологиях. Существуют и исследуются различные методы получения сферического порошка из таких частиц: плазмотроном, жидким катодом [2], центробежным распылением, методы получения представлены в различных обзорах [3]. Способы получения сферического порошка металлов является трудоемкой и дорогой технологией, и удешевление процесса производства такого порошка является актуальной задачей, которая напрямую влияет на сферы, где используется сферический металлический порошок в аддитивных технологиях: медицинское протезирование, машиностроение, электроника, ювелирное дело, судостроение, авиационная и космическая техника.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований, полученных на установке с жидким анодом с помощью которой происходило плазменное распыление различных металлов при разных режимах. Исследования проводились в растворе воды с NaCl при подводе энергии от источника постоянного тока Mastech NY30002E. Катодом являлся металлическая проволока или стружка из различных металлов (нержавеющая сталь, железо, оцинкованное железо, титан, вольфрам, никель-хром, медь, олово) с диаметром/толщиной от 0,1 мм до 2,5 мм.

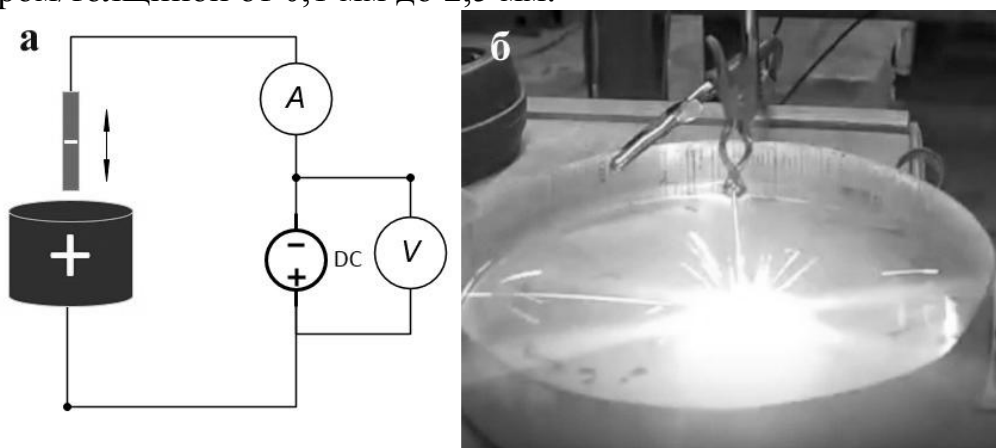


Рис 1. Схема установки и фото разряда на установке с жидким анодом: схема (а), фото (б).

Осаждение сферического порошка происходило в жидкости на фильтровальную подложку. Анализ и фотографирование порошка проводился на оптическом микроскопе (Альтами МЕТ 5 с камерой Altami USB 3150R6 1/2CMOS) с последующей обработкой изображений в программе Altami Studio 3.5, также проводилось фотографирование и анализ химического состава на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX.

В результате работы показано, что при плазменном испарении катода (материал: нержавеющая сталь, железо, оцинкованное железо, титан) на установке с жидким анодом при токе 0,4-1,7А напряжении 170-380В происходит образование сферических гранул порошка от 15 мкм до 250 мкм, причем большая часть фракций получаемых сферических гранул по количеству подпадают под диапазон до 150 мкм.

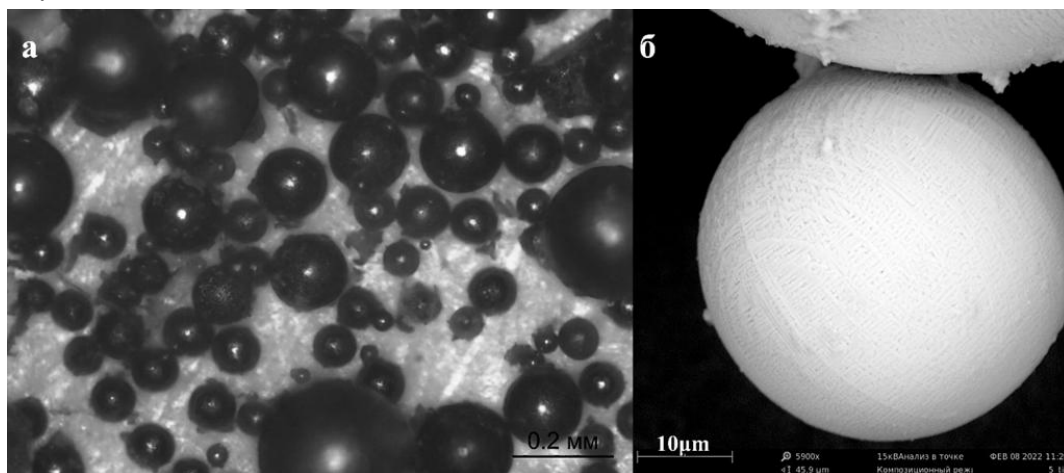


Рис 2. Фотографии частиц порошка полученного из железной проволоки диаметром 0,3 мм: фото с оптического микроскопа (а), фото с электронного микроскопа (б).

Для разных металлов зависимость получения сферического порошка от режимов экспериментов различна. К примеру, для нержавеющей стали при увеличении напряжения увеличивалось количество выхода порошка из сферических частиц. Токи при этом были одинаковы от 0,4 до 1,7А.

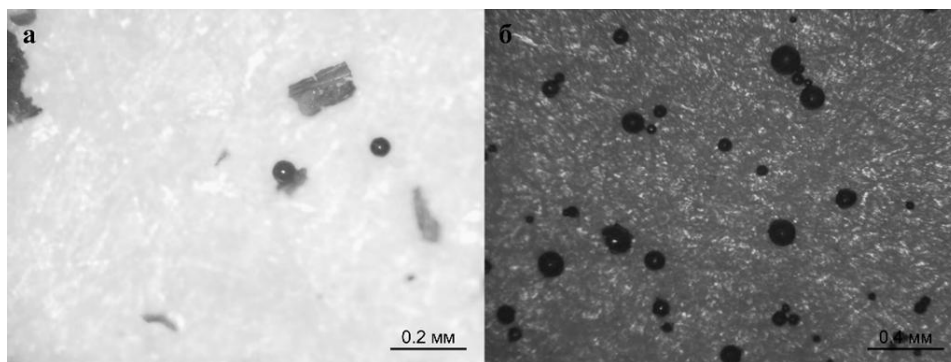


Рис 3. Фотографии частиц порошка полученных из проволоки нержавеющей стали диаметром 2 мм, при напряжении: 180-220В (а), 270-350В (б).

При токах 1-2А, напряжениях 270-350В, для проволоки меди диаметром 1 мм сферичный порошок получался редкими гранулами в смеси с порошком в виде хлопьев (рис.4), что видимо для получения полностью сферичного порошка, как с другими исследуемыми металлами, следует искать другие режимы эксперимента.

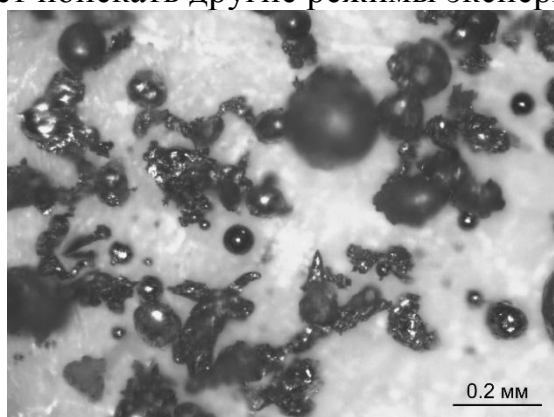


Рис 4. Фотографии частично сферичного порошка полученного из медной проволоки 1 мм при напряжении 270-350В.

Для олова и вольфрама сферичность не наблюдалась, порошок получался полностью в виде хлопьев.

С помощью сканирующего электронного микроскопа, был получен химический состав получаемого порошка.

Таблица 1 – Химический состав сферической гранулы порошка получаемого из железной проволоки диаметром 0,3мм

El. Number	El. Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
26	Fe	Железо	43.86	73.17
8	O	Кислород	56.14	26.83

Таблица 2 – Химический состав сферической гранулы порошка получаемого из стружки марки сплава титана ВТ-6 шириной 0,6-1,2мм

El. Number	El. Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Кислород	78.88	56.07
22	Ti	Титан	20.06	42.66
13	Al	Алюминий	1.06	1.27

В проводимых экспериментах получался металлический порошок, имеющий геометрические параметры необходимые для аддитивных технологий и представляется новым методом для возможного удешевления процесса его получения. В рамках работы определены режимы получения сферического порошка для некоторых металлов, зависимость количества выхода порошка от выбранных режимах. В дальнейшем планируется расширить исследовательские работы при использовании других химических составов проводящих жидких анодов, влияние их на химический состав и структуру получаемых гранул порошка, других вариантах подводимой энергии (увеличение или уменьшение электрических параметров, нежели, которые исследовались) других металлов, геометрии электродов, опробировать способы восстановления получаемых сферических порошков из оксидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vock, S., Klöden, B., Kirchner, A. et al. Powders for powder bed fusion: a review. Prog Addit Manuf 4, 383–397 (2019). <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>
2. R. N. Kashapov et al 2021 J. Phys.: Conf. Ser. 1923 012025 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1923/1/012025>
3. Родионов А. И., Ефимочкин И. Ю., Буякина А. А., Летников М. Н. Сфероидизация металлических порошков (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2016 № 1 С. 60–64

УДК

Скворцова А.Н.  
(НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»,  
г. Санкт-Петербург, Россия)

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА СИСТЕМЫ AL-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА**

Множество работ [1, 2] посвящено получению композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных углеродными наноструктурами (УНС), выполнены различными методами порошковой металлургии. Основными методами являются: смешение УНС с порошком матрицы путем совместного помола, компактирование путем прессования и спекания, горячего изостатического прессования, холодного изостатического прессования, спекания в плазменном разряде, предварительное механолегирование, экструзия и прокатка.

В работе [3] приведены данные по механическим свойствам металлических материалов, упрочненных УНВ. Например, для композитов алюминий – 2 об.% УНТ, предел прочности композитов варьируется от 150 до 520 МПа, в зависимости от метода приготовления образцов. Одной из причин такого разброса значений является то, что различные методы обработки приводят к изменению микроструктуры и равномерному распределению УНВ и, следовательно, различной степени упрочнения.

В представленной работе рассматриваются свойства и механизмы упрочнения композиционных материалов на основе алюминия в зависимости от методов обработки, в зависимости от состава, структуры углеродного материала (УНВ/графит).

Небольшие добавки углеродных нановолокон (порядка 1 масс.%) в различные металлические матрицы позволит значительно улучшить износостойкие, прочностные и коррозионностойкие свойства за счет увеличения микротвердости материала и сопротивления износу, а также уменьшения пористости.

Разработка математических моделей структуры композиционных материалов системы «алюминиевый сплав–углеродное нановолокно» позволит дать рекомендации по технологическим параметрам получения покрытий.

На рисунке 1 представлена микроструктура поверхности порошка алюминия до механолегирования и после.

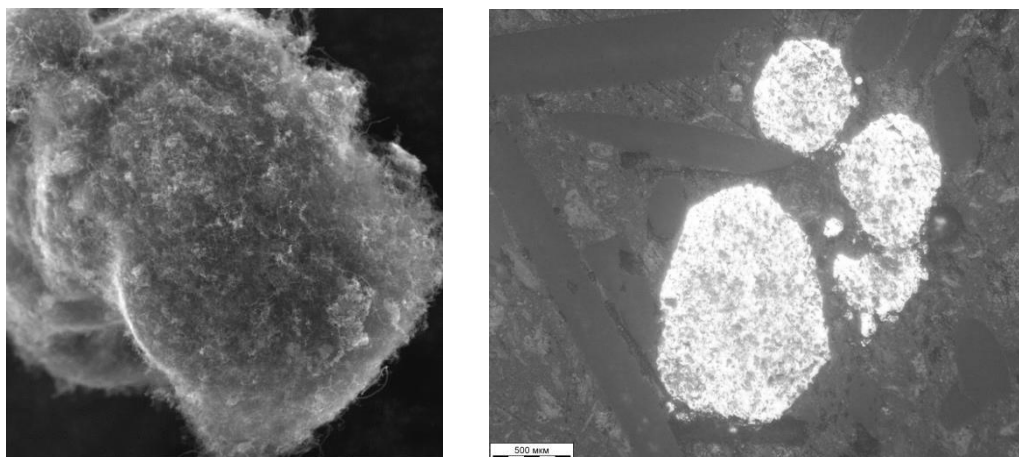


Рис 1. Микроструктура поверхности порошка системы Al-УНВ а) до механолегирования, б) после механолегирования.

На рисунке 1а видно множество углеродных нановолокон выращенных непосредственно на порошке алюминия.

В Таблице 1 приведены значения среднего размера зерна (по результатам металлографического анализа), твердости и теплопроводности компактов.

Таблица 1 – Компактирование композиционного материала при различных температурах

Состав	Компактирование	Твердость, НВ	Средний размер зерна, мкм
Al	Горячее прессование (5ГПа, 720 °С)	30	49,0
Al – 1% УНВ	Холодное прессование 400МПа, спекание при 600 °С	35	45,5
Al – 1% УНВ	Горячее прессование (5ГПа, 720 °С)	55	35,0
Al – 1% УНВ	Горячее прессование (5ГПа, 980 °С)	53	34,0

Готовый порошок после механолегирования подвергался компактированию. Композиционный материал на основе алюминия компактировали методом холодного одноосного прессования при давлении 750 МПа с последующим спеканием в среде водорода при температурах 480, 720 и 950 °С в течение 1 часа. Компакты алюминий – 1 масс.% УНВ получали методом холодного одноосного прессования при давлении 600 МПа. Часть полученных образцов спекали в среде аргона при температуре 550 °С в течение 1 часа.



Другую часть подвергали дополнительному горячему прессованию в контейнере высокого давления.

В работе были рассчитаны прочностные свойства по трем разным моделям: по модели «замедления сдвига», по соотношению Холла-Петча, по механизму образования новой фазы с химическим исследованием методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Исследовано несколько вариантов компактирования армированного порошка при разной температуре (таблица 1, рис.2). Во всех режимах отмечается уменьшение среднего размера зерна и увеличение твердости по сравнению с контрольным образцом из чистого порошка алюминия. Углеродная фаза препятствует росту зерна в процессе спекания, что является первоочередной причиной упрочнения. Наибольшую твердость имеет Al – 1 % УНВ с горячим прессованием при 720 °С.

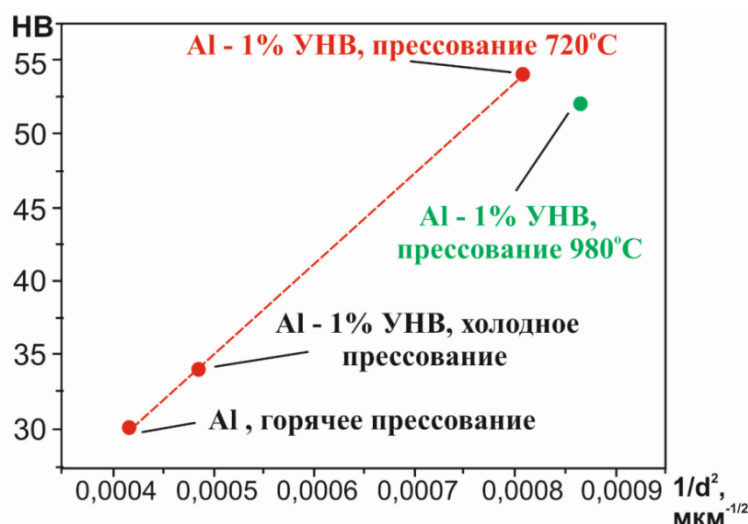


Рис 2. Зависимость твердости от размера зерна.

При рассмотрении различия структуры и свойств материалов на основе алюминия, упрочненных углеродными нановолокнами, показано, что при передаче нагрузки через межфазные напряжения сдвига от матрицы к волокнам позволяют качественно повысить прочность алюминиевого композита. Она составит 30%, что соответствует значениям, полученным при холодном прессовании композита с последующим спеканием. Как для холодного, так и горячего прессования алюминиевых образцов, при условии отсутствия карбидной фазы, упрочненных углеродом, результаты хорошо описываются соотношением Холла-Петча, что позволяет сделать предположение о преимущественном влиянии размера зерна

на твердость исследованных материалов. Компактирование материала Al-УНВ при 980 °С приводит к разрушению углеродных волокон и образованию карбидных связей, что подтверждено данными РФЭС. При образовании карбида на поверхности раздела фаз, упрочнение происходит за счет образования новой фазы  $Al_4C_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. A.I. Rudskoy. Effect of hot pressing modes on the structure and properties of an aluminum –carbon nanofibers composite material / T.S. Koltsova, F.M. Shakhov, O.V. Tolochko, V.G. Mikhailov // Metal Science and Heat Treatment. – 2015. – 56(9-10). – С. 525–530.
2. А.Д. Бреки. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе алюминия, упрочненных углеродными нановолокнами, при трении по стали 12Х / Т.С. Кольцова, А.Н. Скворцова, О.В. Толочко, С.Е. Александров, А.А. Лисенков, Д.А. Провоторов, Н.Н. Сергеев, Д.В. Малий, А.Н. Агеев, А.Е. Гвоздев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2016. – № 4 (21). – С. 11–23.
3. А.Н. Скворцова. Механизмы упрочнения и свойства композиционных материалов с углеродными нановолокнами / К.А.Лычева, А.А. Возняковский, Т.С.Кольцова, Т.В.Ларионова // Materials Physics and Mechanics. – 2016. – 25. – С. 30–36.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

При расчете процессов воздушной классификации необходимо знать распределение по размерам частиц исходного продукта, которое вместе с параметрами процесса определяет дисперсный состав продукта на выходе из аппарата [1]. Для целей последующего гранулирования лекарственных форм это особенно важно.

Задача настоящей работы состояла в изучении возможности использования метода динамического рассеяния света для определения дисперсного состава частиц кальция гопантената (Ca-GP) и 4-амино-3-фенилбутановой кислоты (фенибута), полученных в промышленных условиях.

Подготовку пробы проводили следующим образом: к навеске 0.45 г. вещества добавляли этиловый (кальция гопантенат) и изопропиловый (фенибут) спирты, температура анализируемых растворов 20°C. Растворитель был подобран так, чтобы вещество в нем находилось во взвешенном состоянии, и при этом не происходила бы диссоциация на ионы.

С помощью метода динамического рассеяния света на спектрометре Photocor Complex (He-Ne лазер,  $\lambda=632.8$  нм) были получены данные о размерах частиц Ca-GP и фенибута в растворах. Анализ корреляционной функции производился с помощью программы Dynals. В таблицах представлены гидродинамические радиусы частиц.

Таблица 1. Кальция гопантенат

Номер пика	Процент содержания	Средний размер, нм	Среднеквадратичное отклонение
1	0.224	108.5	22.84
2	0.374	574.1	111.8
3	0.102	$5.4 \cdot 10^4$	$3.3 \cdot 10^6$
4	0.300	$1.1 \cdot 10^5$	$2.3 \cdot 10^4$

Таблица 2. Фенибут

Номер пика	Процент содержания	Средний размер, нм	Среднеквадратичное отклонение
1	0.098	67.69	17.7
2	0.306	231.1	53.54
3	0.248	$1.8 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^4$
4	0.348	$1.1 \cdot 10^5$	$4.9 \cdot 10^4$

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности метода динамического светорассеяния для достаточно точного анализа дисперсного состава твердых частиц в широком диапазоне их размеров.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание 0785.00.X6019)*

#### Литература

[1]. Марцулевич Н.А., Флисюк О.М., Мешалкин В.П., Гарабаджиу А.В. Классификация дисперсного материала в многосекционном воздушном классификаторе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 84-90.

УДК 504.064

Носова М.В.<sup>1,2</sup>, Середина В.П.<sup>1</sup>, Рыбин А.С.<sup>3</sup>  
(Национальный исследовательский Томский государственный  
университет, г. Томск, РФ  
АО «ТомскНИПИнефть», г. Томск, РФ  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, РФ)

## **ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВА ТЕХНОГЕННО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ СРЕДЕНТАЕЖНОЙ ПОДЗОНЫ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

Потенциальная способность почв к самоочищению при химическом загрязнении определяется, с одной стороны, свойствами воздействующего поллютанта, с другой стороны, составом и свойствами природных экосистем, обуславливающих их устойчивость к данному виду воздействия. Чем выше устойчивость природных экосистем к токсическому действию поллютантов, тем меньше экологический риск.

Цель работы: изучение особенностей формирования и свойств фоновых и загрязненных минерализованными пластовыми водами почв территории месторождения Х и установление их экологического состояния.

Известно, что о наличии легкорастворимых солей в почвах можно судить по величине сухого остатка. Как следует из полученных данных, содержание легкорастворимых солей в верхнем 0-20 см слое загрязненных почв колеблется в пределах от 0,34 до 1,68%, что, в зависимости удаленности от эпицентра разлива, находится в диапазоне слабая – сильная. В этом же направлении происходит снижение суммы токсических солей от 0,35 % в образцах почв, находящихся в 7м от эпицентра разлива, до 0,17% – на расстоянии 37м. С увеличением глубины профиля степень засоления уменьшается, а в образцах почв, удаленных на расстоянии 37 м от эпицентра прорыва, содержание легкорастворимых солей на глубине 20-40 см минимально, что в соответствии с градациями, позволяет их отнести к слабо засоленным. В ионном составе водной вытяжки доминирующее положение занимают ионы хлора, снижаясь при продвижении от эпицентра разлива к его периферии и снова увеличиваясь вблизи границ обваловки. Количество хлорид-иона с глубиной, как правило, возрастает.

Загрязнение высокоминерализованными водами почвенных и водных экосистем в настоящее время является сложной, актуальной проблемой, которая особенно остро распространяется на территориях нефтедобывающего комплекса. Поэтому в работе предложены методы рекультивации, направленные на восстановление самоочищающей способностей почв и повышению и устойчивости к загрязнению.

Система дренажных канав необходима для интенсификации процессов рассоления засоленных почв путем вымывания солей из почвенного профиля по естественным сеткам стекания микрорельефа дождевыми и талыми водами. Рытье канав осуществляется в холодное время года по мерзлой почве гусеничным экскаватором, дренажные канавы прокладываются параллельно естественному уклону микрорельефа. Систему временных сточных дренажных канав целесообразно дополнить размещением на участке снежных валов.

Отличие состоит в том, что после весеннего снеготаяния на протяжении всего летнего сезона организуется дополнительное затопление обвалованного (ограниченного) земельного участка водой из доступных источников.

В этом способе в начале осуществления биологического этапа рекультивации земель галофиты высевают в чистом виде, а в последующие годы осуществляют смешанный посев галофитов и нефтестойких трав, изменяя их соотношение в течение нескольких лет, а затем осуществляют полную замену галофитов нефтестойкими культурами для сдачи рекультивированных участков комиссии. Посев растений галофитов также позволяет провести оценку фактического зарастания участка травянистой растительностью, что является подтверждением положительной динамики рассоления почв и восстановления их плодородия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Середина В.П. Особенности влияния нефтяного загрязнения на почвы средней тайги Западной Сибири / В.П. Середина, Е.В. Колесникова, В.А. Кондыков, А.И. Непотребный, С.А. Огнев // Нефтяное хозяйство. – 2017. – № 5. – С. 108–112.
2. Середина В.П. Почвы нефтяных месторождений средней тайги Западной Сибири и прогнозная оценка опасности загрязнения органическими поллютантами / В.П. Середина, М.Е. Садыков. // Сибирский экологический журнал. – 2011. – Вып. 18. – № 5. – С. 617–623.

## **ДИАЛИЗНАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ**

С развитием промышленности люди столкнулись с негативной стороной технического прогресса – отходами, опасными для живых организмов [1]. Под отходами понимают побочные продукты химических реакций, составляющих основу большинства технологических процессов. Их появление практически невозможно устранить без кардинального изменения существующих технологий. Поэтому актуальной проблемой, которая стоит перед учёными, является очистка получаемых загрязняющих продуктов, а также их дальнейшая переработка [2]. Инженеры достигли высокого уровня в разработке систем очистки, однако переработка получаемых отходов оставляет желать лучшего.

Особое внимание хочется уделить проблеме загрязнения водоёмов растворами, содержащими кислоты и растворённые в них ионы тяжёлых металлов. Основными «поставщиками» таких отходов являются металлургические предприятия, в частности предприятия, занимающиеся гальванической обработкой металлических изделий [3]. Особенности технологического процесса подразумевают под собой погружение изделий в раствор электролита для очистки от химических соединений, образующихся на предыдущих стадиях. Так, при омеднении железной проволоки одной из стадий является её пропускание через раствор, содержащий ионы меди (II) в серной кислоте. После контакта с проволокой такой раствор загрязняется ионами железа. Постепенно такой раствор всё больше обогащается ионами железа и становится непригодным для дальнейшего использования. Очевидно, что от такого стока невозможно избавиться сбросом в водоём. Наиболее дешёвым и простым в исполнении способом утилизации раствора такого состава является химическое осаждение. Такой метод подразумевает обработку отходов гашёной известью, которая нейтрализует кислоту и высаждает ионы тяжёлых металлов в виде нерастворимых гидроксидов. Закономерным следствием такого метода является образование шлама, состоящего как раз из осадков оснований металлов. Такой шлам не подлежит дальнейшей переработке, а также при хранении на полигонах подмывается осадками и является причиной загрязнения почвы.

Поэтому нами предложен высокотехнологичный способ обработки таких жидких отходов – диализное разделение. Данный

способ позволяет не только предотвратить загрязнение воды, но и делает возможным рекуперацию компонентов стока обратно в производство. Диализ через ионообменные мембраны достаточно успешно применяется для решения схожих задач [4, 5].

Нами было проведено диализное разделение компонентов раствора, содержащего серную кислоту и ионы  $Ni^{2+}$ , через гетерогенные анионообменные мембраны. Были использованы такие мембраны как Ralex АМН РР – Чехия и МА-41 – Россия. В качестве рабочего раствора нами был использован реальный раствор гальванического цеха АО «Новгородский металлургический завод». Эксперимент проводился на лабораторной диализной ячейке, состоящей из мембраны, перистальтического насоса и ёмкостей с рабочим раствором и дистиллированной водой.

Суть процесса диализа заключается в избирательном переносе компонентов через ионообменную мембрану под действием градиента концентрации по обе стороны от мембраны, как движущей силы. Именно для установления градиента концентрации нами была использована дистиллированная вода, в которой концентрация разделяемых компонентов равна нулю. Контроль изменения концентрации в камере с исходным раствором производился с помощью кислотно-основного и комплексонометрического титрования. В камере с дистиллированной водой, ввиду низкой концентрации, контроль вёлся путём измерения рН раствора.

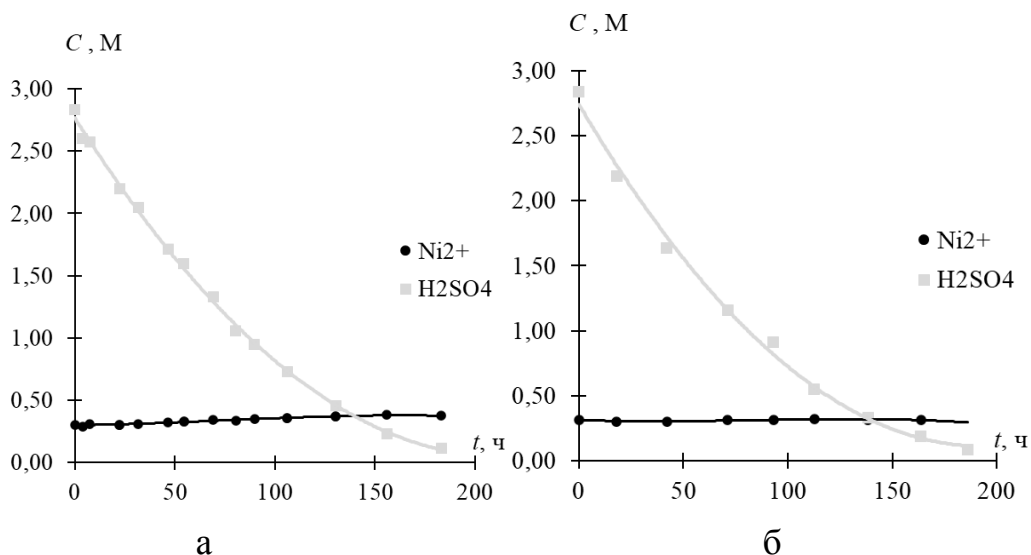


Рисунок 1 Концентрационные зависимости в камере с исходными раствором (а – Ralex АМН РР, б – МА-41)



В результате проведения эксперимента мы наблюдали снижение концентрации серной кислоты в исходном растворе и практически полное отсутствие изменения концентрации  $\text{Ni}^{2+}$ , что позволяет нам говорить об успешном разделении.

Также нами было проведено сравнение отечественной и чешской мембран. Как видно из графиков выше, скорость процесса практически идентична. Также была рассчитана степень разделения компонентов. За степень разделения принималось отношение потоков серной кислоты и ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Для мембраны Ralex АМН РР, как и для мембраны МА-41 были получены высокие и достаточно сопоставимые величины разделения.

## ЛИТЕРАТУРА

1 D. Prabakar, S.K. Suvetha, V.T. Manimudi, T. Mathimani, G. Kumar, E.R. Rene, A. Pugazhendhi, Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns, *J. Environ. Manage.* 218 (2018) 165–180.

2 Jan, H.S., Wang, W.C., 2020. Waste-water purification through a countercurrent system driven by supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>). Part I: experimental investigation and process evaluation. *Separ. Purif. Technol.* 242, 11678.

3 J. Ge, Y. Xiao, J. Kuang, X. Liu, Research progress of chlorination roasting of heavy metals in solid waste, *Surfaces and Interfaces*, Vol. 29, 2022, 101744.

4 X. Zhang, F. Zhang, M. Liu, Y. Wang, Z. Xu, N. Li, Quaternized poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)s with zwitterion groups as diffusion dialysis membranes for acid recovery, *Sep. Purif. Technol.* 250 (2020) 117267.

5 X. Du, Z. Wang, H. Zhang, Y. Yuan, H. Wang, Z. Zhang, Prepared poly(arylpiperidinium) anion exchange membranes for acid recovery to improve dialysis coefficients and selectivity, *J. Membr. Sci.* 619 (2021), 118805.

**FAILURE MECHANISM AND STRENGTH EXPERIMENT  
DESIGN OF COIR FIBER AND STEEL  
FIBER RECYCLED CONCRETE**

Due to the limited resources and environment of the Republic of Belarus, the development of renewable concrete to improve the economic and environmental value is the primary task of today's construction engineering scientific research. The mechanical properties of recycled concrete are lower than virgin concrete. How to improve the mechanical properties of recycled concrete and enhance its tensile, compressive and shear strength is the research goal of the majority of scientists. In order to solve this problem and reform the energy problem of the Republic of Belarus, it is proposed to use steel fibers and coir fibers to improve the toughness and tensile strength of concrete, adding rigid fibers and coir fibers to recycled concrete.

In order to study the mechanical properties of steel fiber and coir fiber recycled concrete under composite shearing state, with the substitution rate, normal stress and the content of steel fiber and coir fiber as the changing parameters, a standard cube specimen was designed for composite shearing test. The failure modes of steel fiber recycled concrete and coconut shell fiber concrete under the action of direct shear and compression shear were observed, and the shear stress-displacement curve of the whole process under the action of direct shear and compression shear was obtained. The effect of normal stress and the content of steel fiber and coir fiber on the shear strength and peak displacement of steel fiber recycled concrete and coir fiber concrete. The purpose of the experiment is to determine the optimum content of steel fiber and coir fiber, as well as the shear strength of steel fiber and coir fiber recycled concrete. The influence of the increase of normal stress and substitution rate on steel fiber and coir fiber concrete, so as to compare and analyze the mechanical properties and environmental protection and economic value of coconut shell concrete and steel fiber concrete. Steel fiber is shown in Figure 1 below, and coir fiber is shown in Figure 2 below.

**The experimental materials are set as follows:**

R42.5 ordinary Portland cement is used; the natural coarse aggregate is ordinary crushed stone, and the recycled coarse aggregate is obtained by crushing and screening the concrete in the construction waste by a jaw crusher, and the particle size of the coarse aggregate is 10~20mm.

continuous gradation, the fine aggregate is natural river sand in the Minsk Sea; the mixing water is laboratory tap water; corrugated steel fibers are used, with a length of 40mm, a width of 4mm, a diameter of 0.8mm, and a density of 7.8g/cm<sup>3</sup>; the tensile strength is greater than 1200MPa , the value is 8.5g. Coir fiber is 40mm long, 3-5mm wide, 0.45mm in diameter, and 1.12g/cm<sup>3</sup>[1] in density. The mixing ratio design is based on the substitution rate of 0%, and the target design strength is C40. Since the water absorption rate of recycled coarse aggregate is much higher than that of natural coarse aggregate, in order to ensure the workability of recycled concrete, when the replacement rate of recycled coarse aggregate is 100%, the water consumption per cubic meter of concrete is increased by 25kg, and the rest of the water consumption varies with the recycled coarse aggregate. increase with the increase in the substitution rate. The physical properties of the material are shown in Table 1、 Table 2 - Mix ratio of steel fiber recycled concrete、



Fig.1 Steel fiber



Fig.2 Coconut fiber

**Table 1 - Physical Properties of Materials**

	Apparent density kg/m <sup>3</sup>	Bulk density kg/m <sup>3</sup>	crush indicator %	moisture content %	water absorption %
NCA	2703	1450	18	0.07	0.43
RCA	2560	1322	26	1.55	5.35
sand	2635	1640	-	0.45	-
steel fiber	2285	1290	-	0.35	0.2
Coconut fiber	2460	1202	16.3	0.60	4.8

**PS** : NCA-natural coarse aggregate、 RCA-recycled coarse aggregate

**Table 2 - Mix ratio of steel fiber recycled concrete**

r/ %	W/C	Concrete material amount					
		cement	water	sand	NCA	RCA	SF
0	0.43	498	215.00	541	1153	0	78.5
30	0.45	498	222.95	541	807	346	78.5
50	0.46	498	227.87	541	577	577	78.5
70	0.47	498	232.79	541	346	807	78.5
100	0.48	498	240.00	541	0	1153	78.5

PS : NCA-Natural coarse aggregate、RCA-Recycled coarse aggregate、SF-Steel fiber

**Table 3 - Mixing ratio of coir fiber recycled concrete**

r/%	W/C	Concrete material amount					
		cement	water	sand	NCA	RCA	CF
0	0.28	498	240	541	1153	0	112
30	0.49	498	247.95	541	807	346	112
50	0.50	498	252.87	541	577	577	112
70	0.51	498	257.79	541	346	807	112
100	0.53	498	265	541	0	1153	112

PS : NCA-Natural coarse aggregate、RCA-Recycled coarse aggregate、CF-Coconut fiber

Taking normal stress, substitution rate, steel fiber and coir fiber content as changing parameters, we need to design 136 standard cube specimens with dimensions of 100mm×100mm×100mm. Considering three cases of normal stress ( $\sigma$ ) 0MPa, 3MPa, 6MPa and five cases of substitution rate (r) 0%, 30%, 50%, 70%, 100%, steel fiber volume content (Vf) 0%, There are three cases of 0.5% and 1%, and three cases of 1%, 2% and 3% are considered for coir fiber, a total of 45 groups, 3 in each group, a total of 135 specimens, for direct shear and compression shear tests, refer to Belarusian concrete control sample test method GOST 10180-2012.[2]. The detailed parameters are shown in Table 4.

Referring to the "Belarusian Concrete Test Method Standard" GOST 13015.0-83 [3], the test uses a screw-type hand-held electric mixer to mix concrete, and the mixer is pre-wetted before feeding. The feeding sequence of steel fiber experimental group was in the order of coarse aggregate, fine aggregate and cement, and dry mixing for 2 minutes. After the aggregate and cement were evenly mixed, the steel fiber was continuously and uniformly added, dry mixing for 2 minutes, and then continuous and uniform. Add water, stir for 5-10 minutes and then pour, and the steel fibers are well dispersed during the stirring process. And vibrate the

specimen on the vibrating platform to make the bubbles completely emerge, cover the protective film and carry out the test after curing for 28 days under the standard curing conditions.

**Table 4 - Specimen design parameter table**

Number	RC			SFRC			CFC		
	$\sigma_u$ /MPa	$r$ /%	$V_f$ /%	$\sigma_u$ /MPa	$r$ /%	$V_f$ /%	$\sigma_u$ /MPa	$r$ /%	$V_f$ /%
1	0	0	0	0	0	1	0	0	1
2	0	30	0	0	30	1	0	30	1
3	0	50	0	0	50	1	0	50	1
4	0	70	0	0	70	1	0	70	1
5	0	10	0	0	10	1	0	100	1
6	3	0	0	3	0	1	3	0	1
7	3	30	0	3	30	1	3	30	1
8	3	50	0	3	50	1	3	50	1
9	3	70	0	3	70	1	3	70	1
10	3	10	0	3	10	1	3	100	1
11	6	0	0	6	0	1	6	0	1
12	6	30	0	6	30	1	6	30	1
13	6	50	0	6	50	1	6	50	1
14	6	70	0	6	70	1	6	70	1
15	6	10	0	6	10	1	6	100	1
16	0	10	0.5	-	-	-	-	-	-

**PS** : RC-Recycled concrete、SFRC-Steel fiber reinforced concrete、CFC-Coconut fiber concrete

The coir fiber experimental group was fed in the order of coarse aggregate, fine aggregate, and cement in sequence, and the mixture was dry mixed for 2 minutes. Continuously and evenly add water, stir for 5-10 minutes, and then pour. During the stirring process, the coconut husk fibers are well dispersed, and vibrate the specimen on a vibrating platform to make air bubbles completely emerge, cover with a protective film, and under standard curing conditions Tests were carried out after 28 days of curing.

### Experimental instruments and test methods :

The study was based on testing samples of 100mm×100mm×100mm prisms on a Controls 70-C0820/C tensile testing machine. The test was carried out for tensile bending according to a four-point loading scheme (GOST 10180). [4] And the combination of force control and position control The test was carried out with a combined loading system, the loading speed was 5 kN/min.s and 0.02 mm/s when the sample was damaged and sheared in millimeters The test was stopped when the amount of stress change was less than 2 % shear strength. As shown below Fig.3 and 4.

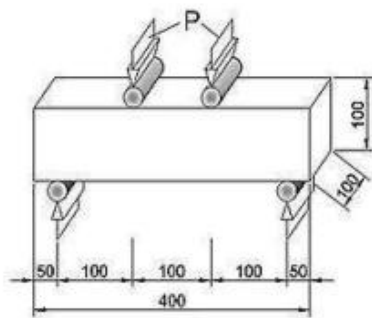


Fig.3 test scheme



Fig.4 laboratory apparatus

### References

- [1] Ван М, Ван С. Койровый фибробетон бетонный композит[J]. 2020. <https://rep.bntu.by/handle/data/84558>
- [2] ГОСТ 10180-2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. <https://normy.by/fond.php>
- [3] ГОСТ 13015.0-83. Конструкции и изделия бетонные и железобетонные сборные. Общие технические требования. <https://normy.by/fond.php>
- [4] Садовская Е А, Леонович С Н, Будревич Н А. Вязкость разрушения нанофибробетона с фиброй из листовой стали на разрывной машине[J]. 2020. <https://rep.bntu.by/bitstream/handle/data/84048/265-272.pdf?sequence=1>

Булавка Юлия Анатольевна, Юшкевич Александра Сергеевна  
(Полоцкий государственный университет, Новополоцк, Беларусь )

## ПЕРЕРАБОТКА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН В НЕФТЕПРОДУКТЫ

В настоящее время мировой объем накопленных отработанных автомобильных шин достиг около 80 млн. тонн. Ежегодный прирост накопления **изношенных** покрышек составляет примерно 10 млн. тонн. Прогнозируется, что к 2030 году накапливаться на свалках будет более миллиарда штук отработанных автомобильных шин ежегодно. Длительное хранение изношенных шин в накопителях опасно для окружающей среды [1, 2]. Шины практически не подвергаются биологическому разложению, их срок расщепления в земле составляет более 100 лет. Взаимодействие **изношенных покрышек** с грунтовыми водами и осадками связано с высоким риском попадания вредных веществ в водные объекты. **Изношенные** автомобильные шины обладают высокой склонностью к воспламенению, при этом при их горении в окружающую среду выбрасывается около 150 токсичных соединений, многие из которых опасные канцерогены: бензапирен, нафталин, 2-метилнафталин, хризен, антрацен, пирен, флуорен, бифенил, фенантрен, флуорантен, бензантрацен, аценафтен, аценафтилен, дибензантрацен и другие. В то же время отработанные автомобильные шины являются ценным вторичным материальным ресурсом. На рисунке 1 приведен объем переработки **изношенных шин** в некоторых странах.

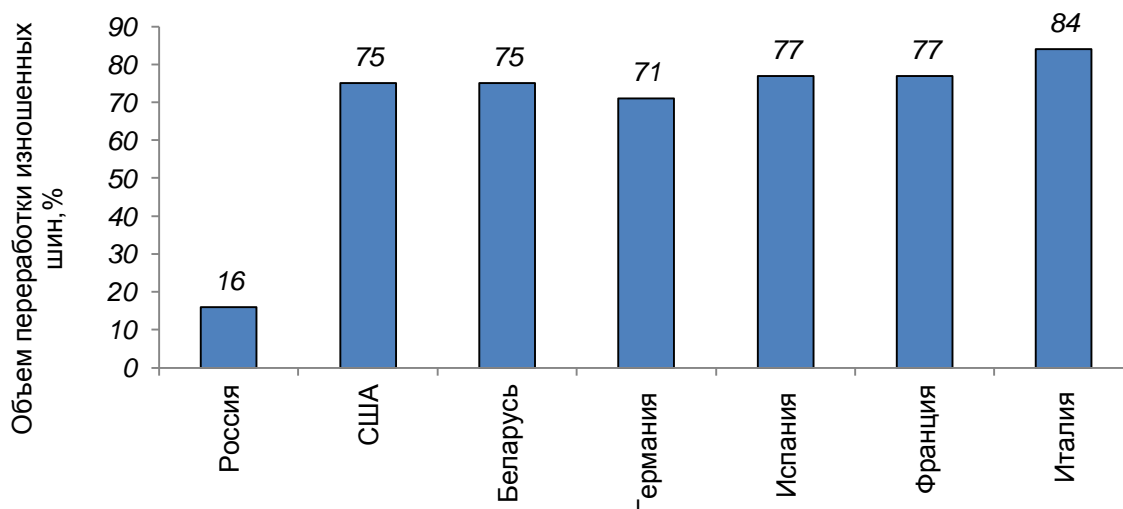


Рис 1. Объем переработки **изношенных шин** в некоторых странах

В среднем по странам Западной Европы переработке подвергается до 80% изношенных шин. В целом по миру перерабатывается около 23% отработанных автомобильных шин в основном опасным для окружающей среды методом сжигания для получения энергии, либо механического измельчение для получения резиновой крошки.

Целью данного исследования является разработка рационального способа переработки отработанных автомобильных шин в битумные мастики, используемых в строительстве для гидроизоляционных и кровельных работ.

В ходе исследования измельченную крошку изношенных шин при температуре до 180°C растворяли при постоянном перемешивании в нафталиновой фракции тяжелой смолы пиролиза. В полученную смесь при термообработке и перемешивании добавляли битум. Соотношение компонентов в композиции – битум: обработанные шины: фракция тяжелой смолы пиролиза в мас.: 80:15:5. Полученную композицию гомогенизировали с использованием шнекового устройства.

Проведенный комплексный анализ битумных мастик модифицированных отработанными шинами позволил установить, что конечный продукт обладает высокой адгезией к различным поверхностям; высокой деформационной способностью; эластичностью при низких температурах; высокой водостойкостью; достаточно высокой термостойкостью и пригодны для дальнейшего использования для выполнения гидроизоляционных и кровельных работ в строительстве.

Предлагаемый способ переработки отработанных автомобильных шин в битумные мастики позволит снизить нагрузку на окружающую среду, расширить базу сырьевых ресурсов для получения битумных материалов за счет использования отходов и удешевить процесс получения товарной продукции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fazli, D. Rodrigue Recycling waste tires into ground tire rubber (GTR)/rubber compounds: a review // J. Compos. Sci., 4 (2020), p. 103, 10.3390/jcs4030103
2. K. Formela Sustainable development of waste tires recycling technologies – recent advances, challenges and future trends // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 4(3), (2021), p.209-222, 10.1016/j.aiepr.2021.06.004



УДК 665.3

Календарев М.А., Новикова (Захарова) М.В., Рябухин Д.С.  
(Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок - филиал  
ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем имени В. М. Горбатова»  
РАН, Санкт-Петербург, Россия)

## **ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СУШКИ НА ОКИСЛЕНИЕ ЖИРА ЛИЧИНОК ЧЕРНОЙ ЛЬВИНКИ**

В настоящее время, озабоченность ухудшением экологии привела к поиску альтернативных источников сырья в различных областях промышленности. Это связано с тем, что предприятия все больше предпочитают использовать возобновляемое нетоксичное сырье, которое является биоразлагаемым и не загрязняет окружающую среду по сравнению с нефтехимическим. Одним из таких источников могут быть насекомые, например, муха Черная львинка (*Hermetia illucens*), богатая белками, жирами и полисахаридами. Жир, содержится в личинках в количестве 30-60 масс. % и преимущественно состоит из насыщенных жирных кислот, с преобладанием лауриновой кислоты, которая обладает антибактериальными свойствами. Лауриновая кислота широко используется в косметическом и фармацевтическом производстве, а в лабораториях может быть использована для определения молярной массы неизвестного вещества криоскопическим методом. Профиль жирных кислот жира личинок Черной львинки, определенный с помощью хроматографического метода анализа представлен в таблице 1.

Жир личинок Черной львинки может быть использован для производства биотоплива, эмульсий, производстве корма для животных, косметических и лекарственных препаратов, мыловарения. Более того, из литературы известно, что экстракция жира из личинок перед экстракцией белка приводит к увеличению его выхода.

Существует множество технологических способов переработки насекомых. Обычно, процесс состоит из следующих стадий: убийство насекомых, сушка, экстракция жира, экстракция белка, экстракция хитина. Сушка насекомых может осуществляться с помощью различных методов, из которых наиболее распространенными являются лиофильная, вакуумная, микроволновая и конвекционная сушка при разных температурах. Лيوфильная/вакуумная сушка позволяет сохранить качество сырья и предотвратить его окисление, так как не требует высокой температуры обработки. Тем не менее для этого метода необходимо специализированное дорогостоящее

оборудование, большое количество энергии и времени, что делает затруднительным его использование в промышленных масштабах. Конвекционная сушка является наиболее доступным и быстрым методом сушки насекомых. Насекомые могут быть высушены при различных условиях, которые оказывают значительное влияние на конечный результат. Тем не менее, такие факторы, как слишком высокая температура обработки могут вызывать необратимые изменения в насекомых и значительно снижать качество получаемого сырья. Поэтому требуется подбор оптимальных условий сушки для дальнейшей обработки насекомых с целью выделения продуктов переработки высокого качества.

Таблица 1 – Профиль жирных кислот в жире личинок Черной львинки

Жирная кислота	Содержание, %
Каприновая	1,25
Лауриновая	25,62
Миристиновая	10,59
Миристоловая	0,27
Пентадекановая	0,15
Пальмитиновая	13,78
Пальмитолеиновая	4,13
Пальмитолеиновая	0,15
Гептадекановая	0,26
Стеариновая кислота	5,60
Элаидиновая	16,13
Олеиновая	0,58
Линолевая	18,70
Линолиевая	0,86
Линоленолевая	1,74

Исходя из этого целью данной работы было определение влияния режима сушки (без сушки, вакуумная сушка, конвекционная сушка при 60, 80, 105 и 120 °С в течение 3, 12, 24, 24 часов, соответственно) на окисление жиров личинок Черной львинки. В качестве образца сравнения был выбран коммерческий образец жира личинок. Экстракция жира осуществлялась с использованием гексана в качестве растворителя, так как согласно литературным данным, это метод позволяет получить лучшие результаты по выходу и качеству выделяемого продукта.

В ходе работы планируется определение качественного и количественного состава жира, такими методами как ИК-спектроскопия, определение кислотного и пероксидное чисел, профиля жирных кислот и цвета. В результате работы будут представлены рекомендации по оптимизации технологии переработки личинок Черной львинки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Karthikeyan Ravi, H. Effect of devitalization techniques on the lipid, protein, antioxidant, and chitin fractions of black soldier fly (*Hermetia illucens*) larvae / H. Karthikeyan Ravi, A. Degrou, J. Costil, C. Trespeuch, F. Chemat, M. Abert Vian // *European Food Research and Technology*. – 2020. – P.1-3.
2. Verheyen, G. Insects as an Alternative Source for the Production of Fats for Cosmetics / G.Verheyen, T. Ooms, L. Vogels, St. Vreysen // *Journal of Cosmetic Science*. – 2018. – P.3-4.
3. Arrese, Est. L. Insect Fat Body: Energy, Metabolism, and Regulation / Est. L. Arrese, J. L. Soulages // *Annual Review of Entomology*. – 2010. – P.1-2.
4. Caligiana, Aug. Composition of black soldier fly prepupae and systematic approaches for extraction and fractionation of proteins, lipids and chitin / Aug. Caligiana, A. Marsegliab, G. Lenia, S. Baldassarreb, L. Maistrelloc, A. Dossena, S. Sforza // *Food Research International*. – 2018. – P.3-5.

## **ЭФФЕКТИВНАЯ СХЕМА БРОНЕФУТЕРОВКИ ДЛЯ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦ**

Тонкое измельчение материалов наиболее энергоемкий процесс при производстве цемента. На помол 1 т цемента ЦЕМ II расходуется порядка 40-60 кВт·ч электроэнергии в зависимости от содержания добавок в составе измельчаемой смеси цементного клинкера, гипс и добавки, что составляет до 60% всей расходуемой электроэнергии. Поэтому, проблема энергосбережения при измельчении твердых материалов природного и техногенного происхождения весьма актуальна [1,2].

В шаровых мельницах процесс измельчения происходит за счет работы, совершаемой шаровой загрузкой мельницы. Режим работы шаровой загрузки в многокамерных мельницах различны. В начале мельницы предпочтителен водопадный режим, где измельчение происходит за счет удара, а в конце – каскадный режим, где измельчение происходит за счет сил истирания, и в середине – смешанный водопадно-каскадный режим.

Как в каскадном, так и в водопадном режиме измельчения, образуются застойные зоны достаточно больших объемов. Полезный объем барабана мельницы используется на 25..30%, при этом застойные зоны составляют около 50% объема загрузки. Следовательно, объем мельницы используется только на 12..17% [3].

Водопадный и каскадный режим шаровой загрузки за период каждого оборота барабана мельницы, достигается установлением футеровочных плит различного профиля. Футеровочные плиты с различным профилем рабочей поверхности, которых имеет выступы разной формы (волнистые, ступенчатые, гребенчатые и т. д.), создают водопадный режим и применяются в первой камере мельниц. В камерах мельниц с каскадным режимом применяют плиты создающие условия для максимального скольжения загрузки, например, гладкие цилиндрические плиты.

Режимы работы в камерах зависят от угла отрыва мелющих тел от футеровки, который практически находится в диапазоне от  $35^{\circ}$  до  $65^{\circ}$ . Поддержание угла отрыва мелющих тел от футеровки на максимальных значениях в водопадном режиме положительно сказывается на интенсификации процесса помола цемента в целом. С

этой целью были предложены бронеплиты с эффективным профилем поверхности [4].

Бронеплита с волновым профилем в виде трех головок содержит поверхность с тремя головками волнового профиля 1, боковые грани 2, болт 3 крепящий бронеплиту к корпусу барабана мельницы 4 и основание с выемками 5 (рис. 1). Пазы под болты 3 выполнены по центру вдоль бронеплиты.

Для данного типа бронеплит, работающих в водопадном режиме, увеличение соотношения максимальной и минимальной высоты выпуклостей выше значения 1,7 приводит к понижению механической прочности бронеплиты, следовательно, и срока службы футеровки мельницы.

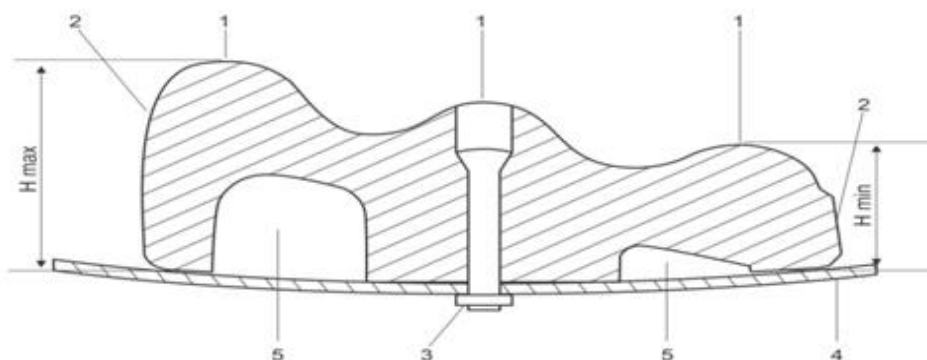


Рис. 1. Бронеплита с волновым профилем в виде трех головок

При использовании в футеровке барабана мельниц данных бронеплит с убыванием выпуклостей, образуются так называемые «лифтеры», способствующие подъему смеси измельчаемого материала и шаровой загрузки выше угла подъема шаров и тем самым обеспечивается эффективность измельчения материала в первой камере.

Броневаая плита для футеровки барабана трубной мельницы с профилем каблука 7 (рис. 2) содержит выступ с плоской ступенькой 1 по направлению вращения барабана мельницы, восходящий разгонный участок 2, рабочий участок 3, болт 4 крепящий бронеплиту к корпусу барабана мельницы 5 и основание с выемками 6. Пазы под болты 4 выполнены по центру вдоль броневаой плиты. Рабочий участок 3 имеет вид эллиптической цилиндрической поверхности.

На участке с эллиптической цилиндрической поверхностью производится тонкое измельчение материала силами истирания. При

вращении мельницы участок с логарифмической цилиндрической поверхностью, способствует плавному подъему смеси измельчаемого материала и шаровой загрузки выше угла подъема шаров и тем самым обеспечивает выброс мелкого материала в поток отсасываемого воздуха. Это приводит к увеличению производительности мельниц.

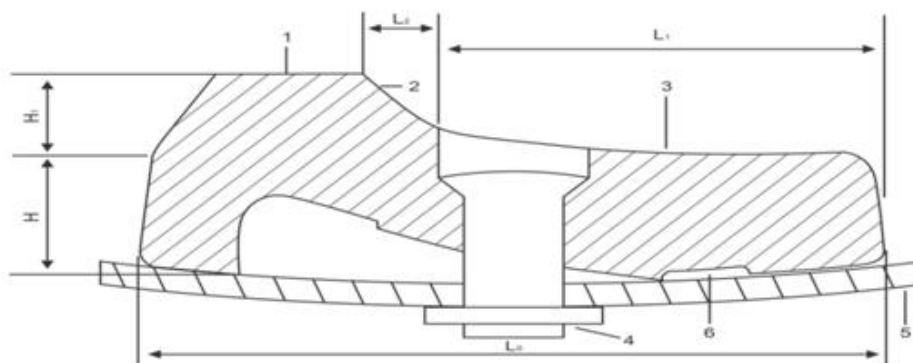


Рис. 2. Бронеплита с профилем каблука

Футеровка двухкамерной цементной мельницы (рис. 3) выполнена из бронеплит различной конструкции. Применены бронеплиты как стандартного профиля так и плиты предлагаемого профиля. В камере грубого помола использованы плиты с волновым профилем в виде трех головок, а в камере тонкого измельчения – бронеплиты каблучковой конфигурации [5].

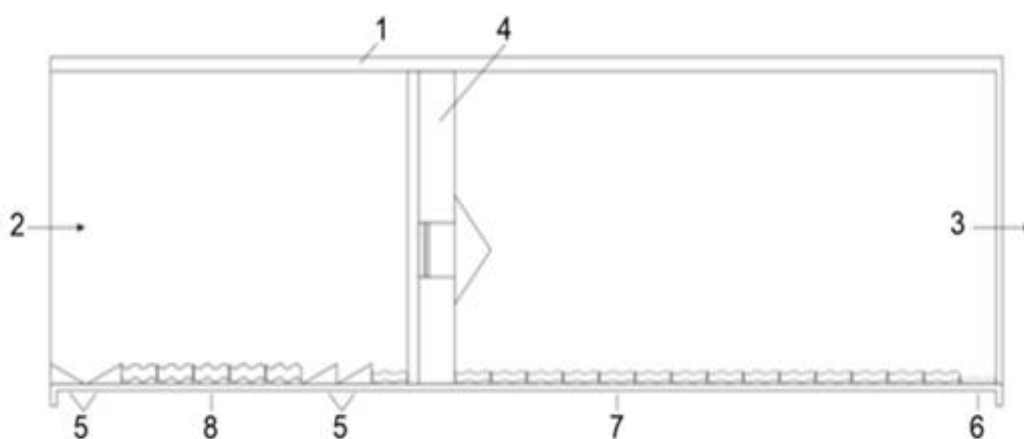


Рис. 3. Футеровка двухкамерной цементной мельницы

Цементная мельница содержит корпус 1 с загрузочным и разгрузочным концами соответственно 2 и 3, межкамерную перегородку 4, футеровку, выполненную из бронеплит различного профиля: конусно-волнистые 5, плоские рифленые 6, каблучковые 7 и с волновым профилем в виде трех головок 8.

Как видно из рис. 3, мельница разделена на две камеры с помощью межкамерной перегородки 4 и имеет футеровку из 25 рядов бронеплит, закрепленных крепежными болтами по окружности барабана. Футеровка загрузочного конца мельницы выполнена из двух рядов конусно-волнистых бронеплит 5. Третий по седьмой ряд футеровки выполнены из плит с технологическими лифтерами в виде трех головок волнового профиля 8. Восьмой и девятый ряд футеровки выполнен из конусно-волнистых плит 5, с уменьшением высоты к загрузочному концу мельницы. С 10 по 25 ряды футеровки выполнены из каблучковых плит 7, а 26 ряд футеровки выполнены из плоских рифленых плит 6.

Использование предлагаемой схемы футеровки в цементной мельнице размером  $\varnothing 2,6 \times 13$  м на АО «Бекабадцемент» дала возможность увеличения производительности мельницы до 29-30 т/час, вместо 26-27 т/час при стандартной футеровке мельницы конусно-волнистыми бронеплитами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, А.Н. Энергосберегающий режим работы мелющей загрузки трубной мельницы / А.Н.Иванов // Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит. – 2011. – № 8. – С. 23-30.
2. Пироцкий, В.З. Технологические системы измельчения клинкера: характеристики и энергоэффективность / В.З.Пироцкий, В.С.Богданов // Цемент и его применение.– 1998. –№ 5-6. –С.12-16.
3. Котов, С.В. Исследование влияния интенсификаторов помола на измельчение и свойства белого цемента / С.В.Котов, С.П.Сивков // Успехи в химии и химической технологии. –2012. –№ 6. – С. 38-42.
4. Патент на полезную модель FAP 01653UZ. Броневаля плита для футеровки барабана трубной мельницы / Мухамедбаев А.А., Атаджанов Ш.Ю., Яковлев М.В., Мухамедбаева М.А., Каримов К.Ф., Хурмаматов А.М. -Заявл. 26.08.2020. Опубл. 25.06.2021. – 5 с.
5. Патент на полезную модель FAP 01654UZ. Футеровка цементной мельницы / Мухамедбаева М.А., Атаджанов Ш.Ю., Яковлев М.В., Мухамедбаев А.А., Каримов К.Ф. -Заявл. 26.08.2020. Опубл. 30.06.2021. – 6 с.

Казаков Умрбек<sup>1</sup>, Ибадуллаев Ахмаджон<sup>2</sup>,  
Кадыров Хасан<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>Ургенчский государственный университет, Республики Узбекистан

<sup>2</sup>Ташкентский институт инженеров железнодорожного транспорта, Республики  
Узбекистан,

<sup>3</sup>Ташкентский химико-технологический институт, Республики Узбекистан)

## **ПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ КРОТОНОВОЙ ФРАКЦИИ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА АО «НАВОИАЗОТ»**

Производства резиновых изделий - крупная отрасль промышленности, продукция которой используется во всех областях народного хозяйства. Специфические свойства резины - высокая эластичность, способность к большим обратимым деформациям при статических и динамических нагрузениях, стойкость к действию активных химических веществ, малая водо- и газопроницаемость, хорошие диэлектрические и другие свойства - обусловили ее широкое использование в различных областях техники.

Как известно вулканизация является завершающим процессом резинового производства, в результате вулканизации каучук теряет пластические свойства, становится эластичным и прочным и приобретает другие характерные для резин свойства. До открытия процесса вулканизации применение каучука было ограничено. Можно утверждать, что только благодаря открытию вулканизации каучука стал технически ценным материалом [1-3].

В подавляющем большинстве случаев вулканизация заключается в том, что резиновые смеси, содержащие свободную элементарную серу, нагревают при 100 - 160 °С. Однако ни повышенная температура, ни наличие серы не являются обязательными условиями вулканизации. Некоторые резиновые смеси могут вулканизоваться под действием ультра-ускорителей при комнатной температуре; признаки вулканизации наблюдаются также в присутствии некоторых химических соединений, не содержащих серы, например, ди- и тринитробензола, органических перекисей, галоидпроизводных бензохинона, диазоаминобензола и др. полихлоропрен приобретает свойства вулканизата при обычной температуре в присутствии следов кислорода, вулканизуется при помощи окислов цинка, свинца, кадмия и др. [4,5]

Из новых химических веществ следует отметить применение алкилформальдегидных смол, особенно для вулканизации

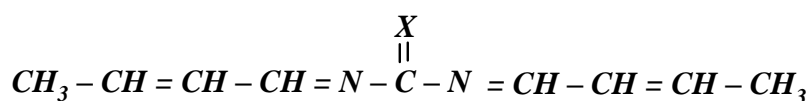


бутилкаучука, дающих возможность получать высокотермостойкие резины [6].

### Объекты и методы исследования.

Объектом исследований являются продукты конденсации кротоновой фракции с карбамидом (условно УФ-1) и тиокарбамидом (условно УФ-2). Содержание кротоновой фракции: кротоновый альдегид (до 67 %), паральдегид (до 30 %) и ацетон (до 10 %).

Ускоритель вулканизации каучуков - продукт конденсации кротонового альдегида (или кротоновой фракции) с мочевиной или тиомочевинной имеет следующее строение:



где: X = O (I); = S (II)

Таблица 1 - Физико-механические и эксплуатационные характеристики полученной резиновой смеси при использовании УВ-1 и УВ-2

Показатели	УВ-1	УВ-2
Молекулярная масса, г/моль	164	180
Температура плавления, °С	112	102
Твёрдость, кг/см <sup>2</sup>	75	81
Прочность, не менее, кг/см <sup>2</sup>	92	95
Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	0,62	0,78
Относительное удлинение, не менее, %	145	184
Остаточное удлинение, не более, %	3	2

Ускоритель вулканизации каучуков представляет собой порошок темно-коричневого цвета со специфическим запахом. Плохо растворим в органических и неорганических растворителях.

### Экспериментальная часть

Опыт. В реактор помещают 127 см<sup>3</sup> (2,5 моль) кротонового альдегида и охладив реактор до температуры 0 - 5 °С, интенсивно перемешивая, постепенно помещают 60 г (1 моль) мочевины. Образуется маслоподобная жидкость. Продукты реакции сливают в фарфоровую чашку, помещают в сушильный шкаф и сушат при температуре 105 – 120 °С, измельчают, просеивать через сито 014 К. Выход 106 г или 94,6 % от теории.

В ИК-спектрах смолы наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях: 1300 - 800  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям - С - С -; - С - О -; - С - N - связи; 1580  $\text{cm}^{-1}$ -деформационным колебаниям  $\text{NH}_2$  - связи; 3000 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  - валентным колебаниям О - Н и С - Н - связи и 1540  $\text{cm}^{-1}$ -валентным колебаниям С - О - связи. ИК-спектры жидкой и твердой смолы не отличаются друг от друга.

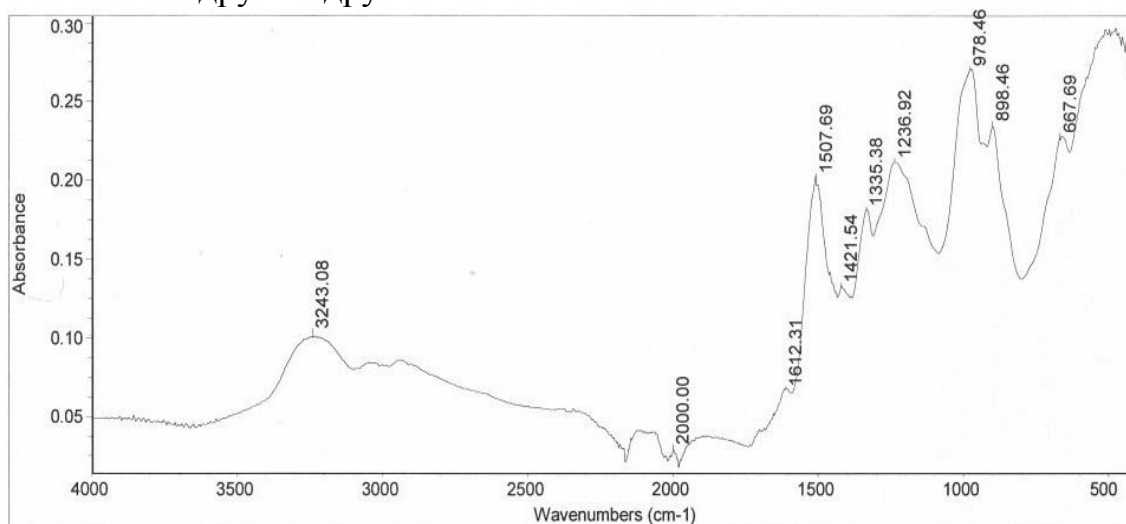


Рис.1. ИК-спектр продукта опыта 1.

В исследованиях также определена эластичности резин, полученных с использованием гидрокси- и аминоксодержащими ускорителями вулканизации каучуков, сущность метода заключается в растяжении образцов с заданной силой и измерении их удлинения через определенное время.

Испытания ускорителей вулканизации проведены на резиновых смесях в эталонных модельных резиновых смесях на основе бутил каучука БК со следующим составом (табл.2).

Таблица 2. – Рецептатура резиновых смесей на основе бутил каучука

№	Название ингредиентов	Содержание, % масс
1	Каучук БК-100	100
2	Сера	2
3	Окись цинка	5
4	Эталон альтакс	0,5
5	Синтезированный УВ-1	0,5

Данный продукт являясь сопряженным диеном, очень легко вступает в реакцию с серой и каучуком. При этом возможно образование следующих радикалов, как в случае бутадиена-1,4:



[Compliant and Vibrating Surfaces Vol. 6](#). Doklady. Chemical technology, 1988, 301-3, pp. 79–80.

4. Ibadullaev, A., Yusupbekov, A.Kh., Gorbunov, V.A., Abdurashidov, T.R. [REACTIVITY OF A SECONDARY CARBONACEOUS RAW MATERIAL WITH RESPECT TO CARBON DIOXIDE](#). Journal of applied chemistry of the USSR, 1986, 59(11 pt 2), pp. 2387–2389
5. Турабджанов С.М., Хидоятлов К.Х., Каптула И.И., Хамидуллаев Р.А. Исследования процесса гетероциклизации кротонового альдегида с аммиаком //сб.науч.тр. ТашПИТ.1990 с 15-19.
6. А.Х. Юсупбеков, Д.Я. Юлдашов. Закономерности формирования трехмерных структур в наполненных эластомерных системах в присутствии новых активаторов и ускорителей вулканизации. Журнал “Композиционные материалы” 2015. -№ 1, стр.28.

А.В. Байбуртли<sup>1</sup>, Ш.Ш. Джумаев<sup>1</sup>,  
Ф.Н. Шарипов<sup>2</sup>, Г.З. Раскильдина<sup>1</sup>,  
Н.Г. Григорьева<sup>1</sup>, С.С. Злотский<sup>1</sup>

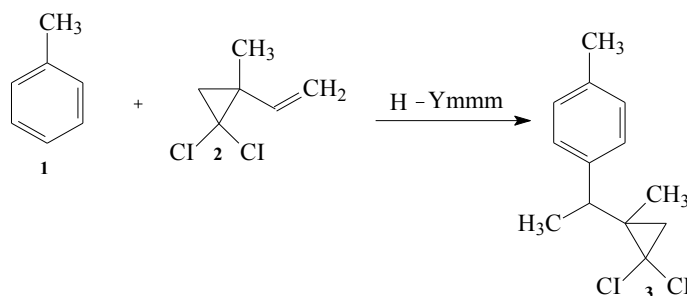
(<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»  
<sup>2</sup>Исследовательский институт Таджикского национального университета)

## ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ H-YMMM – ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА 2-МЕТИЛ-2-ВИНИЛ-ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОМ

Цеолиты – микропористые кристаллические вещества с упорядоченной системой пор, большой площадью поверхности, кислотными свойствами – широко используются в качестве катализаторов в различных реакциях [1]. Однако при перемещении молекул реагентов к активным центрам катализатора микропористая структура цеолитов создает диффузионные ограничения, которые могут быть устранены методом создания в них иерархической системы, состоящей из микро-, мезо- и макропор [2].

Одной из перспективных областей применения иерархических цеолитных катализаторов может стать синтез хлоралкиларенов, представляющих значительный интерес как присадки и добавки к топливам и маслам, а также в качестве гербицидов [3]. Известные методы синтеза хлоралкиларенов характеризуется смолообразованием, использованием дорогих органических растворителей и многостадийностью при выделении целевого продукта из-за применения гомогенных катализаторов (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, кислоты Льюиса и т.д.).

В связи с этим в реакцию толуола **1** с 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропаном **2** был вовлечен иерархический цеолитный катализатор H-Ymmm (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=7), синтезированный по известной методике [4]. Продукт алкиларен **3** получен с выходом 70 % при 100 °С, мольном соотношении **1** : **2** = 8:1, в присутствии 20 % масс. катализатора H-Ymmm за 2 часа в автоклаве:



Структура соединения **3** подтверждена методами ЯМР-спектроскопии  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и хромато-масс-спектрометрии.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2020-900 в рамках программы развития НЦМУ.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) St Mardianaa, Noerma J.Azharia, Thalabul Ilmi, Grandprix T.M. Kadja. Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review // *Fuel*. – 2022. – Vol. 309. – P.122119.
- 2) Pan Zhou, Meng-Nan Liu, Qun-Xing and etc. Synthesis of hierarchical nanocrystalline  $\beta$  zeolite as efficient catalyst for alkylation of benzene with benzyl alcohol // *RSC Adv*. – 2022. – V.12. – P. 4865-4873.
- 3) Брусенцова Е.А., Колесов С.В., Воробьева А.И., Злотский С.С. и др. // *ЖОХ*. – 2008. – Т. 78(140). – Вып. 5. – С. 783-786.
- 4) N.G. Grigorieva, S.A. Kostyleva, S.V. Bubenov and etc. A hierarchically zeolite Y for the N-heterocyclic compounds synthesis // *J. of Saudi Chem. Soc.* – V. 23 (4). – 2019. – P. 452-460.

**МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  $\text{TiO}_2$  И  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  ДЛЯ  
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  $\text{CO}_2$** 

В настоящее время особое внимание уделяется решению проблем, связанных с загрязнением атмосферы углекислым газом. Одним из перспективных методов является фотокаталитическое восстановление  $\text{CO}_2$  под действием света. Данная технология с одной стороны позволяет уменьшить количество  $\text{CO}_2$  в атмосфере, что приведет к снижению парникового эффекта, с другой стороны – продуктами использования данной технологии являются органические соединения (метан, этан, простые спирты), которые позволяют расширить сырьевую базу производства синтетических топлив.

На настоящее время поиск нового, экологического безопасного и недорогого катализатора восстановления  $\text{CO}_2$  является актуальной задачей. Среди катализаторов, подходящими для данного процесса, наиболее перспективными являются катализаторы на основе диоксида титана  $\text{TiO}_2$  и нитрида углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , промотированные незначительным количеством платины (1 вес.%) и меди (5 вес.%). Важной задачей является сравнение стандартного сокатализатора – платины – с более дешевыми соединениями меди.

Целью данного проекта является разработка подходов для целенаправленного синтеза эффективных фотокатализаторов восстановления  $\text{CO}_2$  в ценные органические соединения. Фотокатализаторы 1%Pt/ $\text{TiO}_2$  и 5%Cu/ $\text{TiO}_2$  были приготовлены методом пропитки навески  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25) растворами  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  с последующим осаждением раствором  $\text{NaBH}_4$ . Также были приготовлены катализаторы на основе прокаленного при  $700\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{TiO}_2$ . Далее образцы промывали водой и сушили при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 6 часов. Графитоподобный нитрид углерода был синтезирован термолизом супрамолекулярного ассоциата меламина-циануровая кислота. Далее полученный материал нагревали в печи до  $550\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $1^\circ/\text{мин}$  в течение 1 ч, после охлаждения на материал наносили платину из  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  методом пропитки с восстановлением 2.5-кратным избытком  $\text{NaBH}_4$ .

Исследование фотокаталитической активности проводилось в статическом реакторе (70 мл) с кварцевым окном, в качестве источника излучения использовали светодиод с максимум

интенсивности на 425 нм (рис. 1). В качестве подложки для фотокатализатора (30 мг) использовали круглую стеклянную пластину (8 см<sup>2</sup>). После нанесения образца на пластину, её облучали светодиодом (380 нм) в течение 30 мин для удаления органики с поверхности фотокатализатора, затем помещали на тефлоновую подложку в реактор, содержащий 1 мл деионизированной воды. После этого реактор продували CO<sub>2</sub> (>99,94%) в течение 1 ч до 1 атм.

Исследование активности проводили в течение 24 ч, отбор проб осуществляли газовым шприцем (500 мкл). Количество продукта реакции определяли на газовом хроматографе (Хромос, Россия), оснащённом детекторами ПИД и ДТП.

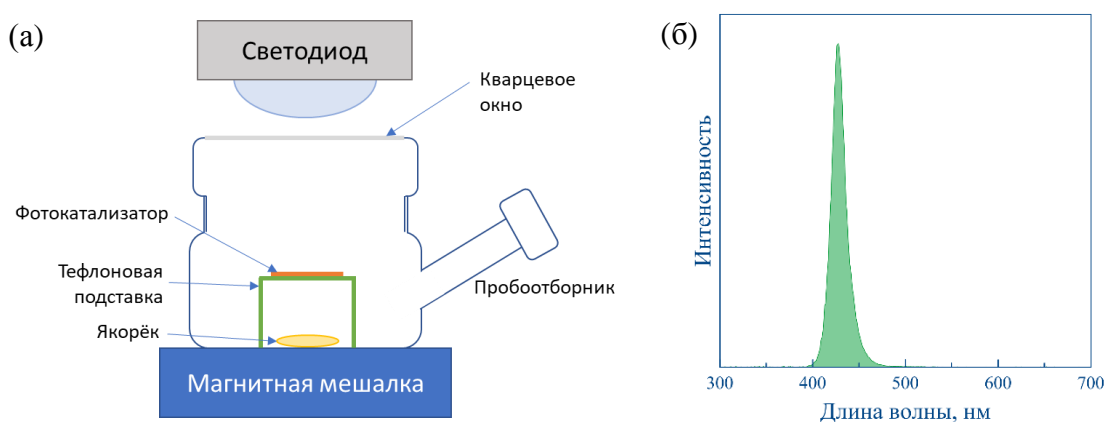
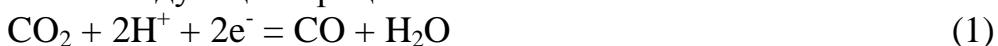


Рис 1. Схема реактора для фотокаталитического восстановления CO<sub>2</sub> (а), спектр используемого светодиода (б).

В исследуемой системе под действием излучения возможно протекание следующих процессов:



Исследование активности показало, что образец 5% Cu/TiO<sub>2</sub> 700 °С проявил наиболее высокую скорость образования метана из CO<sub>2</sub> (рис. 3а). При этом количество образованного СО лишь немного превышает значение, полученное при использовании немодифицированного TiO<sub>2</sub>. Нанесение платины приводит к резкому снижению скорости образования СО.

Фотокатализаторы были охарактеризованы комплексом физических методов исследования. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают плоские частицы нитрида с шириной около 100-200 нм, а



рентгенофазовый анализ подтверждает полученную структуру (рис. 2).

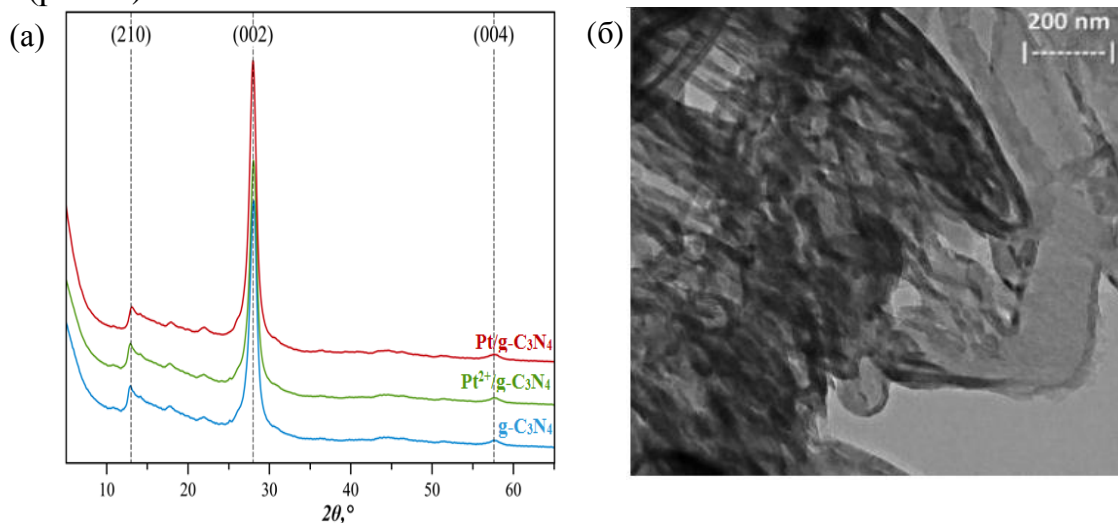


Рис. 2. РФА  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и катализаторов на его основе (а), изображения ПЭМ, описывающие морфологию синтезированного материала  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (б)

Спектроскопия диффузного отражения показала, что прокаливание  $\text{TiO}_2$  приводит к смещению края поглощения в область более длинных волн, а нанесение металлов увеличивает поглощение в видимой области (рис.3б)

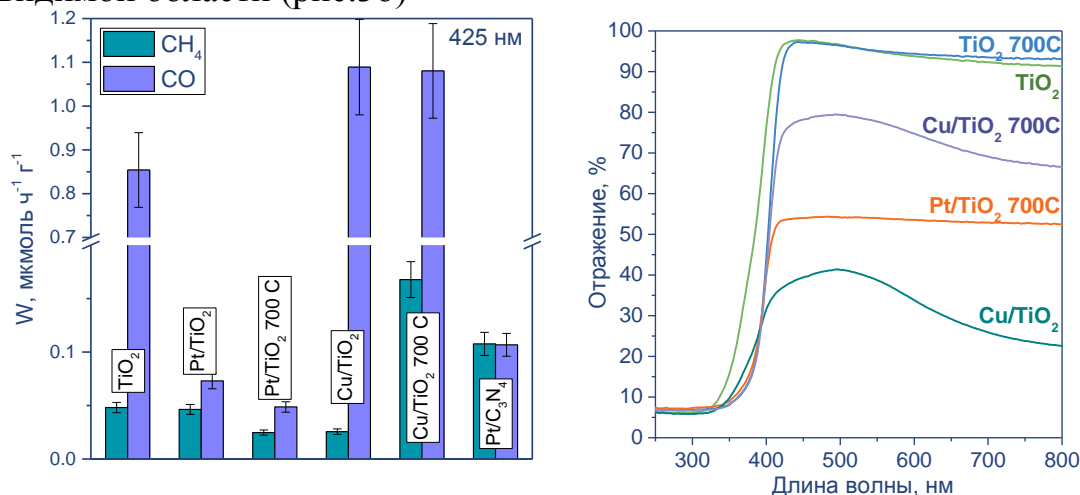


Рис. 3. Активность фотокатализаторов (а), спектры ЭСДО фотокатализаторов (б).

Образцы были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4). Платина находится в металлическом состоянии, а медь присутствует в виде оксидов и металла, при этом соединения меди равномерно распределены по поверхности образца.

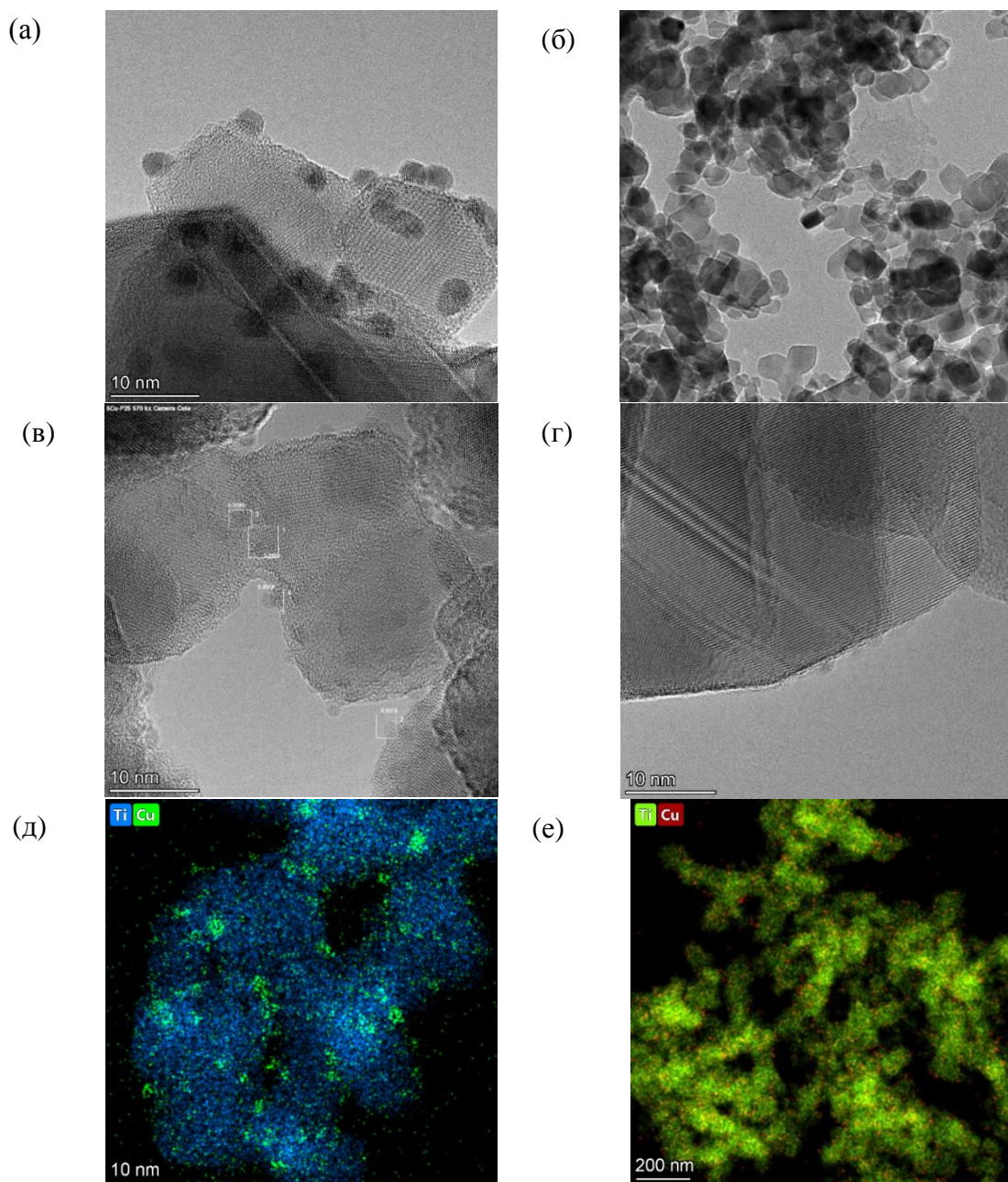


Рис. 4. Изображения ПЭМ 1%Pt/TiO<sub>2</sub> 700 (а), 5%Cu/TiO<sub>2</sub> (б,в), 5%Cu/TiO<sub>2</sub> 700 (г) и картирование 5%Cu/TiO<sub>2</sub> (д), 5%Cu/TiO<sub>2</sub> 700 (е).

Таким образом, фотокатализатор 5%Cu/TiO<sub>2</sub> 700 С обладает оптимальным сочетанием характеристик для достижения высокой активности в реакции восстановления CO<sub>2</sub>, а именно: значительным поглощением света в видимой области и образованием гетеропереходов между Cu, CuO<sub>x</sub> и TiO<sub>2</sub>. Активность данного катализатора превышает активность катализатора 1%Pt/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-10235.

## **НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ИСПАРЕНИИ МИКРОКАПЕЛЬ РАСТВОРА**

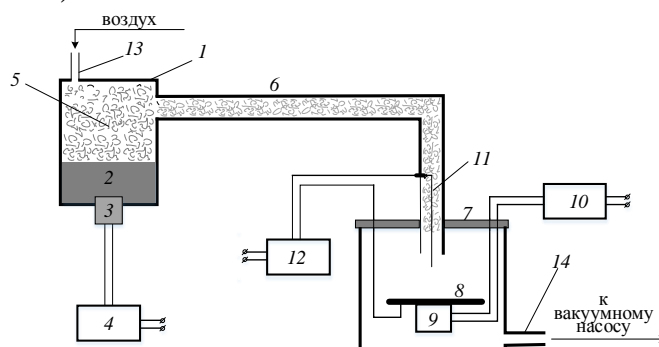
Получение микро- и наночастиц методом распылительного пиролиза микронных капель растворов солей при пониженном давлении осуществляется уже более 20 лет. Практическая направленность этого метода обусловлена его сравнительной простотой и малой энергоемкостью. Образование наночастиц происходит в процессе быстрого испарения микрокапель исходного раствора.

В большинстве случаев создается достаточно высокая температура, выше 1000 К. Однако, как уже известно, даже в высокотемпературной среде, порядка 1600 К, среда в которой происходит формирование наночастиц, непосредственно в объеме капель, слабо изменяет свою начальную температуру [1]. Вследствие испарительного охлаждения, интенсивно протекающего в среде с повышенной температурой, температура самой жидкости мало зависит от температуры окружающей газовой среды и не превышает температуру кипения. Кроме температуры, на скорость испарения значительно влияет давление в системе. Вакуумируя систему, можно также добиться быстрого испарения [2]. Это дает возможность значительного упрощения аппаратного оформления и избегать побочных процессов, таких как окисление продукта.

Испарительный пиролиз – сложный физико-химический процесс. Состав образующихся при этом продуктов плохо подчиняется привычной логике. В процессе быстрого испарения растворителя из объема микрокапель растет концентрация раствора, что приводит к образованию пересыщенного раствора. В пересыщенном растворе в процессе нуклеации образуются отдельные наноразмерные частицы вещества. Свежеобразованные наночастицы, обладая очень высокой химической активностью, взаимодействуют с компонентами внешней среды [3].

Указывалось, что возникающие наночастицы взаимодействуют с молекулами воды, находящимися в растворе, однако состав образующихся продуктов значительно сложнее, чем в случаях гидролиза. Например, присутствие наночастиц металла указывает на протекание активных окислительно-восстановительных превращений.

Для исследования процесса низкотемпературного синтеза при испарении микрокапель раствора была создана лабораторная установка (рис. 1).



1 – корпус генератора; 2 – исследуемый раствор; 3 – небулайзер; 4, 10, 12 – источник тока; 5 – аэрозоль; 6 – газоотводная трубка; 7 – приемное отделение; 8 – подложка; 9 – нагреватель; 11 – электрод; 13 – устройство для подачи воздуха; 15 – место подключения вакуумного насоса.

Рис. 1. Схема лабораторной установки низкотемпературного синтеза

В объем генератора 1 помещался раствор исследуемого вещества. Для распыления раствора использован ультразвуковой небулайзер 3. Образующийся аэрозоль 5 по газоотводной трубке 6 поступает в приемное отделение 7. В приемном отделении находится подложка 8 для улавливания частиц, образующихся в результате синтеза. Подложка подогревается с помощью электронагревателя 9. Приемное отделение представляет собой ловушку, в которой для увеличения эффективности осаждения подается на подложку высокое напряжение (1–5 кВ). Электростатическое напряжение, возникающее между подложкой и электродом 11, в значительной мере способствует увеличению выхода продукта синтеза.

Для обеспечения прокачки через систему в корпусе генератора аэрозоля установлено устройство для регулируемой подачи воздуха 13. Откачка производится с помощью вакуумного насоса. Поток воздуха из внешней среды, с одной стороны, обеспечивает миграцию аэрозоля по системе, с другой стороны, снижает давление в системе. Естественно, возник интерес проследить влияние степени разрежения среды на протекание процесса синтеза.

В качестве исходного вещества был выбран хлорид меди II. Данный выбор определяется тем, что соединения меди окрашены и образующийся продукт легко можно различить по внешнему виду, что дает возможность визуально оценить характер происходящих превращений.

На первом этапе синтез осуществлен при давлении порядка 60 торр. Температура подложки, на которую оседали частицы

составляла 60–70 °С. Такие условия синтеза обеспечивают полное высыхание микрокапель и получение неувлажненного продукта. В процессе синтеза образуется бесцветный тонкодисперсный порошок.

С ростом давления в системе образующийся продукт приобретает оранжево-бурый оттенок, характерный для оксида меди I. Далее, при повышении давления цвет продукта значительно темнеет, что указывает на возможность присутствия в системе свободной меди и оксида меди II.

Исследования полученного продукта показали, что в системе присутствуют наночастицы вещества размером 10–30 нм, агрегированные в более крупные частицы размером 1–1,5 мкм (рис. 2).

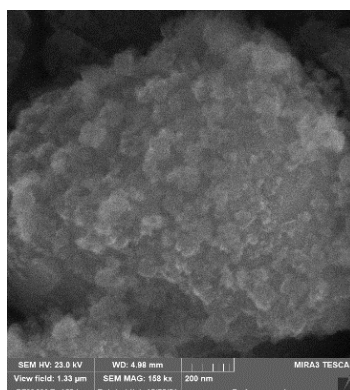


Рис. 2. Электронное изображение продукта синтеза

Анализ состава вещества подтвердил наличие в продукте синтеза оксидов и свободной меди.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Яхно, Т. А. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей / Т. А. Яхно, В. Г. Яхно / ЖТФ. – 2009. – Т. 79, № 8. – С. 133–140.
2. Делендик, К. И. Пиролиз фемтолитровой капли в низкотемпературном аэрозольном реакторе при пониженном давлении / К. И. Делендик, В. И. Саверченко, С. П. Фисенко // Изв. НАН Беларуси. – 2012. – № 4. – С. 29–33.
3. Lenggoro, I. W. Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis // I. W. Lenggoro [et al.] // Materials Research. Bull. – 2003. – V. 38. – P. 1819–1827.

Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Селуянова А.А.  
Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

## **НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ С ДОБАВКАМИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ГРАФЕНА**

Полиарилефталиды (ПАФ) [1] широко используются для модифицирования электродов [2 - 4]. Тонкие пленки ПАФ электропроводны, устойчивы к нагреванию, к действию воды, кислот и щелочей, растворимы во многих органических растворителях. На их основе разработаны энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры [2], мультисенсорные системы типа «электронный язык», в которых каждый сенсор обладает чувствительностью к нескольким компонентам исследуемого раствора, а селективность и чувствительность отклика на один и тот же определяемый компонент различны для разных сенсоров (перекрестная чувствительность). С помощью набора сенсоров можно одновременно определять концентрации многих или всех компонентов, используя заранее установленную многопараметрическую зависимость (многомерную градуировку). В частности, такие системы используются для распознавания лекарственных средств [3], их энантиочистоты, производителей лекарственных препаратов [4].

Среди исключительно перспективных материалов для модифицирования электродов следует выделить нанокompозитные структуры на основе полиарилефталидов, углеродных нанотрубок и оксида графена. Использование функциональных наноматериалов, особенно нанокompозитных материалов, является многообещающим из-за увеличенного размера электродов, площади поверхности, улучшенной электропроводности сенсорного слоя, химической доступности аналита. Эти улучшения в основном связаны с увеличенной площадью поверхности, которая улучшает доступ аналита к поверхности электрода; что способствует созданию высокочувствительных сенсорных платформ. Известно, что потенциал нанокompозитов, армированных наноструктурированными углеродными материалами, открывает огромные возможности для применения в 21 веке.

Существует огромное количество примеров, когда наноматериалы (многослойные и однослойные углеродные нанотрубки, графен, фуллерены, нановолокна и т.д.),

диспергированные в полимерную матрицу, привели к важным достижениям в области аналитической электрохимии, особенно в разработке сенсорных устройств [5]. Изучение характеристик исходного нанокомпозитного материала перед его использованием в электрохимическом анализе является предпосылкой для создания эффективных сенсорных платформ с улучшенными электроаналитическими параметрами. Данная работа направлена на создание вольтамперометрических сенсоров, модифицированных нанокомпозитами на основе полиарилефталидов с добавками одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) (диаметр 0.7 – 1.1 нм) и оксида графена (ГО). Образцы полимера PAF ( $\geq 99\%$ ) были предоставлены Уфимским институтом химии РАН (Уфа, Россия). Циклические вольтамперограммы и спектры электрохимического импеданса были зарегистрированы с использованием потенциостата / гальваностата AutoLab PGSTAT 204, оснащенного модулем FRA 32M (Metrohm AutoLab, Нидерланды) с программным обеспечением Nova. Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке, состоящей из модифицированного стеклоуглеродного электрода (СУЭ) диаметром 3 мм в качестве рабочего электрода, платиновой проволоки в качестве противоиэлектрода и Ag/AgCl (насыщенный KCl) в качестве электрода сравнения. Для изучения электрохимических свойств СУЭ/ПАФ, СУЭ/ПАФ/ГО, СУЭ/ПАФ/УНТ были проведены циклические вольтамперометрические и импедансные измерения в стандартном растворе гексацианоферрата калия (II / III). Эффективная площадь поверхности рассматриваемых электродов (табл. 1), рассчитанная по уравнению Рэндлса – Шевчика увеличивается на 20 % для композитного сенсора СУЭ /ПАФ/ГО и на 34 % СУЭ /ПАФ/УНТ по сравнению с СУЭ /ПАФ. Облегчение переноса электрона ферроцианидной пары через слой композитного модификатора подтверждается данными импеданса (табл. 1).

Таблица 1.

Параметры спектров электрохимического импеданса и эффективной площади поверхности согласно данным циклической вольтамперометрии на СУЭ /ПАФ, СУЭ /ПАФ/ГО, СУЭ /ПАФ/УНТ в 5.0 мМ  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  ( $n=5$ ;  $P = 0.95$ ).

Электрод	$A, \text{мм}^2$	$R_{\text{et}}, \text{k}\Omega$
СУЭ /ПАФ	$1.60 \pm 0.06$	$88.4 \pm 4.1$
СУЭ /ПАФ/ГО	$1.99 \pm 0.08$	$68.0 \pm 0.7$
СУЭ /ПАФ/УНТ	$2.42 \pm 0.08$	$51.2 \pm 2.5$



Исследования показали, что композитные сенсоры СУЭ/ПАФ, СУЭ/ПАФ/ГО, СУЭ/ПАФ/УНТ характеризуются достаточно высокой эффективной площадью поверхности и скоростью переноса электронов, что позволяет в дальнейшем использовать их в электроанализе веществ различной природы, в том числе для создания полевых транзисторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Kraikin, A.A. Fatykhov, N.G. Gileva, A.A. Kravchenko, S.N. Salazkin, *Magn. Reson. Chem.*, 2021, 59, 61.
2. R.A. Zilberg, Yu.B. Teres, L.R. Zagitova, Yu.A. Yarkaeva, T.V. Berestova, *Analytics and control*, 2021, 25, 193.
3. R.A. Zilberg, Yu.A. Yarkaeva, E.I. Maksyutova, A.V. Sidelnikov, V.N. Maistrenko, *J. Anal. Chem.*, 2017, 72, 402.
4. R.A. Zil'berg, V.N. Maistrenko, Y.A. Yarkaeva, D.I. Dubrovskii, *J. Anal. Chem.*, 2019, 74, 1245.
5. K. Murtada and V. Moreno, *Nanomaterials, J. Electroanal. Chem.*, 2020, 861, 113988.



**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИМПРИНТИНГА  
НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ  
АМИНОКИСЛОТОЙ НА ЕГО КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ  
СВОЙСТВА**

Импринтинг – создание материалов, содержащих полости (отпечатки), которые комплементарны молекулам, используемым в качестве молекулярных шаблонов при синтезе таких материалов. В понятие комплементарности вкладывают как общее соответствие по форме, так и “дополнительность” функциональных групп между молекулярным шаблоном и отпечатком. Максимальный эффект достигается, когда в качестве матрицы используются вещества с развитой поверхностью – органические полимеры или неорганические оксиды.

Объектами исследования являлся нанодисперсный диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), синтезируемый золь – гель методом. Методика синтеза состояла в следующем: готовили суспензию карбоната кальция в воде, перемешивали в течение 10 мин, затем по каплям в течение 10–15 мин добавляли гексафторкремниевую кислоту ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) концентрацией 12–14 мас. %. Через 30–40 мин, используя центрифугу, разделяли полученные твердую ( $\text{CaF}_2$ ) и жидкую фазы (золь  $\text{SiO}_2$ ). Концентрация  $\text{SiO}_2$  в золе составляла около 2,5–3 мас. %, диаметр частиц до 10 нм. Далее через 40 – 60 мин происходил золь-гель переход, после чего образец сушили при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы либо подвергали активации.

Активацию поверхности диоксида кремния проводили аналогично [1] в несколько приемов, при этом диоксид кремния использовали в двух различных состояниях: в виде влажного гидрогеля (влажный) и аморфного порошка (сухой), высушенного при комнатной температуре. Во влажный или сухой  $\text{SiO}_2$  добавляли 20 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и выдерживали  $\approx 4$  часа, затем образцы  $\text{SiO}_2$  промывали дистиллированной водой, а затем повторно сильно разбавленным водным раствором аммиака до  $\text{pH}$  7 – 8. Далее к суспензии образцов в воде добавляли 0,2М раствор хлорида алюминия, затем, используя 5% раствор аммиака, корректировали  $\text{pH}$  суспензии до  $\approx 7$  – 8 и оставляли на 2 дня при комнатной

температуре, затем образцы промывали 3 раза 0,1н раствором HCl и затем водой.

Ранее показано [2,3], что при модификации смешанных оксидов органическими кислотами (2 хлор нитробензойная, L-пролин) концентрация кислотно-основных центров увеличивалась. L-пролин – аминокислота, широко применяемая для повышения стереоселективности органических реакций, в том числе асимметрической реакции Биджинелли. Поэтому в данном исследовании в качестве шаблона модификатора использована аминокислота L-пролин, которую добавляли в виде водного раствора во влажный и сухой SiO<sub>2</sub> (2 г L-пролина на 25 мл H<sub>2</sub>O). После этого все образцы подвергали ультразвуковой обработке в течении 30 мин, отмывали от модификатора и сушили при T = 110°C.

Измерение удельной поверхности образцов проводилось адсорбционным методом из раствора в гептане с использованием фенола в качестве адсорбата [4]. Количество кислотно-основных центров определено индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов. Поскольку протонодонорная способность ОН групп различных типов на поверхности одного и того же материала не одинакова, была использована серия из 10 индикаторов с различными значениями рК (1,3–11,6), каждый из которых позволяет фрагментарно оценить содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности (таблица 1).

Таблица 1 – Использованные кислотно-основные индикаторы и их характеристики

№	Название индикатора	Формула	М, г/моль	рК <sub>а</sub>	λ, нм
1	бриллиантовый зеленый	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	482,00	1,30	630
2	фуксин основной	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Cl·4H <sub>2</sub> O	409,50	2,10	555
3	метилловый оранжевый	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa	327,00	3,46	477
4	бромфеноловый синий	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	670,00	4,10	439
5	метилловый красный водорастворимый	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Na	291,00	5,00	430
6	бромкрезоловый пурпурный	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> SNa	562,00	6,40	431
7	бромтимоловый синий	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	624,00	7,30	431
8	феноловый красный	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> S	354,00	8,00	431
9	фенолфталеин	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	318,00	9,60	553
10	индигокармин	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	466,35	11,60	610

В таблице 2 представлены данные по измерению кислотно-основных центров исследуемых образцов оксида кремния.

Таблица 2 – Концентрация (мкмоль/г) кислотно-основных центров SiO<sub>2</sub> после удаления модификатора и их удельная поверхность S<sub>уд</sub>, м<sup>2</sup>/г

№	рК	Исследуемые образцы (мас. соотношение SiO <sub>2</sub> : модификатор = 1 : 1)			
		Не мод.	AlCl <sub>3</sub> + L-пролин (влажный)	L-пролин (влажный)	AlCl <sub>3</sub> + L-пролин (сухой)
1	1,30	15,05	21,82	16,06	9,66
2	2,10	–	–	–	–
3	3,46	–	–	–	–
4	4,10	0,55	18,77	12,31	16,04
5	5,00	3,71	2,06	3,16	2,45
6	6,40	0,6	13,01	13,73	12,98
7	7,30	2,59	6,02	–	6,47
8	8,00	–	–	1,63	3,1
9	9,60	7,71	9,61	14,54	0,47
10	11,60	–	–	–	–
Σ		30,21	71,29	61,43	51,17
S <sub>уд</sub>		390	411	391	172

Из полученных данных можно сделать вывод, что проведение предварительной активации и введение модификатора L-пролина с последующим его удалением промывкой приводит к существенному изменению количества кислотно-основных центров поверхности нанодисперсного оксида кремния в сторону увеличения в 1,7–2,3 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shimada T. Footprint Catalysis VII. Reinvestigation of the Imprinting Procedures for Molecular Footprint Catalytic Cavities: The Effects of Imprinting Procedure Temperature on the Catalytic Characteristics/ T. Shimada, K. Nakanishi, K. Morihara // Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 954 (1992).
2. Мурашкевич А. Н. Синтез и физико-химические свойства двойных оксидов титана и кремния, модифицированных органической кислотой / А. Н. Мурашкевич А. Н. // Вестник БРФФИ. – 2021. № 4. – С. 87–95.
3. Корякова О. В. Синтез и спектроскопическое исследование оксидов Si, Ti, Mg, Zn, модифицированных L-пролином / О. В. Корякова, М. С. Валова, Ю. А. Титова, А. Н. Мурашкевич, О. В. Федорова // Журнал прикл. спектроскопии. – 2021. Т.88, № 3.– С. 398–407.
4. ГОСТ 18307. Белая сажа. Технические условия.

Кахраманов Н.Т., Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В.  
(Институт Полимерных Материалов Национальной Академии Наук  
Азербайджана)

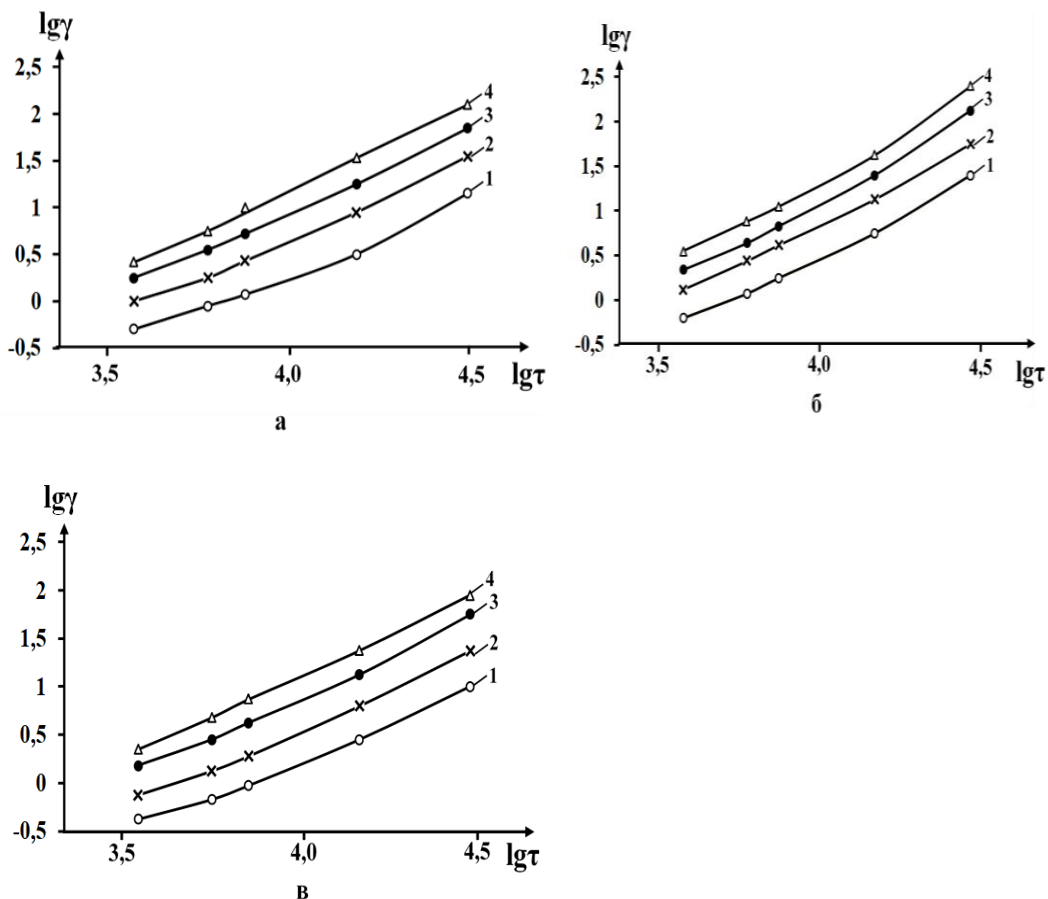
## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ

Интенсивное развитие таких отраслей промышленности, как машиностроение, автомобилестроение, судостроение, военная и космическая техника и т.д. диктует необходимость разработки и использования новых и высококачественных полимерных материалов, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками [1-2]. Особую популярность имеют наполненные композиты на основе полиолефинов, минеральных наполнителей и металлов. Интерпретируется это обстоятельство тем, что использование вышеуказанных наполнителей способствуют значительному улучшению ряда физико-механических свойств [3-4]. В данной работе основное внимание акцентируется на использовании в качестве наполнителя металлического наполнителя – алюминиевой пудры. Важно было выяснить, насколько существенна роль металлического наполнителя в изменении реологических особенностей течения расплава полимеров.

В качестве матрицы использовался полиэтилен низкой плотности, а в качестве наполнителя – порошок алюминия. Количество алюминия в составе ПЭНП варьировали в пределах 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 30 % масс. Реологические исследования проводили на реометре марки (*INSTRON, Италия*) на приборе MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 в температурном диапазоне 170-230°C и нагрузке 2.16 – 21.6 кг. В процессе исследования подобного типа композитов немаловажное значение приобретает проблема совместимости смешиваемых компонентов. С этой целью была рассмотрена возможность использования компатибилизатора, обеспечивающего не только равномерное диспергирование компонентов смеси, но и достаточно хорошую их совместимость. В начале было исследована влияния концентрации алюминиевой пудры на показатель текучести расплава (ПТР) композитов в присутствии компатибилизатора и без него. Было выявлено, что образцы с компатибилизатором характеризуются с относительно высокими значениями ПТР.

На рис.1 (а,б,в) представлены кривые течения исходного ПЭНП и его наполненных композитов ПЭНП+ПЭМА с 0.5 и 5.0% масс.

содержанием алюминиевой пудры. Из сопоставительного анализа кривых зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига в логарифмических координатах



**Рис.1.** Кривые течения исходного ПЭНП+5.0%масс ПЭМА (а) и их наполненных композитов с 0.5%масс.(б) и 5.0%масс. (в) содержанием алюминиевой пудры при различных температурах: 1- 170°С, 2- 190°С, 3-210°С, 4- 230°С.

можно установить, что при одном и том же напряжении сдвига с увеличением температуры от 170 до 230°С наблюдается закономерное возрастание скорости сдвига всех испытываемых образцов. Из этого рисунка можно увидеть, что и в данном случае у композитов с 0.5%масс. содержанием алюминиевой пудры наблюдается некоторое возрастание скорости сдвига независимо от прилагаемой нагрузки. У всех рассматриваемых образцов зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига практически протекает по линейной закономерности. Некоторое искривление имеет место при минимальном значении напряжения сдвига, что, по всей вероятности, можно интерпретировать приближением к области наибольшей

ньютоновской области. Особенно отчетливо этот факт проявляется при сравнительно низкой температуре опыта, равной 170°C. Отсутствие заметных аномальных изменений в закономерности течения полимеров свидетельствует о том, что компатибилизатор способствует равномерному диспергированию металлического наполнителя в объеме полимерной матрицы.

Было показано, что с целью улучшения совместимости алюминиевой пудры с ПЭНП в качестве компатибилизатора использовали ПЭМА, представляющий собой графтсополимер ПЭНП с малеиновым ангидридом.

Исследована зависимость эффективной вязкости расплава композитов от скорости сдвига в логарифмических координатах. Эти данные позволяют глубже взглянуть на процессы, протекающие в полимерной матрице под действием температуры и скорости сдвига. Как и следовало ожидать, с увеличением температуры от 170 до 230°C вязкость расплава уменьшается. Было установлено, что при небольших скоростях сдвига текучесть расплава композитов приближается к наибольшей ньютоновской области. Об этом свидетельствует сам факт образования пологих участков на кривой зависимости вязкости от скорости сдвига, которые соответствуют состоянию, когда эффективная вязкость практически не зависит от скорости и напряжения сдвига.

Следует при этом отметить, что для исходного ПЭНП на кривой зависимости вязкости ( $\lg\eta$ ) от скорости сдвига ( $\lg\dot{\gamma}$ ) пологие участки формируются в рассматриваемом температурном интервале. У композита ПЭНП+ПЭМА+0.5%масс.Ал этот пологий участок наиболее отчетливо проявляется при температуре 190°C и ниже. У композита ПЭНП+ПЭМА+5.0%масс. Ал этот пологий участок проявляется при всех рассматриваемых температурах. Есть основание полагать, что все эти моменты, связанные с приближением к области наибольшей ньютоновской вязкости при низких скоростях сдвига, можно связать с особой формой образования и укладки гетерогенных центров зародышеобразования в расплаве полимерной матрицы с участием макроцепей компатибилизатора.

Для систематизации полученных экспериментальных данных представлялось интересным исследовать температурно-инвариантную характеристику течения расплава композитов. Сам факт существования универсальной температурно-инвариантной кривой дает основание провести оценку динамического состояния расплава полимера в зависимости от установленного режима течения. Такой аналитический подход позволяет в значительной степени упростить

измерение вязкости расплава в широком диапазоне скоростей сдвига и температуры. В этом случае представляется возможным получить достаточно полную информацию о реологических особенностях течения полимерного материала на основании минимального количества экспериментальных данных. Характерно, что, прогнозируя в область высоких скоростей сдвига, представляется возможным получить приближенные значения реологических характеристик композитов близкие к реальным условиям их переработки [3].

Приводится температурно - инвариантная характеристика вязкостных свойств ПЭНП и его композитов. Анализ полученных данных показал, что эта функция не зависит от температуры. Именно поэтому эту зависимость называют температурно-инвариантной. Согласно полученным зависимостям установлено, что с увеличением приведенной скорости сдвига  $\gamma\dot{\eta}_0$  наблюдается закономерное снижение приведенной вязкости  $\eta_0/\eta_0$ . Сам факт существования температурно-инвариантной характеристики расплава нанокompозитов еще раз свидетельствует о качественно одинаковой природе возникновения и разрушения ассоциатов в вязкотекучем состоянии при одноосном течении расплава в капилляре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Симонов-Емельянов И.Д. Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // Пластические массы, 2015, № 9-10, с.29-36.
2. Симонов-Емельянов И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств // Конструкции из композиционных материалов 2019, №3, с. 37-46.
3. Kakhramanov N.T., Azizov A.G., Osipchik V.S., Mammadli U.M., Arzumanova N.B. Nanostructured composites and polymer materials. // International Polymer Science and technology, 2017, Vol,44, No 2, p.37-47.
4. Спиридонов А. М., Соколова М. Д., Охлопкова А. А. Полимерные композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного органомодифицированным цеолитом. // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2019, №8, с.7-11.

## **СИНТЕЗ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ. ИЗУЧИТЬ ВЛИЯНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ЦЕМЕНТНУЮ СМЕСЬ.**

Особенностью современной строительной технологии является производство бетона, обладающего технико-технологическими характеристиками, при этом минимизирующего энергии и материальные затраты. [1] Сегодня важно обеспечить сохранность помещений, их устойчивость к механическим воздействиям. Добавки (пластификаторы), добавляемые в бетон в строительстве, обеспечивают хорошую тщательное укрепление текучести бетонной смеси и экономят расход воды. Использование таких добавок имеет первостепенное значение.[2]

Важным фактором резкого повышения качества цементных составов является применение высокоэффективных пластифицирующих добавок. В этом аспекте высокие технологии являются продуктом пластифицирующие добавки производство добавок на основе местного сырья использование вторичных ресурсов физико-механические, физико-химические свойства бетонных систем в строительной отрасли актуальной задачей является создание новых эффективных органических добавок, то есть суперпластификаторов, способных целенаправленно изменять свои физико-химические свойства. Суперпластификаторы-это добавки, позволяющие регулировать реологические и физико-механические свойства бетонных смесей и бетонов.[3]

При введении в бетонную смесь суперпластификаторы обеспечивают ее подвижность на растяжение более 20 см. При этом прочность получаемого бетона остается равной или близкой к прочности бетона, полученного из исходной смеси подвижности.

Применение суперпластификаторов широко применяется в строительной отрасли (плиты, панели, напорные трубы и др.) и при возведении монолитных железобетонных конструкций при изготовлении армированных конструкций большой плотности.

Значительно повышает подвижность бетонных смесей при использовании суперпластификаторов, уменьшает количество воды, повышает прочность бетонных изделий до 10-15 МПа, повышает морозостойкость за счет снижения расхода цемента до 25%. [4]





## **ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО- НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА**

Интерес, проявляемый к полифункциональным гибридным материалам, связан прежде всего с их уникальными физико-химическими свойствами. Свойства таких материалов определяются не только суммой отдельных вкладов их компонентов, но и значительной синергией, благодаря наличию большой гибридной границы раздела. Благодаря комбинации химических, механических и электрических свойств они нашли широкое применение как оптические, каталитические материалы, электродные материалы в устройствах преобразования и хранения энергии, а также коррозионно-защитные покрытия [1, 2].

Особый интерес представляют гибридные органо-неорганические наноматериалы, представляющие собой органическую матрицу с включенными в нее неорганическими компонентами. В качестве неорганических компонентов используют металлические наночастицы, нанокompозиты, содержащие наночастицы переходных и благородных металлов или их оксидов. Особенное внимание уделяется исследованию систем на основе оксидов Mn, Ni, Co. В качестве органической составляющей весьма перспективны полимеры, в макромолекулах которых содержатся ионогенные группы – полиэлектролиты. Они обладают рядом функциональных специфических особенностей, что обусловлено сочетанием свойств высокомолекулярных соединений и электролитов.

К таким полимерам можно отнести хитозан – полисахарид, обладающий фунгицидными и бактерицидными свойствами, биodeградируемостью, имеющим высокие сорбционные свойства.

Среди методов получения гибридных материалов, в том числе и антибактериальных, в основном используют высокотемпературные многостадийные химические методы, так называемые методы «мокрой химии», электрохимические используются редко.

В то же время большой интерес для этих целей представляет метод нестационарного электролиза. Его использование позволит проводить синтез в одну стадию, а также регулировать физико-химические свойства получаемых гибридных материалов в широком интервале посредством варьирования технологических параметров.

Целью данной работы является получение гибридных органо-неорганических материалов на основе оксидов кобальта и никеля, иммобилизованных в полимерную матрицу хитозана, на поверхности нержавеющей стали марки AISI 304 с использованием метода нестационарного электролиза.

Электрохимической ячейкой служил стеклянный термостатированный электролизер емкостью 250 мл, в который помещали рабочий электрод, противоэлектрод и магнитную мешалку. В качестве рабочего электрода использовали макроэлектроды из нержавеющей стали марки AISI 304 размером 30 x 20 мм (с обеих сторон), противоэлектрод – никель. В состав электролита входили следующие компоненты: нитрат кобальта ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), хлорид никеля ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), нитрат никеля ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ПАВ (полиЭХГДМА), хитозан (пищевой водорастворимый производства ООО «Биопрогресс»). Соотношение плотностей средних за период катодного и анодного токов  $j_k:j_a$  составило 2. Температура 25 – 30 °С, pH 2 – 3. Время электролиза – 60 мин.

Морфологию и элементный состав гибридных материалов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 200, совмещенного с системой рентгеновского микроанализа EDAX Genesis XVS 30. Измерение толщины проводили с помощью толщиномера Константа К5. Фазовый состав определяли путем анализа электронограмм, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200FE. ИК спектры снимали на лабораторном инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 70.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, основными элементами разработанных покрытий являются С, О, Со, Ni.

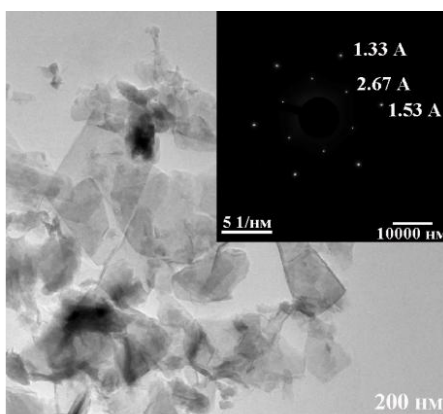


Рис.1. Результаты просвечивающей электронной микроскопии.

Толщина слоя гибридного материала на поверхности нержавеющей стали составила 30 – 40 мкм. Определение фазового

состава осуществляли путем сопоставления межплоскостных расстояний, полученных с помощью электронограмм (рис. 1), со справочными значениями [3]. Наиболее вероятными фазами гибридного материала являются CoO и Ni(OH)<sub>2</sub>.

При сопоставлении ИК спектров чистого хитозана и гибридного материала, на обоих наблюдаются пики, присущие ножничным колебаниям NH<sub>2</sub> групп. Однако на спектре гибридного материала наблюдается его смещение в область более низких частот (1617,7 см<sup>-1</sup>) по сравнению со спектром чистого хитозана (1627,8 см<sup>-1</sup>). Последнее говорит об иммобилизации CoO в полимерную матрицу хитозана [4]. Пик 1336,1 см<sup>-1</sup> с большой долей вероятности можно отнести к колебательной D моде, характерной для включений углерода с разупорядоченными структурными дефектами [5]. Полоса поглощения 598,4 см<sup>-1</sup> может соответствовать поверхностной дисперсной фазе оксида кобальта CoO. Полоса поглощения 512 см<sup>-1</sup>, вероятно, может относиться к деформационным колебаниям скелета Ni-O-H. Слабые пики в интервале 132 – 307,6 см<sup>-1</sup> могут указывать на продольные акустические моды NiO.

Таким образом, при поляризации переменным асимметричным током получены гибридные материалы на основе оксидных соединений кобальта и никеля, иммобилизованные в полимерную матрицу хитозана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Choudhary N. Two-dimensional transition metal dichalcogenide hybrid materials for energy applications / N. Choudhary, Md. A. Islam, J. H. Kim et al // *Nano Today*. – 2018. – V. 19. – P. 16 – 40.
2. Wang Y. A novel nickel-copper alternating-deposition coating with excellent tribological and antibacterial property / Y. Wang, X. Lu, N. Yuan, J. Ding // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 849. – P. 156222. DOI:10.1016/j.jallcom.2020.156222.
3. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Москва: Государственное издательство физико-математических литературы. 1961. 862 с.
4. Chattopadhyay S. Chitosan-modified cobalt oxide nanoparticles stimulate TNF- $\alpha$ -mediated apoptosis in human leukemic cells / S. Chattopadhyay, S.K. Dash, S.K. Mahapatra et al // *J Biol Inorg Chem*. – 2014. – V. 19. – P. 399 – 414.
5. He D. Effect of metal oxide and oxygen on the growth of single-walled carbon nanotubes by electric arc discharge / D. He, Y. Liu, T. Zhao et al // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2008. – V. 10. – P. 409 – 414.

УДК 544.526.5

Белоусов А.С., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В., Корягин А.В.  
(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия)

## **СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА В РАЗЛОЖЕНИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО**

Синтетические красители, ассортимент которых на мировом рынке составляет более 100 тыс. наименований, играют важную роль в лакокрасочной, текстильной, химической промышленности и строительстве. Ежегодное производство синтетических красителей, получаемых из каменноугольной смолы и продуктов переработки нефти, составляет около 3 млн тонн, основная часть которых потребляется текстильной промышленностью [1]. При этом общие потери красителей на этапах текстильного процесса оцениваются в 10–15%. Значительная часть синтетических красителей в результате потерь попадает в сточные воды и сбрасывается в водоемы, нарушая их экологическую целостность. Синтетические красители с трудом подвергаются очистке с использованием современных методов обеззараживания сточных вод, таких как биологическая очистка. Таким образом, в последние годы большое внимание уделяется разработке альтернативных способов удаления синтетических красителей из сточных вод. Одними из наиболее привлекательных способов удаления синтетических красителей являются процессы усовершенствованного окисления (озонолиз, реакция Фентона, ультразвуковое, электрохимическое и фотокаталитическое окисление, др.), где реализуется генерация различных свободных радикалов в реакционной массе. Среди перечисленных методов особого внимания заслуживает фотокаталитический процесс, основным преимуществом которого является возможность использования неисчерпаемого источника энергии – солнечного света.

За столетнюю историю развития фотокатализа было предложено огромное количество разнообразных материалов, характеризующихся различной активностью и чувствительностью к ультрафиолетовому и видимому свету. При этом в последние годы наблюдается тенденция, основной особенностью которой является разработка фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету [2]. Одним из наиболее привлекательных фотокатализаторов в последнее время считается диоксид марганца ( $MnO_2$ ), характеризующийся значением ширины запрещенной зоны  $E_g = 1-2$  эВ в зависимости от его

модификации и способа получения [3]. Необходимо отметить, что различные полиморфные модификации  $\text{MnO}_2$  ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -) активно исследуются в фотокатализе, однако до настоящего момента не проведена сравнительная оценка активности диоксида марганца с различным типом кристаллической решетки в одних условиях.

В данной работе  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  были синтезированы гидротермальным методом. Условия синтеза фотокатализаторов приведены в таблице 1. Полученные порошки отмывали несколько раз водой и этанолом и сушили при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

Таблица 1 – Условия гидротермального синтеза  $\text{MnO}_2$

Фаза	Мольное соотношение исходных веществ	Температура и время выдержки	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
$\alpha$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 1 : 2,5$	$140\text{ }^\circ\text{C}$ , 12 ч	108.3
$\beta$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 1$	$140\text{ }^\circ\text{C}$ , 12 ч	24.3
$\gamma$	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 1$	$90\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 ч	99.8
$\delta$	$\text{KMnO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 6 : 1$	$90\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 ч	19.6

Полученные фотокатализаторы были охарактеризованы методом рентгеновской порошковой дифрактометрии, с помощью которой было подтверждено образование целевых фаз диоксида марганца (рис. 1а). Растровая электронная микроскопия показала, что синтезированные образцы  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  представляют собой наноразмерные стержни длиной 300–1000 нм и толщиной 20–50 нм. Частицы  $\delta$ - $\text{MnO}_2$  имеют форму «цветка» диаметром 500–1000 нм, состоящего из наноллистов толщиной 20–50 нм.

Фотокаталитические эксперименты проводили на лабораторной установке периодического действия с использованием светодиодной лампы мощностью 30 Вт в качестве источника видимого излучения ( $\lambda = 420\text{--}600\text{ нм}$ ). Для определения фотокаталитической активности полиморфных модификаций диоксида марганца использовали водный раствор метиленового синего (МС) концентрацией  $20\text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  ( $\text{pH} = 7$ ).

На рис. 1б представлена фотокаталитическая активность различных полиморфных модификаций диоксида марганца в разложении МС. Наибольшей фотокаталитической активностью обладает  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ . В присутствии данного материала степень разложения катионного красителя достигает 95% после 3 ч фотокатализа. При этом несмотря на минимальное значение  $S_{\text{уд}}$  для  $\delta$ -полиморфа (таблица 1), он также характеризуется максимальной адсорбционной способностью.

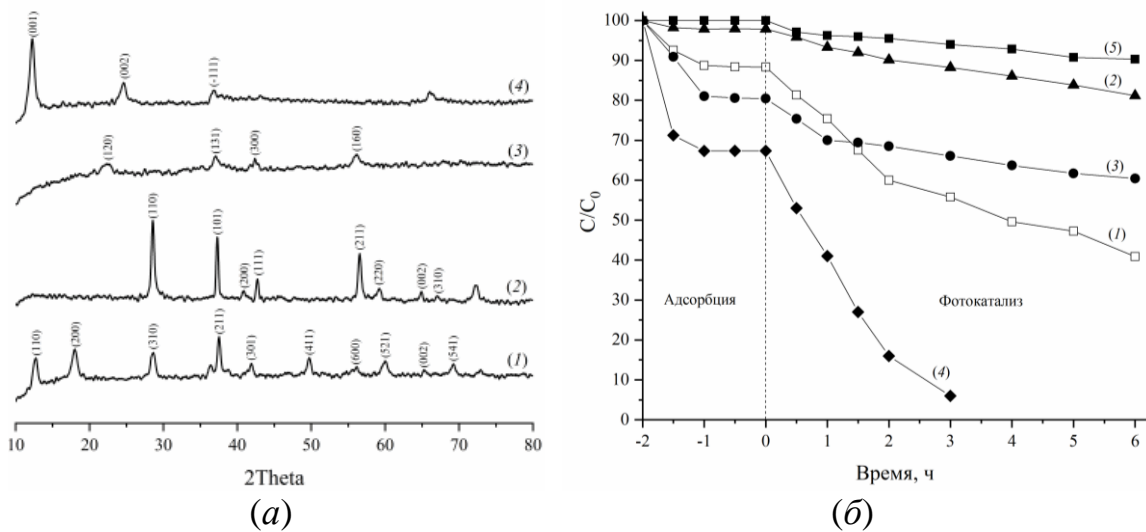
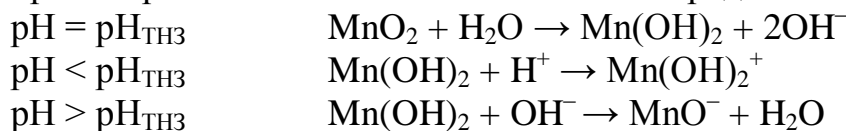


Рис. 1. (а) Рентгенограммы диоксида марганца: (1)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>; (2)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>; (3)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>; (4)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> ( $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ ,  $2^\circ \cdot \text{мин}^{-1}$ ).

(б) Фотокаталитическая активность MnO<sub>2</sub> в разложении метиленового синего: (1)  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>; (2)  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>; (3)  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>; (4)  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>; (5) фотолиз (концентрация фотокатализатора для  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> –  $2.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , для  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> –  $0.6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ).

Проведение эксперимента при концентрации  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>  $2.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  привело к полной адсорбции красителя на поверхности оксида после 1 ч, что вызвало необходимость подбора оптимального содержания фотокатализатора в реакционной массе. Поэтому фотокаталитическая активность  $\delta$ -модификации была изучена при более низком содержании ( $0.6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) по сравнению с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> ( $2.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) с целью максимально нивелировать влияние адсорбции. Высокая адсорбционная способность  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> может быть объяснена природой его поверхности, а именно ее зарядом в условиях реакции. Известно, что pH реакционной массы определяет заряд поверхности фотокатализатора и, соответственно, величину адсорбции красителя. Эффект от варьирования pH среды связан со свойствами поверхностного заряда полупроводника и может быть объяснен на основе представлений о точке нулевого заряда ( $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) – значения pH, при котором общий чистый заряд поверхности и плотность заряда в диффузионном слое равны 0. Установлено, что среди полиморфных модификаций  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> характеризуется наименьшим значением  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = 1.5$  [1, 3], т. е. при значениях  $\text{pH} < 1.5$  поверхность фотокатализатора протонирована и имеет положительный заряд и наоборот:



Таким образом, при  $\text{pH} = 7$  поверхность  $\delta\text{-MnO}_2$  будет иметь большой по сравнению с другими модификациями отрицательной заряд и, соответственно, лучшей адсорбционной способностью по отношению к катионному красителю (МС).

Высокая фотокаталитическая активность  $\delta\text{-MnO}_2$ , по-видимому, обусловлена более высоким соотношением катионов  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  на поверхности материала, что приводит к повышенной окислительной способности оксида. Похожие результаты были получены в работе [4], где было показано, что  $\delta\text{-MnO}_2$  характеризуется более высокой каталитической активностью в газофазном окислении толуола.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 0729–2020–0053). Исследование проводилось с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nazri, M.K.H.M. A short review on photocatalytic toward dye degradation / M.K.H.M. Nazri, N. Sapawe // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 31, Part 1. – P. A42–A47.
2. Belousov, A.S. Application of metal–organic frameworks as an alternative to metal oxide-based photocatalysts for the production of industrially important organic chemicals / A.S. Belousov, E.V. Suleimanov // *Green Chemistry*. – 2021. – Vol. 23, No. 17. – P. 6172–6204.
3. Chiam, S.-L. Recent developments in  $\text{MnO}_2$ -based photocatalysts for organic dye removal: a review / S.-L. Chiam, S.-Y. Pung, F.-Y. Yeoh // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2020. – Vol. 27. – P. 5759–5778.
4. Li, K. Effects of phase structure of  $\text{MnO}_2$  and morphology of  $\delta\text{-MnO}_2$  on toluene catalytic oxidation / K. Li, C. Chen, H. Zhang, X. Hu, T. Sun, J. Jia // *Applied Surface Science*. – 2019. – Vol. 496. – Article number: 143662.



УДК

Котельникова А.Н., Зубарь Т.И., Панасюк, М.И.,  
Федькин В.А., Канафьев О.Д., Труханов А.В.  
(ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
г. Минск, Беларусь)

## ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО, ИМПУЛЬСНОГО И ИМПУЛЬСНО-РЕВЕРСНОГО РЕЖИМОВ ТОКА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЁНОК NiFe

**Введение.** Электроосаждённые сплавы NiFe широко применяются в микроэлектронике благодаря своей магнитомягкости. В частности, их применяют для создания магнитных записывающих головок и носителей для жёстких дисков. Главное преимущество метода электроосаждения в возможности нанесения тонких покрытий (как нано- так и микрометровых) на детали любой формы. Применение различных составов электролитов, а также изменения в технологических параметрах осаждения (такие как режим подачи тока, плотность тока и др.) позволяют получить сплавы с различными составами и разной микроструктурой поверхности, что соответственно влияет на магнитные свойства материалов [1-2].

**Материалы и методы.** В данном исследовании были изучены NiFe плёнки, электрохимически осаждённые из электролита следующего состава: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 210 г/л, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O — 20 г/л, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>—30 г/л, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 60 г/л, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O — 15 г/л, KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O (сегнетова соль) —30 г/л, аскорбиновая кислота – 2 г/л, сахарин — 2 г/л. Плёнки осаждались на подложки из полированной стали при 35 °С и рН раствора 2,2. Плотность тока составляла 25 мА/см<sup>2</sup>, что в данных условиях соответствует скорости осаждения 25 мкм/час для синтеза при постоянном токе. Осаждение велось в режиме постоянного тока, импульсного тока и импульсно-реверсного тока. Параметры осаждения представлены в Таблице 1.

Таблица 1 — Технологические параметры получения плёнок NiFe при постоянном, импульсном и импульсно-обратном токе.

Образец	Длительность импульса $t_{и}$ , с	Длительность паузы, с	Длительность реверсного тока, с	Общее время осаждения, мин	Эффективное время осаждения, мин
ПТ	-	0	-	60	60
ИТ	0,1	0,1	-	120	60
ИРТ	0,1	0,095	0,005	126	60

Для проведения исследований плёнки NiFe были отделены от стальных подложек. Энергодисперсионный рентгеновский спектрометр AZtecLive Advanced с Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Бognor Реджис, Великобритания) использовался для исследования химического состава образцов. Исследование кристаллической структуры проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре EMPYREAN (PANalytical, Malvern Instruments, Малверн, Великобритания) с использованием излучения Cu-K $\alpha$  в геометрии Брэгга–Брентано, фокусирующемся в диапазоне углов  $2\theta = 40-100^\circ$ . Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) были оценены с использованием метода Вильямсона–Холла для всех пиков из твердого раствора fcc. Микроструктуру поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss EVO 10 (Zeiss, Оберкохен, Германия).

**Результаты и выводы.** Для полученных образцов было обнаружено повышение содержания железа в сплаве при переходе от постоянного тока к импульсному ( $t_{\text{и}}=0.1\text{с}$ ) с 36,4 до 42,2 % (см. Рисунок 1), что связано с увеличением аномального характера осаждения в режиме ИТ. При переходе к импульсно-реверсному режиму содержание железа составило 27,5 %. Уменьшение содержания железа связано с более быстрым растворением железа во время анодных импульсов [3].

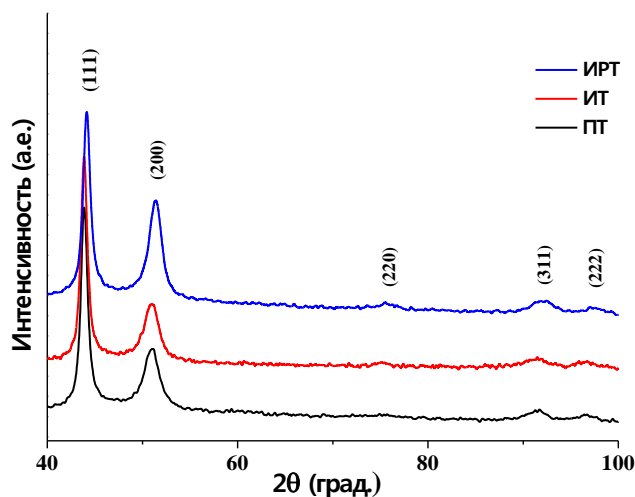


Рисунок 2 – Рентгеноструктурные данные плёнок NiFe.

Согласно рентгеноструктурным исследованиям (см. Рисунок 1) во всех образцах плёнок были сформированы твёрдые растворы Fe в Ni, так как наиболее интенсивные пики дифракции ( $42-43$  и  $51^\circ$   $2\theta$ ) и менее интенсивные пики ( $75-76$ ,  $92-93$ ,  $97^\circ$   $2\theta$ ) соответствуют пикам

для кристаллической решётки никеля. Методом Вильямсона-Холла для образцов были рассчитаны ОКР (области когерентного рассеяния) и параметры решёток (см. Таблица 2). ОКР образцов ПТ и ИРТ составили 6 нм, а у образца ИТ – 7 нм. Параметры  $a$  элементарной ячейки составили 3,57-3,577 Å, а для  $V$  – 45,50-45,77 Å<sup>3</sup>.

Таблица 2 – Параметры кристаллической решётки плёнок NiFe.

Образец	ОКР, нм	$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
ПТ	6±1	3,570	45,50
ИТ	7±1	3,571	45,54
ИРТ	6±1	3,577	45,77

Микроструктура поверхности плёнок NiFe, исследованная с помощью СЭМ, представлена на Рисунке 2. Образец ПТ имеет гладкую поверхность с большим количеством пор. Поверхность образца ИТ чуть менее гладкая, однако не содержит поры. Поверхность образца ИРТ плёнок объёмными структурами, имеющими форму «цветной капусты» [4].

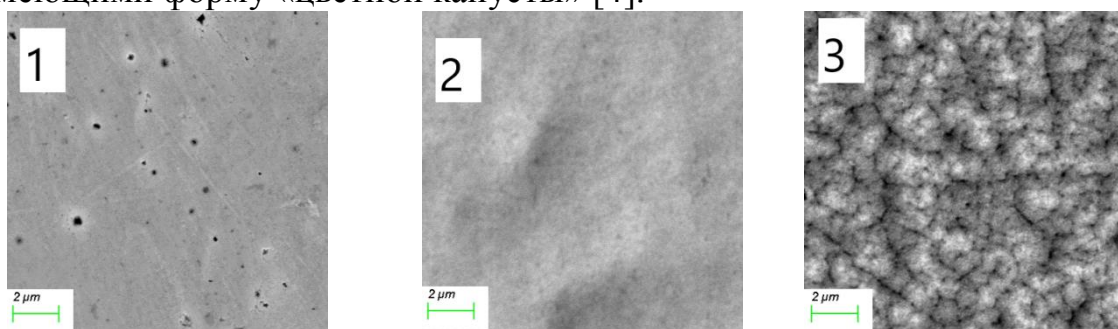


Рисунок 2 – Микроструктура поверхности плёнок NiFe, исследованная с помощью СЭМ: 1 – ПТ, 2 – ИТ, 3 – ИРТ

Столь резкое изменение микроструктуры поверхности обусловлено разницей в адсорбции сахараина при электроосаждении в режимах прямого и переменного тока. В случае осаждения в ПТ или ИТ сахарин хорошо адсорбируется на поверхности образца и ингибирует вертикальный рост зерен. В результате образуется гладкий и яркий осадок. Тогда как при осаждении в режиме ИРТ анодные импульсы приводят к более быстрой десорбции сахараина в объем электролита, что снижает его активность в качестве ингибитора вертикального роста [5]. Вследствие чего, вертикальный рост зерен усиливался и способствовал развитию объёмных микроструктур на поверхности плёнки.

Таким образом в ходе данного исследования была получена серия пленок сплава NiFe с использованием прямого, импульсного и импульсно-реверсного электроосаждения. Образцы имели состав от 27,5 до 42,15 ат. % Fe с различиями, обусловленными сменой режимов тока. Пленка ПТ имеет более высокое содержание Fe (42,15 ат. %), по сравнению с пленкой ИТ (36,40 ат. %), что является результатом более аномального характера соосаждения в режиме ИТ. Содержание Fe в пленках ИРТ, напротив, было ниже, чем в пленках ПТ и ИТ. Причиной этого является более быстрое окисление и растворение Fe во время анодных импульсов. Рентгенофазовые исследования кристаллической структуры показали, что наиболее интенсивные и характерные пики соответствуют атомным плоскостям (fcc) Ni для всех образцов. Параметр элементарной ячейки и ОКР практически одинаковы для всех образцов. Согласно снимкам СЭМ, образцы ПТ и ИТ имели гладкую поверхность, тогда как образец ИРТ имел поверхность, покрытую объемными микроструктурами. Столь радикальное изменение поверхности, вероятно, вызвано как изменением режима подачи тока, так и изменением адсорбции сахараина при катодных и анодных импульсах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wasekar N.P. Influence of mode of electrodeposition, current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings / N.P. Wasekar, P. Haridoss, S.K. Seshadri, G. Sundararajan // *Surf. Coatings Technol.* – 2016. – 291. – P. 130–140.
2. Tsay P. Compositional effects on the physical properties of iron-nickel deposits prepared by means of pulse-reverse electroplating / P. Tsay, C.C. Hu, C.K. Wang // *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – 89. – P. 275–282.
3. Flynn D. Influence of pulse reverse plating on the properties of Ni-Fe thin films / D. Flynn, M.P.Y. Desmulliez // *IEEE Trans. Magn.* – 2010. – 46. – P. 979–985.
4. Dennis J.K. Bright nickel electroplating / J.K. Dennis, T.E. Such // *Nickel Chromium Plat.* – 1993. – P. 96–131.
5. Kim S.H. Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe-36 wt.% Ni alloy / S.H. Kim, H.J. Sohn, Y.C. Joo, Y.W. Kim, T.H. Yim, H.Y. Lee, T. Kang // *Surf. Coatings Technol.* – 2005. – 199. – P. 43–48.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ АЭРОГЕЛЯ

Как органические, так и неорганические полимеры широко применяются в качестве защитного покрытия благодаря своим механическим свойствам, превосходной адгезии и химической инертности. Однако под действием содержащейся в рабочей среде влаги эти свойства могут ухудшаться, и для увеличения срока эксплуатации прибегают к неорганическим добавкам: углеродным нанотрубкам, бороволокнистым и стекловолоконным армирующим элементам. Зачастую конечное свойство материала превосходит суммарный вклад отдельных компонентов материала. Таким образом, сочетая наночастицы аэрогеля различных размеров и геометрических форм с эпоксидной смолой, благодаря их необычным свойствам, можно добиться улучшения механических, электрических и термических свойств конечного композитного материала[1].

Характеристика аэрогеля. Визуально аэрогель можно охарактеризовать, как прозрачный или полупрозрачный, хрупкий и пластичный материал, который легко может быть деформирован. Наиболее характерные свойства аэрогеля:

- Очень низкая плотность. В зависимости от степени пористости и размеров пор плотность варьируется от 1 до 150 кг/м<sup>3</sup>, для сопоставления плотность воздуха составляет 1,225 кг/м<sup>3</sup>.

- Высокая прочность. Образец аэрогеля может выдержать нагрузку в 2000 раз большую, чем собственный вес.

- Гидрофобность и сопротивление к паропроницанию (примерно в десять-пятнадцать раз выше, чем у минеральных ват). Поверхностные свойства аэрогеля можно модифицировать, например если ввести группу -SiX<sub>3</sub>. Этот процесс называется силилирование[2].

- Крайне низкая теплопроводность (до 0.016 Вт/м·К), в 10 раз ниже, чем у дерева. Более того чрезвычайно малый размер пор (меньше, чем свободный путь прохода молекул воздуха) влияет на малую величину теплопроводности.

- Низкая скорость распространения звука (до 70 м/с). Скорость звука, которую способен пропускать аэрогель, на данный момент является самой низкой скоростью распространения звука среди неорганических материалов.

- Чрезвычайно низкий коэффициент преломления света (до 1.0002). Световая волна, проходящая через поверхность, частично отражается, частично поглощается, частично проходит дальше.

Среди других свойств аэрогеля стоит отметить каталитические свойства (активность, селективность, сопротивление к деактивации), а также электрическую проводимость, которая может изменяться в широких пределах в зависимости от химического соединения, которое лежит в основе материала, помимо прочих свойств, материал также хорошо работает при циклическом температурном режиме.

Физико-механические свойства композита на основе наночастиц аэрогеля. Вклад дисперсных частиц в формирование прочностных свойств композита определяется главным образом физико-механическими процессами на поверхности раздела полимер-наполнитель. Для того, чтобы охарактеризовать физико-механические свойства вводят такие параметры, как степень пористости и размер пор. Аэрогель представляет собой структуру из открытых пор, в которые могут проникать органические макромолекулы, в связи с чем могут возникнуть трудности при получении композита. Если смачиваемая способность прекурсора полимера в случае его высокой вязкости, превосходит адгезию внутри каркаса, то пористость, которая относится к пустотам внутри полимерной матрицы, меняет свойства иначе, чем сам аэрогель.[3] Поэтому, содержание аэрогеля в полимерной пленке носит ограниченный характер, так как при достижении определенной концентрации наночастицы начинают выталкиваться из слоя матрицы из-за того, что связь между частицами аэрогеля и эпоксидом ослабевает. Для решения последней проблемы используется либо поверхностная модификация (силилирование) аэрогеля, либо изменение вязкости прекурсора[2].

Таблица 1 - Механические свойства композита из эпоксидной смолы с добавкой углеродного аэрогеля

Образец	Модуль Юнга (ГПа)	Деформация текучести %	Предел прочности на растяжение (МПа)	Ударная вязкость (МПа)
УА 0%	2.27	2.50	46.24	0.64
УА 0.5%	2.57	2.65	36.06	0.67
УА 1%	2.41	2.82	57.67	0.89
УА 2%	2.84	2.99	69.21	1.16
УА 3%	3.98	3.69	74.06	1.87

УА(%) – содержание углеродного аэрогеля в образце

Как было показано в таблице 1, между механическими показателями (модулем Юнга, ударной вязкостью и прочностью), полученными испытанием на растяжение, и содержанием наночастиц в образце наблюдается зависимость, при том эта зависимость достаточно чувствительная[4].

Испытания на сжатие показывают, что даже при деформации на 25% композиционный материал сохраняет свои прочностные свойства. Кривая деформации, как показано на диаграмме ниже (рис. 1), выходит на плато напряжения, что указывает на способность к поглощению разрушения на сжатие, по аналогии с синтактовыми пеноматериалами[3].

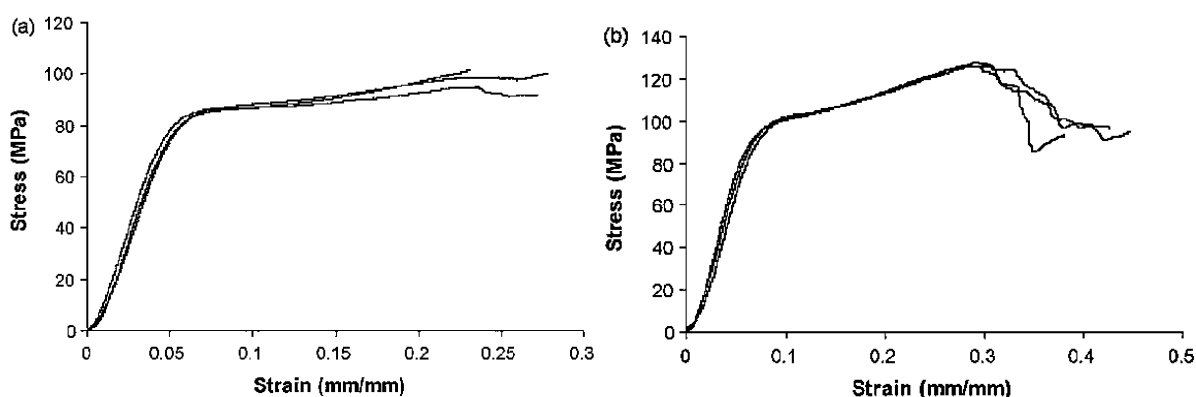


Рисунок 1. Кривые деформации: а – композит плотностью 980 кг/м<sup>3</sup>, б – с плотностью 1070 кг/м<sup>3</sup>

Антикоррозионные свойства. В композите, содержащем наночастицы аэрогеля, барьерное свойство обусловлено «извилистостью» пути, по которому коррозионно-активный агент окружающей среды достигает субстрата. Высокая степень дисперсности аэрогеля и его гидрофобность также вносят вклад в уменьшение диффузии воды в покрытие. Таким образом добавки аэрогеля приводят к тому, что по сравнению со слоем чистого полимера слой композита имеет ярко-выраженную антикоррозионную способность, также улучшаются некоторые механические характеристики такие как ударная вязкость и ударная прочность материала. Испытания на адгезию во влажном состоянии (после экспозиции в солевом тумане) показывают, что содержащиеся в слое композиционного покрытия наночастицы значительно улучшают этот показатель. Хорошая адгезия препятствует отслаиванию композиционного материала и развитию контактной коррозии.

Качество эпоксидного покрытия с добавками аэрогеля можно оценить по результатам растровой электронной микроскопии.

## ВЫВОДЫ

Использование аэрогеля вместо других наноматериалов имеет ряд преимуществ:

- Их пористая структура соотносима с размером пор мезоструктур ( $10^{-7} - 10^{-3}$  м), и поры в ней являются открытыми, что позволяет их прямо использовать в качестве армирующей добавки (для сравнения в основе текстолита лежат тканые волокнистые элементы, для которых требуется специальное оборудование);

- Хотя по ряду свойств композит с добавкой аэрогеля уступает такому же с добавкой нанопластинок графена, первый имеет преимущество, заключающееся в своей дешевизне[4];

- Высокая плотность композита обычно приводит к тому, что растет модуль упругости при сжатии, а также такой композит может иметь низкий предел текучести, однако из-за низкой плотности аэрогеля этого удастся избежать[3].

Среди недостатков можно отметить:

- Риски на производстве, связанные с возможной опасностью технологического процесса получения аэрогеля;

- Использование дисперсных минеральных наполнителей, в частности имеющих высокую твердость, при высоком давлении в условиях эксплуатации ведет к абразивному износу и становится неизбежным коррозионный износ;

- Аэрогель является активным катализатором некоторых химических реакций, что сужает область применения композита с его добавкой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Akbarzade, M. R. Shishesaz, I. Danaee, and D. Zarei // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53, No. 2 – pp. 279–286.

2. W. Hui, G. Yaqin, Z. Linkge // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2015. – Vol. 428. – pp. 1-5.

3. N. Gupta and W. Ricci // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Vol. 198. – pp. 178–181.

4. M. Naderi, M. Najafi and M. Agha Bararpour // Polymer Composites. – 2019. – p. 1-13.



Тихонова А. А., Иванов В.Р., Рябков Е.Д.  
(МИРЭА – Российский технологический университет,  
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,  
г. Москва, Россия)

## **СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВО-ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Наноструктурированные материалы обладают уникальными химическими и физическими свойствами, поэтому они широко применяются различных областях промышленности.

Сейчас активно применяется и исследуется целый ряд методов, как физических, так и химических, позволяющих получить наноструктурированные материалы. Среди физических методов наиболее популярными являются метод прямой фемтосекундной лазерной записи и метод поверхностного деформационного наноструктурирования. Если говорить о химических методах, то это такие способы наноструктурирования как реактивное ионное травление [1], синтез с использованием жестких шаблонов [2] и высоковольтная анодная обработка [3].

Так как область применения наноструктурированных материалов постоянно расширяется, в том числе увеличивается потребность в качественных и относительно дешёвых катализаторах, вопрос о наиболее простом и экономически выгодном методе наноструктурирования становится особенно актуальным.

В данной работе представлен способ создания никелево-палладиевого катализатора электрохимическим методом, в данном случае это метод реплик. При этом данный способ потенциально увеличивает каталитическую активность, позволяя при этом снизить стоимость получаемого катализатора.

Методом высоковольтной анодной обработки мы получали наноперфорированный слой оксида алюминия на алюминиевой фольге. Суть метода заключается в том, что алюминиевая фольга помещается в раствор ортофосфорной кислоты в качестве анода, и при пропускании тока на поверхности металла формируется наноструктурированный слой оксида алюминия. Далее полученный материал используется в качестве наноперфорированной матрицы. Такой материал дешевле своего аналога (шаблон из оксида индий-олово (ИО-подложка) [4]).

На полученную матрицу осаждается никель и образуется основа с наноразмерными структурами заданной морфологии. При этом

получается никелевая реплика, которая обладает высокой каталитической активностью. После алюминиевую подложку удаляют раствором щелочи.

Так как особый интерес для нас представляет создание именно катализатора, то для повышения его эффективности мы использовали Pd. Наночастицы Pd электрохимически восстанавливали на поверхности Ni и при помощи элементного рентгеновского анализа мы подтвердили наличие палладия на полученных образцах (Рис.1).

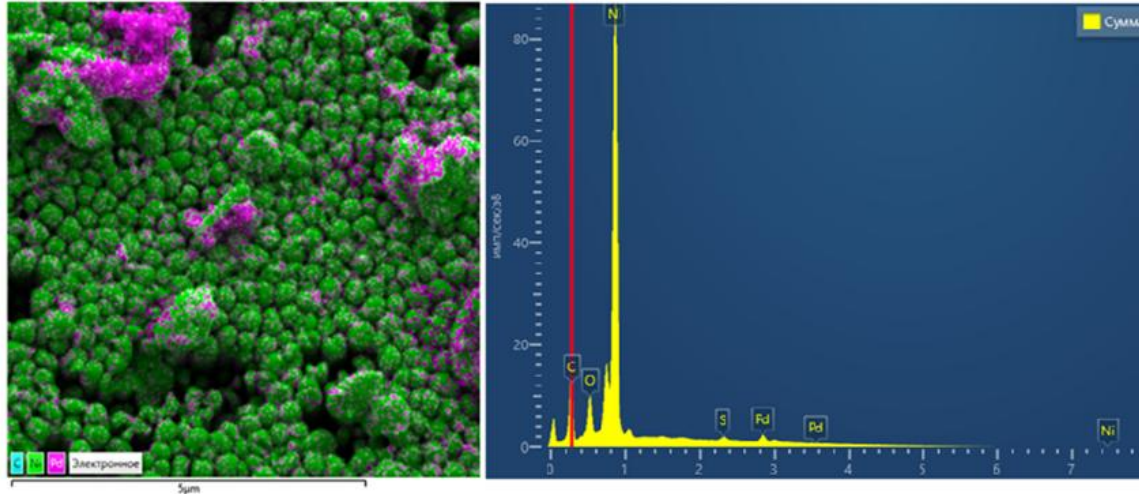


Рис.1. Результаты элементного рентгеновского анализа для образца модифицированного никелевого материала.

Стоит отдельно отметить, что при анализе снимков со сканирующего электронного микроскопа (Рис.2) было установлено, что частички палладия преимущественно восстанавливались на кончиках никелевых нановорсинок, где существует наибольшая вероятность соприкосновения с реагентами.

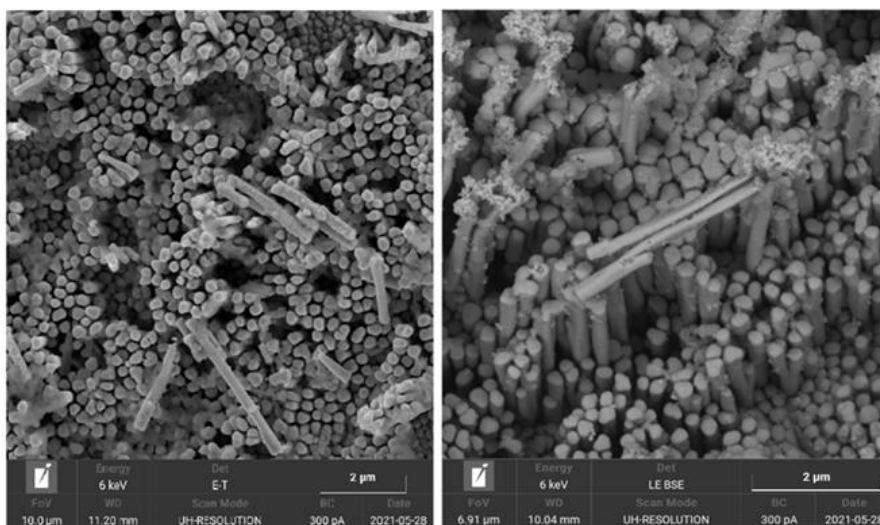


Рис 2. Снимки СЭМ наноструктур никеля до модификации (слева) и после модификации наночастицами Pd (справа).

В данной работе описан более экономичный способ создания наноструктурированного материала методом реплик. При этом полученный материал на основе Ni и частиц Pd может быть использован в качестве катализатора гидрирования или в метанольных топливных элементах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Guoqiang Li, Jiawen Li, Yanlei Hu, Chenchu Zhang, Xiaohong Li, Jiaru Chu, Wenhao Huang. Bioinspired micro/nanostructured surfaces prepared by femtosecond laser direct writing for multi-functional applications// To cite this article: Yiyuan Zhang et al 2020 Int. J. Extrem. Manuf. 2 03200

2. Sultana<sup>1</sup> K. N., D.Worku<sup>1</sup>, M. T. Z. Hossain<sup>2</sup>, S. Ilias. Synthesis of Graphitic Mesoporous Carbon from Metal Impregnated Silica Template for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Application// FUEL CELLS 19, 2019, No. 1, 27– 34/

3. Michael Huff. Recent Advances in Reactive Ion Etching and Applications of High-Aspect-Ratio Microfabrication// Micromachines 2021, 12, 991. <https://doi.org/10.3390/mi12080991>  
[www.mdpi.com/journal/micromachines](http://www.mdpi.com/journal/micromachines)

4. Anodic electrodeposition of several metal organic framework thin films on indium tin oxide glass / Hauser, Jesse L.; Tso, Monique; Fitchmun, Kimberly; Oliver, Scott R. J. // Crystal Growth & Design (c). – 2019.– Vol. 19, N. 4. – P. 2358–2365. – doi:10.1021/acs.cgd.9b00054.

УДК 674.055:621.934(043.3)

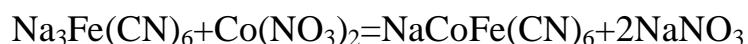
И. Сидоров, В.В. Жилинский, В. П. Новиков  
(БГТУ, Минск  
НПЦ по материаловедению НАН Беларуси, г. Минск)

## **СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Постоянное наращивание потребности в литий-ионных аккумуляторах и среднего размера накопителей сталкивается с проблемой дороговизны лития, ограниченности его мировых запасов и неоднородного распределения литийсодержащих природных ископаемых по странам [1]. Расчёты показывают, что при текущем потреблении лития его запасов хватит не более чем на 150 лет. Кроме того, мировые цены на основное сырьё для материалов литий-ионных аккумуляторов – карбонат лития – в 20–30 раз превышают цены на карбонат натрия [1].

В настоящее время известно множество катодных материалов на основе слоистых оксидов, фосфатов для НИА, однако отдельным классом стоит выделить катодные материалы на основе берлинских лазурей и ее аналогов [2]. Интерес к аналогам берлинских лазурей обуславливается высоким сроком службы, низкой стоимостью и высокой удельной емкостью. Типичным представителем катодного материала со структурой берлинской лазури является гексацианоферрат железа-натрия.

Нами был синтезирован кобальтовый аналог берлинской лазури по уравнению реакции:



При исследовании морфологии частиц было выявлено, что синтезированный материал имеет размер частиц порядка 150-200 нм (рисунок 1).

Установлено, что полное образование пассивной пленки (SEI) происходило на протяжении 4 циклов, что отразилось в падении величины разрядной удельной емкости.

Гексацианоферрат железа-натрия был синтезирован из 100 мл 0,1М водного раствора  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ . При взаимодействии  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  с солью переходного металла происходило образование нерастворимого осадка - гексацианоферрата железа-натрия. По

окончании синтеза продукт реакции отмывался дистиллированной водой и спиртом, а затем центрифугировался.

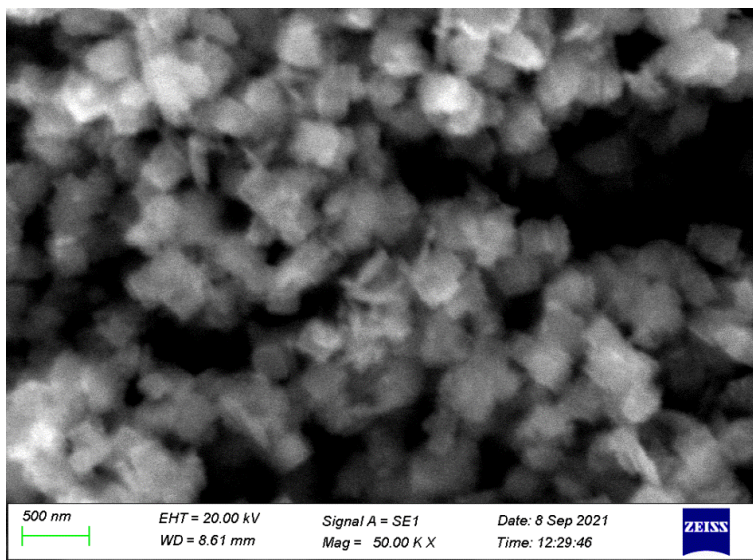


Рисунок 1 – Морфология поверхности синтезированного катодного материала.

После синтеза образец подвергался сушке в вакууме при температуре 110°C в течение 96 часов, а после помещался в эксикатор с водоотнимающим агентом – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

В результате зарядно-разрядных исследований выявлено, что начальная удельная разрядная емкость катодного материала

на основе гексацианоферрата железа-натрия при нормированном токе разряда 0,2С составила 114 мАч/г, а к 100 циклу она снизилась до 108 мАч/г в 1М NaClO<sub>4</sub>, растворенного в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната (1:1).

В результате электрохимических исследований установлено, что при интеркаляции в матрицу положительного электрода из гексацианоферрат железа-натрия коэффициент диффузии ионов натрия составил  $1,382 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries / H. Kim [et al.] // Chem. Rev., 2014. – Vol. 114. – P. 11788–11827.
2. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order / F. Herren, A. Ludi; P. Fischer; W. Halg // Inorg. Chem, 1980. – Vol. 19. – P. 956–959.
3. Removal of Interstitial H<sub>2</sub>O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery / J. Song [et al.] // J. Am. Chem. Soc., 2015. – Vol. 137. – P. 2658–2664.

УДК 547.914.5

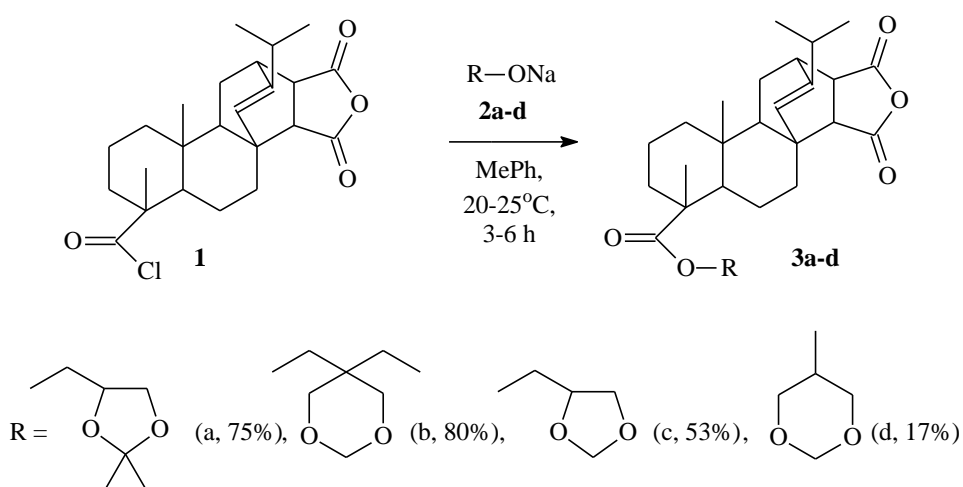
Сахабутдинова Г.Н., Кутушева А.Ш., Махмутова Д.Р.,  
Султанова Р.М., Злотский С.С.  
(ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический  
университет», Уфа, Россия)

## СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3-ЦИКЛОАЦЕТАЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Известно, что производные природных смоляных кислот широко используются в производстве пластификаторов, лакокрасочных материалов и обладают биологической фармакологической активностью, что обуславливает их эффективное применение для получения препаратов, используемых в медицине, сельскохозяйственной промышленности и др. [1, 2]. В литературе описано применение эфиров малеопимаровой кислоты (МПК) со алкиловыми, бензиловыми, виниловыми, диаллиловыми, пропаргиловыми спиртами, а также эфиров на основе эпоксипроизводных МПК [3, 4].

Ранее нами с высокими выходами были получены сложные эфиры бензойной и арилуксусных кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент и обладающих антиоксидантной и гербицидной активностью [5].

В настоящей работе осуществлён синтез новых сложных эфиров МПК содержащих, 1,3-циклоацетальные фрагменты, путем взаимодействия хлорангирида малеопимаровой кислоты с алкоголятами натрия соответствующих 1,3-диоксациклоалкановых спиртов.



Найдено, что хлорангидрид **1** взаимодействует с 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксоланилатом натрия **2a** и 5-этил-5-оксиметил-1,3-диоксоланилатом натрия **2b** с образованием соответствующих эфиров **3a,b** с выходами 75% и 80%. В случае реакции с неразделимой смесью пяти- **2c** и шестизвенных **2d** спиртов (соотношение **2c** и **2d** = 1 : 3) образуется смесь эфиров **3c+3d** с общим выходом 70%, где содержание эфира **3c** в три раза выше, чем эфира **3d**.

Вероятно, это связано с большей активностью первичной гидроксильной группы пятизвенного спирта **2c** по сравнению с вторичной ОН-группой шестизвенного спирта **2d**, которая менее активна.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке конкурса лидерских проектов ФГБОУ ВО УГНТУ 2022 года № 15-2-22.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Раскильдина, Г.З. Синтез и гербицидная активность эфиров и амидов арилоксиуксусных кислот, содержащих циклоацетальный фрагмент / Г.З. Раскильдина, Е.А. Яковенко, Л.М. Мрясова, С.С. Злотский // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2019. – Том 62, вып. 1. – С. 91–97.
2. Третьякова, Е.В. Синтез, антимикробная и противогрибковая активность ацетиленовых производных смоляных кислот / Е.В. Третьякова, Е.В. Салимова, Л.В. Парфенова // Биоорганическая химия. – 2019. – Том 45, номер 6. – С. 650–657.
3. Бей, М.П. Синтез и пленкообразующие и светочувствительные свойства аллиловых и пропаргиловых эфиров малеопимаровой и цитраконпимаровой кислот / М.П. Бей, В.А. Азарко, А.П. Ювченко // Журнал органической химии. – 2010. – Том 80, номер 5. – С. 770–773.
4. Толстикова, Г.А. Смоляные кислоты хвойных России / Г.А. Толстикова, Т.Г. Толстикова, Э.Э. Шульц, С.Е. Толстикова, М.В. Хвостов // Химия, фармакология. – Новосибирск. – 2011. – 396 с.
5. Яковенко, Е.А. Синтез, гербицидная и антиокислительная активность ряда гетеро- и карбоциклических производных монохлоруксусной кислоты / Е.А. Яковенко, Ю.Л. Баймурзина, Г.З. Раскильдина, С.С. Злотский // Журнал прикладной химии. – 2020. – Том 93, номер 5. – С. 708–713.

**ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ (3+)**

Тонкие пленки диоксида олова используются в различных областях науки и техники благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Например, такие материалы применяются в солнечных батареях, катализаторах, электродах, а также они находят применение в оптико-электронных приборах (дисплейные электроды для тонких органических электролюминесцентных, жидкокристаллических, плазменных телевизоров и т.д.).  $\text{SnO}_2$  является полупроводником n типа с широкой запрещенной зоной, хорошей электропроводностью и высокими газочувствительными свойствами, что позволяет использовать его в качестве материала датчиков для определения различных газов. Высокая прозрачность в видимой части спектра позволяет использовать его в оптоэлектронных устройствах и солнечных элементах. Для улучшения электрических и оптических свойств пленок в диоксид олова вводятся примеси [1]. Одной из перспективных добавок являются ионы лантана (3+) [2, 3].

Существует много способов получения пленок  $\text{SnO}_2$ , например метод магнетронного распыления, физическое или химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель синтез и т.д. Однако существующие методы формирования пленок диоксида олова имеют ряд недостатков. Так, в физических методах синтеза используется сложное оборудование, требуются большие энергетические затраты, поэтому они, как правило, дорогостоящи. Большое внимание привлекают химические методы, так как они имеют более низкую стоимость и просты в исполнении. При этом золь-гель метод не всегда позволяет получать равномерные пленки с малым размером кристаллитов. Поэтому поиск доступных и экономически целесообразных методов синтеза тонких пленок диоксида олова по-прежнему является актуальным.

Целью данной работы является получение нанокристаллических пленок диоксида олова, модифицированного ионами  $\text{La}^{3+}$ , по новой пиролитической методике синтеза.

В качестве прекурсоров были использованы следующие вещества: карбонат лантана  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ , соляная кислота  $\text{HCl}$ , пятиводный хлорид олова  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и органическая кислота. Синтез проводили по описанному ранее методу твердофазного пиролиза [4],



адаптировав его к получению пленок  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ . Этот способ синтеза нанокристаллических пленок можно разделить на несколько этапов. На первом этапе были получены промежуточные вещества – органические соли  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{La}^{3+}$ . На втором этапе формировали слои промежуточного продукта на заранее подготовленных стеклянных подложках путем нанесения раствора промежуточных веществ с последующим высушиванием. В данной работе на подложки были нанесены 3 слоя промежуточных веществ. На третьем этапе полученные образцы прокаливали в муфельной печи, скорость нагрева составляла 10 град/мин, термическая выдержка при определенной температуре 2 часа. Медленно охлаждали пленки в муфельной печи для предотвращения растрескивания пленок при быстром охлаждении. Таким образом были получены пленочные материалы диоксида олова, содержащие 1 и 3 мол. %  $\text{La}^{3+}$  и прокаленные при температуре 600 °С.

Синтезированные материалы были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL'Xtra Thermo ARL с использованием  $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения в качестве источника рентгеновских лучей. Для обработки полученных рентгенограмм использовали программы OriginPro и WinPLOTR.

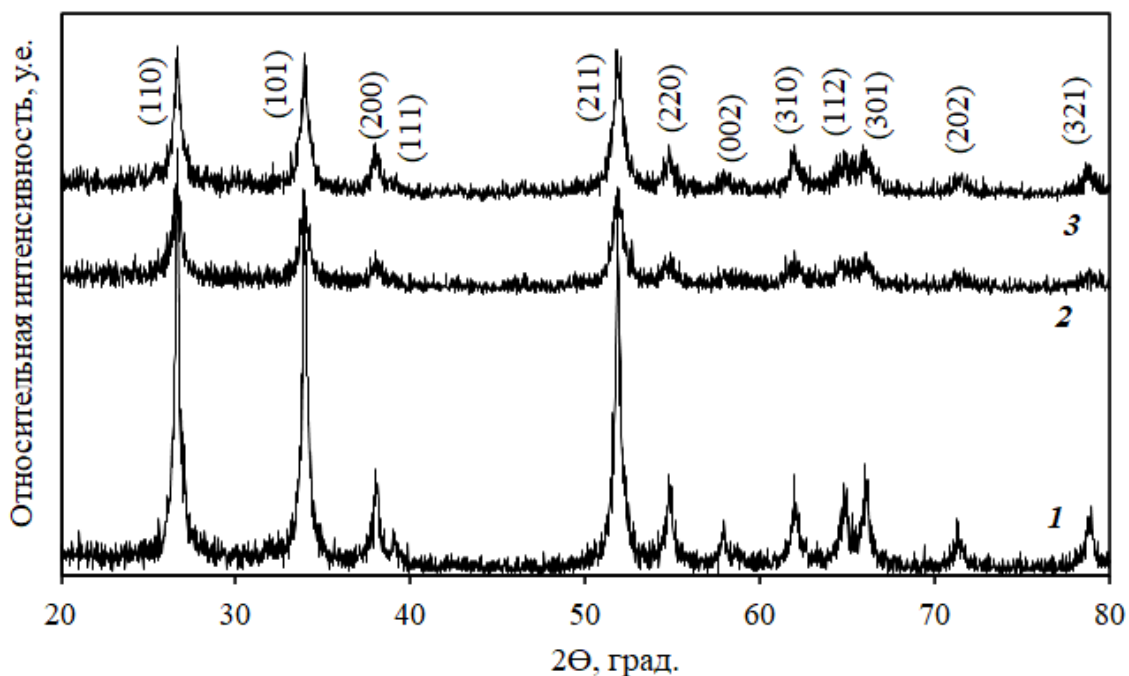


Рисунок 1. Рентгенограммы синтезированных материалов чистого диоксида олова (кривая 1), диоксида олова с содержанием  $\text{La}^{3+}$  1 (кривая 2) и 3 мол. % (кривая 3).

Размер частиц был оценен по областям когерентного рассеяния (ОКР)  $D$ , рассчитанным по формуле Шеррера:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta}$$

где  $\lambda$  – длина волны медного рентгеновского излучения (1.5406 Å);  $\theta$  – угол дифракции;  $b$  – ширина пика на полувысоте максимума дифракционного пика на рентгенограмме;  $k$  – коэффициент, зависящий от формы частиц.

По данным РФА (рис. 1) установлено, что все полученные материалы однофазны. Все имеющиеся на рентгенограмме пики принадлежат фазе касситерита, характерной для диоксида олова.

Материалы являются наноразмерными поликристаллическими, что подтверждается расчетами ОКР по формуле Шеррера. Средний размер кристаллитов составляет 22 и 23 нм для материалов SnO<sub>2</sub>, содержащих 1 и 3 мол. % La<sup>3+</sup> соответственно.

Методом твердофазного пиролиза получены тонкие нанокристаллические пленки диоксида олова, модифицированные 1 и 3 мол. % La<sup>3+</sup>, кристаллизованные в фазе касситерита.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20–07–00653 А.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kang, X. Resistive-type VOCs and pollution gases sensor based on SnO<sub>2</sub>: A review / X. Kang, N. Deng, Z. Yan, Y. Pan, W. Sun, Y. Zhang // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2022. – V. 138. – P. 106246.
2. Xu, Z. La-doped SnO<sub>2</sub> as ETL for efficient planar-structure hybrid perovskite solar cells / Z. Xu, S.H. Teo, L. Gao, Z. Guo, Y. Kamata, S. Hayase, T. Ma // *Organic Electronics*. – 2019. – V. 73. – P. 62-68.
3. Ganesh, V., Arif, M., Manthrammel, M. A., Shkir, M., Singh, A., & AlFaify, S. Effect of La doping on key characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films facilely fabricated by spin coating technique / V. Ganesh, M. Arif, M. A. Manthrammel, M. Shkir, A. Singh, S. AlFaify // *Optical Materials*. – 2019. – V. 94. – P. 277-285.
4. Petrov, V.V. Synthesis, characterization and gas sensing study of ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposite thin films / V.V. Petrov, V.V. Sysoev, A.P. Starnikova, Volkova, M.G., Z.K. Kalazhokov, V.Y. Storozhenko, E.M. Bayan // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9, № 6. – P. 124.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЙ,  
НАТРИЙ И КАЛЬЦИЙ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**

Разработка сенсорной системы мониторинга физиологического состояния человека необходима для повышения качества уровня жизни населения и перехода к персонализированной медицине. В частности, в последние время повышенный интерес возникает к созданию универсальной платформы для обнаружения различных ионов и химических соединений в биожидкостях. По мере роста стоимости здравоохранения и старения населения в мире возникает потребность в персонализированных носимых устройствах для постоянного мониторинга состояния здоровья пациентов, пока пациенты находятся вне больницы. В этом случае носимые биосенсоры являются перспективными устройствами, которые могут предоставить достаточную информацию для мониторинга состояния здоровья и даже предварительной медицинской диагностики. Благодаря гибким ионоселективным электродам на основе углеродного волокна мы станем на шаг ближе к созданию такой платформы с неинвазивным методом сбора данных, которая поможет развитию персонализированной медицины.

Целью работы является разработка электродной системы, селективной к ионам натрия кальция и калия. Для детектирования перечисленных ионов выбраны ионоселективные электроды (ИСЭ). Основными преимуществами ИСЭ являются неизменность состава пробы и стабильность ионных взаимодействий при измерениях. Кроме того, время установления равновесных потенциалов у таких электродов колеблется от долей секунды до нескольких минут, что дает возможность следить за изменением ионного состава биологических жидкостей в реальном времени.

В качестве основы ИСЭ использовали углеродное волокно. Это позволило сделать электроды более гибкими и доступными. Модификацию углеродного волокна проводили с помощью полиэлектролитов (PEI и PSS) методом послойного наслаивания (МПО). Данная технология нанесения полиэлектролитных слоев позволила контролировать толщину модифицирующего слоя, что положительно сказывалось на воспроизводимости экспериментов. После нанесения полиэлектролитов сборку завершили нанесением

катионообменной мембраны, которая включает ионофор, обратимо связывающийся с определенным ионом [1].

Использование полиэлектролитных слоев в сочетании со слоем углерода на электроде позволило создать электроды с псевдожидкостным электродом сравнения, что повысило стабильность датчиков, по сравнению с полностью твердотельными контактными электродами на основе проводящих полимеров. С практической точки зрения основным недостатком многих проводящих полимеров, используемых в качестве материалов с твердым контактом, является их чувствительность к свету и недостаточная стабильность в широком диапазоне потенциалов [2]. В ходе работы значения потенциала непрерывно контролировалось с помощью потенциостата. Все изменения оценивались относительно электродов сравнения.

В результате проведенного исследования было обнаружено, что средняя чувствительность ИСЭ в диапазоне от  $10^{-4}$  до 1 М очень близка к значению Нернста, что в свою очередь говорит о качественной работе электродов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nikolaev.K.G. et al. ElectroSens Platform with a Polyelectrolyte-Based Carbon Fiber Sensor for Point-of-Care Analysis of Zn in Blood and Urine //ACS omega. 2020. Vol. 5. №30. P. 18987–18994.
2. Stekolshchikova A.A. et al. Thin and flexible ion sensors based on polyelectrolyte multilayers assembled onto the carbon adhesive tape //ACS omega. 2019. Vol. 4. № 13. P. 15421-15427.

Б.Т.Хошимов, Б.Пулатов, Р.Н.Ким, О.В.Мячина  
(Ташкентский химико-технологический институт  
ИОНХ АН РУз, Ташкент, Узбекистан)

## **ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Анализ современного состояния применения различных стимуляторов роста позволяет отметить, что, несомненно, регуляторы роста будут играть не меньшую роль, чем минеральные удобрения и средства химической защиты растений, в связи с тем, что являются экологически безопасными. В лаборатории физико-химического анализа ИОНХ АН РУз проведен комплекс поисковых работ для расширения ассортимента и сферы практического использования регуляторов роста растений в хлопководстве, которыми явились металлоорганические координационные соединения.

Цель исследований-подтвердить ростстимулирующую способность таких соединений.

Для достижения цели проведен комплекс агрохимических исследований: лабораторный эксперимент для выявления всхожести и прорастания семян хлопчатника под влиянием различных синтезированных соединений, на основании которого выбран препарат с самыми высокими показателями; влияние выбранного препарата было испытано на в вегетационном опыте при выращивании хлопчатника.

Проведение лабораторного эксперимента заключалось в следующем: хлопковые семена помещали на 24 часа в раствор стимуляторов. Набухшие семена раскладывали в чашки Петри на фильтровальную бумагу, обильно смоченную испытуемым раствором, и помещали в термостат при температуре, равной 25°C. Проросшие семена ежедневно контролировали на всхожесть и скорость прорастания, через 5 дней определяли вес проростков. В качестве контроля были использованы семена, обработанные известным стимулятором Т-86, применяемом в качестве эталона, и второй контрольный вариант с применением воды.

На основании проведенных исследований составлены таблицы по всхожести и энергии прорастания семян хлопчатника под воздействием испытуемых препаратов, а также полученные данные по влиянию предполагаемых стимуляторов роста на длину проростков внесены в таблицы 1 и 2.

**Таблица 1. Влияние комплексных соединений на всхожесть и прорастание семян хлопчатника**

Вариант опыта	Скорость прорастания семян хлопка, шт./день							Всхожесть, %
	1-Сутки и	2-сутки	3-сутки	Энергия прорастания, %	4-сутки	5-сутки	6-сутки	
1 К	3	9	9	86.67%	8	9	10	100%
1 К'	2	6	8		9	10	10	
1 К''	1	6	9		10	10	10	
2 Эталон Т-86	5	8	9	90.00%	10	10	10	96.67%
2 ЭталонТ-86'	4	7	9		9	10	10	
2 ЭталонТ-86''	3	9	9		9	9	9	
3 ZnНит·К·ТК	3	6	8	86.67%	8	9	9	90.00%
3' ZnНит·К·ТК	4	7	9		9	9	9	
3'' ZnНит·К·ТК	3	5	9		9	9	9	
4 ZnНит·ТК·АНК	2	7	9	93.33%	9	9	9	93.33%
4' ZnНит·ТК·АНК	2	5	9		9	9	9	
4'' ZnНит·ТК·АНК	2	7	10		10	10	10	
5 ZnНит·К·АНК	3	6	8	80.00%	9	10	10	100%
5' ZnНит·К·АНК	3	6	8		9	10	10	
5'' ZnНит·К·АНК	3	6	8		9	9	10	

**Таблица 2. Влияние комплексных соединений на длину проростков**

Варианты опытов	Длина каждого проростка хлопка, см											Средняя длина проростков, см
	3	9	9	10	7.5	5.5	10	8	10	8	8.0	
1. К	12	8.5	9	17	1	7	7	1	6.5	1.5	7.05	7.23
	6	10.5	6	7.5	6	7	8	6	6	3.5	6.65	
	10.5	6	1	6	7.5	6.5	6.5	5	3.5	4	5.05	
2. Т-86	4.5	4	4.5	10	4	3	5.5	4	3.5	4	4.70	5.72
	13	7.5	5	8	12	4	7.5	6	5	-	6.80	
	10	8.5	4	7.5	6.5	8	3.5	4	3		5.50	
3.	5.5	6	6.5	4.5	6	13.5	5	8.5	6		6.15	5.30
	5	4.5	6	5	5.5	4	3.5	3	6		4.25	
	8.5	6	6.5	14	9.5	8	4	5	4.5		6.60	
4.	1.5	3	2.5	6	5.5	4	6	4.5	3.5		5.15	5.82
	6	1.5	3.5	7	7.5	5	8	7.5	6	5	5.70	
	8	9	6.5	11	4.5	4	12	5	6	2	6.80	
5.	21	9	1.5	6	4.5	4	13	5	7	2.5	7.35	7.12
	12	15.5	8	4.5	8	9	7.5	4	3.5		7.20	

После проведенного скрининга был выбран препарат с самой высокой всхожестью и прорастанием **ZnНит·К·АНК**, влияние на рост

и развитие хлопчатника которого было испытано на опытном участке в ИОНХ АН РУз в агрохимическом эксперименте.

Самые высокие и крепкие проростки на 10.06.19 фиксировалась в варианте с применением препарата ZnНит·К·АНК (на 1 см выше, чем в контроле). На начало периода бутонизации (20.06.19) высота главного стебля растений контрольной группы растений достигала 29.0 см, высота растений в варианте растений, обработанных препаратом ZnНит·К·АНК фиксировалась на уровне 31.0 см. К концу периода бутонизации (16.07.19) в контрольном варианте высота растений достигала 63.5см, самые высокие растения фиксировались в испытуемом варианте с применением препарата ZnНит·К·АНК, до 78.0см. Количество образованных симподиальных ветвей в вариантах с использованием этого же препарата было также больше, чем в варианте с контрольными растениями, составляя 11.75 штук.

Очевидно, что стимуляторы роста наибольшее влияние на длину основного стебля оказывали в ранние фазы развития, т.е. к фазе созревания прослеживается ровное и стабильное, как и на протяжении всего вегетационного периода, увеличение величины главного стебля, хорошо прослеживается это развитие на рисунке 1 и табл.4.

**Таблица 4. Влияние стимуляторов роста полифункционального действия на динамику фенологических показателей растений**

№	Варианты	4-5	Бутонизация			Цветение-плодообразование			Созревание - конец вегетации			
		лист	20.06		16.07.19		05.08.19			29.08.2019		
		ов	10.06	20.06	16.07.19	16.07.19	05.08.19	05.08.19	05.08.19	29.08.2019	29.08.2019	29.08.2019
№	Варианты	Высо	Высо	Выс	Кол-	Выс	Кол-во	Кол-во,	Выс	Кол-во	Кол-	
		та	та	ота	во	ота	симпо	раскр.	ота	симпо	во	
		глав.	глав.	глав.	смп	глав.	дий,	коробо	глав.	дий,	коро	
		ств	ств	ств	о-	ств	шт/рас	чек,	ств	шт/рас	бок	
		я, см	я, см	ля,	дий,	ля,	т.	шт/рас	ля,	т.	шт/рас	
				см	шт/рас	см		т.	см		ст.	
					ст.							
1	Контроль НРК	15.3	29.00	63.50	9.50	73.50	12.75	7.00	73.50	13.75	18.1	
2	ZnНит·К·АНК	16.3	31.00	78.00	11.75	90.00	14.75	9.75	90.0	15.75	20.5	

Известно, что в начальные периоды развития хлопчатник накапливает незначительное количество сухой массы, однако отмечено, что условия питания в эти ранние фазы имеют большое значение для последующих этапов развития. Общий вес сухой массы в контрольном варианте (182.36 г/растение) а в варианте с

применением стимулятора ZnНит·К·АНК, вес составил 184.25 г/растение. Очевидно, что влияние этих стимуляторов происходит не только на корневую систему растений на всем отрезке исследований, но и на стебель растений, который был в этом варианте более мощным.

**Таблица 5. Влияние стимуляторов роста полифункционального действия на сухую масса хлопчатника в вегетационном опыте, в граммах на растение**

Вариант опыта	листья	стебель	Створки	цветы	Общее кол-во сухой массы	Кол-во курака, шт./раст.
Контроль NPK	67.20	61.12	37.43	16.61	182.36	3.6
ZnНит·К·АНК	67.54	64.42	40.65	11.64	184.25	3.15

Следует отметить, что в испытуемом варианте отмечено стимулирующее воздействие препаратов, заключающееся в более раннем раскрытии хлопковых коробочек на 4 дня. Сравнительный анализ показал, что количество зрелых плодов в экспериментальном варианте, растения которых опрыскивались исследуемым стимулятором, также превышало значения этого показателя в контрольных растениях на 2.4 коробочки/сосуд.

**Таблица 6. Урожайные данные 2019 года при применении стимулятора**

№	Варианты	Масса хлопка-сырца, в г/на 1 сосуд			Итого			
		1 сбор 10.09 .19	2 сбор 18.09 .19	Итого	Кол-во коробочек, шт./сосуд	Вес одной коробочки, в г	Кол-во курака, шт./раст.	% прибабки
1	Контроль NPK	26.6	14.4	40.0	18.1	2.21	3.2	100
2	ZnНит·К·АНК	45.9	20.1	66.0	20.5	3.22	3.7	165



**Заключение.** Таким образом, можно прийти к выводу, что испытуемый препарат ZnНит·К·АНК отвечает требованиям экологической безопасности. Современные технологии изготовления препаратов предусматривают высокую степень очистки от продуктов жизнедеятельности бактерий, эндо- и экзотоксинов, продуктов фаголизиса бактериальных клеток. Подтверждением этому могут быть исследования препаратов по определению бактериальных эндотоксинов, энтеротоксинов и др. в соответствии с особенностями изучаемого препарата. В связи с этим, считаем целесообразным дальнейшее проведение агрохимических испытаний именно этого препарата, так как высокий процент прорастания, низкая себестоимость, экологическая чистота, низкие концентрации и удобство применения делают его рентабельным.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вакуленко В.В., Шаповал О.А. Новые регуляторы роста в сельскохозяйственном производстве. В сб. Научное обеспечение и совершенствование методологии агрохимического обслуживания земледелия России. – М., 2000. -С. 71-89.
2. <http://www.maketresearch.com/CCM-International-Limited-v3539/>
3. О.А.Шаповал, И.П.Можарова, А.А.Коршунов. email:lgen@mail.ru/ <https://cyberleninka.ru/article/n/regulatory-rosta-rasteniy-v-agrotehnologiyah-2012>
4. Применение физиологически активных веществ в агротехнологиях / В.В. Котляров, Ю.П. Федулов, К.А. Доценко, Д.В. Котляров, Е.К. Яблонская.- Краснодар: КубГАУ, 2014.-169 с.
5. Шаповал О.А. Влияние регуляторов роста растений нового поколения на рост и продуктивность растений сои / О.А. Шаповал, И.П. Можарова М.Т Мухина //Плодородие. -2015.-№ 5.-С.32-34, 148
6. Колесников С.И., Казеев К.Ш., Вальков В.Ф. Экологическое состояние и функции почв в условиях химического загрязнения. - Ростов на Дону: Ростиздат, 2006. -385с.
7. Азизов Т.А. Амидокарбоксилатные координационные соединения ряда металлов. //Узб.хим.журнал. -2003. -№1. -С.23-28.
8. Усманов Б.Х., Шарипов Х.Т., Азизов Т.А., Мелдебекова С.У. Соединения ряда металлов с амидокарбоксилатами.//Вестник Ошского госуд. университета. Сер. 5.–Вып.2. -2003. -С.78-81.

**АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ТРУБ СТАЛИ 20-  
КСХ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ПО  
МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ  
СТАЛЕЙ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА  
НАСЫЩЕНИЯ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Коррозионное разрушение сталей в агрессивных средах, характерных для эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов, зависит от множества факторов. Долгое время для оценки коррозионной стойкости нефтепромысловых труб в качестве сдаточных испытаний применялась методика оценки плотности коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ). С развитием технологий внепечной обработки стали стало ясно, что количественная оценка плотности включений не характеризует однозначно коррозионную стойкость стали и, соответственно, ресурс эксплуатации в рассматриваемых условиях. Это связано, в первую очередь, с тем, что в зависимости от химического состава, КАНВ могут иметь разную коррозионную активность.

Методика основана на измерении плотности тока насыщения анодного растворения стали при потенциостатической выдержке образца в испытательной хлоридсодержащей водной среде, имитирующей пластовые воды нефтяных месторождений хлоридно-кальциевого типа, в которых отсутствуют сульфаты.

Плотность тока насыщения, установившаяся при потенциостатической выдержке образца в растворе электролита, зависит от интенсивности коррозионных процессов на его поверхности, что позволяет использовать данную величину как характеристику коррозионной стойкости. Критерием коррозионной стойкости является значение плотности тока насыщения, устанавливающееся на испытываемом образце после его выдержки в модельной среде при потенциале  $E = -300\text{ мВ}$  в течение 1 часа. Состав раствора - 0,17 моль/л NaCl + 0,035 моль/л MgCl<sub>2</sub> в дистиллированной воде, близкий по содержанию ионов - активаторов коррозии к пластовым водам нефтяных месторождений Западной Сибири. При плотности тока менее 7 мА/см<sup>2</sup> исследованные стали считаются сталями удовлетворительной коррозионной стойкости в водных

средах, содержащих ионы хлора. По результатам исследований образцов от труб после сквозных коррозионных поражений с известным сроком эксплуатации до образования повреждений установлено, что при значении плотности тока менее 7 мА/см<sup>2</sup> скорость коррозии составляет менее 1 мм/год. Данная методика в большей степени характеризует стойкость против общей коррозии, которая определяется сочетанием равномерной и локальной коррозии.

Проведен анализ результатов сдаточных испытаний труб из стали 05ХГБ в различных исполнениях по методике ИПТ и труб из стали 20-КСХ за период январь 2019 – июль 2020, проведенных в лаборатории металловедения ЦЗЛ АО «ВМЗ». Химический состав стали 20-КСХ приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сталей согласно НТД (средние значения, \* - максимально допустимые значения)

Марка стали	Содержание химических элементов, %масс.									
	C	Si	Mn	S*	Cr	Ni*	Cu*	Al	Nb	Ti*
20-КСХ	0,17	0,22	0,45	0,002	0,15	0,15	0,25	0,025	0,035	0,005

Для труб из стали 20-КСХ диапазон измеренных значений плотности тока достаточно широкий и составляет от 3,7 до 6,8 мА/см<sup>2</sup>. Основной объем измеренных значений находится в диапазоне 4,8 – 6,8 мА/см<sup>2</sup>. Также наблюдается некоторое смещение распределения значений плотности тока к «верхней» пороговой границе допустимого интервала.

Одной из возможных причин появления столь большого диапазона значений по величине плотности тока является нестабильность состояния поверхности после подготовки образцов. Очевидно, что необходим анализ методики ИПТ с целью выявления операций по подготовке образцов и проведению измерений, значимо влияющих на результат измерений, и оценки правильности выполнения этих операций.

Проведенный анализ массива результатов испытаний труб из стали 20-КСХ, произведенных в условиях ЛПК по технологиям обеспечения КАНВ и коррозионной стойкости в H<sub>2</sub>S-средах, по методике измерения плотности тока насыщения за период январь 2019 – июль 2020 свидетельствует о большом разбросе значений (3,7 – 6,9 мА/см<sup>2</sup>). Установлено, что часть значений находится на верхнем пределе допустимого интервала. Проведен анализ методики в части подготовки образцов к испытаниям.

Проведение дальнейших исследований стабильности получаемых результатов и влияние технологии подготовки образцов могут повлиять на разброс полученных значений.

УДК 620.193.46: 620.197.2:

Тарасевич А. В., Дылейко Д. М., Матыс В. Г., Жарский И. М.  
(БГТУ, Минск)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РАСТВОРАХ ПАССИВАЦИИ И ПРОМЫВНЫХ ВОДАХ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦИНКОВАНИЯ**

В настоящее время на территории Беларуси и стран СНГ при пассивации цинковых покрытий используют Cr-содержащие растворы. Однако соединения шестивалентного хрома экологически небезопасны, так как являются сильными канцерогенами, относятся к 3-му классу опасности. Поэтому разработка бесхромовой пассивации оцинкованных деталей является актуальной темой в наши дни.

В работах, связанных с разработкой альтернативных способов пассивации цинковых покрытий, сталкиваются с необходимостью определения концентрации растворившегося в растворе пассивации цинка, когда концентрации элемента составляют 1-100 мкг/л.

Благодаря низкому порогу чувствительности метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять концентрацию растворившегося металла начиная с 1 мкг/л. Процесс анализа состоит из двух основных стадий: электрохимического концентрирования (накопления) определяемого вещества и последующего электрохимического растворения.

Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять несколько веществ в одном и том же растворе. Так, если проводить накопление при потенциале электроосаждения наиболее отрицательного компонента, то происходит одновременное концентрирование нескольких компонентов. При растворении получается несколько пиков, высота которых пропорциональна содержанию каждого компонента в анализируемом растворе.

Измерения проводились на аналитическом анализаторе АВА-3. Это трёхэлектродная ячейка, состоящая из индикаторного углесталлового ртутно-пленочного электрода, хлоридсеребрянного электрода сравнения и платинового вспомогательного электрода [1].

Один измерительный цикл, результатом которого является вольтамперная кривая (рис.1), включает в себя автоматически следующие друг за другом стадии. В зависимости от типа процессов, протекающих на определенной стадии, традиционно различают стадии регенерации, накопления, успокоения и измерения. Каждая стадия имеет свои характеристики:

– на стадии регенерации происходит электрохимическое восстановление (очистка) торцевой поверхности индикаторного электрода при постоянном потенциале. Потенциал 100 В, время 10 с, перемешивание отсутствует;

– на стадии накопления происходит электрохимическое концентрирование определяемых элементов в приповерхностном слое индикаторного электрода при постоянном потенциале. Потенциал -1450 В, время 60 с, раствор перемешивается за счёт вращения индикаторного электрода;

– на стадии успокоения происходит стабилизация анализируемого раствора при постоянном потенциале. Потенциал -1400 В, время 10 с, перемешивание отсутствует;

– на измерительной стадии происходит регистрация вольтамперной кривой при развертке потенциала на индикаторном электроде. Потенциал индикаторного электрода изменяется с заданной скоростью в диапазоне от значения потенциала стадии успокоения до значения потенциала стадии регенерации. Скорость развертки потенциала 500 мВ/с.

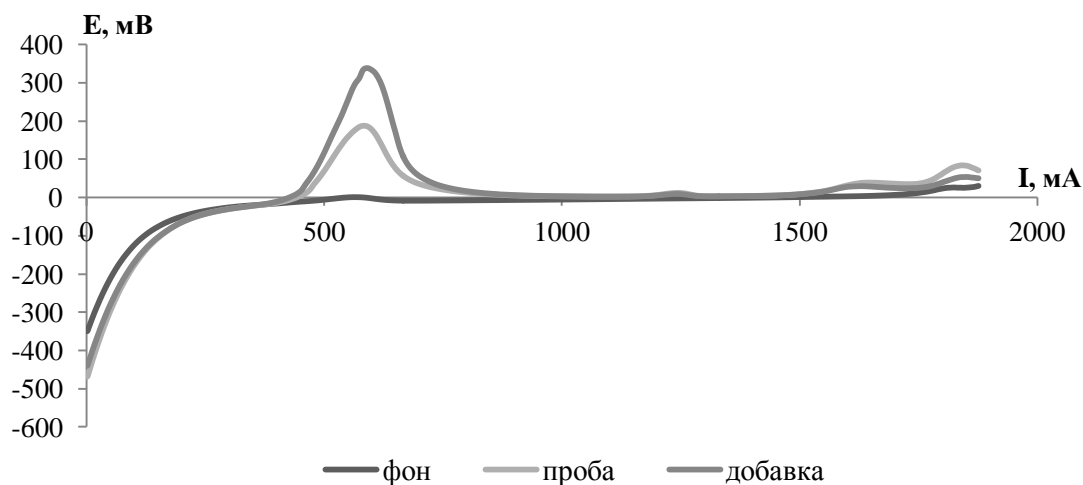


Рис. 1 – Поляризационная кривая метода ИВА в ванадийсодержащем растворе пассивации

После регистрации вольтамперной кривой заканчивается один измерительный цикл, за которым начинается следующий цикл.

Был проведён ряд исследований, результатом которых был расчёт удельного растворения ( $q_m$ ) гальванического цинкового покрытия во время пассивации, а также расчёт скорости коррозии ( $K_m$ ) цинкового покрытия после бесхромовой пассивации в ходе ресурсных коррозионных испытаний выдержкой в 5% NaCl.

*Влияние состава растворов.* В ходе эксперимента были проведены анализы растворов пассивации цинка, с целью определения остаточной концентрации металла. Было проведено исследование от 3 до 5 проб каждого раствора. Объем пробы – 10 мл. Концентрация добавки – 1 мг/л. Обработанная площадь – 32 см<sup>2</sup> (табл. 1).

Таблица 1 – Состав растворов пассивации цинка

№ раствора	Состав раствора, моль/л		Концентрация цинка в растворе, мг/л
	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
1	0,01	0,03	19,22
2	0,03	0,03	7,26
3	0,03	0,09	11,16
4	0,01	0,09	8,99

Среднее удельное растворение ( $q_m$ ) цинка в растворе пассивации:

$$q_m = (0,60063 + 0,22688 + 0,3488 + 0,28094) / 4 = 0,3643 \text{ г/м}^2.$$

Таблица 2 – Матрица планирования полного факторного эксперимента 2<sup>2</sup>

№ раствора	C(NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	x <sub>1</sub>	C(NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	x <sub>2</sub>
1	0,01	-1	0,03	-1
2	0,03	1	0,03	-1
3	0,03	1	0,09	1
4	0,01	-1	0,09	1

Результатом полного факторного эксперимента 2<sup>2</sup> стало уравнение влияния концентрации компонентов на изменение удельного растворения с учётом значимости:

$$q_m = 0,3643 - 0,0765 \cdot x_1 + 0,1104 \cdot x_1 \cdot x_2$$

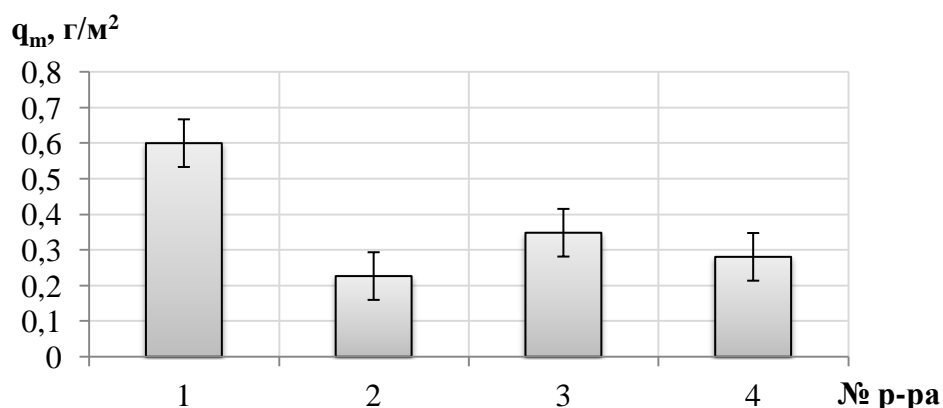


Рис. 2 – Удельное растворение цинка

*Определение растворения цинка в зависимости от обработанной площади поверхности.* Состав раствора:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  – 0,01 моль/л,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – 0,03 моль/л. Образец: шайба, суммарной площадью  $10 \text{ см}^2$ , объем раствора – 100 мл. Результаты анализа растворов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Определение концентрации цинка в растворе пассивации

$S, \text{см}^2$	$C, \text{мг/л}$	$m, \text{г}$	$q_m, \text{г/м}^2$
10	6,2911	0,629	629,11
20	16,494	1,65	824,7
30	14,668	1,47	488,9333
40	22,705	2,27	567,625
50	26,225	2,62	524,5

Построим зависимость массы цинка от обработанной площади (рис.3).

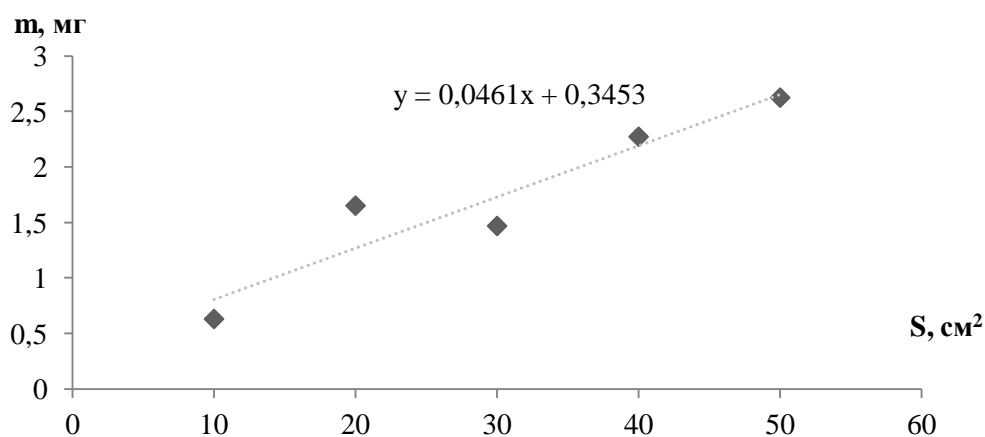


Рис. 3 – Зависимость массы цинка от обработанной площади

Из коэффициента  $b$  определим среднее удельное растворение, равное  $0,461 \text{ г/м}^2$ .

Преимущество метода заключается в высоких пределах чувствительности, но, здесь же возникает недостаток – высокие требования к чистоте посуды и реактивов.

Растворы пассивации с разным составом имели различный отклик в ходе электролиза. Наименьшую погрешность удалось получить для раствора пассивации цинка с составом:  $0,03 \text{ моль/л NH}_4\text{VO}_3$ ,  $0,09 \text{ моль/л NaH}_2\text{PO}_4$ . В результате статистической обработки, было выявлено, что с уменьшением концентрации  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  растет масса растворившегося цинка. Дигидрофосфат натрия оказывает влияние лишь в совокупности с концентрацией ванадата аммония.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство к эксплуатации: Анализатор вольтамперометрический АВА – 3 // НПП «Буревестник»: Санкт-Петербург – с. 97.



## **СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕРЕФТАЛАТА ЦИРКОНИЯ И 1,10- ФЕНАНТРОЛИНА**

Одна из основных проблем многих стран – обеспечение чистой питьевой водой. Это объясняется все более возрастающим загрязнением водных ресурсов, в результате чего ограничивается потребление чистой питьевой воды, прошедшей надлежащую подготовку, и ставит под угрозу здоровье людей [1]. Загрязнение воды может быть вызвано множеством поллютантов, в том числе сбросами фармацевтического производства. Различные лекарственные препараты, такие как антибиотики, могут быть технологическими отходами фармацевтической промышленности, сточными водами лечебных учреждений, выделениями человека и домашних животных. Казалось бы, что незначительные концентрации антибиотиков не смогут нанести существенный вред природе, но при этом не учитывается еще одно важное обстоятельство – патогенные микроорганизмы, потребляя именно несущественные количества антибиотиков, не погибают при этом, а приобретают резистентность к ним и их химическим аналогам, что приводит к значительным проблемам. В силу этого обстоятельства представляется весьма актуальным поиск решений, связанных с извлечением таких соединений из техногенных сбросов.

Цель нашей работы – синтез и изучение способности к твердофазной экстракции тетрациклина из водных растворов металлоорганической каркасной структуры на основе гетеролигандного комплекса терефталата циркония и 1,10-фенантролина.

Синтез осуществляли сольвотермальным способом. 2,33 г  $ZrCl_4$  (0,01 моль) растворяли в 20 мл ДМФА и добавляли 4,4 г (0,02 моль) терефталевой кислоты, растворенной в 30 мл горячего ДМФА. Смесь запаивали в стеклянной ампуле, которую помещали в сосуд с мелким прокаленным песком, полностью погружая ампулу. Нагревали в печи при температуре 132°C в течение 72 ч. По истечении указанного времени нагрев выключали и выдерживали при самоостывании до достижения комнатной температуры. Ампулу вскрывали, полученную смесь фильтровали через стеклянный фильтр, промывали горячим

ДМФА, затем тремя порциями воды по 30 мл и высушивали на воздухе. Полученное соединение вносили в колбу, заливали 50 мл этанола и выдерживали на магнитной мешалке 6 ч. Заменяли этанол новой порцией и оставляли стоять при температуре помещения на 12 ч. Фильтровали через стеклянную мембрану и заливали последовательно сухими этилацетатом и хлороформом, придерживаясь процедуры, аналогичной с этанолом. Окончательно фильтровали, высушивали при 60°C на воздухе и активировали при нагревании в динамическом вакууме при 120°C в течение 8 ч. Выход продукта – 73,4%, считая на терефталевую кислоту. Полученный продукт охарактеризован методами элементного состава (табл.1), РФА и ИК-спектроскопии (рис. 1).

Таблица 1. Элементный состав полученного продукта

Элемент	Найдено, %	Вычислено для $C_{27}H_{15}O_{10}N_2Zr$ , %
C	51.95	52.42
H	2.83	2.42
N	4.47	4.5
Zr	14.85	14.72

Анализ ИК-спектра показывает присутствие в соединении координационно связанной воды (полоса в области 3400  $cm^{-1}$ ), наличие в молекуле ароматического ядра (3100-2800  $cm^{-1}$  с максимумом поглощения при 2850  $cm^{-1}$ ), отсутствие интенсивной полосы поглощения в области 1700  $cm^{-1}$ , характерной для неионизированной формы терефталевой кислоты. Присутствие поглощения значительной интенсивности в области 1589 и 1395  $cm^{-1}$ , характерного для симметрических и асимметрических колебаний карбоксилат-иона, позволяет утверждать, что образовался терефталат-ион. Разность между частотами колебаний составляет 194  $cm^{-1}$ , показывая, что терефталат-ион может выполнять функцию как монодентатного, так и бидентатного иона. Интенсивная полоса колебаний в области 1460  $cm^{-1}$  характерна для связи C–N в ароматическом ядре, что подтверждает наличие фенантролинового фрагмента в комплексе. Полоса поглощения в области 746  $cm^{-1}$  характеризует формирование связей Zr–O. Анализ кривой РФА показывает наличие характерных рефлексов отражения при 9,5; 9,8; 15,2; 17,3; дуплета при 19,2 и 19,5 и 25,1° 2 $\theta$  и удовлетворительно совпадает с расчетными величинами углов для данного соединения.

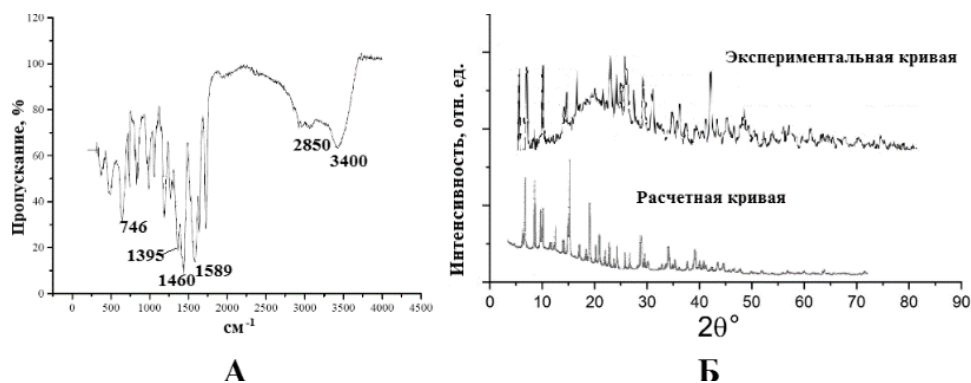


Рис. 1. ИК-спектр (А) и кривые РФА (Б) образца.

В данной работе были проведены серийные эксперименты по твердофазной экстракции тетрациклина из водных растворов с использованием синтезированного сорбента, в частности, изучено влияние рН среды на степень извлечения тетрациклина (рис. 2), рассчитаны параметры адсорбции с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха.

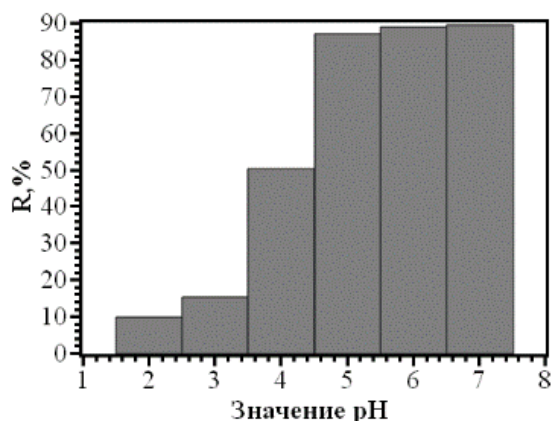


Рис. 2. Влияние рН раствора на степень извлечения тетрациклина из водного раствора.

Термодинамические параметры процесса твердофазной экстракции тетрациклина из водного раствора приведены в табл. 2.

Таблица 2. Термодинамические параметры адсорбции тетрациклина из водного раствора

T, K	$\Delta G^0$ , кДж/моль	$\Delta H^0$ , кДж/моль	$\Delta S^0$ , Дж/моль K	$K_D$	k
283	-67,8	-62,5	18,8	1,02	0,0635
291	-74,3	-68,4	20,3	1,03	0,0754
308	-81,64	-73,6	26,1	1,032	0,0874

Установлено, что исследуемое вещество удовлетворительно экстрагирует в твердую фазу тетрациклин (рис. 3).

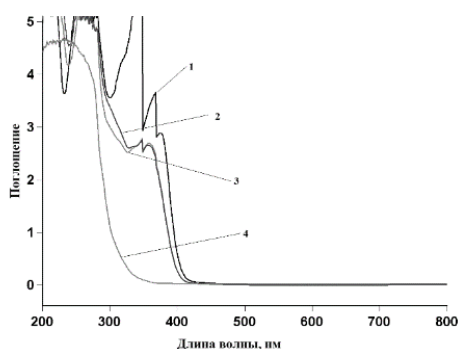


Рис. 3. УФ-спектр раствора тетрациклина в воде: 1 – исходный раствор, 2 – 10 мин, 3 – 30 мин и 4 – 60 мин после начала экстракции.

Для изучения возможности извлечения тетрациклина из натуральных объектов (коровьего молока) проведена серия испытаний на образцах, отобранных из торговой сети. После концентрирования сыворотки в вакууме определялась степень извлечения тетрациклина. Результат эксперимента представлен на рис. 4.

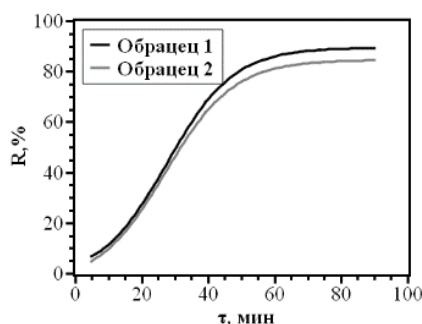


Рис. 4. Степень извлечения тетрациклина из сыворотки молока.

Таким образом, синтезированный комплекс может быть применен для твердофазной экстракции тетрациклина из водных растворов и пищевых продуктов (молока).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I.E. Uflyand, V.A. Zhinzhiro, V.O. Nikolaevskaya, B.I. Kharisov, S.M. Oliva González, O.V. Kharissova. Recent Strategies to Improve MOF Performance in Solid Phase Extraction of Organic Dyes // *Microchem. J.* - 2021. – V. 168. - P. 1–25.

Добротин Г.С.<sup>1</sup>, Кудашов Д.В.<sup>1,2</sup>, Мялкин И.В.<sup>1</sup>  
 (<sup>1</sup>Выксунский филиал НИТУ «МИСиС», Выкса, Россия  
<sup>2</sup>АО Выксунский металлургический завод, Выкса, Россия)

## СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ТРУБ СТАЛИ 05ХГБ И 20-КСХ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ПО МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НАСЫЩЕНИЯ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Разрушение сталей под действием коррозии является одним из важных характеристик для нефтегазовых труб. Оценка качества таких труб в современных условиях проводится методикой определения коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных сталей и изделий из них путем измерения плотности тока насыщения анодного растворения стали в коррозионной среде электрохимическим методом. Результат совместной работы АО «ВМЗ» и ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина».

Проведен анализ результатов сдаточных испытаний труб из стали 05ХГБ в различных исполнениях по методике ИПТ и труб из стали 20-КСХ за период январь 2019 – июль 2020, проведенных в лаборатории металловедения ЦЗЛ АО «ВМЗ». Химический состав стали 05ХГБ и стали 20-КСХ приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых сталей согласно НТД (средние значения, \* - максимально допустимые значения)

Марка стали	Содержание химических элементов, %масс.									
	C	Si	Mn	S*	Cr	Ni*	Cu*	Al	Nb	Ti*
05ХГБ	0,050	0,25	0,80	0,001	0,65	0,30	0,25	0,025	0,030	0,005
20-КСХ	0,170	0,22	0,45	0,002	0,15	0,15	0,25	0,025	0,035	0,005

Для труб из стали 05ХГБ диапазон измеренных значений плотности тока достаточно широкий и составляет от 3,7 до 6,9 мА/см<sup>2</sup>. Основной объем измеренных значений находится в диапазоне 4,9 – 6,8 мА/см<sup>2</sup>. Более того, для части образцов измерений плотность тока образцов труб из стали 05ХГБ составляет 6,9 мА/см<sup>2</sup>, т.е. эти значения находятся на верхнем пределе допустимого интервала. Для труб из стали 20-КСХ диапазон измеренных значений плотности тока достаточно широкий и составляет от 3,7 до 6,8 мА/см<sup>2</sup>. Основной объем измеренных значений находится в диапазоне 4,8 – 6,8 мА/см<sup>2</sup>.

Также наблюдается некоторое смещение распределения значений плотности тока к «верхней» пороговой границе допустимого интервала.

Одной из возможных причин появления столь большого диапазона значений по величине плотности тока является нестабильность состояния поверхности после подготовки образцов. Очевидно, что необходим анализ методики ИПТ с целью выявления операций по подготовке образцов и проведению измерений, значимо влияющих на результат измерений, и оценки правильности выполнения этих операций.

Проведенный анализ массива результатов испытаний труб из стали 05ХГБ и стали 20-КСХ, произведенных в условиях ЛПК по технологиям обеспечения КАНВ и коррозионной стойкости в H<sub>2</sub>S-средах, по методике измерения плотности тока насыщения за период январь 2019 – июль 2020 свидетельствует о большом разбросе значений (3,7 – 6,9 мА/см<sup>2</sup>). Установлено, что часть значений находится на верхнем пределе допустимого интервала. Проведен анализ методики в части подготовки образцов к испытаниям. Установлена возможность введения дополнительных операций по подготовке поверхности, что может повлиять на разброс получаемых значений. Результаты анализа распределения значений плотности тока насыщения для труб из стали 05ХГБ и 20-КСХ позволили выявить, что полученные значения плотности тока имеют большой разброс.

## ИЗУЧЕНИЕ КЛЕТОЧНОЙ КОММУНИКАЦИИ ПОСРЕДСТВОМ ИОННЫХ КАНАЛОВ В КЛЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Ионные каналы представлены в виде интегральных мембранных белков, которые контролируют канал нескольких ионов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ ) через липидные мембраны в клетках. Перенос ионов по открытому ионному каналу определяется электрохимическим градиентом для конкретных ионов через рассматриваемую мембрану [1]. Ионные каналы способствуют выполнению ряда функций. Так, они регулируют рН и объем клетки, обеспечивают пассивный транспорт ионов и воды через мембрану, внутриклеточную концентрацию ионов кальция [2]. Для изучения ионных каналов в возбужденных тканях используются различные электрофизиологические, биохимические, фармакологические, генетические и другие методы. В представленной работе применяются электрофизиологические методы, которые заключаются в регистрации потенциалов и токов, протекающих через мембрану возбудимой клетки [3].

Данное исследование направлено на исследование внеклеточных коммуникаций и взаимодействий по ионным каналам. Измерение внеклеточного тока проводилось с помощью ионоселективных электродов (ИСЭ), которые обладают такими преимуществами как высокая эффективность, точность и избирательность (Рисунок 1).

ИСЭ были изготовлены на углеродном волокне и модифицированы полиэлектролитами методом послойного осаждения (МПО). Сборка МПО была успешно реализована на катионообменной мембране, которая включает ионофор, обратимо связывающийся с определенным ионом. Такой подход обеспечивает высокую стабильность при измерении и хранении датчиков. ИСЭ были погружены в растворы соответствующих солей ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ). Далее проводилась калибровка полученных электродов на стандартных растворах соответствующих солей. Значения потенциала непрерывно контролировалось с помощью потенциостата. Электродвижущая сила измерялась между рабочим ИСЭ и электродом сравнения.

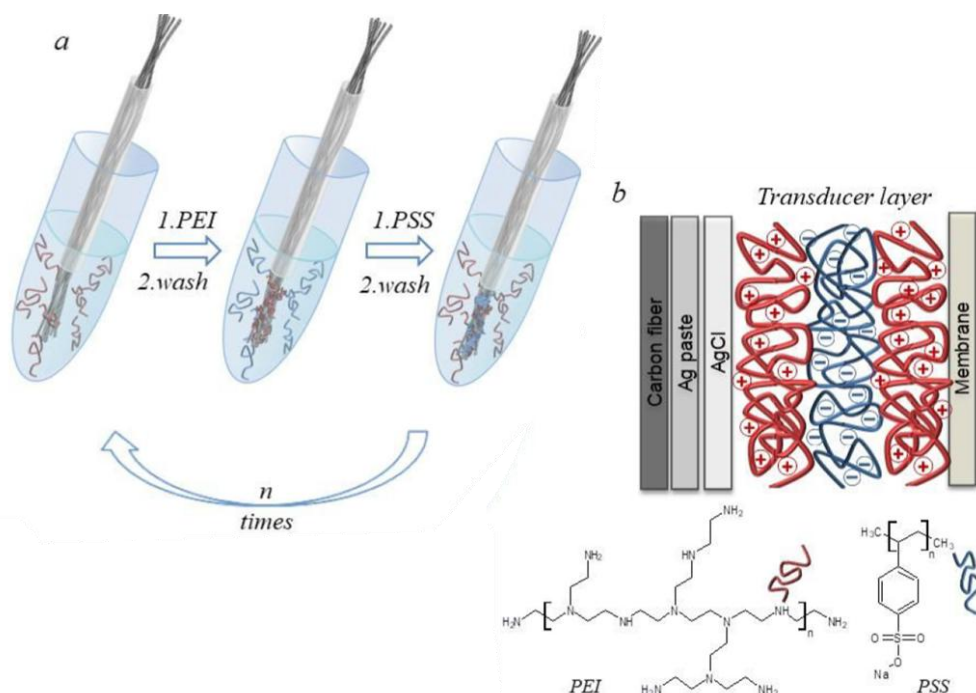


Рис 1. Ионоселективный электрод: модификация углеродного волокна послойной сборкой полиэлектrolита (а), общая схема ионоселективного электрода (б).

Остеобласты C2C12 были выбраны в качестве контрольной клеточной линии для исследования кальциевых каналов из-за их высокой чувствительности к ионам  $\text{Ca}^{2+}$ . Так, после предварительной калибровки электроды погружали в среду с клетками для обнаружения ионов кальция. Активация кальциевых каналов проходила добавлением рецептора, связанного с G-белком, норадреналина в различных концентрациях. В ходе работы проводилось фиксирование скачков тока, которые связаны с клеточной коммуникацией и доказывают ее активность во время активации каналов.

Таким образом, предложенная система в дальнейшем будет оптимизирована для обнаружения клеточных коммуникаций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shad K.F., Salman S., Afridi S., Tariq M., Asghar S. Introductory Chapter: Ion Channels [электронный ресурс] // peer-reviewed chapter. 2021.
2. P. Subramanyam, H.M. Colecraft. Ion channel engineering: perspectives and strategies // Journal of molecular biology. – 2015 – Т. 427, № 1 – С. 190–204.
3. E. Nanou, W.A. Catterall. Calcium Channels, Synaptic Plasticity, and Neuropsychiatric Disease // Neuron. – 2018 – Т. 98, № 3 – С. 466-481.



И.Ю. Богуш  
(Южный Федеральный Университет, г. Таганрог)

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОСодержащих кремний-углеродных пленок**

В настоящее время, одним из приоритетных направлений в научных исследованиях является создание и усовершенствование перезаряжаемых электрохимических устройств (суперконденсаторов) с высокими энергетическими характеристиками. В качестве электродов для суперконденсаторов широко используют высокопористые углеродные материалы (активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен) и пленочные структуры на основе полианилина. В этой связи как перспективный материал для электродов суперконденсаторов привлекают внимание кремний-углеродные пленки с их высокой электропроводностью, твердостью, термической и химической стабильностью [1].

В данной работе, были исследованы спектры электрохимического импеданса «чистых» кремний-углеродных пленок и кремний-углеродных пленок легированных марганцем на медной фольге, полученных методом электрохимического осаждения. Подробный процесс электрохимического осаждения описан в работе [3-5]. Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата – гальваностата модели Р - 45Х (Россия). Измерения по методу спектроскопии электрохимического импеданса проводились при потенциале 500 В в диапазоне частот от 0,1 Гц до 50 кГц. В качестве электролитов использовали 3,5, 5 и 8 моль/л NaOH.

Интерпретацию годографов импеданса проводили с помощью программного обеспечения ZView, Scribner Associates которое, по сути, предназначено для построения и анализа данных об импедансе, мгновенной подгонки общих схем и предлагает лучшее в своем классе моделирование эквивалентных схем.

Спектры импеданса экспериментальных ячеек моделировались с помощью эквивалентной схемы, изображенной на рисунке 1.

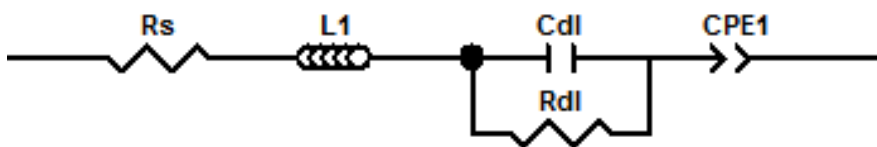


Рис 1. Эквивалентная схема для расчета электрохимического импеданса.

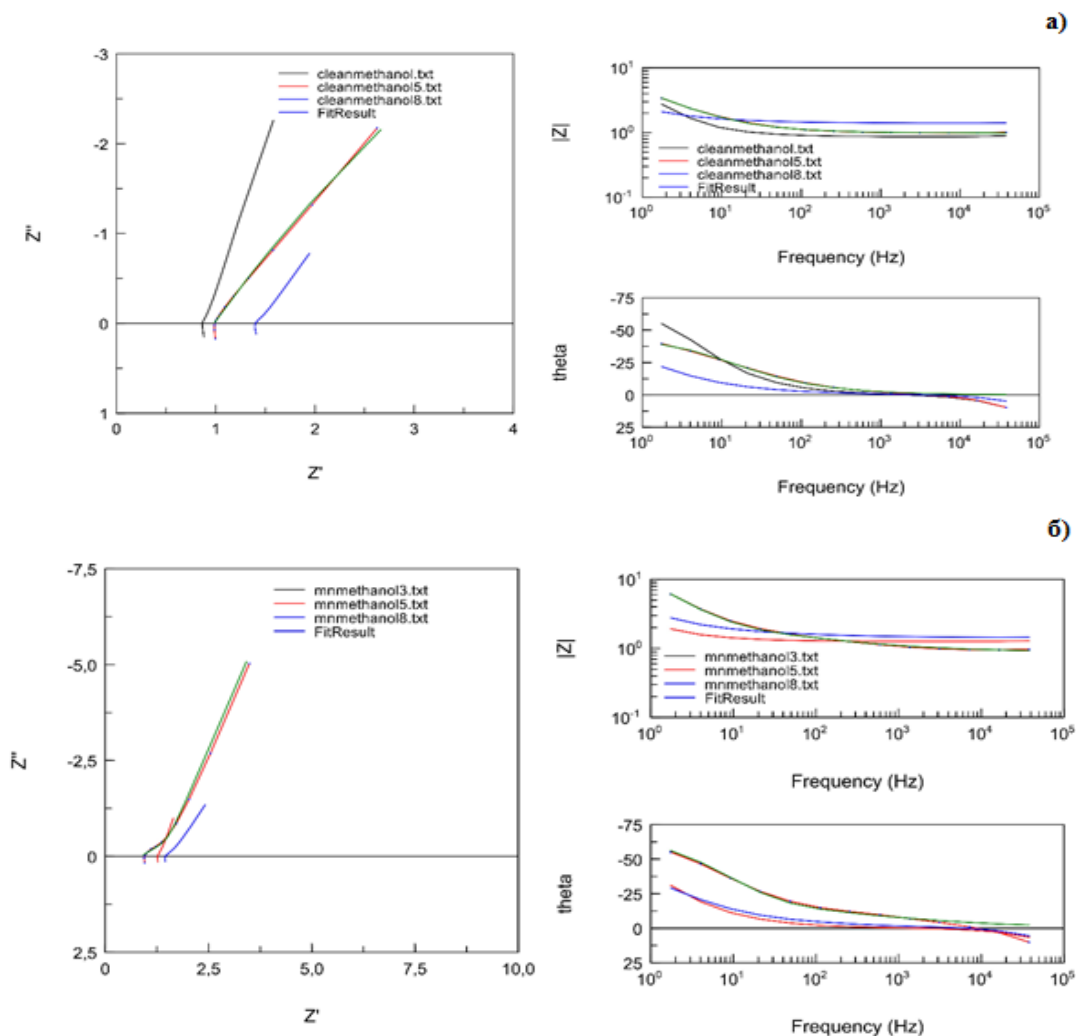


Рис 2. Моделирование спектров импеданса с помощью программы Zview а) Медь/CH<sub>3</sub>ОН б) Медь/CH<sub>3</sub>ОН/Mn.

Эквивалентная схема состоит из  $R_s$  – внутреннее сопротивление ячейки, связано с протеканием реакции на границе электрод/электролит,  $L$ - индуктивность возникновения индуктивности в системе, может быть, из-за нескольких причин: 1) геометрия электродов. 2) влияние тонкого слоя побочного слоя реакций заряд разряд, который образуется на контакте электродов батареи и электролита,  $C_{dl}$ - емкость двойного электрического слоя,  $R_{dl}$ -

сопротивление переноса заряда. В эквивалентную схему входит также последовательно соединенный элемент постоянной фазы CPE – отображает низкочастотный линейный участок элемента Варбурга, который характеризует диффузию атомов.

Подгонка кривых с использованием программного обеспечения ZView для анализа и моделирования импедансных спектров представлена на рисунке 2.

Из рисунка 2, видно, что данные моделирования и экспериментальные данные хорошо согласуются, коэффициент достоверности аппроксимации  $R^2$  для всех электродов составляет более 0,97, что говорит о правильности подобранной эквивалентной схемы.

Результаты наиболее подходящих значений элементов эквивалентной схемы расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения параметров эквивалентной схемы

Электролит	Rs	L1	Cdl	Rdl	CPE-n	CPE-P
Медь/CH <sub>3</sub> OH						
3М	0,869	6,42E-07	0,058	0,023	0,061	0,816
5М	0,979	7,46E-07	0,127	0,106	0,088	0,613
8М	1,399	4,93E-07	0,024	0,243	0,241	0,621
Медь/CH <sub>3</sub> OH/Mn						
3М	0,87	8,80E-07	0,025	29,83	0,259	0,369
5М	1,264	6,23E-07	0,266	25,24	0,276	0,658
8М	1,431	6,19E-07	0,134	3,892	0,326	0,424

Показатель степени (n) близок к 0,5, что, согласно литературными данными и означает, что элемент постоянной фазы представляет собой в элемент Варбурга. Так же из таблицы 2 можно увидеть, что сопротивление переноса заряда (Rct) у Медь/CH<sub>3</sub>OH/Mn - электродов значительно выше, чем сопротивление «чистого» электрода. Это может указывать, на то, что легированные марганцем электроды имеют гораздо более быструю кинетику, чем «чистые»-электроды, что улучшает емкостные характеристики материалов электродов [6].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Berrueta, Alberto & Ursua, Alfredo & San Martin, Idoia & Eftekhari, Ali & Sanchis, Pablo. Supercapacitors: Electrical Characteristics, Modeling, Applications, and Future Trends. IEEE Access. 2019. 7. 50869-50896.

2. Grigoryev M.N., Myasoedova T.N., Mikhailova T.S. The electrochemical deposition of silicon-carbon thin films from organic solution // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. – P. 081043

3. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N. Grigoryev M. N. and Mikhailova T. S. Fabrication of Gas-Sensor Chips Based on Silicon–Carbon Films Obtained by Electrochemical Deposition // Chemosensors. 2019. V.7 –P.52

4. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N. Grigoryev M. N. and Mikhailova T. S. Electrochemical Deposition of Silicon-Carbon Films: A Study on the Nucleation and Growth Mechanism // Nanomaterials. 2019. V.9 –P.1754

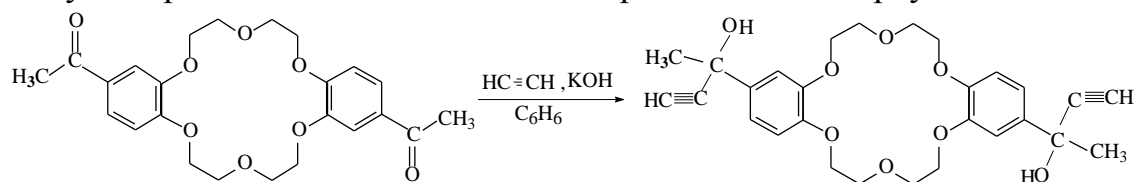
5. Li Y., Wang G., Ye K., Cheng K., Pan Y., Yan P., Yin J., Cao D. Facile preparation of three-dimensional multilayer porous MnO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite and its supercapacitive performance // J. Power Sources. 2014. V. 271. P. 582.

Козинкая Л.К., Мирхамитова Д.Х.  
(Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан)

## СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЯМР-СПЕКТРОВ 4',4''-ДИ-(1-МЕТИЛ-1-ГИДРОКСИЭТИНИЛ)-ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Спектры больших молекул с небольшой разницей в положении или длиной заместителя часто имеют множество схожих сигналов. В вопросе идентификации структуры нового вещества или ряда новых соединений часто используют генерирование спектров в компьютерных программах, а также метод сравнения сгенерированных и экспериментальных спектров [1].

По методу Фаворского при взаимодействии 4',4''-диацетилдibenзо-18-краун-6 с ацетиленом в присутствии щелочи получен третичный ацетиленовый спирт дибензо-18-краун-6.



Для идентификации структуры 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6 использовано сравнение  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ - ЯМР- спектров.

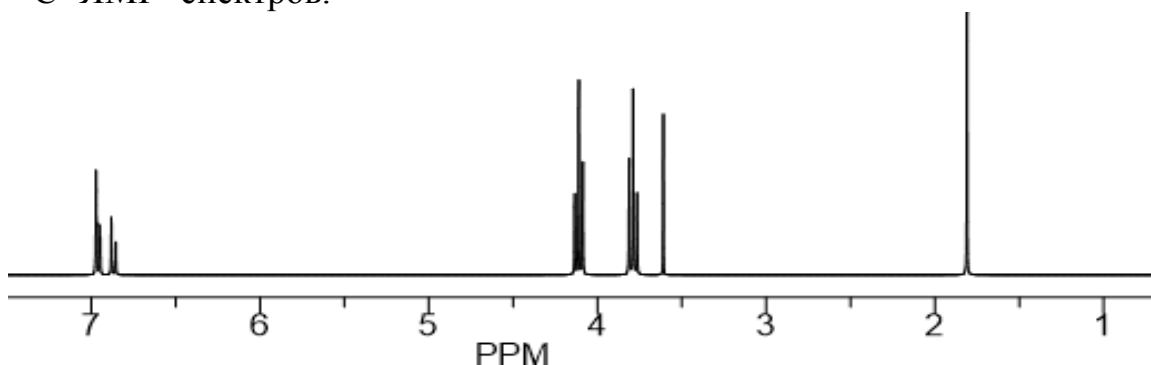


Рис.1 Расчет  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектра 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтинил)-дibenзо-18-краун-6



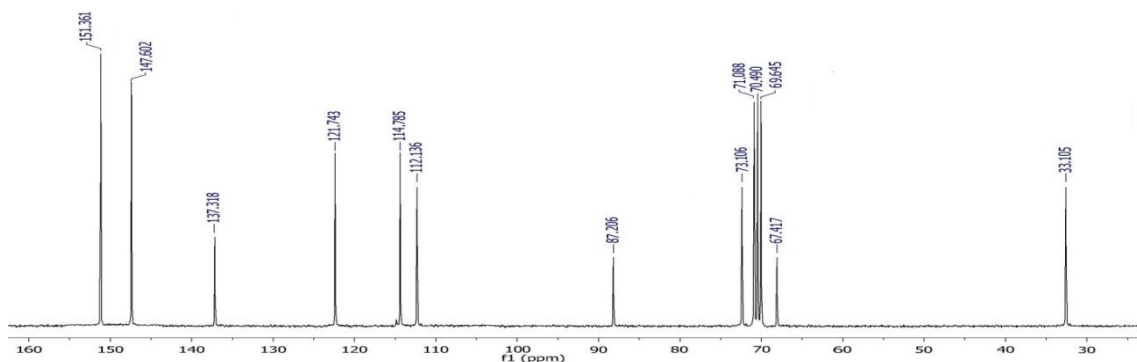


Рис.4  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектр 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтил)-дibenзо-18-краун-6

Таблица 2 – Сравнение экспериментальных и расчетных данных  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтил)-дibenзо-18-краун-6

	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}-$	$\beta\text{-O-CH}_2$ $\alpha\text{-O-CH}_2$	$-\text{C}\equiv\text{C}$ $-\text{C}\equiv\text{C}$	Ar- CH 3',3'' 6',6''	Ar- CH 5',5'' 4',4''	Ar-CH 1',1'' 2',2''
Эксперимент	33.10	67.41	69.64 70.49- 71.08	73.10 87.20	112.13 114.78	121.74 137.31	147.60 - 151.36
Расчет	33.1	71.5	70.1	73.1 87.2	111.9 112.3	116.6 139.8	148.9 149.6

При анализе сгенерированного и полученного экспериментальным путем  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров 4',4''-ди-(1-метил-1-гидроксиэтил)-дibenзо-18-краун-6 можно сделать вывод о совместимости расчета с экспериментальными данными.

Небольшие отклонения в сигналах протонов в  $^1\text{H}$ -ЯМР, а также четвертичных углеводородов и ароматического кольца  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектрах можно объяснить пространственным расположением молекулы, взаимодействием с растворителем или взаимным влиянием групп атомов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Arkhipov V.P, Arkhipov R.V, Kuzina N.A. Study of the premicellar state in aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate by nuclear magnetic resonance diffusion//Magnetic Resonance in Chemistry. – 2021. – 59, 11. P. 1126-1133.

## **СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Распознавание и определение оптически чистых лекарственных и биологически активных соединений, востребованных в медицине, фармацевтике, пищевой промышленности и других сферах человеческой деятельности является одной из важнейших задач аналитической химии и, в частности, физико-химических методов анализа. В последнее время основные усилия в этой области сосредоточены на разработке доступных и недорогих устройств, позволяющих осуществлять экспресс-анализ энантимерно чистых препаратов. Этому в полной мере соответствуют потенциостаты/гальваностаты, использующие энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры (ЭВС). Повышение доступности, надежности распознавания энантиомеров, чувствительности и других характеристик в первую очередь обеспечивается хиральными селекторами, используемыми для построения таких сенсоров [1]. Каждый новый хиральный селектор, вводимый в обиход, существенно повышает селективность и надежность распознавания [1-3]. Спектр соединений, используемых в качестве хиральных селекторов весьма разнообразен, однако лишь небольшая их часть обеспечивает требуемое сочетание характеристик – надежность распознавания энантиомеров, воспроизводимость, чувствительность, стабильность, доступность, и самое главное простоту изготовления ЭВС [1]. В последнем случае перспективными представляются использование комплексов переходных металлов Cu(II), Ni(II) и Co(III) с органическими хиральными лигандами [2,3]. Комплексные соединения переходных металлов синтезированы в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, в Лаборатории асимметрического катализа [4] Структура хирального лиганда с координационным числом (КЧ) металла комплексообразователя имеет решающее значение на селективность и прочие характеристики ЭВС. При этом себестоимость таких комплексов значительно ниже, чем у модифицированных циклодекстринов или хиральных нанотрубок. Благодаря успехам синтетической органической химии открываются широкие



возможности регулирования свойств образующихся комплексов за счет формирования лигандов заданной структуры, геометрии и необходимого хирального окружения, что позволит целенаправленно проектировать высокоселективные, устойчивые и стабильные во времени ЭВС. Таким образом, исследование свойств хиральных комплексов переходных металлов в качестве энантиоселекторов в ЭВС имеет большие перспективы.

Целью данной работы является изучение особенностей применения сенсоров на основе пастовых электродов из графитированной термической сажи Carboblack C, модифицированной комплексными соединениями переходных металлов для селективного распознавания и определения энантиомеров биологически активных веществ.

Разработаны и оптимизированы способы модифицирования наночастиц графитированной термической сажи Carboblack C комплексными соединениями переходных металлов, созданы пастовые электроды на их основе. Исследование поверхности рабочего электрода проводили методами сканирующей электронной микроскопии, циклической вольтамперометрии (ЦВ) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Предложенные сенсоры апробировали для распознавания и определения энантиомеров триптофана (Trp), тирозина (Tyr) и пропранолола (Prp). Установлено, что аналитические сигналы энантиомеров на немодифицированных ПЭ совпадают, а на модифицированных ПЭ наблюдаются различия в потенциалах и токах пика окисления:

- в случае сенсора ПЭ/С-1 наибольшая селективность наблюдается для энантиомеров Trp,  $I_{pD}/I_{pL}=1.36$ , а  $E_p=35.25$  мВ;
- в случае сенсора ПЭ/С-2 наибольшая селективность наблюдается для энантиомеров Tyr,  $I_{pD}/I_{pL}=1.14$ , а  $E_p=5.04$  мВ;
- в случае сенсора ПЭ/С-3 наибольшая селективность наблюдается для энантиомеров Trp,  $I_{pD}/I_{pL}=1.15$ , а  $E_p=25.18$  мВ;
- в случае сенсора ПЭ/С-4 наибольшая селективность наблюдается для энантиомеров Prp,  $I_{pS}/I_{pR}=1.24$ , а  $E_p=5.00$  мВ;
- в случае сенсора ПЭ/С-5 наибольшая селективность наблюдается для энантиомеров Trp,  $I_{pD}/I_{pL}=1.21$ , а  $E_p=20.14$  мВ. Наибольшей энантиоселективностью обладает сенсор ПЭ/С-1 по отношению к энантиомерам Trp, поэтому изучение электрохимических и аналитических характеристик проводили для данного сенсора.

По результатам ЦВ и ЭИС с использованием стандартной редокс-системы на основе ферроцианидов калия установлен затрудненный перенос электрона для модифицированного сенсора. Эффективная площадь поверхности немодифицированного электрода составила  $5.64 \pm 0.35 \text{ мм}^2$ , а модифицированного –  $2.75 \pm 0.62 \text{ мм}^2$ .

Из линейной зависимости  $i_p/(v^{1/2})$  ( $R^2=0.993\div 0.999$ ) установлено, что лимитирующей стадией электродного процесса является скорость диффузии электроактивного вещества к поверхности электрода (значение критерия Семерано – 0.55 и 0.58 для L- и D-Trp соответственно). Линейный диапазон определяемых концентраций  $6 \times 10^{-5}$  до  $1 \times 10^{-3}$  М, предел обнаружения  $2.89 \cdot 10^{-6}$  для D-Trp и  $3.87 \cdot 10^{-6}$  для L-Trp. Наибольшую чувствительность (11.30 мкА/мМ) сенсор проявляет к D-Trp. Относительное стандартное отклонение не превышает 3.3 %. Предложенный сенсор успешно апробирован для определения энантиомеров триптофана в смесях, в присутствии мешающих компонентов ( $S_r = 0.2\text{--}14.0\%$ ), в биологических жидкостях ( $S_r$  мочи 1.4–5.1 %,  $S_r$  плазмы крови 1.4–5.4 %), в таблетированных формах ( $S_r = 3.1\text{--}5.0$  %).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. // Журн. аналит. химии. - 2020. - Т. 75, №12. - С. 1080-1096.
2. Зильберг Р.А. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Зильберг Р. А., Каримова Г. Р., Терентьева А. С., Терес Ю. Б., Яркаяева Ю. А., Майстренко В. Н. // Вестник Башкирского университета. - 2021. - Т. 26, №1. - С. 84–92
3. Зильберг Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Жигалова А.А., Ибрагимов А.А. // Вестник Башкирского университета. - 2021. - Т. 26, №4. - С. 877-885
4. Cruchter T. Asymmetric Catalysis with Octahedral Stereogenic-at-Metal Complexes Featuring Chiral Ligands / Cruchter T., Larionov V.A // Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – Т. 376. - С. 95-113

Саламатина Е. В., Никольский В. М., Биберина Е.С., Толкачева Л. Н.  
(Тверской Государственный Университет, Тверь, Россия)

## **ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЗД-МЕТАЛЛОВ С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ АМИНОДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ОТ РАЗМЕРА ИОНОВ-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Основным источником аминокислот для человека, служит белковая пища. Одним из направлений исследования аминокислот является синтез биосовместимых и биodeградируемых комплексонов на основе аминокислот.

Известно, что стабильность и высокие потребительские качества широко используемых аминокислотных соединений, в частности комплексонов, типа этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) в быту, в промышленности и сельском хозяйстве имеют и обратную сторону. Они во многих случаях экологически опасны, не поддаются быстрому разрушению, оказавшись в окружающей среде [1]. В указанных обстоятельствах предпочтительными являются комплексоны, производные глутаминовой кислоты, в частности, их оптический изомер L-N-(карбоксиметил)глутаминовая кислота (L-КМГК, H<sub>3</sub>Z) [2].

Созданные комплексоны могут активно использоваться в народном хозяйстве, в частности, как средство доставки биологически активных ионов металлов, таких как Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>, различных генных конструкций в клетки живого организма [3].

В химических процессах, сопровождающих высокотемпературную обработку продуктов питания, возможно образование различных побочных веществ. Естественно, возникают вопросы, какие это вещества, нет ли среди них вредных для человеческого организма и какова должна быть длительность термообработки белковой пищи, при которой возможно образование потенциально опасных для организма соединений.

Для осуществления синтеза и изучения поведения таких соединений актуальным является исследование кинетических характеристик превращения комплексонов и их комплексонатов металлов, особенно в тех случаях, когда осуществляется твёрдофазное превращение этих соединений при повышенной температуре.

В нашей работе представлены результаты изучения влияния центральных ионов никеля, меди и цинка, определяющих термодинамическую устойчивость комплексов, на термические характеристики их комплексов с L-КМГК.

Логарифмы констант устойчивости комплексонатов металлов с L-КМГК были рассчитаны с помощью программы «New DALSFЕК».

Результаты представлены в табл. 1. В эту же таблицу помещены данные по устойчивости комплексонатов металлов с рацематом N-(карбоксиметил)глутаминовой кислоты (КМГК, H<sub>3</sub>B), полученные ранее.

Таблица 1.

Логарифмы констант устойчивости комплексов никеля, меди и цинка с оптическим изомером и рацематом КМГК

Комплекс	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
MeNB	-	10,56 [4]	-
MeHZ	12,70±0,05	13,21±0,05	11,59±0,05

В твердом виде комплексонаты никеля, меди и цинка синтезировали взаимодействием солей этих металлов с комплексонами, аналогично [3] при pH = 4. В результате были выделены и идентифицированы монопротонированные комплексы никеля, меди и цинка с оптическим изомером L-КМГК.

Идентификация состава синтезированных твердых протонированных комплексонатов металлов осуществлялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрометре «Квант-Z.ЭТА-1».

Термогравиметрическое исследование всех комплексонатов выполнено на дифференциальном сканирующем калориметре STA 449F фирмы «NETZSCH». Для измерения брали навеску 10±5 мг, нагревание осуществляли со скоростью 10°С/мин до 500°С.

По наблюдаемым экзо- и эндотермическим эффектам на графиках разложения изученных комплексов удалось определить стадии дегидратации (эндотермический эффект) и разложения (экзотермический эффект) (рис. 1–3).

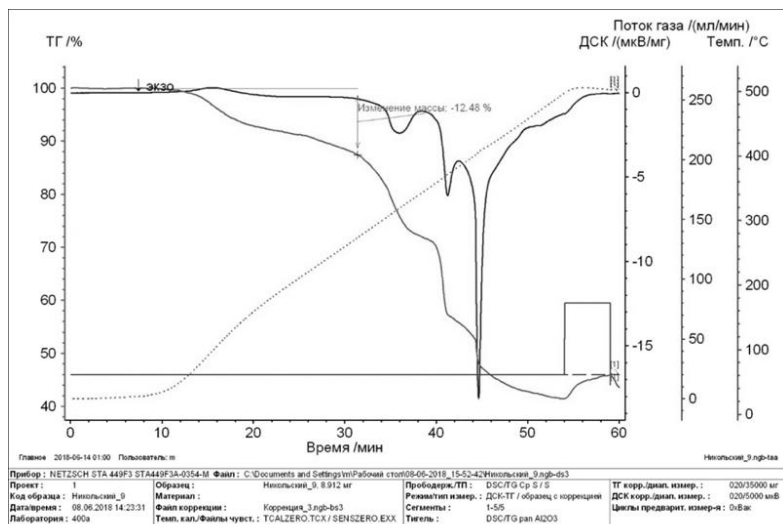


Рис. 1. Термогравиметрический анализ комплекса никеля с L-КМГК.

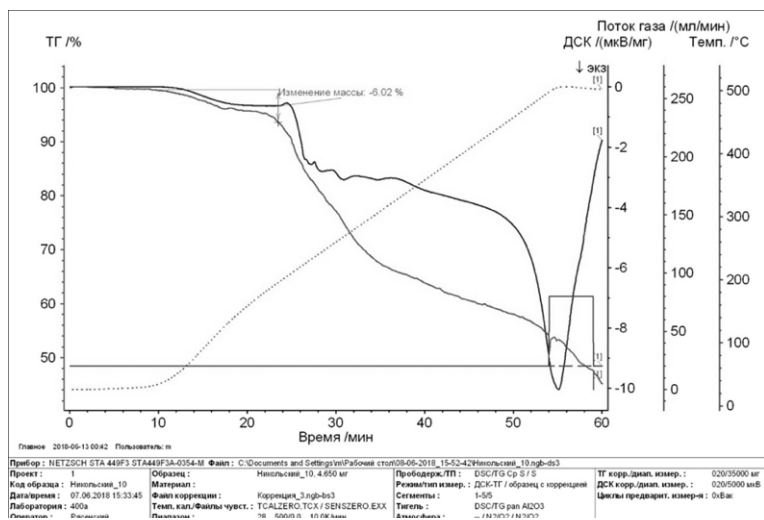


Рис. 2. Термогравиметрический анализ комплекса меди с L-КМГК.

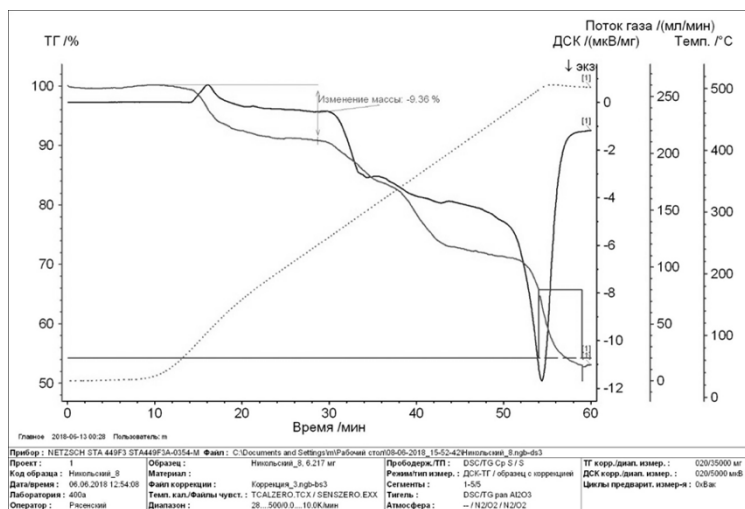


Рис. 3. Термогравиметрический анализ комплекса цинка с L-КМГК.

Результаты исследования термической устойчивости кристаллогидратов комплексов металлов с оптическими изомерами комплексонов отражены в табл. 2.

Таблица 2.

Термическая устойчивость комплексонов металлов с оптически активными формами комплексонов

Комплексоонат	Дегидратация, °С	Разложение органической составляющей, °С
NiHZ·2H <sub>2</sub> O	145	340
CuHZ·H <sub>2</sub> O	140	310
ZnHZ·2H <sub>2</sub> O	140	320

В результате эксперимента установлено, что термическая устойчивость комплексов Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> с оптическим изомером L-КМГК имеет обратно пропорциональную зависимость от ионного радиуса металла-комплексобразователя [5], что практически согласуется с рядом Ирвинга – Вильямса по термодинамической устойчивости комплексов Ni<sup>2+</sup> <Cu<sup>2+</sup>> Zn<sup>2+</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Т. Sillanpaa, Т. А. Kurniawan, W.H. Lo, Chemosphere, 2011, 83, 1443.
2. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No. 4. P. 708; DOI: 10.1134/S1990793117040200 (Логинава Е.С., Никольский В.М. // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 94; DOI: 10.7868/S0207401X1708009X).
3. Biberina E.S., Nikol'skii V. M., Feofanova M.A. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. No. 10. P. 1916; <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2978-71> (Биберина Е.С., Никольский В.М., Феофанова М.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 10. С. 2206).
4. Snyder R., Angelici R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V. 35. P. 523.
5. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2008. Т.49. №6. С. 363-367.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ЭНАНТИОМЕРОВ ТИРОЗИНА В ЛЕКАРСТВЕННЫХ  
ПРЕПАРАТАХ**

Тирозин (Тир) ароматическая альфа-аминокислота, существующая в двух оптически изомерных формах. L-Тир входит в состав белков всех известных живых организмов, а также в состав ферментов, во многих из которых именно Тир отведена ключевая роль в ферментативной активности и её регуляции. Это вещество участвует в липидном обмене, нормализует работу надпочечников, гипофиза, щитовидной железы, регулирует аппетит, а также улучшает синтез меланина. Низкий уровень тирозина в организме способствует развитию различных болезней, таких как альбинизм и алкаптонурия. Являясь заменимой аминокислотой, тирозин поступает в организм вместе с различными продуктами питания и лекарственными препаратами. Для контроля качества лекарственных препаратов, установления их производителя и обнаружения дженериков в настоящее время всё чаще применяются электрохимические методы, а в частности вольтамперометрия. Энантиоселективные сенсоры позволяют довольно просто и быстро при низкой стоимости анализа определять с высокой точностью энантиомеры тирозина [1-4].

В данной работе разработан сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ) модифицированного композитом полиэлектролитного комплекса хитозана (ПЭК) с аминокислотным комплексом кобальта  $[\text{Co}(\text{L-Ala})(\text{L-Phe})]$  для вольтамперометрического определения энантиомеров Тир. Изучены электрохимические и аналитические характеристики предложенного сенсора при регистрации вольтамперограмм энантиомеров Тир, влияние присутствующих в фармацевтических формах в различных сочетаниях и концентрациях вспомогательных веществ и L-аминокислот на чувствительность сенсоров к энантиомерам Тир. Показано, что зависимость аналитического сигнала от концентрации линейна в диапазоне от  $2 \times 10^{-5}$  до  $5 \times 10^{-4}$  М с пределами обнаружения  $6.22 \times 10^{-5}$  для D-Тир и  $4.73 \times 10^{-5}$  для L-Тир. Предложенный сенсор проявляет большую чувствительность к L-Тир. Для оценки правильности определения энантиомеров Тир использован метод «введено-найдено». Величина относительного стандартного отклонения не превышает 4.5% во всем диапазоне

исследуемых концентраций. Показано, что неэлектроактивные аминокислоты и вспомогательные вещества практически не оказывают мешающего влияния на величину аналитического сигнала. Относительное стандартное отклонение колеблется в пределах 0.3-9.5% во всем диапазоне исследуемых концентраций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зильберг Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Жигалова А.А., Ибрагимова А.А. // Вестник Башкирского университета. - 2021. - Т. 26, №4. - С. 877-885

2. Зильберг Р. А. Хиральный вольтамперометрический сенсор на основе модифицированного циануровой кислотой пастового электрода для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Зильберг Р. А., Майстренко В. Н., Кабирова Л. Р., Гуськов В. Ю., Хамитов Э. М., Дубровский Д. И. // Журн. аналит. химии. - 2020. - Т. 75, №1. - С. 80–91

3. Яркаяева Ю. А. Вольтамперометрический сенсор на основе композита 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Яркаяева Ю. А., Дубровский Д. И., Зильберг Р. А., Майстренко В. Н., Корнилов В. М. // Журн. аналит. химии. - 2020. - Т. 75, №12. - С. 1108–1118.

4. Dong S. Q. Electrochemical sensor for discrimination tyrosine enantiomers using graphene quantum dots and beta-cyclodextrins composites / Dong S. Q., Bi Q., Qiao C. D., Sun Y. M., Zhang X., Lu X. Q., Zhao L // Talanta. - 2017. - V. 173. - P. 94



**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГУМИНОВЫХ  
ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ КОЛЛОИДНЫМ РАСТВОРОМ ОКСИДА  
МЕДИ (I)**

В настоящее время актуальными являются вопросы обнаружения гуминовых веществ в водах. Ввиду гетерогенной структуры гуминовых веществ, позволяющим им действовать как комплексообразующий агент для тяжелых металлов и как место агрегации органических загрязнителей [1].

Водорастворимые гуминовые вещества, находящиеся в водах во взвешенном состоянии, а также в коллоидно- и истинно растворенном состоянии, обуславливают ее цветность [2]. Сложность природы гуминовых веществ усложняет количественное определение гуматов в водных средах.

В настоящий момент наиболее перспективным является применение спектрофотометрического способа определения водорастворимых гуминовых веществ с использованием комплексообразующего агента, за счет относительно более низкой стоимости метода, более простого процесса проведения анализа, а также возможности предоставления данных о поглощении в ультрафиолетовой и видимой областях.

Для количественного определения водорастворимых гуминовых веществ в воде использовался коллоидный раствор оксида меди (I). Для его получения раствор  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  добавляли к раствору, содержащему равные объемы  $\alpha$ -(D)-глюкозы и NaOH с молярным соотношением 1:125. Полученную смесь нагревали и выдерживали в течение 2 часов, после чего подвергали декантации.

Определение гуминовых веществ в водных растворах проводили путем смешения 5 мл коллоидного раствора оксида меди (I) и 20 мл анализируемого раствора, содержащего различные концентрации гуминовых веществ. В полученной смеси измеряли оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны 266 нм.

Поглощение раствора увеличивалось с увеличением концентрации гуминовых веществ в водном растворе, также наблюдалась линейная зависимость определения гуминовых веществ в водных растворах с различными концентрациями с использованием коллоидного раствора оксида меди (I) (рисунок 1).

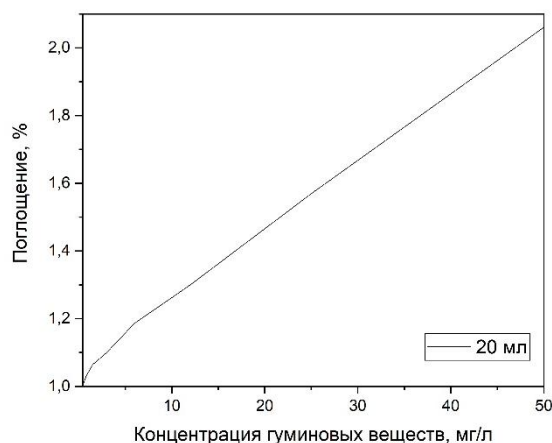


Рис. 1. Зависимость определения гуминовых веществ в водном растворе с использованием коллоидного раствора

Таким образом коллоидный раствор  $\text{Cu}_2\text{O}$ , стабилизированный карбоновой кислотой, используемый в качестве комплексообразующего агента, может успешно использоваться для количественного определения содержания гуминовых веществ в водных средах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rajkumar D. Electrochemical treatment of industrial wastewater / D. Rajkumar // Journal of Hazardous Materials. – 2004. – V. 113. № 1-3. – P. 123-129.
2. Firmino A., Borato C. E., Leite F. L., Oliveira O. N., Silva W. T. L., Mattoso L. H. C. Sensors for Detecting Humic Substances and Heavy Metal Complexes in Waters. / A. Firmino, C. E. Borato, F. L. Leite, O. N. Oliveira, W. T. L. Silva, L. H. C. Mattoso // 12th International Symposium on Electrets. – 2005. doi:10.1109/ise.2005.1612413

Масалимов А.С., Туктыбаева А.Е.,  
Рахимжанова А.С, Пернебай М.А.,  
Абилканова Ф.Ж., Никольский С.Н.  
(Карагандинский университет имени академика  
Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан)

## НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Квантово-химическая лицензионная программа «Gaussian-2016» (USA) позволяет производить ab-initio расчеты углеродных нанокластеров в ограниченном Хартри-Фоковском приближении ROHF [1,2]. В таблице 1 приведены, полученные нами указанным методом с использованием орбитального базиса 3-21G, величины адиабатических потенциалов ионизации (ПИ-а) и сродства к электрону (СЭ) известных фуллеренов и нанотрубок и для сравнения представлены рассчитанные параметры некоторых органических электроноакцепторов.

Таблица 1 – Величины адиабатических потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул, рассчитанные в ограниченном Хартри-Фоковском приближении (ROHF) с применением базиса 3-21G

№ п/п	Окислитель	ПИ-а, эВ	СЭ, эВ
1	Бензол	-8,254161536	-3,249330496
2	Нафталин	-7,253821204	-2,023429896
3	Антрацен	-6,487721768	-1,14589732
4	Фенантрен	-7,057785956	-1,806631892
5	Пирен	-6,62380898	-1,282447136
6	Бензпирен	-6,25780758	-0,881777648
7	Коронен	-6,716220932	-1,292597212
8	Фуллерен-60	-7,859888342	0,938329439
9	Фуллерен-70	-7,760024491	1,136029877
10	Нанотрубка-3,3	-5,666987800	0,619088390
11	Нанотрубка-5,5	-5,031628930	1,277326110

Из указанных расчетных данных таблицы 1 видно, что если процесс одноэлектронной ионизации органических молекул и углеродных нанокластеров является эндотермическим, то присоединение электрона к фуллеренам и нанотрубкам с внешними диаметрами 3,3 и 5,5 нанометров, происходит экзотермически. Другими словами, углеродные нанокластеры являются более

сильными окислителями, чем даже бензапирен, известный своей агрессивной канцерогенностью.

На рисунке 1 представлена геометрия внутрисферного комплекса фуллерена  $C_{60}$  с атомом калия.

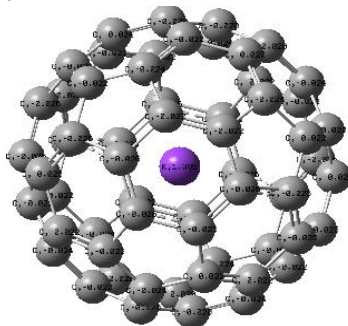


Рисунок 1 – Электронное строение эндоэдрального фуллерита калия, полученное *ab-initio* ROHF-методом в базисе 3-21G

Таблица 2 – Маллиkenовские заряды катионов в эндоэдральных солях фуллерена, рассчитанные методом ROHF в базисе 3-21G [3]:

№ п/п	Атом	Конфигурация	Заряд
1	Водород	$1s^1$	+0.001053
2	Литий	$2s^1$	+1.297390
3	Углерод	$2s^2 2p^2$	+ 0.006965
4	Калий	$4s^1$	+1.395000
5	Кальций	$4s^2$	+2.246211
6	Алюминий	$3s^2 3p^1$	+1.279493
7	Цинк	$3d^{10} 4s^2$	+1.215991

В таблице 2 представлены полученные нами компьютерными расчетами данные, которые показывают степени поляризации металлических катионов в неорганических солях фуллерена.

Следует отметить, что правильные симметрично сферические соли с фуллереном были зарегистрированы квантово-химически только для данного нанокластера с атомами калия, алюминия и цинка. С атомами лития и кальция были получены несколько асимметричные соли, в которых металлические атомы не попали в геометрический центр фуллерена и несколько сместились от него.

На примере атома калия показано, что в экзоэдральных комплексах калия с фуллереном  $C_{60}$  атом металла поляризуется в меньшей степени, чем в эндоэдральной структуре, а сближение атома кальция с  $\pi$ -электронной шестиугольной гранью нанокластера на реакционное расстояние затрудняется специфической геометрией ВЗМО образующегося комплекса.

Таблица 3 – Величины атомных зарядов  $Q_M$  и расстояний  $R$  в экзоэдральных комплексах  $C_{60}$  с металлами

№ п/п	Атомы	Величины $Q_M$ в эндоэдральных $C_{60}$	Величины $Q_M$ в экзоэдральных $C_{60}$	$R, \text{Å}$
1	Калий	1,395000	0.919912	2,99402
2	Кальций	2,246211	-0,006276	5,97646

Указанные факты позволяют заключить, что приведенные углеродные нанокластеры, являясь сильными окислителями, уподобляются льюисовским кислотам. С этой точки представлялось интересным исследование влияния сферического и цилиндрического электростатических полей фуллерена и нанотрубок на устойчивость линейного димера воды-комплекса за счет ординарной водородной связи:  $XH + Y = XH \cdots Y$ . Квантово-химические *ab-initio* RОНF 3-21G расчеты показали, что в молекулярном линейном КВС длина водородного мостика равна  $R_{OH \cdots O} = 2,797242 \text{ Å}$ . В то же время суммарный заряд на кислой компоненте ЛКВС составляет величину  $q_{XH} = 0.053$ , тогда как этот параметр для основной компоненты ЛКВС равен  $q_Y = 0.053$ .

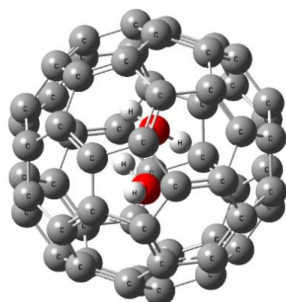


Рисунок 2 – Строение внутрисферного комплекса  $C_{60}$  с линейным димером воды, рассчитанное *ab-initio* методом RОНF 3-21G

Графический драйвер программы «GaussViewer-6» показывает, что оптимизация геометрии эндоэдрального нанокластера с димером воды приводит к разрыву водородной связи в линейном КВС путем скручивания мономеров в параллельных плоскостях, но в противоположном направлении (см. рис.2).

Аналогичные расчеты с углеродным нанокластером  $C_{70}$  иллюстрируют, что димер воды не распадается, но происходит изгиб водородного мостика в молекулярном КВС внутри фуллеренового эллипсоида (см. рис.3).

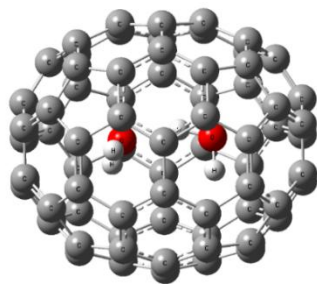


Рисунок 3 – Расчетная геометрия эндодрального фуллерена  $C_{70}$  с линейным димером воды

Неэмпирические расчеты поведения димера воды внутри углеродных нанотрубок показали, что в НТ-3,3 водородный мостик в молекулярном КВС увеличивается до  $R_{\text{ОНО}} = 3,102140 \text{ \AA}$ . Этот факт свидетельствует о диссоциации димера на мономеры (см. рис.4).

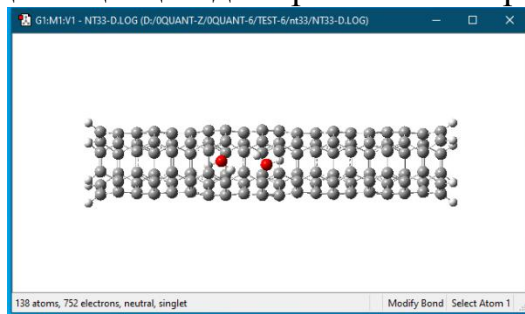


Рисунок 4 – Структура линейного димера молекул воды, расположенной по центру цилиндрической оси нанокластера НТ-3,3

Аналогичные расчеты в эндодрическом комплексе углеродной нанотрубки НТ-5,5 с димером воды указывают на то, что длина водородного мостика в такой системе даже уменьшается до величины  $R_{\text{ОНО}} = 2,767242 \text{ \AA}$ . Следует отметить тот факт, что атомы углеродных нанокластеров могут образовывать дополнительные связи с гостевыми атомами и молекулами. Этот вопрос представляет отдельный интерес для изучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Foresman J.B., Frish A.E., Exploring chemistry with Electronic Structure Methods, Third Edition, Gaussian, Inc., Wallingford, CT USA, 2015, p.263.
2. Попов А.М., Вычислительные нанотехнологии, Кнорус, Москва, 2014, с.122.
3. Суздаев И.П., Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов, Москва, Комкнига, 2006, с.282.

УДК: 621.774

Солоницын А. Р.<sup>1</sup>, Мялкин И. В.<sup>1</sup>, Кудашов Д. В.<sup>2</sup>, Удод К. А.<sup>2</sup>

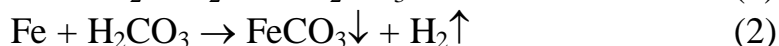
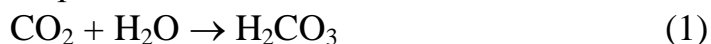
<sup>1</sup>Выксунский филиал НИТУ «МИСиС», Выкса, Россия

<sup>2</sup>АО «Выксунский металлургический завод», Выкса, Россия

## ИССЛЕДОВАНИЕ СО<sub>2</sub>-КОРРОЗИИ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ

Уже несколько десятков лет нефтегазодобывающие компании терпят убытки из-за скорого выхода из строя промышленного оборудования.

Наличие углекислого газа в добываемой газодонефтяной эмульсии провоцирует процесс, представленный в уравнениях 1, 2. Образующийся типичный продукт СО<sub>2</sub>-коррозии - карбонат железа FeCO<sub>3</sub>, остаётся на внутренних поверхностях трубопроводов. Проблема заключается в том, что такое «покрытие» имеет очень низкую стойкость к абразивам, которых в добываемой среде достаточно много. Мелкие частицы породы под действием турбулентных течений вымывают слои карбоната железа, тем самым утончая стенки труб. Длительное воздействие приводит к сквозной коррозии и, как следствие, аварии на добывающей скважине.



Методы определения стойкости сталей к СО<sub>2</sub>-коррозии, применяемые на данный момент большинством компаний-производителей труб не дают возможности объективной оценки. Наиболее распространённым способом определения скорости коррозии является гравиметрический метод. Такие испытания проводят в статичных средах. Условия, воссоздаваемые в процессе испытаний, далеки от реальных условий эксплуатации труб и направлены на получение сравнительных данных по каждому варианту стали. Тип оборудования, применяемый для данных испытаний, позволяет регистрировать концентрацию СО<sub>2</sub> в растворе, его рН и температуру, а также шероховатость поверхности испытываемых образцов.

В работе были проанализированы данные, полученные путём исследования вышеупомянутым методом с использованием испытательной установки «Монитор Стенд-А». В испытании участвовала трубная сталь класса прочности К52, химический состав которой указан в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав стали с классом прочности K52

Содержание химических элементов, мас. %												
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Cu	Nb	Co	W
,05	,25	,78	,005	,002	,7	,011	,09	,02	,16	,026	,009	,004
*Остальное - Fe												

Даже наибольшая зарегистрированная скорость коррозии 0,38 мм/год очень далека от реальных показателей. На насосно-компрессорных трубах, которые эксплуатировались российскими нефтедобывающими компаниями, регистрировались скорости коррозии до 15 мм/год. Такие скорости коррозии способны вывести из строя нефтепромысловое оборудование менее, чем за 100 суток. Частая замена магистралей приводит к увеличению себестоимости добываемой нефти.

Для понимания реальной скорости коррозии сталей предлагается использовать испытательную установку, которая ко всему прочему будет обладать функциями создания турбулентных течений, добавления в раствор абразивных частиц и продувки раствора сероводородом H<sub>2</sub>S.



**КОМПОЗИТНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ  
СЕНСОР НА ОСНОВЕ БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ  
РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ  
НАПРОКСЕНА**

Энантиомерами называется пара стереоизомеров, представляющих собой зеркальные отражения друг друга, не совмещаемые в пространстве. Энантиомерные формы молекул часто проявляют различную биологическую активность. Это обусловлено тем, что рецепторы, ферменты, антитела и другие элементы живых организмов также обладают хиральными свойствами. В то время как один энантиомер оказывает положительное фармакологическое действие на организм человека, второй либо не оказывает влияния вовсе, либо может вызывать различные побочные эффекты. Это стимулировало развитие исследований в области распознавания и определения энантиомеров лекарственных соединений. Обычно для этого используют спектрофотометрию, хроматографические методы, капиллярный электрофорез и др. В настоящее время всё больший интерес вызывают электрохимические энантиселективные сенсоры [1-3].

В данной работе были исследованы возможности бетулина и его производных в качестве хиральных селекторов при создании композитных энантиселективных вольтамперометрических сенсоров селективных к энантиомерам Nap. В качестве аналитического сигнала рассматривали второй пик окисления Nap, так как коэффициент селективности  $i_{p2R}/i_{p2S} > i_{p1R}/i_{p1S}$ . Наибольшая разница в аналитических сигналах наблюдается для сенсора, модифицированного БК. Установлен линейный диапазон концентраций от  $2.5 \cdot 10^{-5}$  до  $7 \cdot 10^{-4}$  М, с пределами обнаружения  $1.58 \cdot 10^{-5}$  М и  $2.17 \cdot 10^{-5}$  М для R- и для S-Nap соответственно. Наибольшую чувствительность сенсор проявляет к R-Nap. Установлено, что электродный процесс окисления Nap на СУЭ/ПЭК/БК/Ц контролируется диффузией.

Для оценки правильности определения энантиомеров Nap предложенным сенсором использовали метод "введено-найдено". Сенсор с высокой точностью определил концентрации модельных растворов во всем линейном диапазоне, относительное стандартное отклонение во всех случаях не превышает 0.3%, что говорит о

хорошей воспроизводимости, а значения относительной погрешности измерений, не превышающие 0.3%, свидетельствует о высокой правильности измерений.

Правильность определения R- и S-Nар в моче и плазме крови человека была оценена методом "введено-найдено". Относительное стандартное отклонение при определении энантиомеров Нар не превышает 2.7%, а относительная погрешность измерений – 3.0%. Статистическая оценка результатов методом "введено-найдено" свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

Таким образом, разработанный вольтамперометрический композитный сенсор СУЭ/ПЭК/КЗ/Ц для селективного распознавания и определения энантиомеров Нар, характеризуется высокой чувствительностью и точностью результатов измерений. Особенностью энантиоселективного вольтамперометрического сенсора использующего в качестве хирального селектора БК является введение в композит помимо ПЭК частиц цеолита, что позволяет увеличить эффективную площадь поверхности электрода и повысить воспроизводимость измерений. Полученные данные свидетельствуют о том, что данный сенсор может быть применен в качестве эффективной хиральной платформой для распознавания и определения энантиомеров Нар в образцах плазмы крови и мочи человека.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / Майстренко В.Н., Зильберг Р.А. // Журн. аналит. химии. - 2020. - Т. 75, №12. - С. 1080 - 1096.
2. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры: новые решения / Майстренко В.Н., Сидельников А.В., Зильберг Р.А. // Журн. аналит. химии. - 2018. - Т. 73, №1. - С. 3 - 13.
3. Майстренко В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. // Уфа: Изд-во БашГУ. - 2018. - 188 с.

## **ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ЦИНКА ОКСИХИНОЛИНОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ**

Из существующего уровня техники известен способ колориметрического определения концентрации цинка в водных растворах. Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет комплексного соединения цинка с дитизоном с дальнейшим извлечением дитизоната цинка в слой четыреххлористого углерода при  $\text{pH}=4,5-1,8$  и колориметрированием в области 535 нм [1].

Этот способ предусматривает процедуру экстракции окрашенного продукта органическим растворителем, отделение органического слоя с дитизонатом цинка, перевод цинка в водный раствор, отделение и нейтрализацию водного слоя с последующим титрованием цинка Трилоном Б. Набор перечисленных процедур существенно увеличивает время определения концентрации цинка в пробе.

Также известен способ определения цинка в водных растворах по реакции «родамина С» с ионами цинка с образованием окрашенного комплексного соединения, при котором осуществляется экстрагирование образованного комплекса диэтиловым эфиром с последующим измерением светопоглощения образующегося коллоидного водного раствора [2].

Этот способ неудобен из-за высокой погрешности и длительности определения.

Более экспрессным является способ определения цинка антралиновой кислотой осаждением комплекса  $\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  из нейтральных и слабокислых растворов, однако к недостаткам способа относится мешающее определению присутствие большинства других металлов, кроме щелочных и щелочноземельных металлов [3].

Возможно также определение цинка 8-оксихинолином осаждением цинка в виде желтого кристаллического осадка  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}$  из уксуснокислых растворов. После сушки при  $130-140^\circ\text{C}$  анализируется гравиметрическая форма оксихинолята цинка  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2)$ . Осаждению не мешают алюминий, хром, железо, свинец, висмут, олово, мышьяк, кобальт, никель и марганец. Медь приходится маскировать тиомочевинной [3].

Необходимость проведения процесса маскирования меди, приводит к дополнительному приготовлению и использованию тиомочевины.

Предлагаемый нами инновационный метод анализа цинка позволяет избежать процесса маскирования меди тиомочевинной.

Мы предложили перед проведением анализа цинка устранить присутствие меди, как металла, стоящего в ряду активности после водорода, электролитическим осаждением.

Полноту осаждения меди удобно контролировать помещением 2-3 капель исследуемого раствора на часовое стекло с прибавлением 2 капель ацетата натрия и 2 капель раствора желтой кровяной соли. Если не появляется красновато-бурый осадок  $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , осаждение меди на катоде можно считать законченным.

Для осуществления экспериментов приготовили:

- модельный раствор, содержащий по 16 мг/дм<sup>3</sup> меди и 16 мг/дм<sup>3</sup> цинка, а также по 5 г ацетата натрия и 5 см<sup>3</sup> уксусной кислоты для поддержания рН = 4–5;
- 0,05 М раствор тиомочевины, содержащий 3,8 г/дм<sup>3</sup> тиомочевины, для маскирования меди в растворе;
- 5 % уксуснокислый раствор 8-оксихинолина;
- электролизер с угольными электродами.

В ходе экспериментов осуществляли электролиз 1 дм<sup>3</sup> модельных растворов в течение 30 с на угольных электродах при напряжении 1,7 В и катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. После электролиза измеряли массу катода с осажденной на него медью. С помощью капельной реакции с желтой кровяной солью убеждались в полном осаждении меди благодаря отсутствию красновато-бурого осадка  $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Для анализа цинка раствор после электролиза нагревали до 60<sup>0</sup>С и вводили 100 мм<sup>3</sup> 5 % уксуснокислого раствора 8-оксихинолина, оставляли на кипящей водяной бане до коагуляции осадка. Осадок отфильтровывали, промывали и сушили при 130 -140<sup>0</sup>С до постоянной массы. Вес осадка отвечает содержанию цинка в соединении  $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2125724, опубл. 27.01.1999. Способ определения цинка в воде / Автор Ахметов Т.И.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984, С. 164.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов. М., Высшая школа, 2001, С. 221-222.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОВКИ ПОКОВОК И ЗАГОТОВОК КРУГЛОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ**

Одной из самой важной отрасли производства для многих стран мира является машиностроение. Именно на эту отрасль в развитых странах мира, таких как Япония, США, Германия и другие, приходится более 1/3 общего объема промышленной продукции. Именно поэтому в странах, где развито машиностроение, уделяется большое внимание развитию данной отрасли и выделению на это хорошего финансирования. В Казахстане также уже не одно десятилетие машиностроительной отрасли уделяется большое внимание и в разные годы реализовывались различные государственные программы по развитию и поддержке данной отрасли. Например, в настоящее время в Казахстане реализуется государственная программа «Дорожная карта развития машиностроения на 2019–2024 годы».

Также уже давно известно, что дальнейшее совершенствование машиностроительной отрасли во многом зависит от конструкционных материалов (и в первую очередь от различных конструкционных материалов и сплавов), используемых для изготовления деталей и конструкций, в том числе работающих в напряженных условиях. Поэтому производители различной металлопродукции уделяют уже не одно десятилетие более высокие требования к характеристикам (в том числе механическим), используемых материалов. Добиться повышения механических свойств большинства металлов и сплавов возможно измельчением их структуры до мелкозернистого состояния различными способами обработки давлением и в первую очередь ковкой. А если требуется добиться измельчения исходной структуры до мелкозернистого состояния без существенного изменения исходных размеров заготовки, и соответственно без существенных энергозатрат, то в этом случае предпочтение отдается способам ОМД, реализующим в процессе деформирования дополнительные сдвиговые или знакопеременные деформации. При изготовлении поковок и заготовок круглого поперечного сечения, такой инновационной технологией является ковка в новом кузнечном инструменте [1],

реализующем знакопеременные деформации во всем объеме деформируемого металла.

Целью данной работы являлось исследование влияния новой инновационной технологииковки на структуру инструментальной штамповой стали марки 5XB2C. Для этого пруток диаметром 40 мм в исходном состоянии был подвергнут отжигу при температуре 700°C с выдержкой в печи при данной температуре 40 минут. После чего пруток был разрезан на мерные заготовки длиной 400 мм. Далее одна партия полученных мерных заготовок была подвергнута ковке в новом кузнечном инструменте в два этапа по следующей схеме:

1) предварительно нагретые до температуры 1000°C заготовки обжимали по всей длине по схеме, представленной на рис. 1;

2) чтобы приблизить форму поперечного сечения продеформированной заготовки к круглой, на втором этапе была осуществлена серия обжатий заготовки в данных бойках по всей длине с кантовкой ее на 45° сначала, а потом и на 30°.

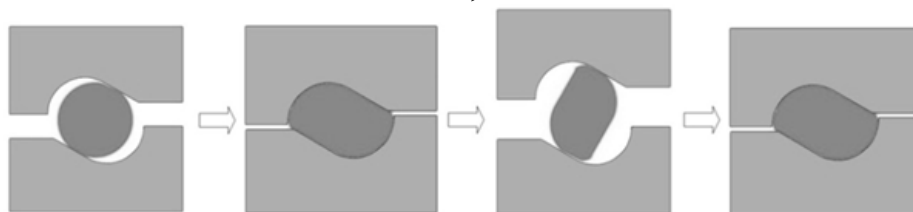


Рис 1. Конструкция нового кузнечного инструмента и схема первого этапа деформирования в нем

В результате деформирования заготовок по предлагаемой схеме были получены заготовки поперечного сечения приближенного к кругу, имеющего диаметр 30,0 мм. Уков при этом составил 1,78.

Для изучения микроструктуры из продеформированных заготовок, а также исходных не деформированных (после отжига) заготовок на отрезном станке для влажной абразивной резки были вырезаны образцы для подготовки микрошлифов на полировально-шлифовальном станке. Для травления микрошлифов был использован следующий реактив: 10 мл 4%-ного спиртового раствора пикриновой кислоты, 10 мл 5%-ного спиртового раствора азотной кислоты.

Металлографические исследования проводили на металлографическом микроскопе DM IRM фирмы Leica в соответствии с требованиями ГОСТ 5639-82.

Вследствие нагрева исходных заготовок до температуры 700°C и выдержке при данной температуре исходной структурой дляковки стали 5XB2C являлся феррито-перлитная структура (около 63% перлита и соответственно около 47% феррита). Проведенный предварительный отжиг заготовок перед ковкой за счет полной

перекристаллизации металла позволил не только получить в них равноосную структуру со средним размером зерна 42 мкм (рис. 2, а), но снять все внутренние напряжения.

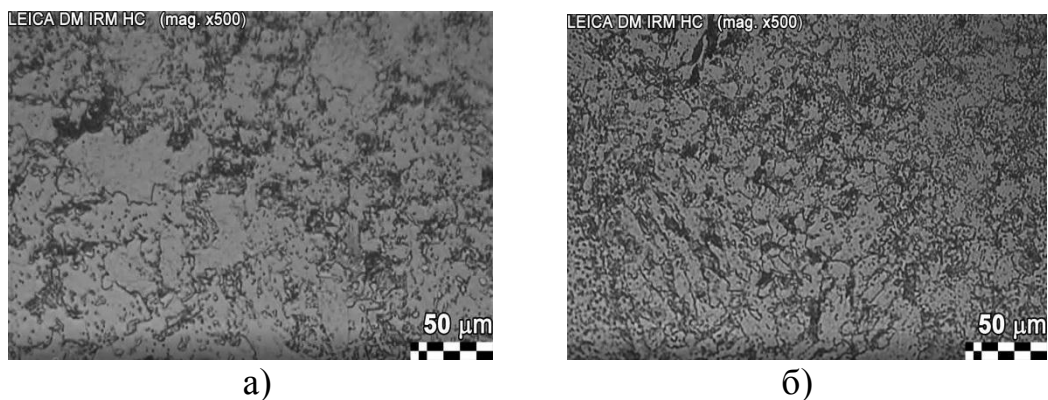


Рис 2. Микроструктура стали 5XB2С: до деформирования (а), после деформирования (б)

Послековки данных заготовок по предлагаемой технологии в новом кузнечном инструменте, реализующем знакопеременную деформацию, была получена однородная структура по всему объему заготовки (рис 2, б). При этом полученная микроструктура сохранила свое феррито-перлитное состояние, но произошла ее фрагментация на более мелкие зерна. Так средний размер зерен феррита и перлита после деформирования составил 18 мкм.

Вывод: в ходе проведенных исследований было доказано, что использование для получения поковок и заготовок круглого поперечного сечения предлагаемой технологииковки и кузнечного инструмента для ее реализации, позволяет при незначительных изменениях размеров исходных заготовок получать металл с равномерно распределенной равноосной мелкозернистой структурой. Это, в свою очередь, позволяет прогнозировать получение более высококачественных поковок и заготовок круглого поперечного сечения при меньших энергозатартах по сравнению с полученными по действующим в настоящее время технологиямковки в плоских, комбинированных или вырезных бойках.

*Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (Грант № AP09259236).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патент на полезную модель РК №5700. Инструмент для протяжки заготовок/ И.Е. Волокитина, А.Б. Найзабеков, С.Н. Лежнев, Е.А. Панин, А.В. Волокитин. 2020, Бюл.52.

## **ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗО- И ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ ГАЗООЧИСТОК ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

В настоящее время объемы использования пыли газоочистных установок электросталеплавильных печей (ПГУ) крайне незначительны, при хранении они оказывают воздействие на окружающую среду, в то же время они представляют собой материал, имеющий ценный состав (оксиды железа, цветных металлов и др.) и перспективный для вторичного использования. Однако вторичное использование цинксодержащей ПГУ в черной металлургии приводит к накоплению цинка в футеровках доменных печей и частым неисправностям. Наибольшее применение в практике обесцинкования пылей и шламов получили пирометаллургические способы, сочетающие процессы твердофазного восстановления оксидов углеродосодержащими материалами с возгонкой металлического цинка, свинца и других летучих примесей и получением металлизированного железосодержащего губчатого продукта (вельц-процесс в цветной металлургии). Восстановление происходит, как правило, во вращающихся трубчатых печах при температурах 1100-1200°C. В процессе восстановления, наряду с образованием железа металлического, удаляется до 99 % цинка и свинца. Целью данной работы является экспериментальное исследование процессов восстановления ПГУ с получением цинкового концентрата и губчатого железа, определение оптимальных условий процесса, исследование физико-химических характеристик, гранулометрического и фазового состава исходных материалов и продуктов восстановления, установление оптимальных условий эффективной металлизации ПГУ.

Для изучения процесса восстановления были изготовлены брикетированные композиции, состоящие из ПГУ сталеплавильного цеха и углеродного восстановителя – угольного кокса ГОСТ 8935-2020 (УК). Для таблетирования угольный кокс и порошки ПГУ предварительно измельчали на лабораторной лопастной мельнице DJ-04 (Китай, Yontai Lingyu Powder Machinery Co.) и просеивали через сито с размером ячеек 100 мкм. При изготовлении таблетированных образцов использовали порошки крупностью менее 100 мкм. Образцы 1, 2 были получены после смешивания ПГУ и уголь кокса при их



массовом соотношении 4 : 1, 2,5 :1 соответственно. Таблетирование смесей осуществляли в необогреваемых цилиндрических стальных пресс-формах внутренним диаметром 15 мм на гидравлическом прессе при давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 30 сек. Процесс восстановления проводили при термической обработки таблеток в токе газовой смеси (Ar/H<sub>2</sub>-5%) в лабораторной трубчатой электропечи SNOL 0,4/1250 при температурах 1000 и 1100°C в течение 60 минут. Расход газовой смеси Ar/H<sub>2</sub> составлял около 1,5 см<sup>3</sup>/с. После выдержки в течение заданного времени восстановления печь отключали, кварцевую трубку выдвигали из печи на расстояние достаточное для того, чтобы лодочка с образцами находилась вне горячей зоны. Одну часть образцов охлаждали на воздухе, другую часть образцов охлаждали в течение 30 мин в токе газовой смеси Ar/H<sub>2</sub>.

Степень металлизации ( $\varphi$ ) рассчитывали по результатам определения содержания общего железа ( $Fe_{общ.}$ ) и металлического ( $Fe_{мет.}$ ), выполненного в соответствии с ГОСТ 32517.1-2013 и ГОСТ 26482-90, по формуле  $\varphi = Fe_{мет.}/Fe_{общ.} \cdot 100\%$ .

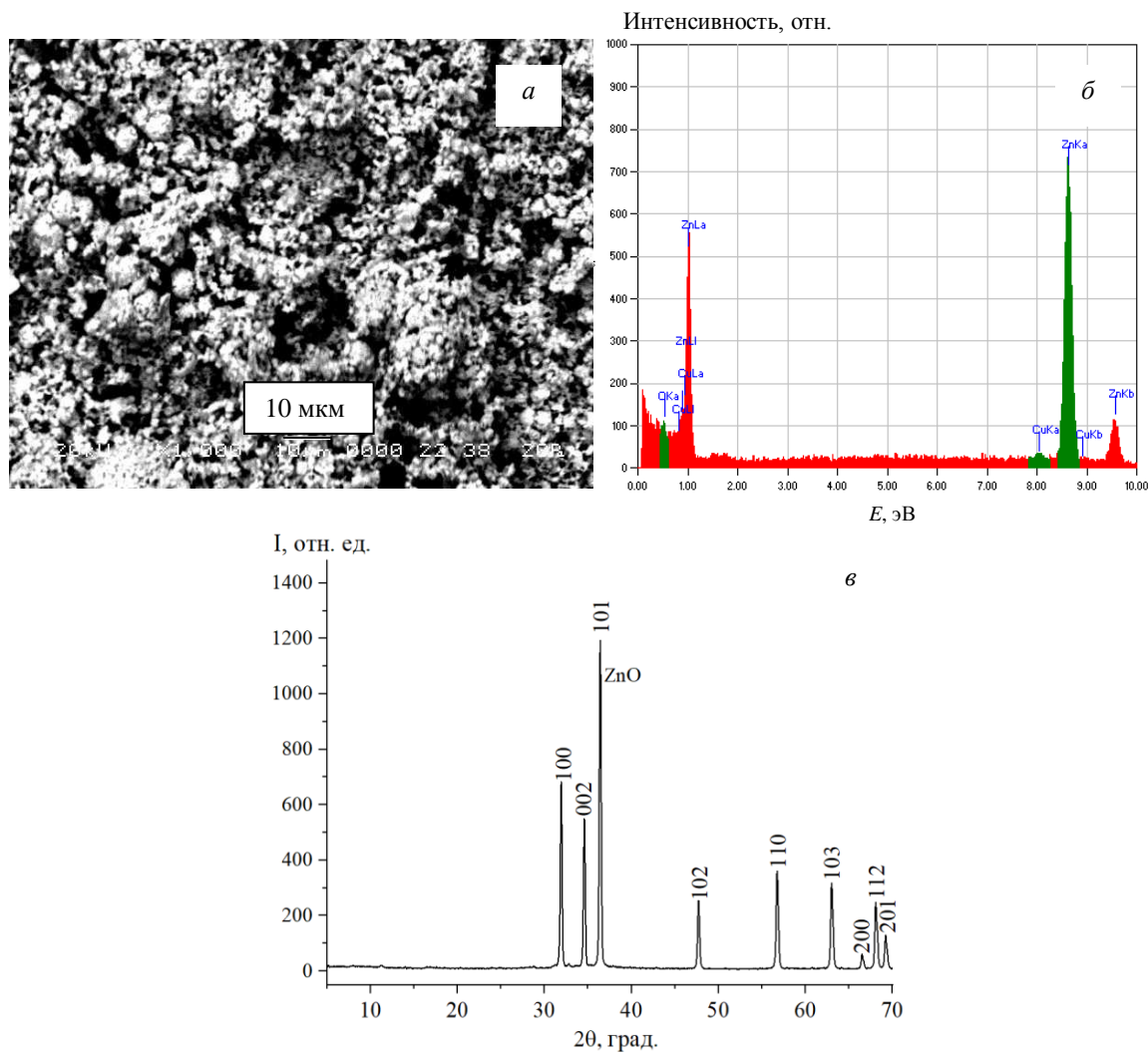
Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) и рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФСА) исходного образца ПГУ хорошо согласуются между собой и показывают содержание оксида цинка около 25 % масс (таблица 1). Следует отметить, что состав исходных образцов ПГУ зависит от исходного сырья, поступающего на переработку в электросталеплавильные печи, при этом содержание цинка может сильно варьироваться и, в пересчете на оксид, составлять от 10 до 45 % масс. По результатам рентгенофазового анализа в состав пыли ПГУ входят следующие фазы (в пределах погрешности рентгенофазового анализа) – франклинит (Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZnO и Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при этом, с учетом данных таблицы 1, ПГУ содержит оксиды SiO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и др. Оксид цинка находится в основном в связанном состоянии в составе фазы (Zn,Mn,Fe)(Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что значительно затрудняет его извлечение.

После процесса восстановления получали образцы порошкообразного оксида цинка и таблетированные пористые образцы губчатого железа со степенью металлизации от 87 до 97,5 %. Степень металлизации железосодержащих образцов зависела от условий процесса восстановления и охлаждения образцов, при этом наибольшее значение степени металлизации 97,5 % установлено для образца 1, полученного при восстановлении в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> при температуре 1100°C, при этом охлаждение образца проводилось также в атмосфере Ar/H<sub>2</sub>.

Таблица 1. Состав образца ПГУ до восстановления (в пересчете на простые оксиды) и элементный состав – после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H<sub>2</sub>

До восстановления			После восстановления		
Компонент, % масс.	Метод определения состава		Элемент, % масс.	Метод определения состава – РФСА	
	АЭС	РФСА		Образец 1	Образец 2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,3	35,7	Fe	20,8	18,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9	0,74	Ca	15,0	13,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,37	Si	5,7	5,21
MnO	1,55	1,95	Mn	2,8	2,55
PbO	1,4	1,28	Al	1,6	1,51
ZnO	24,15	25,1	Mg	1,3	1,1
CaO	6,6	9,55	Cr	0,64	0,61
MgO	1,3	0,98	Na	0,42	0,47
NiO	0,025	0,027	Cu	0,18	0,19
SiO <sub>2</sub>	5,7	4,78	Zn	0,16	0,29
CuO <sub>2</sub>	0,15	0,21	Sn	0,06	0,06

Для образцов 1 и 2 после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H<sub>2</sub> содержание цинка по результатам EDX-спектроскопии составило соответственно 0,14 и 0,18 % масс., а по результатам рентгенофлуоресцентной спектроскопии – 0,16 и 0,29 % масс. (таблица 1), что удовлетворяет условию использования такого материала в доменном процессе – содержание цинка не должно превышать 0,3–0,5 % масс. [1]. После процесса восстановления в образцах 1 и 2 свинец в пределах погрешности элементного рентгенофлуоресцентного анализа не обнаружен (таблица 1), что, вероятно, связано с его возгонкой и выносом из высокотемпературной реакционной зоны. После завершения процесса восстановления при температуре 1100°C был получен оксид цинка с содержанием основного вещества около 98,4 % масс. и примесью оксида меди, содержание которого составило 1,6 % масс. (в соответствии с результатами EDX-спектроскопии), при этом, как видно из рисунка 1, ZnO характеризуется достаточно однородной микроструктурой. Рентгеновская дифрактограмма (рис. 1 в) оксида цинка, полученного после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H<sub>2</sub>, показывает, что все рефлексы соответствуют ZnO.



**Рис. 1** – Электронная микрофотография (*a*), результаты EDX-спектроскопии (*б*) и рентгеновская дифрактограмма (*в*) оксида цинка, полученного после процесса восстановления (при температуре 1100°C) и охлаждения в атмосфере Ar/H<sub>2</sub>

Таким образом, определены оптимальные условия процесса восстановления ПГУ, что позволило разработать лабораторный метод одноэтапной высокотемпературной обработки в восстановительной среде с получением таких продуктов как губчатое железо с высокой степенью металлизации (до 97,5 %) и оксид цинка с содержанием основного вещества около 98,4 % масс.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Летимин В.Н. Оценка пирометаллургических способов обесцинковывания пыли и шламов сталеплавильных цехов / В.Н. Летимин, Т.М. Насыров, И.В. Макарова // Теория и технология металлургического производства. – 2013. – №1 (13). – С. 67–70.

Новик Х.А.<sup>1</sup>, Филиппович Л.Н.<sup>1,2</sup>, Игнатович Ж.В.<sup>1</sup>,  
Шахаб С.Н.<sup>1,2,3</sup>, Шумская Е.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», Беларусь

<sup>2</sup> ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Беларусь

<sup>3</sup> МГЭИ имени А. Д. Сахарова БГУ, Минск, Беларусь )

## **КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНЕТИТОМ И КРАСИТЕЛЯМИ В МАТРИЦЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

**Введение.** В настоящее время активно изучаются свойства проводящих полимеров (полупроводников) полианилина (ПАНИ), который проявляет окислительно-восстановительную активность, отличается высокой термической стабильностью и химической активностью и полипиррола (Ппир), обладающего высокой электрической проводимостью в допированном состоянии, зависящей от кислотности среды, атмосферостойкостью и антикоррозионной активностью, что обуславливает его применение для создания амперометрических сенсоров, конденсаторов и источников тока, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [1]. Однако, получение таких композитов осложнено плохой перерабатываемостью Ппир, отсутствием у полимера растворимости и плавкости, что существенно ограничивает возможности его практического применения. Этот недостаток можно устранить созданием композиционных материалов, состоящих из полимерных гибких матриц-носителей. Введение в состав микро- и нанодобавок, наночастиц металлов и их оксидов придаст материалам новые функциональные свойства. Так, с использованием полимерно-композиционных материалов на основе проводящих полимеров могут быть сформированы элементы оптоэлектроники, сенсорики, обладающие большей активностью и чувствительностью в отличие от исходных полимеров (совмещением Ппир с наночастицами  $Fe_3O_4$ ,  $Cu$  и  $Zn$  получают материалы для применения в области электрической изоляции, газо- и оптических датчиках) [2]. Такие композиционные материалы обладают не только свойствами составляющих композит элементов (намагниченность, проводимость, эластичность), но и их сочетание – изменение спектров поглощения в магнитном поле,

изменение проводимости композитов при изменении кислотности среды и т.д. [3] Пленки на основе поливинилового спирта (ПВС), содержащие нанодобавки (красители и наночастицы), обладают большими потенциальными возможностями применения таких материалов в качестве тонкопленочных поляризаторов в различных оптических устройствах.

Цель работы – создать композиционные материалы с новыми эксплуатационными свойствами, состоящие из совмещенных полимерных матриц-носителей (Ппир и ПВС) с добавками наночастиц магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и красителей.

#### **Материалы и методы.**

**Синтез полипиррола.** В 200 мл воды растворили 0,3 г метилоранжа, добавили 0,7 мл Ппир (раствор А). Готовили 5 мл 1 М водного раствора  $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  и 5 мл 0.5 М водного раствора  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  (раствор В). К раствору А при перемешивании на магнитной мешалке (24 ч) по каплям добавляли раствор В. Реакционную смесь медленно нагрели до 60 °С при перемешивании на магнитной мешалке, добавили 5 мл 25% раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  и продолжили перемешивать 5 ч., убрав нагревание. Композит очищали центрифугированием с последующей промывкой, высушили.

**Формирование ПВС пленок с проводящим композитом.** Композиция для формирования пленок включала: ПВС - 5 г, спирт этиловый - 5 мл, борную кислоту и глицерин по 1,5 мл, диметилформаид – 2,5 мл, краситель и Ппир/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0,2 и 1,8 мас.%), остальное вода до 50 г раствора. Перед введением в композицию нанодобавки обрабатывали УЗ 30 мин. Пленки формировали на стеклянных подложках и сушили 1 ч в термокамере при 60 – 70 °С. Анизотропные окрашенные Chicago Sky Blue и Brilliant Yellow (Sigma Aldrich) ПВС-пленки, модифицированные Ппир/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  получали ориентацией высушенной изотропной пленки в 4%-ном растворе  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при  $45 \pm 2$  °С. ПВС-пленки уменьшилась с 110–120 до 50–60 мкм, степень растяжения пленок ( $R_s = l/l_0$ , где  $l$  и  $l_0$  – длина растянутой и исходной, соответственно) составила 3,0–3,5. Были получены: порошок Ппир, композиционный материал Ппир/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , отдельностоящие пленки на основе ПВС, содержащие Ппир, Ппир/  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

**Характеризация.** Определение структурных параметров проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi TM3030), энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА, BrukerXFlash MIN SVE). Запись спектров пропускания

осуществляли с использованием спектрофлуориметра SOLAR (SM2203) в диапазоне от 200 до 800 нм. Магнитные свойства определялись по петлям гистерезиса, полученным в магнитном поле  $\pm 1$  Т при температуре 25 °С на вибрационном магнитометре (VSM, Cryogenic LTD).

### Результаты и обсуждения.

Проведено компьютерное моделирование полуэмпирическим методом PM7 [4, 5] чистого Ппир и синтезируемого композиционного материала с целью установления равновесной геометрии молекулы полипиррола (Ппир) и комплекса полипиррол + магнетит (Ппир + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Согласно расчетам, у молекулы Ппир ширина запрещенной зоны составляет  $E_g = -3,270 + 4,355 = 1,085$  эВ. Общая энергия составляет 122,7 ккал/моль. Комплекс Ппир + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> характеризуется шириной запрещенной зоны  $E_g = -14,248 + 14,583 = 0,335$  эВ. Общая энергия системы равна 205,0 ккал/моль. Молекула магнетита с Ппир образует две водородные связи (рис. 1).

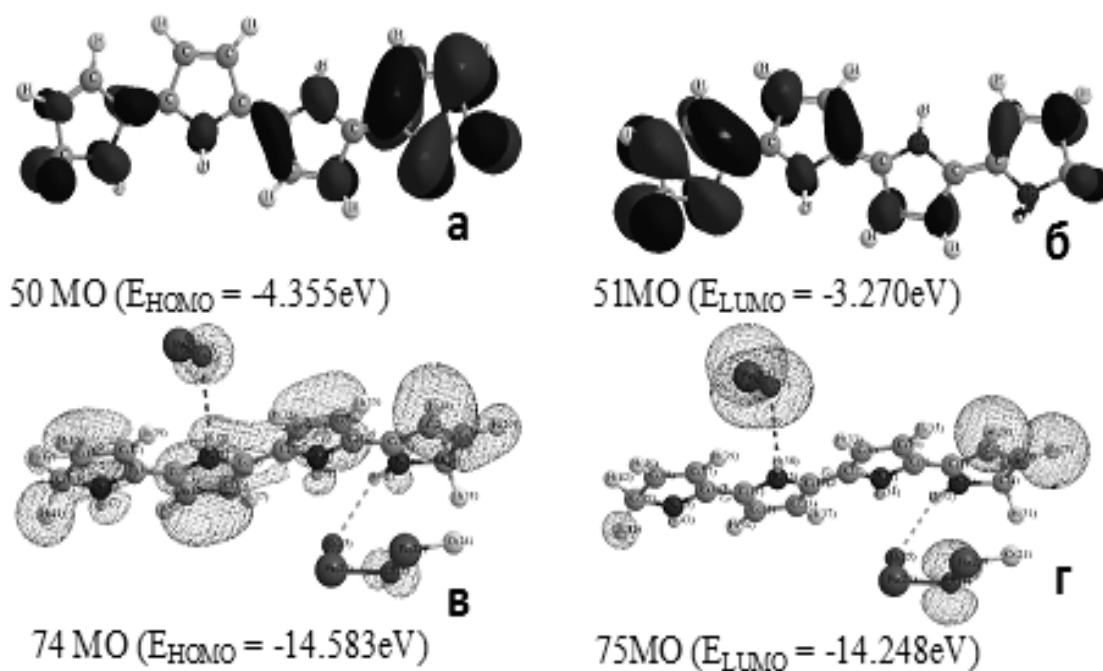


Рисунок 1. Структуры Ппир (а, б) и Ппир + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (в, г)

Композит представляет собой конгломераты наноразмерных частиц оксида железа со средним размером до 100 нм (до 60%), покрытых полимерной оболочкой из Ппир (рис. 2 а).

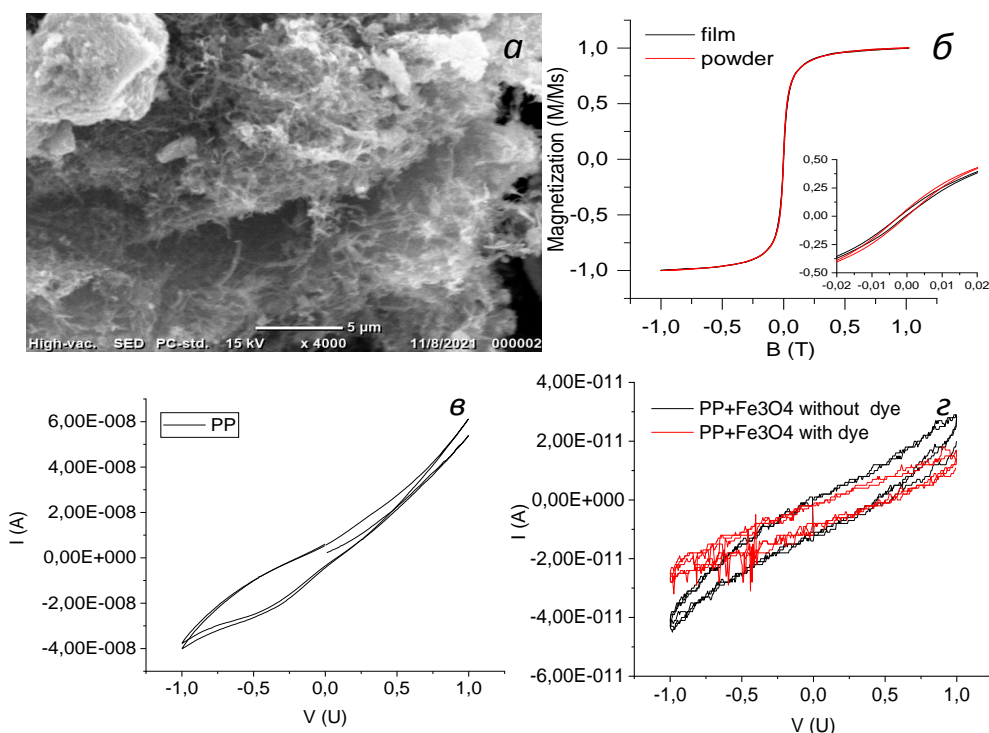


Рисунок 2. Композит Ппир + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а), петли гистерезиса порошка Ппир + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и композита (1,8 мас. %) в матрице ПВС (б); проводящие свойства пленок содержащих Ппир (1,8 мас.%) (в) и Ппир + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1,8 мас.%) (г) в матрице ПВС.

Композиционный материал Ппир/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также пленки из ПВС с добавлением этого композита обладают магнитными свойствами: порошок коэрцитивность  $H_c = 11$  Оэ, квадратичность петель гистерезиса  $M_r/M_s = 0,03$ , пленка  $H_c = 8$  Оэ,  $M_r/M_s = 0,0265$ . Формируемая вокруг наночастиц магнетита защитная оболочка предотвращает деградацию наночастиц и сохранения их магнитных свойств в составе пленок. Полученные пленки ПВС с добавлением Ппир и Ппир/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не более 2% демонстрируют слабые проводящие свойства (рис. 2, в, з) порядка  $10^{-7}$  См/м.

Кроме того, были получены ориентированные ПВС пленки, содержащие Ппир/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (до 2%), а также красители *Chicago Sky Blue* и *Brilliant Yellow*.

Такие анизотропные ПВС-пленки поляризуют свет в широком спектральном диапазоне 562 – 700 нм (*Chicago Sky Blue*+ Ппир/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и 389 – 491 нм (*Brilliant Yellow*+ Ппир/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) с поляризующую способность (ПС) 90 – 98 % (рис. 3). Определены  $T_{||}$  и  $T_{\perp}$  – пропускание ( $T$ ) линейно-поляризованного света при параллельном ( $||$ ) и перпендикулярном ( $\perp$ ) расположении плоскости колебаний электрического вектора и оси одноосной ориентации пленки.

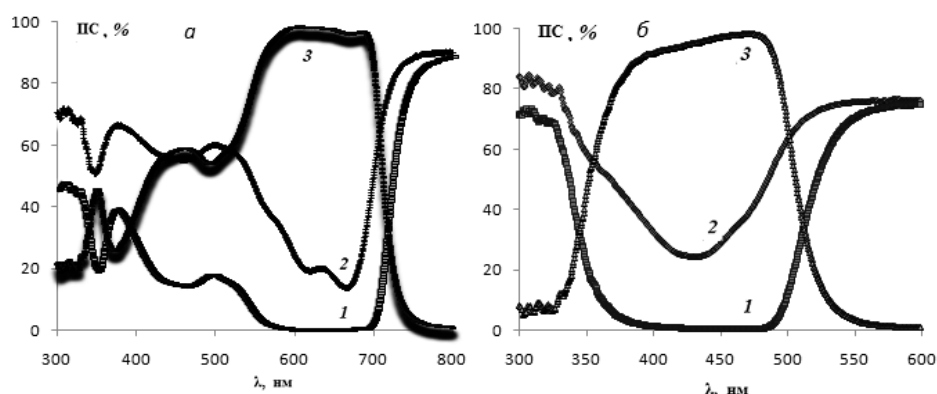


Рисунок 3. Спектры пропускания (1 -  $T_{||}$ , 2 -  $T_{\perp}$ ) и ПС (3) ПВХ-пленок, содержащих краситель *Chicago Sky Blue* (0,2 мас.%) + Ппир/ $Fe_3O_4$  (1,8 мас.%) (а) и *Brilliant Yellow* (0,2 мас.%) + Ппир/ $Fe_3O_4$  (1,8 мас.%) (б).

**Выводы.** Полипиррол, согласно компьютерным расчетам, является полупроводником (ширина запрещенной зоны составляет 1.085 eV). Композитные пленки на основе Ппир/ $Fe_3O_4$  в матрице из ПВХ обладают магнитными свойствами, а проводящие свойства зависят от содержания Ппир/ $Fe_3O_4$  в матрице ПВХ. ПВХ пленки, окрашенные *Chicago Sky Blue* и *Brilliant Yellow* с добавкой Ппир+ $Fe_3O_4$ , обладают оптической анизотропией в спектральной области 389 – 700 нм и высокой ПС равной 90 – 98%, что делает их пригодными для применения в оптоэлектронных устройствах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов М.А. Электроактивные композиты на основе полипиррола, полианилина и пористых пленок полиэтилена. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Санкт-Петербург, 2007 г.
2. Said R.A.M., Hasan M.A., Abdelzaher A.M. et. al. Review-insights into the developments of nanocomposites for its processing and application as sensing materials // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. № 3.
3. Композитные пленки на основе поливинилового спирта с добавками полианилина и наночастиц магнетита, золота и серебра. Л.Н. Филиппович, Ж.В. Игнатович, Х.А. Новик и др. Сборник трудов 15 международной конференции «Пленки и покрытия – 2021». С. 136-139.
4. Siyamak Shahab, Masoome Sheikhi, Liudmila Filippovich et. al. Quantum Chemical Modeling of New Derivatives of (E,E)-Azomethines: Synthesis, Spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, Polarization) and Thermophysical Investigations. Journal of Molecular Structure. 2017. 1137, P.335-348.
5. Siyamak Shahab, Fatemeh Haji Hajikolaee, Liudmila Filippovich et. al. Molecular structure and UV-Vis spectral analysis of new synthesized azo dyes for application in polarizing films. Dyes and Pigments, 2016.V.129, P. 9-17.



## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОКОСЪЁМНИКА ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ**

В связи с развитием автомобильного транспорта, а также растущей антропогенной нагрузкой на окружающую среду, электрический транспорт становится всё более привлекательным. При этом существующие графитовые аноды для литий-ионных батарей практически достигли предела по ёмкости (372 мА·ч/г). В последнее время активный интерес исследователей всего мира вызывает металлический литий в качестве анодного материала, который обладают сверхвысокой теоретической ёмкостью (3860 мА·ч/г) и самым низким электрохимическим потенциалом (-3,04 В) [1].

Однако использование литий-металлических батарей невозможно до решения проблем, связанных с их безопасностью и высокой необратимой ёмкостью. В отличие от литий-ионных батарей, где накопление лития на аноде происходит за счёт образования интеркалированных соединений графита, в литий-металлических батареях происходит осаждение металлического лития на поверхности токосъёмника. Данный процесс характеризуется существенной неравномерностью – даже при низких плотностях тока перенос ионов происходит преимущественно в неоднородные области поверхности электрода, что вызывает рост так называемых дендритов лития. При высоких плотностях тока уменьшается концентрация анионов в электролите вблизи анода, что приводит к появлению объёмного заряда, в результате чего ионы из ближайших к растущему дендриту областей переходят на поверхность самого дендрита, тем самым усиливая его рост [2].

Металлический литий в системе термодинамически нестабилен, он вступает в реакции с органическим электролитом с образованием твёрдого межфазного слоя (SEI). Рост дендритов может приводить к разрушению данного слоя, обнажая поверхность чистого металлического лития, который в свою очередь тоже вступает в реакции с образованием нового межфазного слоя. При этом расходуется большое количество лития и самого электролита, из-за чего повышается внутреннее электрическое сопротивление и снижается кулоновская эффективность. Сами дендриты лития также могут отрываться от поверхности анода, достигнув определённой

длины, что приводит к образованию «мёртвого» лития, который не проявляет электрохимической активности [3].

В качестве многообещающего решения проблемы дендритов лития часто предлагают использовать объёмные матрицы или токосъёмники, обладающие высокой электропроводностью, удельной поверхностью, а также снижающие эффективную плотность тока. В качестве материалов для объёмных матриц обычно рассматриваются углеродные наносферы, волокна, нанотрубки, восстановленный оксид графена, а также другие материалы, эффективность которых показана в ряде работ [1, 4-5].

В нашем исследовании в качестве углеродной матрицы использовались малостенные углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные из метана CVD-методом на Co/MgO катализаторе при температуре 900 °С. Микрофотографии СЭМ углеродных нанотрубок представлены на рисунке 1. Так как исходные УНТ представляют собой агломераты микронного размера, перед нанесением на токосъёмник они тщательно обрабатывались в проточном ультразвуковом диспергаторе в дистиллированной воде в течение 48 часов, отфильтровывались и повторно диспергировались в растворе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (0,6%), а затем снова подвергались УЗ обработке в течение 60 минут. Готовились суспензии с содержанием УНТ 0,2; 0,4; 0,7%.

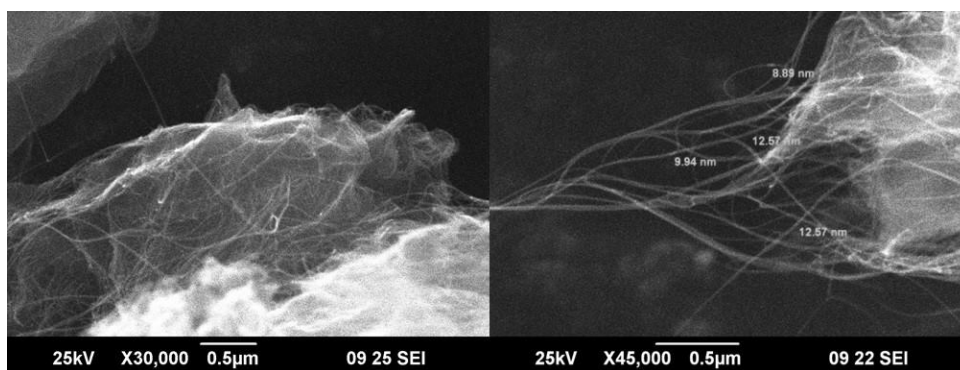


Рис 1. Морфология углеродных нанотрубок.

Нанесение суспензии проводилось на ракельной установке на предварительно покрытую токопроводящим адгезивом медную фольгу, которая является типичным токосъёмником.

Толщина нанесенных слоев составила от 15 до 20 мкм, сопротивление – 1-2 Ом в зависимости от концентрации УНТ, что приемлемо для анода литий-металлических батарей.

Таким образом, нами было показано, что методом конверсии метана на Co/MgO катализаторе можно получить углеродные нанотрубки, обладающие достаточными характеристиками для

дальнейшего их изучения в качестве материала создания эффективной углеродной сети для модификации поверхности токосъёмника литий-металлических батарей и решения проблемы образования дендритов лития.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Song, X. Carbon nanotubes loaded with carbon nanofibers as scaffold for Li metal battery anodes / X. Song, X. Zeng, J. Zou, F. Zhao, H. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – №. 854. – pp. 157122.
2. Tikekar, M. D. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries / M. D. Tikekar, S. Choudhury, Z. Tu, L. A. Archer // *Nature Energy*. – 2016. – V. 1, №. 9. – pp. 1-7.
3. Li, X. Redistributing Li-ion flux and homogenizing Li-metal growth by N-doped hierarchically porous membranes for dendrite-free Lithium metal batteries / X. Li, Z. Chu, H. Jiang, Y. Dai, W. Zheng, A. Liu, X. Jiang, G. He // *Energy Storage Materials*. – 2021. – №. 37. – pp. 233-242.
4. Zhang, A. A carbon nanofiber network for stable lithium metal anodes with high Coulombic efficiency and long cycle life / A. Zhang, X. Fang, C. Shen, Y. Liu, C. Zhou // *Nano Research*. – 2016. – V. 9, №. 11. – pp. 3428-3436.
5. Cheng, X. B. Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries / X. B. Cheng, T. Z. Hou, R. Zhang, H. J. Peng, C. Z. Zhao, J. Q. Huang, Q. Zhang // *Advanced materials*. – 2016. – V. 28, №. 15. – pp. 2888-2895.

**ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ  
МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ОКСИДОМ МАРГАНЦА (II)**

Магниевый алюмосиликат кордиерит  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  – термостойкий керамический материал, обладающий электроизоляционными свойствами. Синтез кордиерита осуществляется в узком интервале температур при 1350–1450°C. Исследовано влияние модифицирующих оксидов переходных металлов на процессы фазообразования в магнийалюмосиликатной системе [1]. Исследуемые образцы  $(2-x)MgO \cdot xMnO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  ( $x = 0-2$ ) получены в результате частичной или полной эквимолекулярной замены  $MgO$  в составе магнийалюмосиликатной системы, соответствующей стехиометрическому содержанию оксидов  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в алюмосиликате магния  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  (серия I), на оксид  $MnO$  (серии M).

Сведения о строении основных структурных группировок и формировании пространственной структуры исследуемых материалов были получены с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры поглощения образцов получены в интервале частот 400–1300  $cm^{-1}$  при комнатной температуре в таблетированных смесях с  $KBr$  на приборе ИК-Фурье-спектрометр Nexus (Therma, США).

ИК-спектры исследуемых материалов (рис. 1) характеризуются наличием большого числа полос поглощения в области частот от 400 до 1300  $cm^{-1}$ . Наиболее интенсивная полоса при 920–1198  $cm^{-1}$  обусловлена, главным образом, асимметричными и симметричными валентными колебаниями тетраэдрической связи  $Si-O-Si$ , являющейся общей для всех силикатов [2]. Общими для спектров всех исследуемых образцов являются дублет при 778 и 798  $cm^{-1}$ , характерный для кварцевой модификации кремнезема, и полоса поглощения при 460  $cm^{-1}$ , обусловленная деформационными колебаниями связи  $Si-O$ . При повышении температуры обжига указанный дублет исчезает, интенсивность полос (778, 798, 465, 520  $cm^{-1}$ ), характерных для  $\alpha$ -кварца, значительно уменьшается и появляется более широкая и интенсивная полоса при 495  $cm^{-1}$ . Это вызвано повышением степени симметрии кремнекислородных тетраэдров  $SiO_4$  из-за перехода  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кристобалит [2].

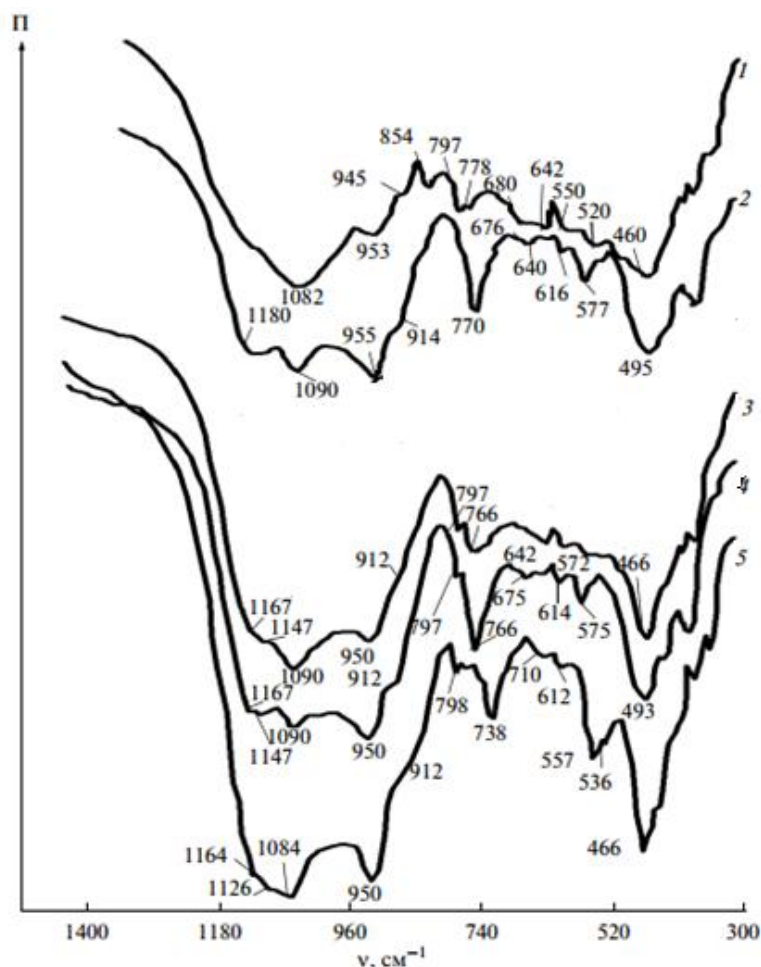


Рис 1. ИК-спектры образцов, синтезированных при различных температурах: 1 – состав I,  $t = 1100^{\circ}\text{C}$ ; 2 – состав I,  $t = 1350^{\circ}\text{C}$ ; 3 – состав М-1,  $t = 1100^{\circ}\text{C}$ ; 4 – состав М-1,  $t = 1200^{\circ}\text{C}$ ; 5 – состав М-4,  $t = 1200^{\circ}\text{C}$ .

Уже при температуре синтеза  $1100^{\circ}\text{C}$  для марганецсодержащих составов (рис.1, кривая 3) появляются ярко выраженные адсорбционные полосы, характерные для кольцевых структур из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  в решетке силикатов. К ним относится интенсивный дублет, обусловленный валентными асимметричными колебаниями связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  тетраэдрической группы  $[\text{SiO}_4]$  в интервале частот  $912-1180\text{ см}^{-1}$ . Присутствие «кольцевой полосы» при  $766-770\text{ см}^{-1}$  и полосы при  $572-578\text{ см}^{-1}$  можно объяснить образованием шести тетраэдров  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  или  $[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ , характерных для силикатов  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$ ,  $\text{Mn}_2\text{Al}_3[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$  с кольцевым строением кремнийкислородного радикала и их твердых растворов. Указанные характеристические полосы для исследуемых композиций (кривая 3) выражены ярче и появляются при более низких температурах синтеза ( $1100^{\circ}\text{C}$  по сравнению с  $1350^{\circ}\text{C}$  (кривая 1) для образца состава I).

Известно, что в пределах групп, определяемых типом кольца, первая основная полоса занимает более длинноволновое положение в спектре соединений, содержащих более тяжелые катионы [2]. В рассматриваемом случае замещение катионов  $Mg^{2+}$  катионами  $Mn^{2+}$  влияет на степень деформации тетраэдров, их пространственное расположение и, соответственно, смещение полос, характерных для  $Mg_{2-y}Mn_yAl_3[Si_5AlO_{18}]$  в сторону меньших частот (1167, 1147, 950, 912, 766, 614, 575  $cm^{-1}$ ) по сравнению с полосами поглощения  $Mg_2Al_3[Si_5AlO_{18}]$  (1180, 1147, 955, 914, 770, 616 и 577  $cm^{-1}$ ).

В спектре образца состава М-4 (рис.1, кривая 5) наблюдается образование дублетных полос, сходных с характеристическими полосами для  $Mn_2Al_3[Si_5AlO_{18}]$ , однако в более низкочастотной области. Это может соответствовать формированию структуры с меньшим количеством тетраэдров  $[SiO_4]$ , входящих в состав кремнекислородных колец [2]. Поэтому появление в спектре материала М-4, синтезированного при температуре 1100°C (кривая 5), полос при 1164, 1126, 1084, 950, 738, 557  $cm^{-1}$  можно объяснить образованием в его структуре алюмосиликата марганца(II)  $Mn_3Al[Si_3AlO_{12}]$  четырехчленных колец из четырех тетраэдров  $[Si_4O_{12}]$  или  $[Si_3AlO_{12}]$ .

Результаты проведенных исследований согласуются с результатами исследования фазового состава материалов методом РФА [1] и свидетельствует об интенсификации образования  $Mg_{2-y}Mn_yAl_4Si_5O_{18}$ , рентгенографически подобной  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ , в присутствии добавки  $MnO$  [3].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Salychits, O.I.  $(2-x) MgO \cdot x(MnO, FeO) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  ( $x = 0-2$ ) ceramic materials and heat effects of their formation / O.I. Salychits, S.E. Orekhova // Inorganic materials. – 2011. – Vol. 47, № 8. – P. 899–995.
2. Salychits O.I. / IR absorption spectra of  $(2-X)MgO \cdot X(MnO, FeO) \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  ( $X = 0 - 2$ ) ceramic materials // Sviridov Readings – 2021: Book of Abstracts of 9th International Conference on Chemistry and Chemical Education. – 2021. – p.36.
3. Термостойкая электроизоляционная керамика: пат. 12848 Респ. Беларусь, МПК9 С 04 В 35/18 / С.Е. Орехова, Е.М. Дятлова, О.И. Салычиц; заявитель Бел. гос. технол. ун-т. – № а 20080770; заявл. 12.06.08; опубл. 28.02.10 // Афіцыйны бюл. / Нац. Центр інтэлектуал. уласнасці. – 2010. – № 1. – С. 88.

## ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ОЛОВЯННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Для паяемых материалов критична проблема окисления олова, сохранения смачивания покрытий длительное время. На качество образующегося паяного шва влияет состав сплава, т.е. непосредственно олово и образующиеся интерметаллические соединения, обладающие хрупкими свойствами, и топология образующихся осадков. Перспективно представляется для повышения прочности паяных соединений, улучшения электрических свойств модифицировать электролиты для сплавообразования легирующими добавками, такими как *Cu*, *Ag*, *Bi*, *In*, *Zn*, *Ge*, углеродными наночастицами (ультрадисперсный алмаз (УДА), фуллерен, фуллеренол, нанотрубки).

Для электроосаждения покрытий на основе олова использовали сульфатно-тиомочевинный электролит следующего состава: 1,998 М  $H_2SO_4$ , 0,2 М  $SnSO_4$ , 0,1997 М  $CS(NH_2)_2$ , 0,0259 М неионогенный ПАВ неонал АФ9-10, гидрохинон 0,0045 моль/л, который повышает стабильность раствора, предотвращая окисления олова (II). Температура электролита составляла 18–20 °С. При формировании сплава олово-медь добавляли 0,04 М  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , а сплава олово-медь-УДА – 5 г/л алмаза синтетического ультрадисперсного марки УДА-ВК (производство НП ЗАО «Синта»). УДА-ВК наноалмаз - это водный концентрат, полученный методом химической очистки АШ-В. Внешний вид - серая водная суспензия. Размер и форма УДА-ВК сферические частицы с размером единичного кристалла 4-6 нм. Окисляемые формы углерода 1,2%, степень окислительного разложения 0,98, удельная поверхность 295 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,84 см<sup>3</sup>/г, удельная адсорбция потенциалопределяющих ионов  $0,495 \cdot 10^{-3}$  мг-экв/г, электрокинетический потенциал водной суспензии -59,44 мВ (рН=10), содержит функциональные поверхностные группы  $CO_2H$ ,  $CO_2R$ ,  $CN_x$ ,  $C-N$ ,  $C=N$ ,  $C-O-O$ ,  $OH$ ,  $CO$ .

Покрытия получены как без перемешивания, так и с перемешиванием электролита магнитной мешалкой. Кинетические закономерности электроосаждения покрытий сплавом олово-медь изучены методом вольтамперометрии с использованием импульсного

потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» при линейной скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Потенциал рабочего электрода измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитан относительно стандартной водородной шкалы. По поляризационным кривым, снятым в потенциодинамическом режиме, найден предельный ток. Значения тока обмена  $j_0$  и коэффициента переноса  $\alpha$  рассчитаны с использованием графического представления уравнений Тафеля. Рассчитаны катодный выход по току (ВТк) и скорость осаждения ( $v$ ).

Катодный выход по току для сплавов выше, чем при осаждении чистого олова (рисунок 1). При плотности тока  $i = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$  его значение в случае формирования сплава Sn-Cu увеличивается на 15 %, а при введении частиц дисперсной фазы на 10 %.

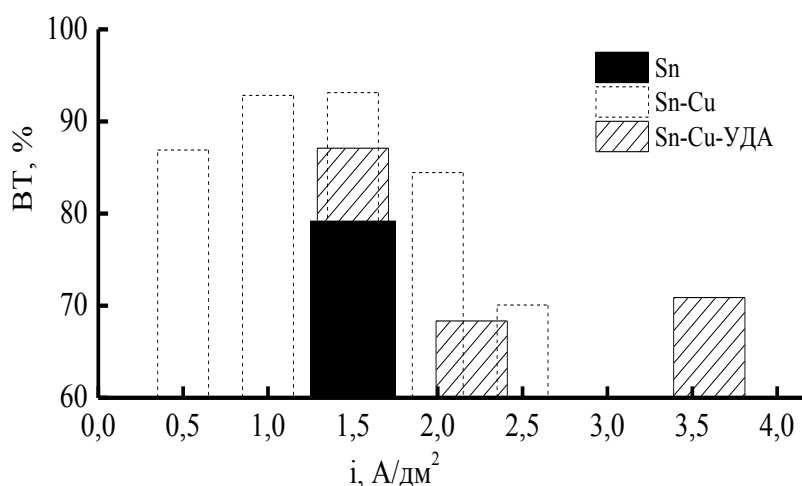


Рисунок 1 – Влияние условий электроосаждения сплавов на основе олова на катодный выход по току

На рисунке 2 представлены зависимости выхода по току и скорости осаждения сплава Sn-Cu от плотности тока. Плотность тока и перемешивание электролита влияют на скорость осаждения покрытий и выход по току сплава (расчетный параметр, определяющий эффективность процесса электроосаждения). При увеличении плотности тока суммарный катодный выход металлов по току увеличивается с 86,90 % при  $i=0,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ , достигая своего максимума 92,00 % при  $i = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ , а затем снижается и достигает 70,08 % при  $i = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ . При перемешивании электролита значения  $ВТ_k$  и  $v$  увеличиваются на 5 и 3 % соответственно.



Электроосаждение подчиняется законам смешанной кинетики (рисунок 3). В составе электролитов присутствуют поверхностно-активные вещества, которые образуют пассивирующую пленку на поверхности катода с образованием «плато», когда происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному. Олово и медь выделяются в сплав в области рабочих плотностей тока с деполяризацией по сравнению с их отдельным осаждением.

Перемешивание электролита приводит к деполяризации и росту предельного тока от  $3,2 \text{ А/дм}^2$  до  $11,8 \text{ А/дм}^2$ .

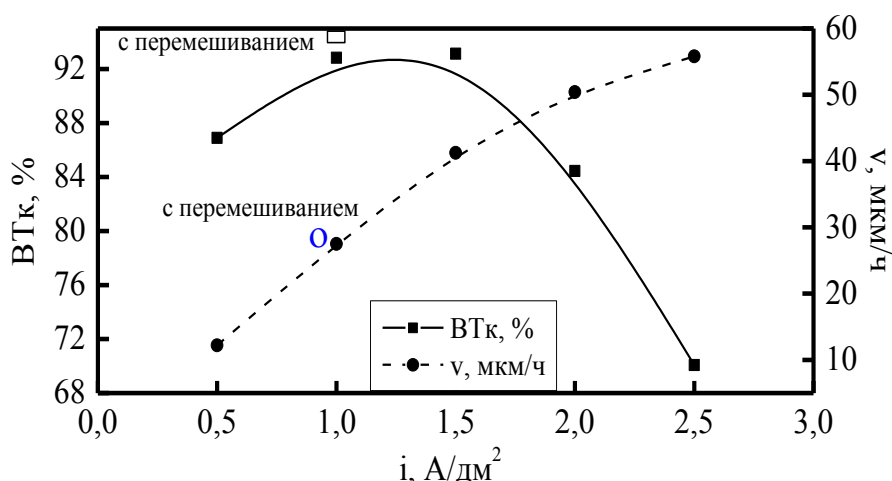


Рисунок 2 - Влияние плотности тока на выход по току (1) и скорость осаждения (2) сплава Sn-Cu

Введение в электролит третьего компонента повышает значение предельного тока с  $3 \text{ А/дм}^2$  до  $5 \text{ А/дм}^2$ . В тоже время наблюдается экранирование поверхности катода, так как электродный потенциал увеличивается на 20 мВ. На вольтамперной характеристике отмечено наличие падающего участка. Это вызвано тем, что процессы электровосстановления осложнены пассивацией, выделением твердой фазы, адсорбцией органических веществ. Катодное осаждение металлов с подобной поляризационной характеристикой часто сопровождается самопроизвольными автоколебаниями потенциала и тока.

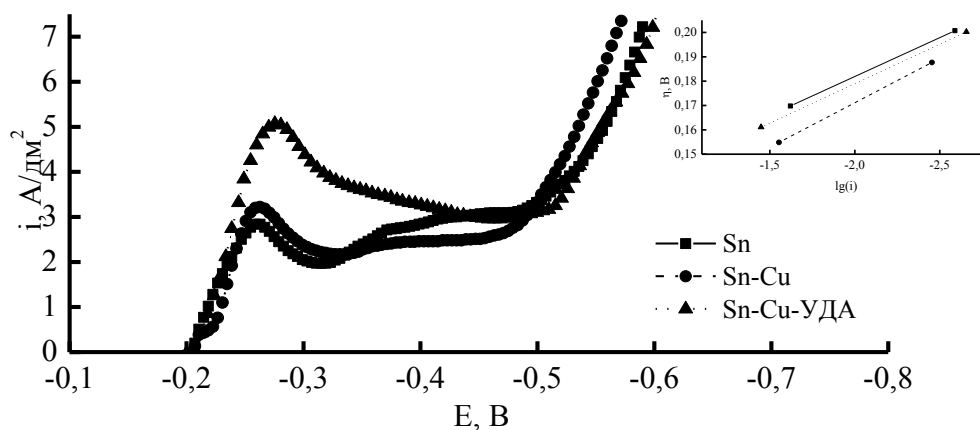


Рисунок 3 – Вольт-амперные характеристики осаждения покрытий на основе олова

Таблица 1 - Кинетические характеристики процесса электроосаждения

Покрытие	Постоянные Тафеля		Ток обмена, $j_0 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$	Коэффициент переноса
	$a$	$b$		
<i>Sn</i>	0,200	0,097	95,07	0,35
<i>Sn-Cu</i>	0,133	0,048	19,98	0,63
<i>Sn-Cu-УДА</i>	0,119	0,055	67,48	0,53

Таблица 2 - Кинетические характеристики процесса электроосаждения

Условия электроосаждения	Постоянные Тафеля				Ток обмена, $j_0 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$		Коэффициент переноса	
	$a$		$b$		$Sn$	$Sn-Cu$	$Sn$	$Sn-Cu$
	$Sn$	$Sn-Cu$	$Sn$	$Sn-Cu$				
без перемешивания	0,200	0,133	0,097	0,048	85,48	16,44	0,300	0,63
с перемешиванием	0,170	0,124	0,084	0,046	95,07	19,98	0,348	0,63

Рассчитаны кинетические параметры - значения тока обмена  $j_0$  и коэффициента переноса  $\alpha$  с использованием графического представления уравнений Тафеля (рисунок 3). В таблицах 1 и 2 приведены расчетные значения для процесса формирования оловянных покрытий и сплавов на основе олова как без перемешивания, так и с перемешиванием. При электроосаждении с перемешиванием для двухкомпонентного сплава ток обмена  $j_0=2,8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , а коэффициент переноса  $\alpha=0,94$ . Для трехкомпонентного сплава они соответственно равны  $4,78 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  и 0,424 соответственно. Для участка напряжений от -0,17 В до -0,28 В при электролизе трехкомпонентного сплава ниже сопротивление катода и симметричнее происходящие на аноде и катоде процессы. При перемешивании электролита сопротивление электрода снижается и

значение тока обмена увеличивается как для оловянных покрытий, так и для сплава. Коэффициент переноса выше при сплавообразовании.

Таким образом, проведенные работы позволили установить, что олово и медь выделяются в сплав в области рабочих плотностей тока с деполяризацией по сравнению с их отдельным осаждением. Введение ультрадисперсного алмаза приводит к деполяризации и росту предельного тока с 3 А/дм<sup>2</sup> до 5 А/дм<sup>2</sup>. На вольт-амперной характеристике есть падающий участок, так как процессы электровосстановления осложнены пассивацией, выделением твердой фазы, адсорбцией органических веществ. Катодное осаждение металлов сопровождается самопроизвольными автоколебаниями потенциала и тока. Рассчитаны кинетические параметры. При электролизе трехкомпонентного сплава ниже сопротивление катода и симметричнее происходящие на аноде и катоде процессы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние ультразвуковых колебаний на паяемость и коррозионную стойкость покрытий сплавом Sn-Ag / Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.В. Левко, Н.В. Дежунов // Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых учёных, 19-21 января 2021г., Минск – БГТУ. 2021. с. 3-6.

## ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ ДИСПЕРСИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Создание новых, а также улучшение характеристик уже существующих материалов является важнейшей задачей материаловедения на сегодняшний день. Возрастающий темп развития технологии и науки требует создания новых материалов с высокими эксплуатационными свойствами, обладающими уникальными физическими и химическими характеристиками.

На данный момент одним из наиболее востребованных перспективных материалов является диоксид титана  $TiO_2$ . Объясняется это, прежде всего хорошим сочетанием физических и химических свойств данного материала. Особый интерес представляют наноструктурированные материалы на основе  $TiO_2$  – тонкие плёнки и наночастицы. Область практического применения очень широка. Диоксид титана и материалы на его основе могут быть использованы в различных областях науки и техники: от создания новых солнечных элементов до использования в качестве фотокатализаторов при очистке сточных вод, от создания новых способов доставки лекарств к больным клеткам до использования в качестве белого пигмента при приготовлении высококачественных красок.

Существует большое количество способов получения наноразмерных частиц диоксида титана, но самым удобным и часто используемым является золь-гель метод. Обычно в процессе золь-гель метода происходит образование металлооксополимерных цепей, составных частей золя или геля из растворимых полигидроксикомплексов, образующихся в результате гидролиза металлорганических комплексных или неорганических соединений. Образующиеся гидратированные оксиды очень активны. Их разрушение происходит при весьма низких температурах и сопровождается образованием кристаллических или аморфных осадков с небольшим размером частиц ( до 10 нм) и развитой площадью поверхностью. При образовании золь распределение размеров наночастиц определяется временем проведения реакции и температурой, поддерживаемой в растворе. Систематический контроль таких параметров реакции, как время, температура,

концентрация и состав химических реагентов, среда проведения реакции, позволяет контролировать размер и форму образующихся наночастиц, что является очень важной научной и технологической задачей.

Классический вариант золь-гель метода позволяет наделять получаемые материалы определённым рядом свойств: химическая однородность получаемых продуктов, относительно низкая температура термообработки, продолжительность термообработки, возможность влиять на размер частиц и их структуру на различных стадиях синтеза. Также благодаря механическим свойствам золь и гелей можно их применять для получения волокон, плёнок, композитов путём нанесения золя на подложку или пропиткой пористого материала.

В качестве основных исходных компонентов в органической схеме золь-гель синтеза обычно используются органические элементоорганические соединения, которые на начальных стадиях процесса подвергаются гидролизу и формируют соответствующие гидроксосоединения. В ходе эволюции этих соединений в растворе происходят процессы поликонденсации и образования наночастиц. К числу достоинств органической схемы синтеза относится высокая чистота формирующихся наноматериалов, возможность одностадийного синтеза органо-неорганических золь-гель композитов, применимость схемы для формирования широкого круга материалов различного химического состава и структуры. Для получения золя использовался тетраизопророксид титана, который растворялся в подкисленном азотной кислотой водно-спиртовом раствором с добавками, триэтаноламин выступающего в роли стабилизатора золя.

Полученные по результатам эксперимента кинетическая кривая изменения размера частиц при увеличении концентрации  $\text{TiO}_2$  представлены на рисунке 1.1.

Из данного исследования можно сделать вывод, что оптимальным составом является золь представленный в таблице 2.1 под номером 4 с мольным отношением  $n_{\text{стаб}}:n_{\text{TiO}_2}=0,5:1$ ;  $n_{\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}}=7,78:1$ ;  $n_{\text{TiO}_2}:n_{\text{кисл}}=1:0,8$ . Данный образец был стабилен более 264 ч. Средний радиус частиц изменялся от 6 нм до 8 нм. Концентрация полученного золя по твердой фазе ( $\text{TiO}_2$ ) составляет 6%.

Размеры частиц гидрозоль диоксида титана, полученных золь-гель синтезе в присутствии стабилизатора и азотной кислоты лежат в

пределах 4 – 18 нм. Период стабильности гидрозолей, полученных при соотношении Н/Тi=0,8 составляет более 264 час.

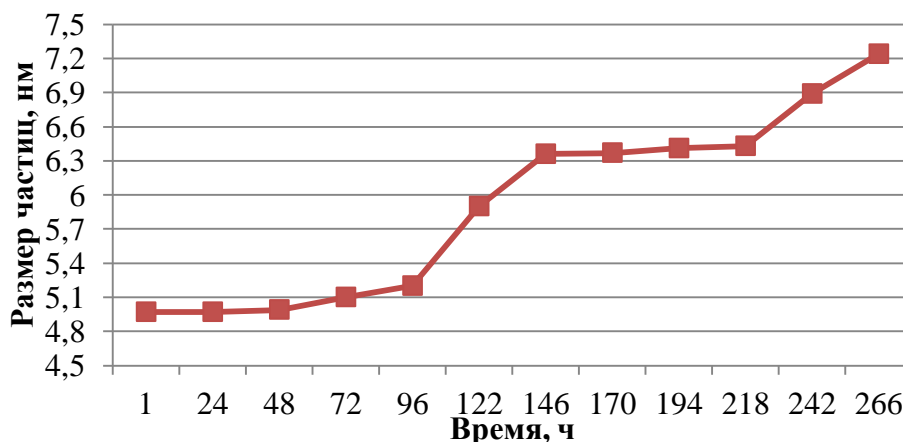


Рисунок 1.1 – Кинетика изменения размера частиц золей диоксида титана при изменении концентрации от 3% до 9%

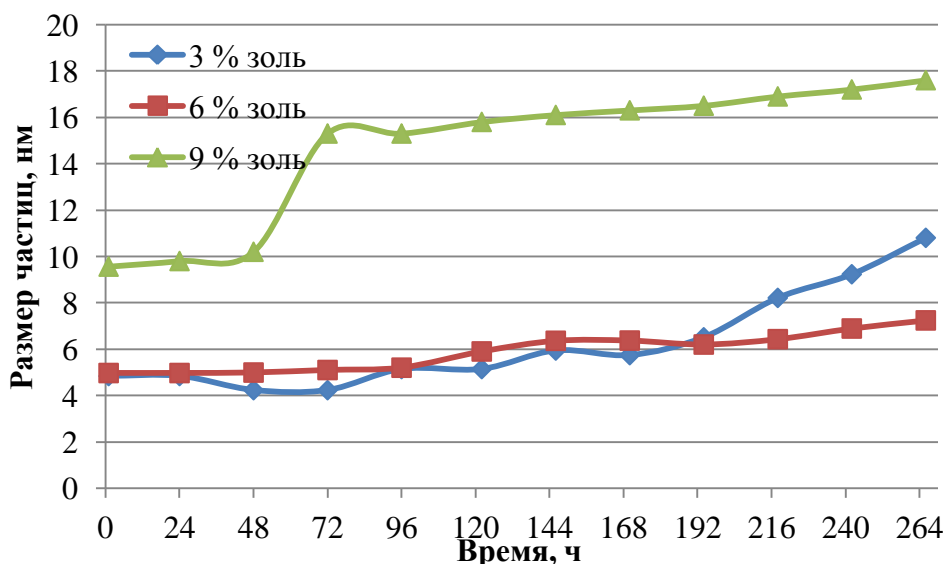


Рисунок 1.2 - График зависимости размера частиц 6% золя TiO<sub>2</sub> от времени

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Antonelli, D.M. Synthesis of hexagonally hacked mesoporous TO<sub>2</sub> by a modified sol-gel method. / J.Y.Ying.// *Angewandte Chemie-International Edition in English*. – 1995. – Vol.34. no.18. – P.2014-2017.
2. Yang, P.D. Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework./ D.Y.Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka, G.D. Stucky // *Chemistry of Materials*. – 1999. Vol.1.no.10. – P.2813-2826.

УДК 620.193

Касач А.А., Савчук Л.Н., Поспелов А.В., Кубрак П.Б., Курило И.И.  
(Белорусский государственный технологический университет, Минск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ WE43, ZRE1 И QE22**

В последнее время в медицинском материаловедении все большее внимания уделяется биоразлагаемым сплавам магния. Конструкционные материалы из магния и его сплавов отличаются низкой плотностью, соизмеримой с плотностью человеческой кости, а также хорошей переносимостью человеческим организмом [1,2]. Для изготовления биорезорбируемых имплантационных материалов широкое применение получили легированные редкоземельными элементами магниевые сплавы. Однако их быстрая и неравномерная коррозия в физиологических средах сопровождается образованием макроструктурных дефектов и неконтролируемым выделением водорода, что может снижать механические характеристики имплантов и препятствовать формированию костной ткани. Для повышения коррозионной устойчивости магния и его сплавов используются физические (осаждение из паровой фазы, лазерная обработка), химические (конверсионные покрытия) и электрохимические (анодно-плазменное анодирование) способы обработки поверхности. Среди перечисленных способов химическое нанесение конверсионных покрытий (КП) является простым и доступным, а также позволяет обрабатывать изделия сложной геометрической конфигурации. На сплавах магния методом химической конверсии могут быть получены покрытия на основе фторидов магния и кальция, фосфатов цинка, магния и кальция. КП на основе фосфатов кальция наряду с высокой биосовместимостью являются наиболее простыми для нанесения на сплавы магния. Однако защитные свойства данного вида КП изучены лишь для ограниченного количества сплавов магния, в основном легированных алюминием и цинком.

Целью данной работы было получение, изучение структуры, качественного и количественного составов, а также защитных свойств в физиологических средах фосфатсодержащих конверсионных покрытий на легированных редкоземельными элементами сплавах магния WE43, ZRE1 и QE22.

В качестве объектов исследования использовали образцы магниевых сплавов марок QE22, ZRE1 и WE43. Для получения

фосфатсодержащих КП использовали раствор следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>: Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – 0.2; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – 0.3; pH - 3. Время нанесения КП составляло 60 мин при температуре 70°C. Исследование защитных свойств полученных КП проводили в растворе Хенкса. Электрохимические исследования коррозии образцов в растворе Хенкса проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N.

Сплав QE22 состоит из магниевой матрицы и ИМЧ, обогащенных неодимом (27.3 масс.%), серебром (8.5 масс.%) и незначительным количеством циркония (0.4 масс.%). ИМЧ сплава ZRE1 преимущественно содержат цинк (19.1 масс.%) и церий (9.9 масс.%). В магниевой матрице сплава WE43 содержится до 5.6 масс.% Nd, наличие которого может быть обусловлено термической обработкой сплава в процессе его изготовления. Фосфатирование исследуемых образцов сплавов приводит к формированию на их поверхности покрытий с высокой удельной поверхностью. Наиболее неоднородной структурой обладает КП на сплаве QE22, что может быть обусловлено наличием серебра в его структуре, способствующему селективному растворению магниевой матрицы в процессе образования покрытия.

Наименьшей коррозионной устойчивостью в растворе Хенкса обладает сплав QE22 ( $5.2 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>). Сплав WE43 характеризуется в 2.6 и 1.25 раза более низкой скоростью коррозии в исследуемой среде, чем сплавы QE22 и ZRE1 соответственно. КП способствует снижению плотности тока коррозии сплавов QE22, ZRE1 и WE43 в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно.

Таким образом в ряду магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43 скорость коррозии в растворе Хенкса уменьшается. Нанесение конверсионного покрытия на основе брушита на поверхность магниевых сплавов QE22, ZRE1 и WE43 способствует снижению скорости коррозии образцов в 15.2, 7.8 и 6.3 раза соответственно. Методами сканирующей электронной микроскопии установлено, что структура конверсионного покрытия на поверхности сплава QE22 обладает наиболее выраженной неоднородной структурой, что не обеспечивает длительной антикоррозионной защиты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Osipenko, M. A. Inhibitive Effect of Sodium Molybdate on Corrosion of AZ31 Magnesium Alloy in Chloride Solutions / M. A. Osipenko, D. S. Kharytonau, A. A. Kasach, J. Ryl, J. Adamiec, I. I. Kurilo // *Electrochimica Acta*. – 2022. – P. 140175.



## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ Тi НА ЕГО КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ**

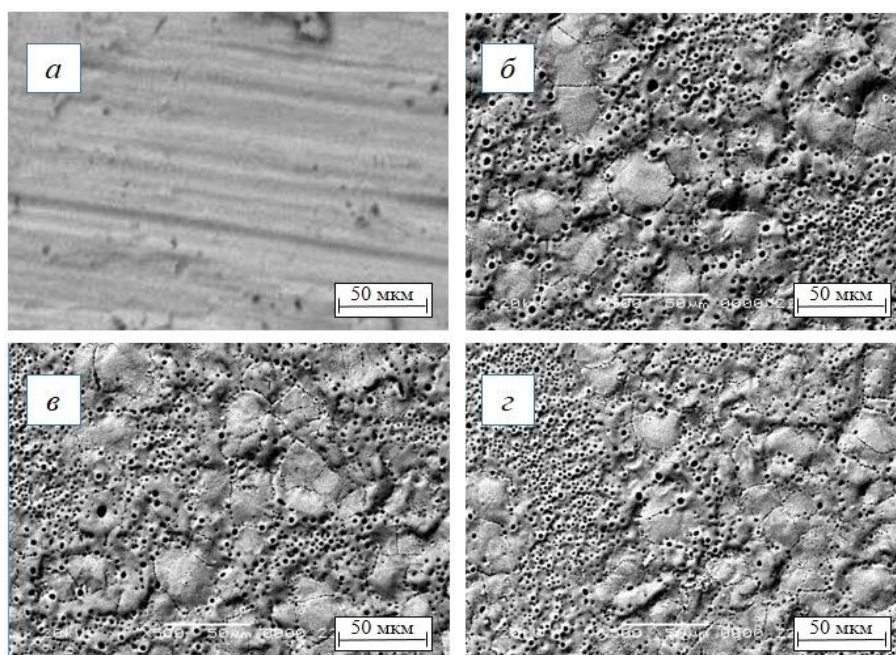
Титан и его сплавы представляют большой интерес в качестве материалов для изготовления широкого спектра изделий промышленного и медицинского назначения. Титан обладает низкой плотностью, высокой биосовместимостью и коррозионной устойчивостью биологических средах, что обуславливает его применение для изготовления имплантатов различного назначения. Высокая коррозионная стойкость титана обусловлена образованием на его поверхности естественного оксидного слоя. Целостность поверхностной оксидной пленки может нарушаться при механическом воздействии. В результате этого незащищенная часть подложки может подвергаться интенсивному коррозионному воздействию, приводящему к преждевременному выходу изделия из строя. С целью увеличения прочностных, а также антикоррозионных свойств поверхности титана и его сплавов разработаны различные способы нанесения покрытий, а также их поверхностной обработки: физическое осаждение из паровой фазы, химическое осаждение из паровой фазы, анодирование и плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО). ПЭО является наиболее широко используемым способом поверхностной обработки титана для биомедицинских применений. Технология ПЭО позволяет получать на поверхности титана и его сплавов биосовместимые покрытия с высокими физико-механическими и физико-химическими свойствами.

Цель данной работы состояла в установлении режимов плазменно-электролитического оксидирования титана, обеспечивающих формирование высокопористых антикоррозионных покрытий.

ПЭО подвергали образцы титана марки ВТ1-0. Анодирование проводили в электролите-суспензии следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – 12; Ca(OH)<sub>2</sub> – 10; (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO – 10; Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> – 8. Длительность электролиза составляла 300 с. Катодом служила нержавеющая сталь марки Х18Н9Т. В качестве коррозионной среды использовали модельный раствор искусственной слюны. Электрохимические исследования коррозии образцов, а также защитных свойств полученных покрытий в биологической среде проводили на

потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N, оснащенном модулем импедансной спектроскопии FRA 32N в трехэлектродной ячейке с боковым креплением электрода.

На рис. 1 представлены СЭМ изображения титановой подложки до (рисунок 3.1 а) и после ПЭО (рисунок 3.1 б–г). ПЭО способствует формированию на поверхности титана неоднородных и пористых покрытий. По мере роста анодной плотности тока происходит образование более неупорядоченных структур.

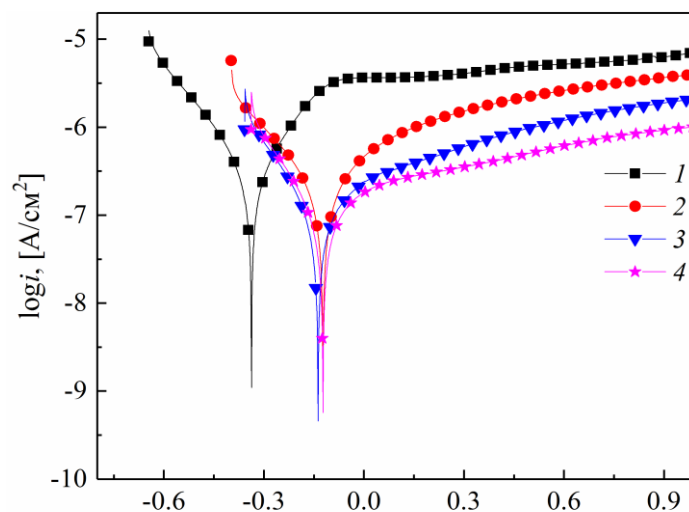


Анодная плотность тока, А/дм<sup>2</sup>: б – 15; в – 30; г – 60.

Рис.1. СЭМ изображения поверхности исходного (а) и анодированного титана VT1-0 (б–г)

Покрyтия, полученные при анодной плотности тока 15 А/дм<sup>2</sup>, характеризуются наличием пор, диаметр которых варьируется от 0,6 до 4,2 мкм. С увеличением плотности тока от 15 до 60 А/дм<sup>2</sup> происходит уменьшение среднего диаметра пор от 2,2 до 1,6 мкм. Несмотря на меньший размер пор, покрyтия полученные при плотности тока 30 и 60 А/дм<sup>2</sup>, обладают меньшим количеством пор на единицу поверхности, чем покрyтия, сформированные при 15 А/дм<sup>2</sup>.

На рис. 2 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов в растворе искусственной слюны, а в табл. 1 – электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов, рассчитанные по данным электрохимической поляризации.



Анодная плотность тока,  $A/dm^2$ : 2 – 15; 3 – 30; 4 – 60.

Рис. 2. Поляризационные кривые образцов исходного (кривая 1) и анодированного титана ВТ1-0 (кривая 2–4) в растворе искусственной слюны

Таблица 1 – Электрохимические параметры коррозии образцов титана ВТ1-0

Плотность тока ПЭО, $A/dm^2$	$a_a$ , В	$b_a$ , В	$a_k$ , В	$b_k$ , В	$i_{кор}$ , $A/cm^2$	$E_{кор}$ , В
исходный образец	0,784	0,168	-1,667	-0,203	$2,47 \cdot 10^{-7}$	-0,323
15	1,961	0,31	-1,727	-0,238	$1,83 \cdot 10^{-7}$	-0,145
30	1,892	0,286	-1,395	-0,178	$8,18 \cdot 10^{-8}$	-0,182
60	1,329	0,2	-1,387	-0,178	$6,53 \cdot 10^{-8}$	-0,106

ПЭО поверхности титана ВТ1-0 способствует уменьшению скорости его коррозии в растворе искусственной слюны в 1,4–3,8 раз. Согласно полученным данным, наибольшей коррозионной устойчивостью в растворе искусственной слюны обладает образец после ПЭО при плотности тока  $60 A/dm^2$ .

Таким образом, плазменно-электролитическая обработка титана марки ВТ1-0 при анодных плотностях тока 30 и  $60 A/dm^2$  обеспечивает его высокие антикоррозионные свойства в биологических средах.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Sn – Ni – TiO<sub>2</sub>

В последнее время возникла необходимость электрохимических покрытий, обладающих комплексом улучшенных эксплуатационных свойств, которые находят широкое применение в промышленности. Наилучшими показателями обладают электрохимические сплавы и композиционные покрытия из двух и более компонентов.

Широкое распространение получили сплавы на основе никеля. Это объясняется, прежде всего, физико–механическими свойствами данного металла. Никель прекрасно защищает металл от окисления в ряде органических кислот, минеральных солей и растворов щелочей, придает изделиям красивый внешний вид. Однако никель является частой причиной аллергического и раздражающего контактного дерматита вследствие чего его применение ограничено для поверхностей, имеющих контакт с кожей человека [1].

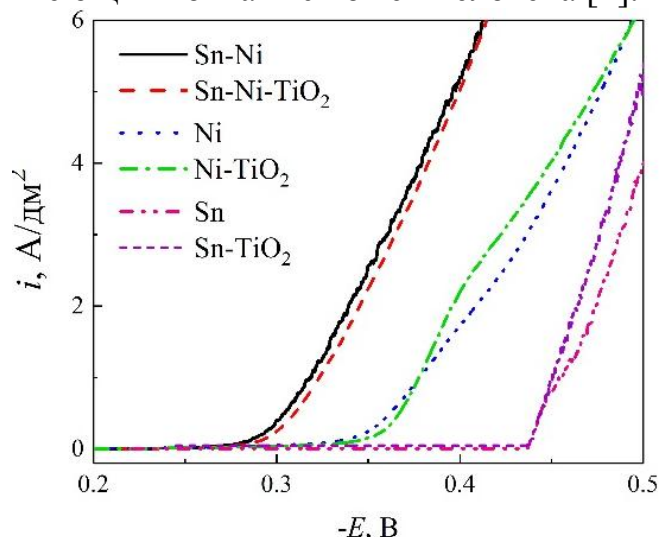


Рисунок 1 – Поляризационные кривые осаждения Sn, Ni, Sn–Ni при 70°C из фторидхлоридного электролита

Альтернативой никелю может быть сплав олово–никель. Электрохимический сплав олово–никель обладает совокупностью уникальных физико–химических и механических свойств [2], таких как высокая коррозионная стойкость и износостойкость, эластичность и микротвердость, смачиваемость. Включение TiO<sub>2</sub> в состав такого

сплава позволит повысить микротвердость и коррозионную стойкость.

Исследована электрохимическая кинетика процессов осаждения Sn и Ni ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ ) с компенсацией ионной силы раствора хлоридом натрия, а также процесса совместного осаждения Sn–Ni и КЭП на их основе (рис. 1).

С помощью оптического микроскопа проводилось исследование структуры поверхности покрытий (рисунок 2).

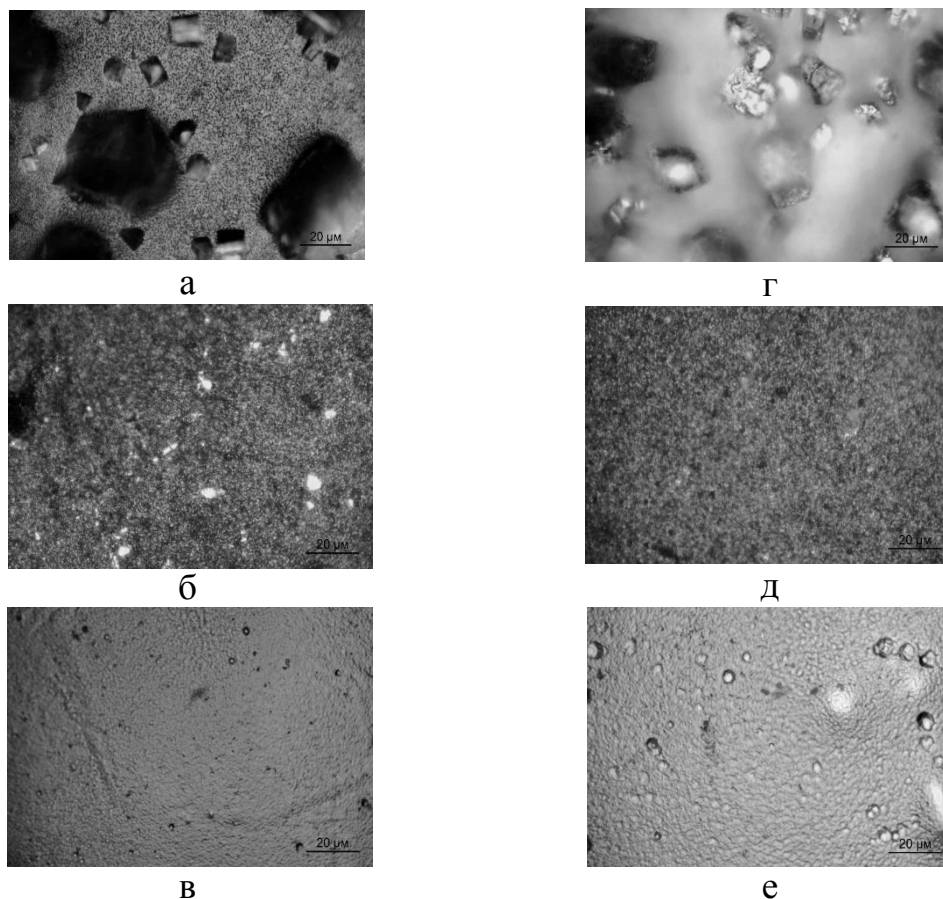


Рисунок 2 – Микрофотографии покрытий Sn, Ni, Sn–Ni (а, б, в) и композиционных покрытий на их основе с концентрацией  $\text{TiO}_2$  в электролите  $1 \text{ г/дм}^3$  (г, д, е)

Для олова (рис.2 д), осажденного из электролита с содержанием  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ , наблюдается более мелкокристаллическая структура. Введение диоксида титана в электролит осаждения никелевых покрытий (рис. 2 а, г) незначительно влияет на структуру покрытий. При введении в электролит осаждения сплава  $1 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$  в структуре покрытия появляются углубления и наблюдается локальное образование более крупных глобул (рис. 2 е), что может быть связано с включением диоксида титана в состав покрытий.

Изучена кинетика коррозионного процесса покрытий в 3% растворе NaCl (рисунок 3).

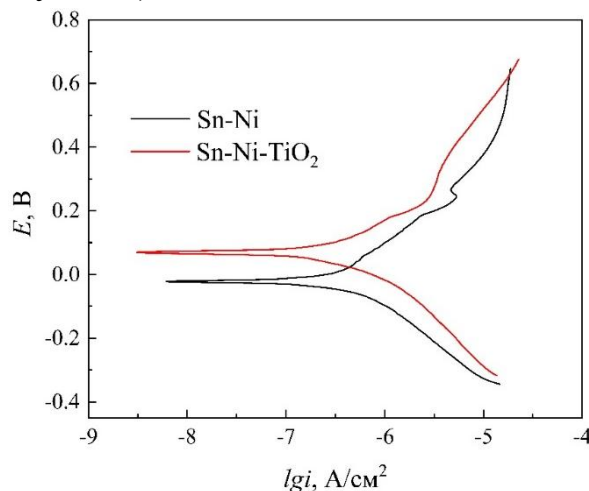


Рисунок 3 – Потенциодинамические поляризационные кривые для покрытий Sn–Ni и Sn–Ni–TiO<sub>2</sub> в 3% NaCl

Установлено, что при введение диоксида титана в состав электролита происходит смещение поляризационных кривых на 0,093 В в электроположительную сторону для покрытия Sn–Ni, при этом ток коррозии составляет  $1,6 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>.

Закключение. При введение диоксида титана в состав электролитов для осаждения покрытий Sn, Ni, Sn–Ni наблюдается изменение структуры поверхности, и происходит формирование более коррозионностойких покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пянко, А. В., Макарова, И. В., Харитонов, Д. С и др. Композиционное покрытие олово–никель–диоксид титана / А. В. Пянко [и др.] // Неорганические материалы. – 2019. – № 6. – С. 609–616.
2. Eleni Rosolymou, Stella Spanou, Caterina Zanella et al. Electrodeposition of photocatalytic Sn–Ni matrix composite coatings embedded with doped TiO<sub>2</sub> Particles / Eleni Rosolymou [et al.]// J. Coatings. – 2020. – V. 10. – P. 775.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА И СУЛЬФИДА ОЛОВА ИЗ ТИОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ

В настоящее время отмечается повышенный интерес к использованию пленок SnS в качестве фоточувствительных элементов различных устройств благодаря низкой токсичности и невысокой стоимости материала. Бинарные соединения олова и серы,  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ , представляют новый класс электронных материалов, которые изучались в течение нескольких десятилетий. Известно, что в условиях окружающей среды существуют три соединения:  $\alpha\text{-SnS}$ ,  $\text{SnS}_2$  и  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , все из которых являются полупроводниковыми материалами. Особый интерес представляет  $\alpha\text{-SnS}$ , который имеет слоистую орторомбическую структуру.

Согласно анализу статей базы Web of Science, наиболее широко для получения SnS исследуются различные варианты методов химического и электрохимического осаждения (около 54 % статей), а также метод распылительного пиролиза (порядка 15 % статей), что связано с их простотой [1].

Электрохимическое осаждение – это недорогой, легко масштабируемый метод осаждения, который имеет хороший контроль и работает при атмосферном давлении. В качестве материала подложки обычно используют оксид индия, легированный оловом (ITO) или оксид олова, легированный фтором (FTO). Можно использовать разные режимы осаждения, в том числе, импульсный или стационарный, гальваностатический или потенциостатические режимы [2, 3].

На данном этапе исследования универсальная и достоверная методика электроосаждения стехиометрического моносulfида олова отсутствует. Целью работы было изучение возможности электрохимического получения фоточувствительных тонких пленок sulfида олова из тиосульфатных растворов.

Катодное электрохимическое осаждение проводилось на поверхности медных электродов из раствора 0,03 М  $\text{SnCl}_2$  + 0,1 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в присутствии различных добавок и при разных рН в стационарных потенциостатическом и гальваностатическом и импульсном потенциостатическом режимах. Исследование кинетики катодного процесса проводили методом циклической

вольтамперометрии с использованием потенциостата ПИ-50-Pro. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. В качестве анода использовался платиновый электрод.

Наилучшие по внешнему виду пленки были получены при использовании в качестве добавки 0,06 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в кислой среде (рН 1,5-1,6). Они представляли собой черные матовые однородные пленки со слабым блеском, что характерно для моносulfида олова. Электроосаждение велось в импульсном потенциостатическом режиме при потенциале  $-0,6$  В (хсэ): время импульса 15 с, время паузы 5 с, длительность осаждения 60 мин. Однако электролит был крайне нестабилен. Сразу после приготовления электролит был белый, мутный и непрозрачный, присутствовал запах уксуса. Через некоторое время выпадал мелкокристаллический белый осадок, наблюдалось интенсивное разложение тиосульфат-иона, электролит становился желтый, иногда отмечался запах сероводорода. Выход по току получаемых пленок был очень мал, так что весовым методом не удавалось зафиксировать увеличения массы образцов. Кроме того, результаты плохо воспроизводились, иногда пленки вообще не получались.

При использовании в качестве добавки 0,2 М цитрата натрия ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) в нейтральной среде (рН 5,8-6,1) на поверхности электрода получался черный порошок с высоким выходом по току. По результатам элементного и рентгенофазового анализ полученного порошка установлено, что он в основном представляет собой металлическое олово с примесью sulfида олова. Выход по току порошка даже в расчете на металлическое олово (табл. 1) значительно превышал 100 %, что указывает на химический механизм осаждения порошка олова с вероятным участием цитрат-ионов в качестве восстановителя.

Таблица 1 – Выход по току и условия электроосаждения порошков из раствора  $0,03$  М  $\text{SnCl}_2$  +  $0,1$  М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  +  $0,2$  М  $\text{Na}_3\text{Cit}$ .

рН	потенциал осаждения, мВ	время импульса, с	время паузы, с	число циклов	время осаждения, мин	выход по току, %
5,82	-780	20	5	144	48	244
5,96	-740	20	5	84	28	780
6,04	-740	20	5	96	32	325
6,04	-740	20	5	96	32	163
6,04	-780	20	5	144	48	228
6,08	-780	20	5	144	48	341
6,11	-780	20	5	96	32	325



Были проведены исследования влияния pH в цитратном электролите на вид вольтамперограмм. Подкисление осуществлялось концентрированной HCl. На рис. 1, а представлены фрагменты катодных участков ЦВА полученных на 3-ем цикле при разных pH. Пик восстановления олова с увеличением pH от 3 до 5 смещается в катодную область, а при pH 2 отсутствует. При pH 2 электролит становится мутным непрозрачным, что связано с разложением тиосульфата в кислой среде с образованием коллоидной серы. При увеличении pH на 1, потенциал пика восстановления смещается в катодную область в среднем на 52 мВ, что может указывать на то что порядок реакции по ионам водорода равен 2.

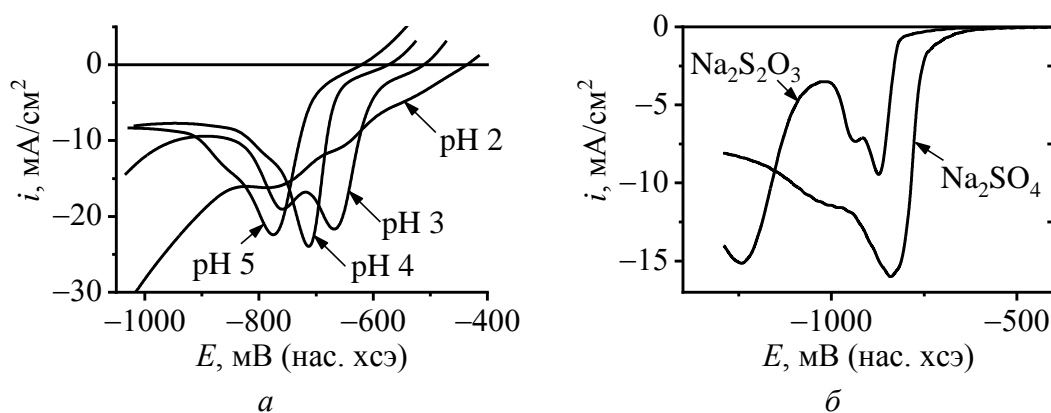


Рис. 1. Фрагменты циклических вольтамперограмм Cu электрода; 100 мВ/с:  
 а) 0,03 М SnCl<sub>2</sub> + 0,1 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,2 М Na<sub>3</sub>Cit при разных pH;  
 б) 0,03 М SnCl<sub>2</sub> + 0,1 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 0,2 М Na<sub>3</sub>Cit.

Для оценки влияния тиосульфат-ионов на ход процесса было также изучено изменение ЦВА при замене тиосульфат-ионов на сульфат ионы (рис. 1, б). при использовании тиосульфата натрия токи пика восстановления олова меньше примерно в 2 раза. Можно предположить, в растворе с сульфатом натрия на поверхности осаждается тонкий слой каталитически активного олова и дальнейшие процессы протекают тем быстрее, чем сильнее развивается площадь поверхности олова. При использовании тиосульфата натрия на поверхности может образовываться небольшое количество сульфидов олова, которые могут замедлять дальнейшее протекание реакции восстановления олова.

В результате проведенных исследований можно сделать выводы:

1) из цитратного раствора 0,03 М SnCl<sub>2</sub> + 0,1 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,2 М Na<sub>3</sub>Cit при pH 5,8-6,1 в импульсном потенциостатическом режиме (-0,8 В импульс – 20 сек., пауза – 5 сек., тэл-за – 30-40 мин) образуются

порошки состоящие преимущественно из металлического олова. При этом выход по току больше 100 %, что указывает на химический механизм восстановления олова предположительно цитратом;

2) наилучшие по внешнему виду пленки были получены из кислых ацетатных электролитов состава 0,03 М SnCl<sub>2</sub> + 0,1 М Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,06 М CH<sub>3</sub>COONa в диапазоне рН 1,52-1,63. Они представляли собой черные матовые однородные пленки со слабым блеском, что характерно для моносulfида олова.

3) при изучении влияния рН на цитратный электролит была установлена линейная зависимость, указывающая на то что, при увеличении рН на 1, потенциал начала пика восстановления смещается в катодную область в среднем на 52 мВ, что может указывать на то что порядок реакции по ионам водорода равен 2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Брилевская, Д. С. Использование современных методов для получения функциональных пленок сульфида олова / Д. С. Брилевская, Н. В. Богомазова // Инновационные материалы и технологии – 2020: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 9-10 января 2020 г. – Минск : БГТУ, 2020. – С. 62-65.

2. Burgos, A Pulsed Electrodeposition of Tin Sulfide Thin Films from DimethylSulfoxide Solutions / A. Burgos [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – Vol. 163, № 9. – P. 562-567.

3. Riveros, G. Electrodeposition of Single Phase SnS Thin Films: Effect of Electrolytic Bath Temperature on the Final Film Properties / G. Riveros [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – Vol. 166, № 2. – P. 44-51.

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА АММОНИЯ**

Конверсионные покрытия на цинке широко используются в качестве защитно-декоративных покрытий гальванически оцинкованных изделий. В технологии гальванического цинкования получение этих покрытий производится на одной из заключительных операций, называемой пассивацией. Долгое время для пассивации использовались растворы, содержащие оксид хрома (VI) в высокой концентрации, а операцию пассивации называли хроматирование. Вследствие высокой токсичности соединений хрома (VI) и запрета на их содержание в покрытиях продукции машиностроения и электроники, введенного в странах ЕС, США и Японии, пассивацию в настоящее время производят из сравнительно разбавленных растворов содержащих соединения хрома (III), а операцию называют хромитирование.

Основное назначение конверсионных покрытий на цинке – защита от коррозии при сохранении декоративных свойств. Количественно эта способность характеризуется временем выдержки пассивированных изделий в камере солевого тумана при определенных стандартных условиях до появления «белой» коррозии. Наилучшими защитными свойствами обладают хроматные покрытия, обладающие свойством «самозалечивания» – восстановления пассивного состояния поверхности при небольших механических повреждениях пассивной пленки. Это свойство обусловлено наличием в составе пленки соединений хрома (VI) и воды. Хроматные пленки толщиной от 1 мкм могут выдерживать более 400 ч в камере солевого тумана до «белой» коррозии. Хромитные покрытия не обладают свойством самозалечивания и в целом защитные свойства их ниже. Однако при использовании дополнительных операций нанесения уплотняющих тонких пленок из растворов, содержащих так называемые «силеры» – полимерные органические или неорганические соединения – покрытия могут выдерживать также около 400 ч до «белой» коррозии в камере солевого тумана.

В связи с ужесточающимися требованиями по содержанию токсичных веществ в покрытиях изделий машиностроения и электроники актуальной является разработка конверсионных

покрытий на оцинкованной стали, не содержащих в составе соединений хрома, что и послужило целью данной работы. Ванадаты широко изучались в качестве эффективных ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов [1]. Для цинка эффективность защитного действия ванадатов не вполне подтверждена [2–6].

В данной работе конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали получены из разбавленных растворов, содержащих  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Зависимость от состава раствора защитных свойств получаемых покрытий на гальванически оцинкованной стали изучена с использованием полного факторного эксперимента (ПФЭ)  $2^3$ . В качестве варьируемых факторов выбраны: концентрации  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $x_1$ ) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $x_2$ ) и pH раствора ( $x_3$ ). Кислотность раствора до требуемой величины pH доводилась  $\text{H}_3\text{PO}_4$ (конц). Исследуемые факторы и уровни их варьирования представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Исследуемые факторы и их уровни в ПФЭ  $2^3$ .

Уровни факторов	Факторы		
	$x_1 - \text{C}(\text{NH}_4\text{VO}_3)$ , моль/л	$x_2 - \text{C}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$ , моль/л	$x_3 - \text{pH}$
-1	0,01	0,03	2
+1	0,03	0,09	4

Конверсионные покрытия получали на оцинкованной стали 08 пс сразу же после цинкования. Последовательность операций: обезжиривание (ацетон техн., протирка); активация (10 %  $\text{HCl}$ , 30 с); цинкование (65 г/л  $\text{ZnCl}_2$  + 180 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 50 мл/л Zylite 290 SA + 1 мл/л Zylite 290 Mix, 16 мин (9 мкм), 2 А/дм<sup>2</sup>); осветление (10 г/л  $\text{HNO}_3$ , 10 с); пассивация (60 с); сушка (обдув воздухом, 40-50°C, 1 мин). Все операции проводились при комнатной температуре (25°C). После каждой операции (кроме сушки) образцы промывались проточной водопроводной водой 1 мин и ополаскивались дистиллированной водой.

Защитные свойства покрытий определялись методом капли и электрохимическим методом поляризационных кривых. В методе капли измерялось время ( $\tau$ ) полного потемнения основания капли раствора 50 г/л  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , наносимого на поверхность образца. Методом поляризационных кривых определялись плотности тока ( $i_{\text{кор}}$ ) и потенциалы ( $E_{\text{кор}}$ ) коррозии образцов в 3 %  $\text{NaCl}$ . Поляризационные кривые снимались в трехэлектродной ячейке в потенциодинамическом режиме (1 мВ/с) в диапазоне потенциалов от -1,3 до -0,9 В (нхсэ). Результаты определения показателей защитных свойств покрытий вместе с планом ПФЭ  $2^3$  представлены в табл. 2.

Для оценки воспроизводимости результатов для каждого из 8-ми опытов (составов раствора пассивации) было получено по 2 образца. Время  $\tau$  в методе капли усреднялось по результатам 10-ти измерений (наносилось по 5 капель на поверхность каждого из двух образцов). Потенциалы и плотности тока усреднялись по результатам двух измерений поляризационных кривых на поверхности двух образцов.

Таблица 2 – Матрица планирования ПФЭ  $2^3$  с показателями защитной способности покрытий.

№ опыта	Факторы			Показатели защитной способности		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\tau$ , с	$\lg i_{кор}$ (А/см <sup>2</sup> )	$E_{кор}$ , В
1	-1	-1	-1	37,7	-5,94	-1,12
2	+1	-1	-1	9,9	-5,60	-1,04
3	-1	+1	-1	19,5	-5,68	-0,99
4	+1	+1	-1	18,7	-5,78	-1,04
5	-1	-1	+1	19,5	-5,57	-1,02
6	+1	-1	+1	5,7	-4,76	-1,01
7	-1	+1	+1	12,2	-5,24	-1,10
8	+1	+1	+1	17,0	-5,59	-1,01

После обработки зависимости  $\tau$  от исследуемых факторов на основе линейной модели с учетом взаимного влияния факторов и исключения незначимых (при 10 %-ном уровне значимости) коэффициентов получено следующее уравнение, связывающее  $\tau$  и факторы:

$$\tau = 17,5 - 4,7x_1 - 3,9x_3 + 5,7x_1x_2.$$

В данном уравнении факторы представлены в условной кодированной ( $\pm 1$ ) шкале. Случайная погрешность коэффициентов составляет примерно 2,9 (при уровне значимости 0,1). Из данного уравнения можно заключить, что  $\tau$  линейно зависит от pH раствора: с уменьшением pH раствора с 4 до 2 время  $\tau$  в среднем увеличивается на 7,8 с. Зависимость  $\tau$  от концентрации  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $x_1$ ) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $x_2$ ) нелинейная. Наилучшие защитные свойства покрытий отмечались в растворе с нижними уровнями факторов.

Аналогичное уравнение для плотности тока коррозии имеет вид:

$$\lg i_{кор} = -5,52 + 0,23x_3 - 0,20x_1x_2.$$

Случайная погрешность коэффициентов составляет примерно 0,11 при уровне значимости 0,1. Из анализа этого уравнения можно заключить что с уменьшением pH раствора ток коррозии уменьшается, а защитные свойства увеличиваются. Также влияние

концентрации  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $x_1$ ) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $x_2$ ) но ток коррозии нелинейно и характер влияния на защитные свойства аналогичен данным для  $\tau$ .

Коэффициенты линейного уравнения, учитывающего эффекты взаимодействия факторов, в случае потенциала коррозии оказались все незначимы при уровне значимости 0,1. Потенциал коррозии в данном случае не может считаться адекватным показателем защитных свойств конверсионных покрытий получаемых на оцинкованной стали, что может быть связано со сложным характером процессов протекающих на поверхности при снятии поляризационных кривых. В частности, кроме основных реакций, составляющих коррозионный процесс – растворения цинка и восстановления кислорода – возможно протекание редокс-процессов с участием ванадатов, входящих в состав конверсионного покрытия.

По результатам определения защитных свойств покрытий с использованием двух независимых методом установлено:

– при уменьшении pH раствора с 4 до 2 защитные свойства получаемых конверсионных покрытий повышаются;

– влияние концентрации  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $x_1$ ) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $x_2$ ) на показатели защитных свойств нелинейно;

– покрытия с наилучшими защитными свойствами получены из раствора состава: 0,01 М  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  + 0,03 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  при pH 2.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Iannuzzi, M. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates / M. Iannuzzi, T. Young, G. S. Frankel // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153, № 12. – P. B533–B541.
2. Вейсага, Г. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  / Вейсага Г. [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2018. – Т. 205, № 1. – С. 104–113.
3. Akulich, N.E. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc / N. E. Akulich, I. M. Zharskii, N. P. Ivanova // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – Vol. 53, № 3. – P. 503–510.
4. Zou, Z. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, № 2. – P. 503–507.
5. Nazarov, A., Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc / A. Nazarov [et al] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152, № 7. – P. B220.
6. Hurley, B.L. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species / B. L. Hurley, K. D. Ralston, R. G. Buchheit // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161, № 10. – P. 471–475.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКАМИ ФТОРИД-ИОНОВ

Титан может использоваться в качестве конструкционного материала для коллекторов тока в топливных элементах с фторуглеродной мембраной типа Nafion. В условиях работы топливного элемента внутренняя часть коллекторов тока оказывается в очень агрессивных условиях (температура около 80°C, кислая среда и присутствие следовых количеств ионов F<sup>-</sup> из мембраны) [1]. Главное достоинство титана –исключительно высокая устойчивость к коррозии, обусловленная образованием на его поверхности тонкой (около 10 нм) сплошной защитной пленки. Ряд исследователей [2] считают, что высокие защитные свойства пленки связаны с полупроводниковыми свойствами тонкого (1-2 нм) барьерного слоя примыкающего непосредственно к металлу. Целью работы было изучение электрохимического поведения титана в растворе серной кислоты с добавками ионов F<sup>-</sup> в зависимости от времени выдержки в растворе.

В работе исследовано электрохимическое поведение титана марки ВТ-1 методом электрохимической импедансной спектроскопии в растворе 0,1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой 1 ppm (10<sup>-6</sup> М) ионов F<sup>-</sup>. Импеданс границы раздела титан/раствор определялся в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения. Измерения импеданса проведены с использованием потенциостата Р-40Х в диапазоне частот от 0,1 до 50000 Гц с амплитудой потенциала 10 мВ. Образцы титана вначале выдерживались в растворе 30 мин, а затем при установившемся потенциале разомкнутой цепи ( $E_{pc}$ ) проводились измерения импеданса от большей частоты к меньшей (13 точек на декаду). Образцы титана выдерживались в растворе 14 сут. Измерения импеданса проводились в моменты времени 0, 4, 11 и 14 сут.

В качестве эквивалентной электрической схемы границы раздела титан/раствор выбрана схема [3] (рис. 1), отражающая представления [2] о двухслойном строении пассивной пленки на поверхности титана: непосредственно к поверхности металла примыкает плотный сплошной (барьерный) слой толщиной 1-2 нм, а далее располагается менее плотный пористый внешний слой, толщина

которого много больше толщины барьерного слоя. Параметры эквивалентной схемы:  $R_s$  – сопротивление слоя раствора между кончиком капилляра Луггина и поверхностью электрода;  $R_p$  и  $C_p$  – сопротивление и емкость внешнего слоя оксидной пленки на поверхности титана;  $R_d$  и  $C_d$  – сопротивление и емкость барьерного слоя.

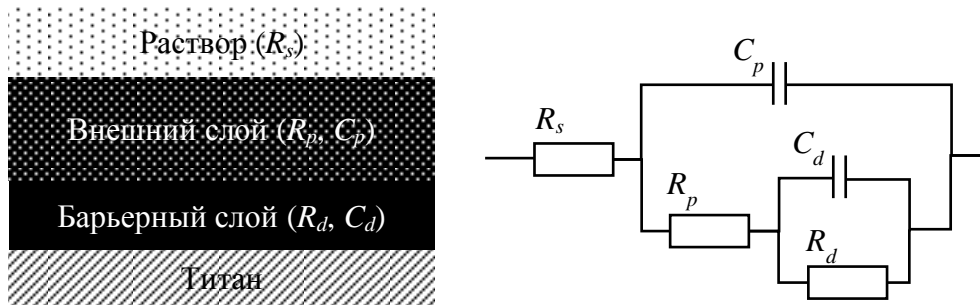


Рис. 1. Модель строения границы раздела титан/раствор и соответствующая эквивалентная электрическая схема.

Выражение для импеданса электрической схемы (рис. 1) можно представить в следующем виде:

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{(j\omega)^n Y_p + \frac{1}{R_p + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_d}}}}$$

В последнем выражении вместо емкости внешнего слоя  $C_p$  использована распределенная емкость, описываемая элементом постоянной фазы с параметрами  $Y_p$  и  $n$ . Параметр  $Y_p$  приблизительно соответствует емкости и его единицы измерения будем приводить в единицах емкости. Подбор параметров эквивалентной схемы, описывающей измеренные спектры импеданса проводился с использованием приложения Complex Nonlinear Least Squares Fitting of Immittance Data [4] в системе компьютерной алгебры Maple.

Результаты определения параметров эквивалентной схемы для измеренных спектров импеданса вместе с взвешенной суммой квадратов отклонений компонентов импеданса ( $\chi^2$ ) представлены в табл. 1.

Из анализа результатов измерения спектров импеданса можно отметить, что на вид спектров и значения параметров эквивалентной схемы сильное влияние оказывает величина установившегося потенциала разомкнутой цепи ( $E_{рц}$ ), при котором снимался спектр



импеданса. Значения  $E_{pc}$  варьировались в широких пределах (табл. 1). Для четкого разделения эффектов времени выдержки ( $t$ ) и  $E_{pc}$  на параметры эквивалентной схемы проводился двухфакторный регрессионный анализ на основе линейной зависимости параметров эквивалентной схемы ( $P$ ) от времени выдержки и от  $E_{pc}$ :

$$P = b_0 + b_t \cdot t + b_E \cdot E.$$

Таблица 1 – Параметры эквивалентной схемы для образцов титана после различного времени выдержки в растворе 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 ppm F<sup>-</sup>.

№ обр	$t$ , сут	$E_{pc}$ , мВ	$R_s$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Y_p$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$n$	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$C_d$ , мкФ/см <sup>2</sup>	$R_d$ , кОм·см <sup>2</sup>	$\chi^2 \cdot 10^4$
1	0	-116	10,2	62,4	0,811	3,49	25,0	63,7	5,42
2	0	-697	10,6	355	0,861	11,4	41,7	0,748	8,48
3	0	-83	9,47	40,0	0,840	3,09	27,8	45,6	5,63
4	0	-114	10,5	86,3	0,852	54,3	15,4	138	14,3
1	4	188	10,3	44,4	0,930	15,1	15,5	415	4,16
2	4	137	8,91	104	0,867	19,1	12,0	65,9	4,58
3	4	25	8,54	102	0,898	16,5	15,8	77,8	2,79
1	11	-218	9,72	136	0,909	20,1	25,8	25,8	2,51
2	11	114	8,55	74,3	0,905	19,1	12,7	109	2,63
3	11	-21	8,31	106	0,898	18,3	15,4	125	2,66
1	14	188	10,4	101	0,856	53,9	12,1	1038	12,5
2	14	37	10,2	92,2	0,872	24,9	10,6	725	7,22
3	14	-218	9,86	224	0,799	7,57	33,4	25,1	5,62

Таблица 2. – Результаты регрессионного анализа линейной зависимости параметров эквивалентной схемы от времени выдержки и от  $E_{pc}$ .

Параметр	коэффициенты			критерии значимости		
	$b_0$	$b_t$	$b_E$	$b_0$	$b_t$	$b_E$
$R_s$	9,67	-0,012	-0,00109	298	3,34	12,27
$Y_p$	67,4	4,49	-0,335	41,5	25,0	75,0
$n$	0,871	$2,42 \cdot 10^{-4}$	$5,28 \cdot 10^{-5}$	387	0,973	8,54
$R_p$	18,9	0,399	0,017	8,90	1,70	2,99
$C_d$	18,3	-0,04	-0,036	11,5	0,23	8,27
$R_d$	118	19,8	0,516	0,497	0,759	0,793

Результаты регрессионного анализа представлены в табл. 2, где коэффициенты  $b_t$  и  $b_E$  представляют собой линейные эффекты времени и потенциала на соответствующий параметр эквивалентной схемы, коэффициент  $b_0$  – среднее значение параметра, а критерии

значимости коэффициентов – стандартные критерии Стьюдента для оценки значимости коэффициента (табличное значение составляет 1,99 при  $\alpha = 0,05$ ).

Из анализа критериев значимости для параметров эквивалентных схем можно сделать следующие выводы:

– значимость средних значений для параметров  $R_s$  и  $n$  много больше значимости линейных эффектов, т. е.  $R_s$  и  $n$  не зависят от времени выдержки и от потенциала;

– емкость пористого слоя  $Y_p$  имеет величину порядка 100 мкФ/см<sup>2</sup>, (имеет адсорбционную природу) и сильно зависит от потенциала: с увеличением потенциала на 100 мВ емкость уменьшается на 33,5 мкФ/см<sup>2</sup>;

– сопротивление пористого слоя  $R_p$  мало зависит от времени и потенциала;

– емкость барьерного слоя  $C_d$  почти не зависит от времени выдержки, но сильно зависит от потенциала электрода: с увеличением потенциала на 100 мВ емкость уменьшается на 3,6 мкФ/см<sup>2</sup>;

– сопротивление барьерного слоя  $R_d$  сильно зависит от времени и потенциала: с увеличением потенциала на 100 мВ сопротивление может увеличиваться на 516 кОм·см<sup>2</sup> (но эта зависимость сильно нелинейна); каждые сутки выдержки образцов титана в растворе увеличивают в среднем сопротивление барьерного слоя на 19,8 кОм·см<sup>2</sup> (но доверительная вероятность этого эффекта составляет 58 %).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Поплавский, В.В. Ионно-лучевое и ионно-плазменное модифицирование поверхности токовых коллекторов топливных элементов / В.В. Поплавский и др. // Труды БГТУ. Сер. 6, Физико-математические науки и информатика. – 2015. – Т. 179, № 6. – С. 112–116.

2. Томашов, Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. / Н. Д. Томашов. – М.: Металлургия. – 1985. – 80 с.

3. Pan, J., Thierry D., Leygraf C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application / J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf // *Electrochimica Acta*. – 1996. – Vol. 41, № 7–8. – С. 1143–1153.

4. Harrington, D. Complex Nonlinear Least Squares Fitting of Immittance Data [Electronic resource] // Maple Soft; Maple 2017. 2019. URL: <https://www.maplesoft.com/applications/view.aspx?SID=154540>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Анодно-оксидные покрытия на алюминии и его сплавах получили широкое распространение в промышленности, что связано с их разнообразием функционального применения, определяемого в основном особенностью механических, диэлектрических и физико-химических свойств полученных оксидных пленок. Процесс получения таких покрытий обычно проводят в стационарном режиме электролиза с применением раствора содержащем 180-200 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты, отличающийся дешевизной, а полученные оксидные пленки обладают хорошими эксплуатационными характеристиками. Однако, в настоящий момент времени актуальным остается вопрос модификации анодно-оксидных покрытий на алюминии и его сплавах с целью увеличения физико-химических и триботехнических свойств применяя различные режимы анодирования и составы электролитов. Одним из таких режимов является анодирование с использованием импульсной подачи тока (импульсное анодирование), которое можно охарактеризовать как комбинацию нормального и экстремального анодирования [1]. В результате такого анодного оксидирования возможно получение упорядоченного нанопористого анодного оксида алюминия со сложной внутренней структурой пор [2]. Используя различные параметры импульсного процесса, среди которых время, температура, предел плотности тока, частота и скважность, можно получить толстые и твердые анодные оксиды с хорошей межфазной адгезией, обладающие повышенной коррозионной стойкостью и сопротивлением истиранию [3].

В настоящей работе исследовалось влияние импульсной токовой нагрузки на свойства получаемых анодно-оксидных покрытий на образцах из сплава алюминия АД31, который широко используется в автомобильной, авиационной, легкой и мебельной промышленности.

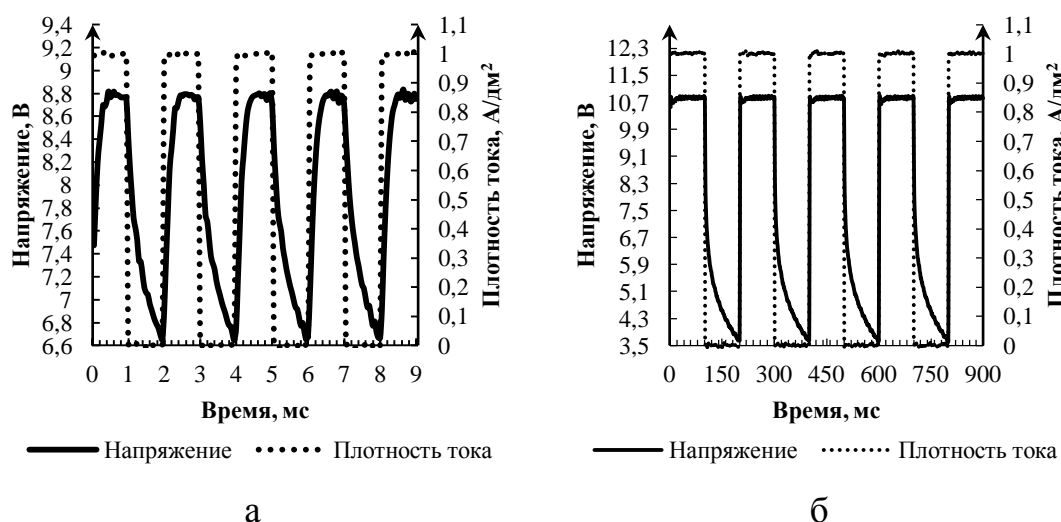
Процесс анодирования проводили в гальваностатическом режиме при импульсной и стационарной токовой нагрузке в электролите содержащем 180 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты. Режимы импульсного анодирования сплава алюминия АД31 представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Режимы импульсного анодирования сплава АД31

Соотношение импульса к паузе ( $\tau_{и}:\tau_{п}$ )	Длительность амплитуды тока, мс				D	S
	1	10	50	100		
1:1	1:1	10:10	50:50	100:100	0,5	2
2:1	1:0,5	10:5	50:25	100:50	0,667	1,5
5:1	1:0,2	10:2	50:10	100:20	0,833	1,2
10:1	1:0,1	10:1	50:5	100:10	0,909	1,1

Электролиз проводили при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  и температуре электролита  $18-21 \text{ }^\circ\text{C}$ . Длительность электролиза составляла 30 минут.

При проведении исследования процесса импульсного анодирования сплава алюминия АД31 получены осциллограммы тока и напряжения, представленные на рисунке 1.



Продолжительность импульса анодного тока, мс: а – 1; б – 100.  
 Рисунок 1 – Осциллограммы тока и напряжения процесса анодирования сплава АД31 в сернокислом электролите при скважности 2

При скважности импульсов, равной 2, значение амплитуды напряжения процесса возрастает от 8,8 до 10,7 В с увеличением длительности анодного импульса от 1 до 100 мс, что может указывать на инерционность процесса роста пленки (рисунок 1). При коротких импульсах тока образуется тонкий барьерный слой оксида, а роста оксидной пористой части пленки почти не происходит. За время релаксации в течение бестоковой паузы часть оксида взаимодействует с электролитом, толщина пленки на локальных участках снижается. При подаче следующего импульса процесс образования оксида повторяется, напряжение при этом возрастает до квазистационарного

значения и устанавливается вне зависимости от длительности паузы в течение 0,3-0,4 мс, что свидетельствует о наличии закономерности образования и роста пленки в нестационарном режиме.

При проведении исследований процесса импульсного анодирования сплава алюминия АД31 определено влияние скважности и длительностей гальваностатических импульсов на защитные, электроизоляционные и другие свойства анодно-оксидных покрытий (таблица 2).

Таблица 2 – Сравнительная характеристика свойств анодно-оксидных покрытий, полученных в импульсных режимах электролиза

№ п/п	Режим импульсного анодирования	Исследуемые параметры				
		Пробивное напряжение, В	Защитная способность, мин	Микро-твердость, НВ	Вт, %	δ, мкм
1	2	3	4	5	6	7
$S = 2 (Q = 0,250 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2)$						
1	$\tau_{\text{и}} = 1 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 1 \text{ мс}$	150	10,06	151	66,7	3,02
2	$\tau_{\text{и}} = 10 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 10 \text{ мс}$	207	10,58	222	64,9	2,94
3	$\tau_{\text{и}} = 50 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 50 \text{ мс}$	206	9,81	–	70,9	3,21
4	$\tau_{\text{и}} = 100 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 100 \text{ мс}$	202	9,89	–	75,7	3,43
$S = 1,5 (Q = 0,333 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2)$						
5	$\tau_{\text{и}} = 1 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 0,5 \text{ мс}$	180	9,83	223	62,2	3,76
6	$\tau_{\text{и}} = 10 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 5 \text{ мс}$	240	10,73	288	66,2	4,00
7	$\tau_{\text{и}} = 50 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 25 \text{ мс}$	202	11,44	266	69,9	4,22
8	$\tau_{\text{и}} = 100 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 50 \text{ мс}$	204	12,84	–	71,2	4,30
$S = 1,2 (Q = 0,417 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2)$						
9	$\tau_{\text{и}} = 1 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 0,2 \text{ мс}$	230	10,86	–	63,8	4,82
10	$\tau_{\text{и}} = 10 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 2 \text{ мс}$	260	11,82	–	64,2	4,84
11	$\tau_{\text{и}} = 50 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 10 \text{ мс}$	227	9,53	–	65,3	4,93
12	$\tau_{\text{и}} = 100 \text{ мс}$ $\tau_{\text{п}} = 20 \text{ мс}$	235	9,75	–	65,6	4,95
$S = 1,1 (Q = 0,455 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2)$						

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
13	$\tau_{и} = 1 \text{ мс}$ $\tau_{п} = 0,1 \text{ мс}$	250	10,42	–	63,8	5,25
14	$\tau_{и} = 10 \text{ мс}$ $\tau_{п} = 1 \text{ мс}$	больше 260	10,93	–	63,8	5,25
15	$\tau_{и} = 50 \text{ мс}$ $\tau_{п} = 5 \text{ мс}$	255	11,34	–	67,4	5,55
16	$\tau_{и} = 100 \text{ мс}$ $\tau_{п} = 10 \text{ мс}$	255	10,58	–	65,4	5,39
Стационарный режим анодирования						
17	$Q = 0,250 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2$	135	6,67	–	73,3	3,32
18	$Q = 0,333 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2$	200	9,62	–	65,9	3,97
19	$Q = 0,417 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2$	200	9,43	–	64,9	4,90
20	$Q = 0,455 \text{ А} \cdot \text{ч/дм}^2$	202	9,37	–	65,8	5,41

Защитная способность оксидных пленок в большинстве случаев не зависит от толщины пленки и изменяется в пределах от 6,67 до 12,84 минут (таблица 2), что в несколько раз превышает рекомендуемые показатели для аналогичных покрытий, осажденных из серноокислых электролитов. Пробивное напряжение анодных пленок достигает максимальных значений при длительности импульса 10 мс (таблица 2). Это может говорить о том, что при указанной длительности происходит формирование плотных и равномерных слоев анодного оксида. Наиболее вероятно при более коротких импульсах оксид формируется на локальных участках с постепенным заполнением всей поверхности в последующих импульсах. Увеличение длительности импульса более 10 мс приводит к разрыхлению пленки, вследствие локального разогрева поверхности и интенсификации точечных химических реакций оксида с электролитом.

Таким образом, использование импульсного режима анодирования позволяет повысить электроизоляционные и защитные свойства анодных покрытий на поверхности сплава алюминия АД31 до 30 % и более по сравнению со стационарным режимом электролиза. Наиболее высокие значения указанных показателей соответствуют импульсному режиму с длительностью импульсов 10 мс и скважностью процесса 1.1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров, Я. А. Морфология анодного оксида алюминия и методы ее модификации / Я. А. Захаров, А. Н. Плиговка, А. А. Позняк //

- НАНБ. Порошковая металлургия. Физико-химические исследования материалов. – 2021. – № 43. – С.106-115.
2. Медведева, Н. В. Модулирование пор анодного оксида алюминия в процессе его получения для формирования фотонных кристаллов / Н. В. Медведева // Вестник БГУИР. Электронные системы и технологии. – 2021. – С.216-218.
  3. Паршутто, А. А. Сравнительная оценка эффективности различных методов оксидирования / А. А. Паршутто // Республиканский межведомственный сборник научных трудов. Металлургия. – 2020. – № 41. – С.125-131.

## ГЛУШЕНИЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА

Использование диоксида титана в составах полуфриттованных глазурей для керамогранита обеспечивает высокую степень глушения, требуемую химическую и термическую стойкость покрытий. Кроме того, соединения титана обуславливают уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях мягкого ультрафиолетового излучения и самоочищение поверхности покрытия [1]. Диоксид титана применяют в качестве глушителя взамен соединений циркония, которые обладают высокой природной радиоактивностью.

Основной кристаллической фазой, формирующейся в процессе обжига покрытий при температуре 1180–1200 °С является рутил, который придает покрытиям желтую и кремовую окраску с различными оттенками. Вместе с тем, имеется ряд составов титансодержащих покрытий, в которых обеспечен синтез покрытий высокой степени белизны за счет формирования в них кристаллической фазы сфена  $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$  [2–3], что явилось задачей выполняемых исследований.

Для получения полуфриттованных глазурей для керамогранита исследовалась сырьевая композиция, включающая фритту и ряд сырьевых материалов. Использовалась алюмосиликатная фритта 2/154 – производственный состав фритты ОАО «Керамин», содержание которой варьировалось в интервале 22,5–32,5 мас. %. Вводился также полевой шпат вишевогорский марки ПШС–0,02–21 (Россия) с интервалом содержания 22,5–32,5 мас. %. Количество диоксида титана (Россия) варьировалось в интервале 7,5–15,0 мас. %. Постоянными добавками в исследованной сырьевой смеси применялись кварц молотый пылевидный Гомельского горно-обогатительного комбината, глинозем марки NO-105 (Германия), каолин марки АК–Prime (Украина), доломитовая мука марки КОНТР МЗО-1 Витебского ОАО «Доломит», глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина), волластонитовый концентрат (Россия). Суммарное содержание постоянных компонентов составляло 40 мас. %. Их соотношение устанавливалось в процессе проводимых исследований. В качестве электролита в состав глазури вводился триполифосфат натрия в количестве 0,5–0,7 % сверх 100 %.



Фритта вводилась в состав с целью снижения температуры образования стекловидного расплава и улучшения качества покрытия. Стеклообразующим компонентом является полевой шпат. Добавление волластонита обеспечивало снижение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), вероятности появления цека, повышения химической стойкости и твердости глазури. Содержание доломитовой муки обеспечивало снижению вязкости стеклофазы, что приводило к выходу пузырей и улучшению качества глазурного покрытия. Глинозем обеспечивал упрочнение структуры и повышение химической стойкости и истираемости покрытий. Назначение глинистых материалов – стабилизация глазурного шликера. При их введении повышалась адгезия глазури к керамическому черепку. Кварцевый песок добавлялся с целью обеспечения химической стойкости стекловидного глазурного покрытия и снижения ТКЛР.

Опытные глазури готовились совместным мокрым помолом в лабораторной шаровой мельнице типа Spedy-1 (Италия) до степени помола, обеспечивающей остаток на сите № 0056 ( $10085 \text{ отв./см}^2$ ) в количестве 0,2 %. Влажность глазурной суспензии составляла 45–50 %, плотность –  $1820 \pm 20 \text{ кг/м}^3$ .

Глазурь наносилась с помощью фильеры на высушенную до влажности 1,5–2,0 % поверхность керамогранита, который обезвоживался в сушильном шкафу при температуре  $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  до влажности не более 1,5 % и обжигался в газопламенной роликовой печи FMP-2500 в заводских условиях ОАО «Керамин» при температуре  $1200 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Продолжительность обжига составляла  $60 \pm 2$  мин.

Обожженные глазурные покрытия отличались высокой заглуженностью, матовой поверхностью, равномерным разливом и имели белый и бело-желтоватый цвет. Дефекты покрытий отсутствовали.

В синтезированных составах сформировались две основные кристаллические фазы: титанат (сфен) и анортит, что установлено с помощью рентгенофазового анализа, проводимого на дифрактометре фирмы D8 ADVANCE Brucker (Германия).

Белизна покрытий белого цвета находилась в интервале 64–70 %, покрытия были матовыми – значения блеска составляли 11–16 % и определялись с помощью блеско-белизномера ФБ-2 (Россия).

ТКЛР синтезированных покрытий составлял  $(63,9–75,8) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$  при значении ТКЛР керамической основы –  $76 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ .

Микротвердость глазурей находилась в интервале 7620–7890 МПа, по износостойкости покрытия отвечали 2-й степени, они обладали высокой химической стойкостью к раствору № 6 по ГОСТ 27180 при его воздействии в течение 6 ч.

Термостойкость покрытий составляла более 165 °С.

Структура синтезированных глазурей, исследованная с помощью сканирующего микроскопа JEOL JCM–5610 LV (Япония), изображена на рис. 1. Установлено, что она сформирована кристаллами преимущественно призматического габитуса размерами от 1,2 до 10,0 мкм, по разному ориентированными на поверхности огневого зеркала покрытия. Стекловидная фаза составляла не более 25 %.

Установлена [2] взаимосвязь показателя кислотности расплава, выражаемого формулой  $K = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3) / (\text{RO}(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}))$ . Определено, что при  $K=3,5–5$  происходит формирование сфена и обеспечивается белый цвет покрытия. При значении этого коэффициента от 5 до 10 происходит формирование глазурей бело-желтоватого цвета. При этом отношение  $\text{TiO}_2/\text{CaO}$  составляет менее 1.

Расчет значений коэффициента кислотности для синтезированных нами покрытий белого цвета за счет глушения сфена и анортита показал, что они находятся в интервале 1,98–2,26. Соотношение  $\text{TiO}_2/\text{CaO}$  при этом составляет 0,20–0,38. Содержание  $\text{SiO}_2$  в покрытиях белого цвета составляет 36,0–43,0 мас. %, а содержание  $\text{TiO}_2$  – 7,5–10,0 мас. %.

Н.М. Бобковой [3] с сотрудниками определено, что в титансодержащих глазурях при значениях  $K = 3,8$  обеспечивается устойчивое желтое глушение, а формирование покрытия белого цвета происходит за счет кристаллизации сфена или сфена и анортита и зависит от количества введенного  $\text{TiO}_2$ , которое для покрытий белого цвета составляет 10–15 мол. %.

Все указанное выше касается фриттованных покрытий, обжигаемых при температуре 1000–1070 °С.

С помощью дифференциально-сканирующей калориметрии установлены следующие термические эффекты (рис. 2). При температурах 499–539 °С наблюдались эндотермические эффекты, которые связаны с удалением гидроксильной воды из глинистых минералов, а при 574–575 °С – эндоэффекты, обусловленные с переходом b-кварца в а-кварц. В интервале температур 757–781 °С эндоэффекты обусловлены разложением  $\text{MgCO}_3$ . При температурах 860–865 °С наблюдался экзотермический эффект, вызванный

кристаллизацией покрытий, а эндоэффекты при 1133–1175 °С плавлением глазурной суспензии.

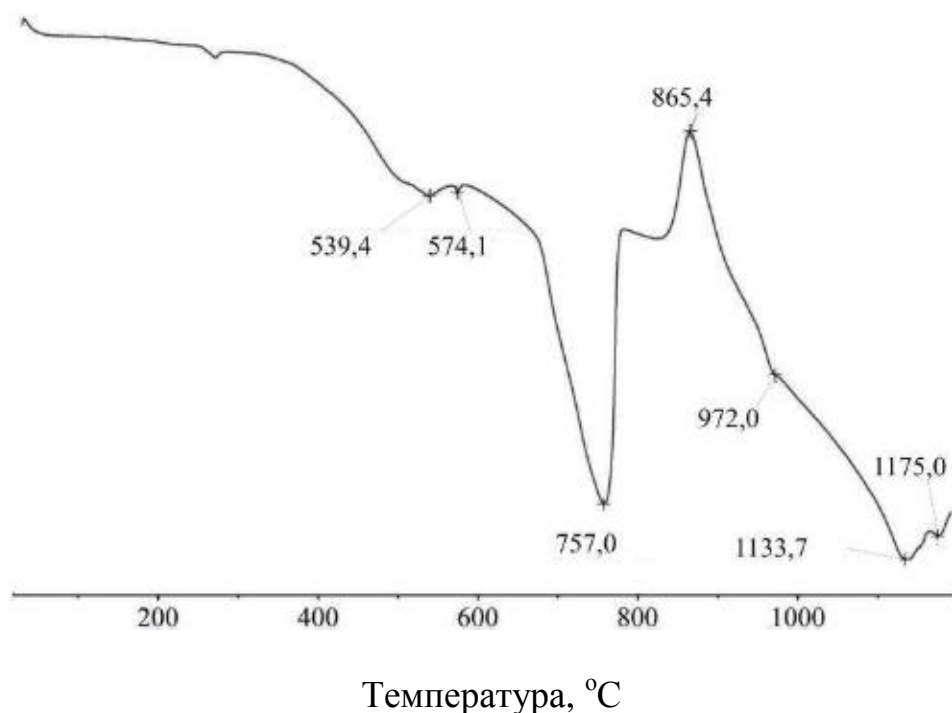


Рис 1. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Таким образом, полученные нами результаты в большинстве своем не соответствуют выведенным ранее значениям. Причиной данного несоответствия является преимущественное наличие сырьевых компонентов в составе полуфриттованных покрытий для керамогранита и небольшое (22,5–32,5 мас. %) содержания фритты в них, а также более высокая температура обжига глазури.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity / Н. А. Foster [etal.] // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2007. – Vol. 90, iss. 6. – P. 1847–1868.

2. Влияние некоторых компонентов на свойства титановых глазури / П. Г. Паукш [и др.] // *Неорганические стекла, покрытия и материалы*: Сб. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1983. – Вып. 2. – С. 163–169.

3. Бобкова, Н. М. Фазообразование в титансодержащих системах, используемых для получения глазури / Н. М. Бобкова, Л. В. Болобан, С. А. Гайлевич // *Стекло и керамика*. – 1997. – № 1. – С. 17–19.

Карзан С.Н., Жилинский В.В., Чаевский В.В.  
(БГТУ, г. Минск, Беларусь)

## **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УНМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

В настоящее время углеродные наноматериалы (УНМ), к числу которых принадлежат фуллерены, фуллериты и нанотрубки, вызывают большой интерес из-за своих уникальных свойств: термическая и химическая устойчивость, регулируемая фотолюминесценция, низкая токсичность, светостойкость, высокая теплопроводность и др. [1, 2]. Одной из основных целей применения таких материалов как фуллерены является использование их в суперконденсаторах. На сегодня рынок суперконденсаторов значительно вырос, достигая объемов продаж в 400 миллионов долларов в год, что привело исследователей к поискам новых технологических решений в этой области, в результате чего применение наноматериалов позволило значительно улучшить характеристики суперконденсаторов [3].

Среди УНМ графены являются одними из наименее изученных. Целью данной работы был синтез УНМ в виде ультрадисперсного графита и графенов, которые применяются при изготовлении суперконденсаторов [4].

УНМ получали методом плазмохимического синтеза с помощью установки, которая представляет собой диэлектрическую ячейку (рис. 1а), выполненную из стекла, медный анод и катод, генератор высокого напряжения постоянного тока (до 30 кВ). Исходный материал – графитоводная суспензия с катализатором. Температура дуги составляла ~11000 К (рис 1б), время синтеза от 20 мин. Ячейка заполняется до уровня метки исходным продуктом и закрывается. Затем выставляется искровой промежуток и включается генератор. Процесс происходит на поверхности суспензии, конечный продукт осаждается на стенках и электродной площадке. По прошествии определенного времени установка выключается, полученный продукт извлекается из ячейки с остатками графита, промывается и очищается (от примесей исходного графита).

Емкость полученных УНМ исследовалась методом циклической вольт-амперометрии (ЦВА) путем изучения ЦВА кривых, снятых при разных скоростях развертки в 2,5 М NaOH.

Морфология поверхности образцов была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа “MIRA 3” TESCAN.

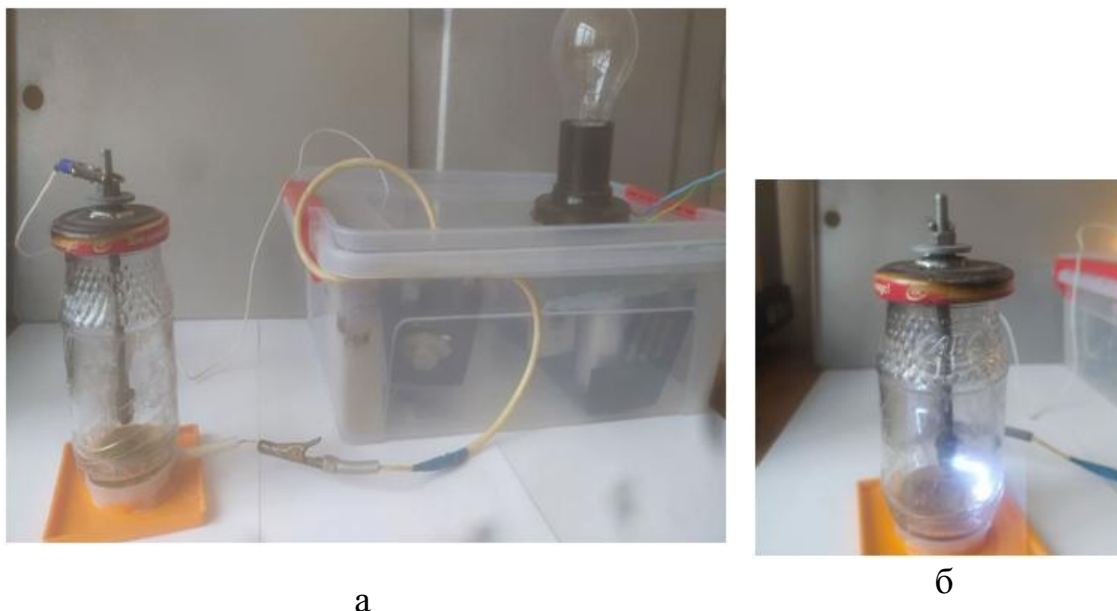


Рисунок 1 – Установка плазмохимического синтеза: ячейка и генератор (а), дуговой разряд в ячейке (б)

На СЭМ-снимке (рис. 2) поверхности УНМ видно, что УНМ имеют вид чешуек, которые являются графеном. Ультрадисперсный графит можно рассмотреть на СЭМ-снимках при больших увеличениях.

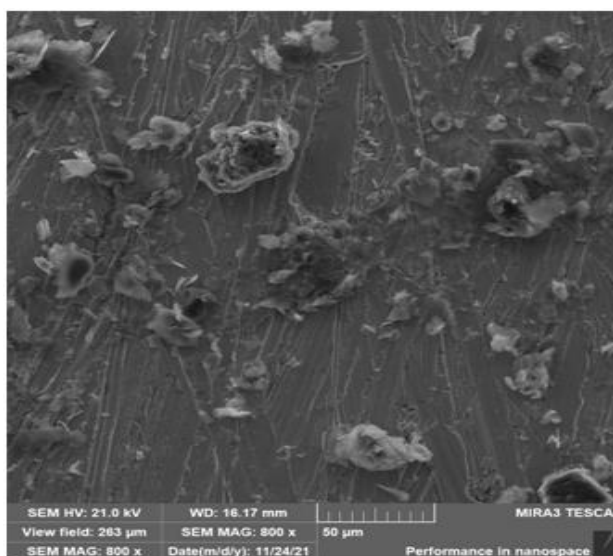


Рисунок 2 – СЭМ-снимок поверхности УНМ на подложке

На рисунках 3, 4 представлены ЦВА кривые синтезированных УНМ и значения емкости УНМ при разных скоростях развертки.

Пики в диапазонах  $-0,25 - 0,02$  В и  $0,06 - 0,22$  В (рис. 3 и 4, соответственно) соответствуют резкому скачку тока за счет адсорбции кислорода в прибазальной области.

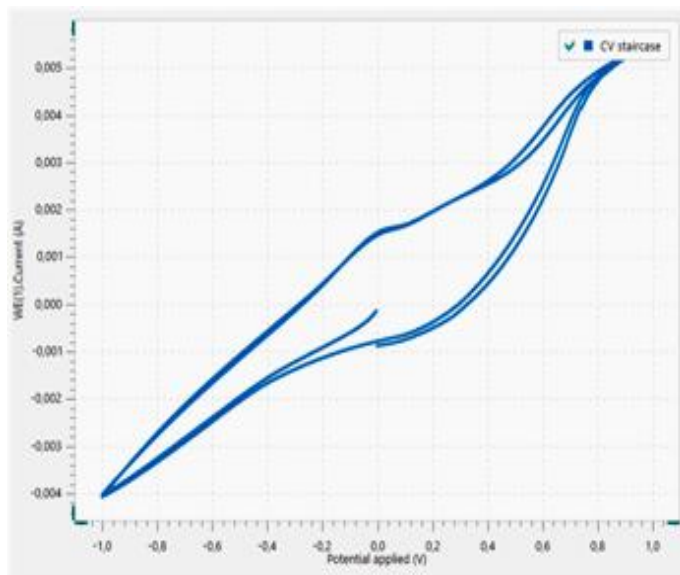


Рисунок 3 – ЦВА кривые полученных УНМ при скорости развертки  $0,005$  В/с, емкости  $2,54$  Ф/г, 2 цикла

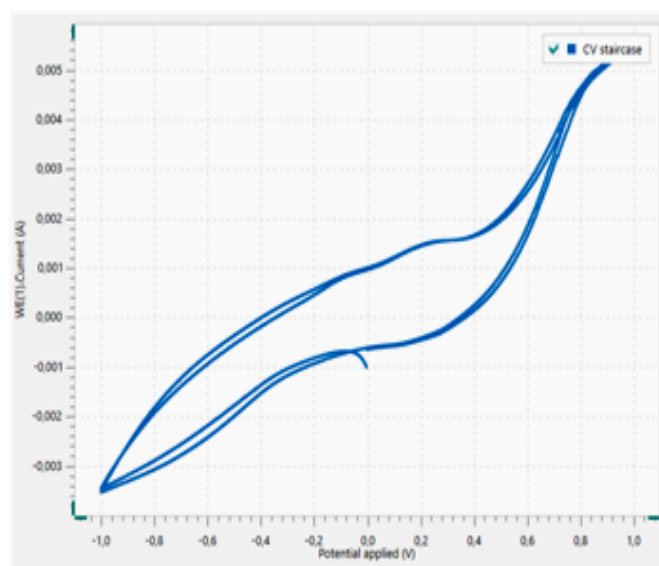


Рисунок 4 – ЦВА кривые полученных УНМ при скорости развертки  $0,0025$  В/с, емкости  $5,43$  Ф/г, 2 цикла

Данные ЦВА кривых показывают, что емкость полученных УНМ выше емкости обычного графита, исследованной в работе [5], т. к. значение емкости связано с средним значением силы тока по отношению к скорости развертки.

Если сравнить скорости развертки, использованные при снятии ЦВА кривых, то можно заметить, что при ее уменьшении (рис. 4) более четко просматриваются процессы, происходящие с исследуемым материалом: адсорбция кислорода, скачок тока на определенном промежутке потенциала и изменение емкости.

Таким образом, можно заключить, что УНМ влияют на базальный слой – происходит улучшение емкостных характеристик за счет нанесения УНМ на графит. Если подвергнуть УНМ глубокой очистке, функционализации или допированию азотом, то можно значительно повысить их емкость, что значительно улучшит емкостные свойства суперконденсаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Харрис, П. Углеродные нанотрубки: синтез, свойства и применение / П. Харрис // ИФП СО РАН: Новосибирск. – Офсет-ТМ, 2016. – 220 с.
2. Кубрак, П.Б. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы / П.Б. Кубрак, В.Б. Дроздович, И.М. Жарский, В.В. Чаевский // Гальванотехника и обработка поверхности, 2012. – Т. XX, № 2. – С. 43-49.
3. N-Doped Carbon NanoWalls for Power Sources / N. Suetin [et al.] // Scientific Reports, 2019. – Vol. 9, iss. 1. – P. 6716.
4. Graphene-based electrochemical supercapacitors / S.R.C. Vivekchand [et al.] // J. Chem. Sci. Indian Academy of Sciences, 2008. – V. 120. – P. 9-13.
5. de Jong, K.P. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications / K.P. de Jong, J.W. Geus // Catal. Rev. - Sci. Eng., 2000. – V. 42, № 4. – P. 481-510.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА НИКЕЛИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО  
СПЛАВА Д16 С ХИМИЧЕСКИМ ПОДСЛОЕМ ЦИНКА**

Алюминий – наиболее распространённый лёгкий металл серебристого цвета. Чистый алюминий используют в электротехнике, а также для изготовления фольги, пищевой посуды.

В связи с широким применением данного металла возникает необходимость защиты от коррозии и придания товарного вида изделиям из алюминия и его сплавов, а также для придания им функциональных свойств. Это достигается путём нанесения различных металлических и неметаллических покрытий.

По ряду причин особо сложным в нанесении на алюминий является никелевое покрытие, которое требует предварительную дополнительную обработку металла, увеличивающую адгезию никелевого покрытия к алюминиевым изделиям. В качестве такой обработки могут быть: увеличение шероховатости, контактное осаждение промежуточных слоёв металла, нанесение тонких гальванических слоёв, нанесение оксидных плёнок.

Наиболее применимыми способами является нанесение оксидных плёнок и контактное осаждение промежуточных металлических слоёв [1-3].

Метод контактного осаждения состоит в погружении алюминия в агрессивные растворы, содержащие ионы более положительного металла, что необходимо для получения промежуточной плёнки контактного металла перед нанесением покрытия. В результате взаимодействия алюминия с раствором естественная оксидная плёнка снимается и выделяется слой контактного металла, на который затем наносится покрытие. Травление поверхности алюминия в процессе контактного обмена происходит неравномерно, и она становится шероховатой, что улучшает условия осаждения и повышает адгезию покрытия с основой. Наибольшее распространение нашло контактное осаждение цинка в качестве промежуточного слоя в растворах цинкатной обработки.

Состав простейшего раствора цинкатной обработки следующий: ZnO – 5-100 г/л; NaOH – 50-500 г/л; температура  $t = 15-30$  °С, время обработки  $\tau_{\text{отр}}$  0,5-1 мин. Покрытия в концентрированных растворах получаются равномерными и имеют мелкозернистую структуру, обеспечивающую хорошее сцепление алюминия с гальваническим покрытием. Из разбавленных растворов же получают крупнокристаллические плёнки, снижающие адгезию гальванических



покрытий к алюминию. Такие растворы хотя и являются менее эффективными в сравнении с концентрированными, однако они имеют большую экономическую и социальную значимость, так как использование разбавленного электролита для контактного осаждения цинка способствует снижению материальных затрат на утилизацию и регенерацию отработанного раствора. Для улучшения адгезии в таких растворах необходимо применять различные добавки [4].

Исследование адгезии никелевого покрытия к алюминию проводили с использованием растворов цинкатной обработки, представленных в таблице 1.

Таблица 1 – Составы исследуемых растворов

Компоненты	Концентрация компонентов									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ZnO, г/л	20	30	40	20	30	40	20	20	20	20
NaOH, г/л	125	185	250	125	185	250	125	125	125	125
Сегнетова соль, г/л	—	—	—	—	—	—	8	—	—	—
Chemeta A1-DE, мл/л	—	—	—	10	10	10	—	5	15	20

Электрохимическое никелирование проводилось в электролите, содержащем сульфат никеля – 280-320 г/л, хлорид никеля – 40-60 г/л, борную кислоту – 35-50 г/л, Nickel Carrier A5 – 15 мл/л, Nickel Additive SA-1 – 2,5 мл/л, Supreme Plus Brightener – 0,3 мл/л, Supreme Plus Leveller – 0,25 мл/л, NP-A – 2 мл/л. Нанесение покрытия проводили в нестационарном импульсном режиме при плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup> при температуре электролита 40–45 °С с никелевыми анодами в течении 20 минут с временем импульса 10 минут и временем паузы 1 минута.

Первым этапом подбора раствора цинкатной обработки являлся подбор концентраций основных компонентов (растворы №1-3). Различия в адгезии покрытий, прошедших предварительную обработку в данных растворах были незначительны. Было решено ввести добавку в виде 10 мл/л блескообразователя Chemeta A1-DE, применяемом в гальваническом осаждении цинка [5]. В данном случае наилучшие адгезионные характеристики приобретало никелевое покрытие, с химическим подслоем цинка, полученным из самого разбавленного раствора цинкатной обработки с добавлением 10 мл/л добавки Chemeta A1-DE. Дальнейший подбор раствора цинкатной обработки заключался в определении оптимальной концентрации блескообразующей добавки. Методом апробации была выявлена перспективность применения раствора №9. Данный состав оказывал наилучшее влияние на адгезионные свойства никелевого покрытия. Адгезионные исследования проводили с помощью метода отрыва и метода нагрева при температуре 200 °С [6]. Результаты адгезионных исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты адгезионных исследований

Образцы, обработанные наждачной бумагой P320										
№ раствора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Усилие отрыва, МПа	1,74	1,59	1,63	2,89	2,53	1,91	1,48	1,7	3,94	1,53
Термоудар 1 ч 200 °С	—	—	—	+	—	—	—	—	+	—
Образцы, обработанные наждачной бумагой P180										
Усилие отрыва, МПа	2,02	1,78	1,71	3,22	2,35	2,32	1,68	2,19	4,46	1,81
Термоудар 1 ч 200 °С	—	—	—	+	—	—	—	—	+	—

Поведение пассивированных алюминиевых покрытий с нанесённым слоем цинка исследовали методом электрохимической импедансой спектроскопии. Спектр импеданса для разбавленных электролитов в координатах Найквиста представлен на рисунке 1.

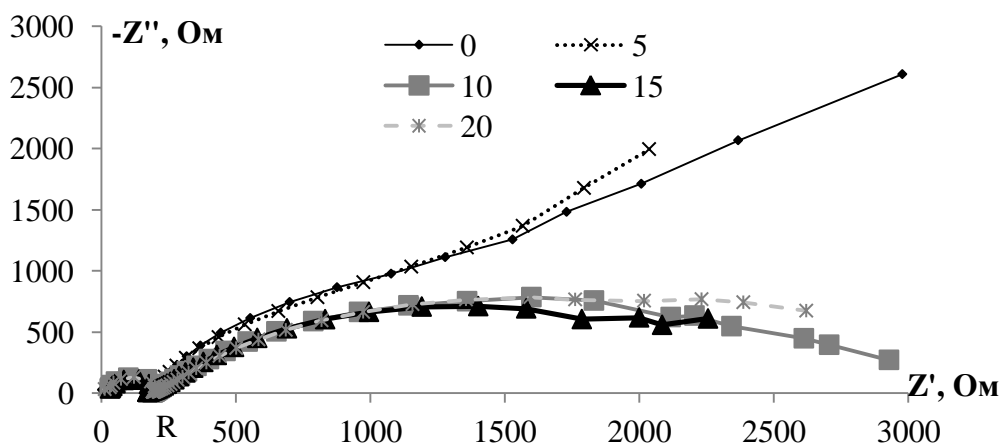


Рисунок 1 – Спектры импеданса в координатах Найквиста для исследуемых электролитов с содержанием поверхностно активной добавки Chemeta A1-DE от 0 до 20 мл/л

Из рисунка 1 видно, что влияние оксида на поверхности алюминия на спектры для образцов из сплава Д16, полученные из разбавленного раствора с поверхностно активной добавкой Chemeta A1-DE – 0 мл/л значительно выше. Добавление 5 мл/л Chemeta A1-DE не оказывает значительного изменения в процессе осаждения цинка, что, вероятно, связано с попаданием в нерабочий интервал данной добавки. Последующее увеличение концентрации данной добавки способствовало уменьшения вклада оксидных слоёв алюминия в общий процесс, т.е. в результате добавления блескообразователя снижалась толщина оксидов алюминия. Это могло быть связано с тем, что данная добавка способна экранировать поверхность алюминиевых образцов, а также улучшать распределение цинка на поверхности сплава Д16. Однако, при

концентрации добавки Chemeta A1-DE – 20 мл/л положительное влияние добавки снижалось, что может быть связано с началом мицеллообразования и снижением истинной концентрации добавки и, вследствие последнего, к снижению вклада в механизм осаждения цинковых слоёв на алюминиевые образцы.

Обработка алюминия в данном растворе позволяет получать равномерные цинкаты и никелевые покрытия, что можно наблюдать на рисунке 2.



Рисунок 2 – Изменение профиля поверхности на разных этапах обработки

Таким образом, комплексным исследованием было установлено, что наиболее оптимальными по экономическим и качественным характеристикам покрываемых деталей является раствор цинкатной обработки следующего состава: гидроксид натрия – 125 г/л, оксид натрия – 20 г/л, Chemeta A1-DE – 15 мл/л и следующего режима: время обработки – 5 минут, температура 18 – 25 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гальванотехника: Справ. изд / Под общ. ред. А.М. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.Л. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
2. Гальваническое покрытие алюминия и его сплавов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.stroitelstvo-new.ru/metal/galvanicheskoe-pokrytie-alyuminiya.shtml> – Дата доступа: 05.12.2021.
3. Баташев К.П. Нанесение гальванических покрытий на алюминий и его сплавы [Текст]. - Ленинград : [б. и.], 1965. - 14 с.
4. Прикладная электрохимия: Учеб. для студентов хим.-технол. спец. вузов.– 2-е изд., перераб. и доп. / Н.Т. Кудрявцев; под общ. ред. Н.Т. Кудрявцева.– Москва: Химия, 1975.– 552 с.
5. [Процесс высокоблестящего щелочного цинкования Chemeta A1-DE - База химической продукции Югреактив](#) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ugreaktiv-galvanika.ru/chemetaa1-de> – Дата доступа: 07.11.2021.
6. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва: ГОСТ 32299-2013 – введ. 08.11.2013 № 1379 – 15 с.

**ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА  
МАГНИЯ AZ31 В NaCl БЕЗ И ПРИ НАСЫЩЕНИИ Mg(OH)<sub>2</sub>**

В настоящее время одной из самых существенных и нерешенных проблем в машино- и авиастроении, аэрокосмической отрасли и медицине являются огромные потери металлических конструкционных материалов из-за их подверженности коррозионному разрушению. Годовые потери металлических материалов на основе систем Mg-Al, которые составляют около 30% от объемов производства, приводят не только к серьезным экономическим потерям, но и к повышению экологической нагрузки на окружающую среду из-за миграции продуктов коррозии. Все это обуславливает поиск новых экологически безопасных составов ингибиторов коррозии, обеспечивающих эффективную защиту конструкционных материалов на основе сплавов магния.

На рисунке 1 представлен потенциодинамические поляризационные кривые магниевое сплава AZ31 в 0,05 М NaCl. Потенциал коррозии составил -1,35 В, а введение в систему Mg(OH)<sub>2</sub> и увеличение времени предварительной выдержки приводит к смещению потенциала коррозии в электроотрицательную область (-1,52 В).

Ход катодных и анодных ветвей не меняется для сплава магния при выдержке 10 минут, однако потенциал коррозии смещается от -1,35 до -1,4 В в электроотрицательную сторону.

При насыщении 0,05 М NaCl раствора Mg(OH)<sub>2</sub> ток и потенциал коррозии значительно понижаются, что говорит о повышении коррозионной устойчивости. Катодная ветвь меняет наклон, а анодная практически не изменяется, что свидетельствует об изменении процесса выделения водорода.

При выдержке в насыщенном растворе образцов в течение 10 минут ток и потенциал коррозии смещаются незначительно в электроотрицательную сторону, а ход катодных и анодных ветвей не изменяется.

При анализе потенциодинамических поляризационных кривых были рассчитаны кинетические параметры (таблица 1). Полученные данные показывают, что при насыщении раствора Mg(OH)<sub>2</sub> ток

коррозии уменьшается от  $-3,76 \cdot 10^{-6}$  до  $1,26 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, а при времени выдержки 10 минут от  $-7,43 \cdot 10^{-6}$  до  $6,12 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>.

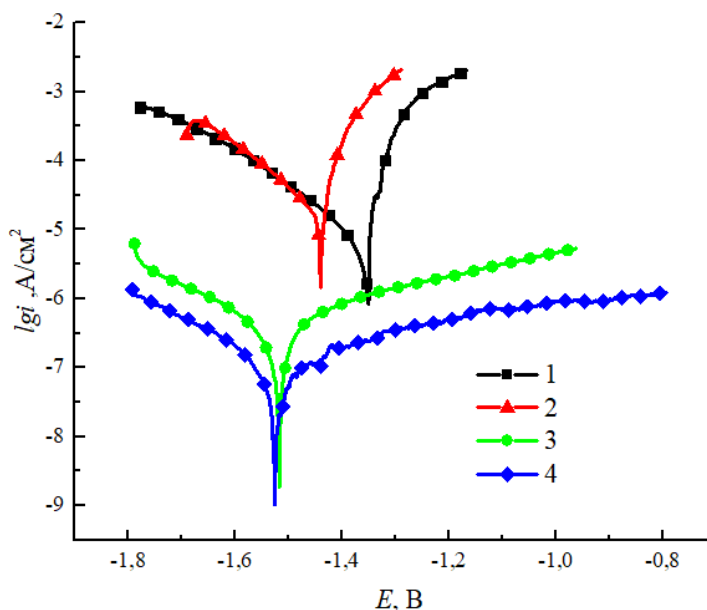


Рис 1. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов сплава AZ31 в растворах 0,05 М NaCl –1,2; 0,05 М NaCl и насыщенном Mg(OH)<sub>2</sub> – 3,4; при времени выдержки: 0 минут –1,3; 10 минут – 2,4

Защитный эффект составил 96,6 и 99,2% при времени выдержки 0 и 10 минут соответственно.

Таблица 1 – Электрохимические параметры, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

Условия	Время ОСП	$b_a$ , мВ/дм	$b_k$ , мВ/дм	$i_{корр}$ , А·см <sup>-2</sup>	$E_{корр}$ , В	IE, %
0,05 М NaCl	0	22,47	91,46	$3,76 \cdot 10^{-6}$	-1,35	–
	600	45,16	88,61	$7,43 \cdot 10^{-6}$	-1,40	-
0,05 М NaCl+Mg(OH) <sub>2</sub> насыщ.	0	93,47	98,13	$1,27 \cdot 10^{-7}$	-1,52	96,6
	600	261,29	240,14	$6,12 \cdot 10^{-8}$	-1,53	99,2

На рисунке 2 представлена диаграмма Найквиста. Для всех спектров можно выделить три временные константы. Первая в области низких частот, вторая емкостная полуокружность в области средних и высоких частот и третья в области средних частот. В области низких частот на диаграмме присутствует индукционная

петля, свидетельствующая о процессе ионизации поверхности сплава под воздействием хлоридсодержащей среды.

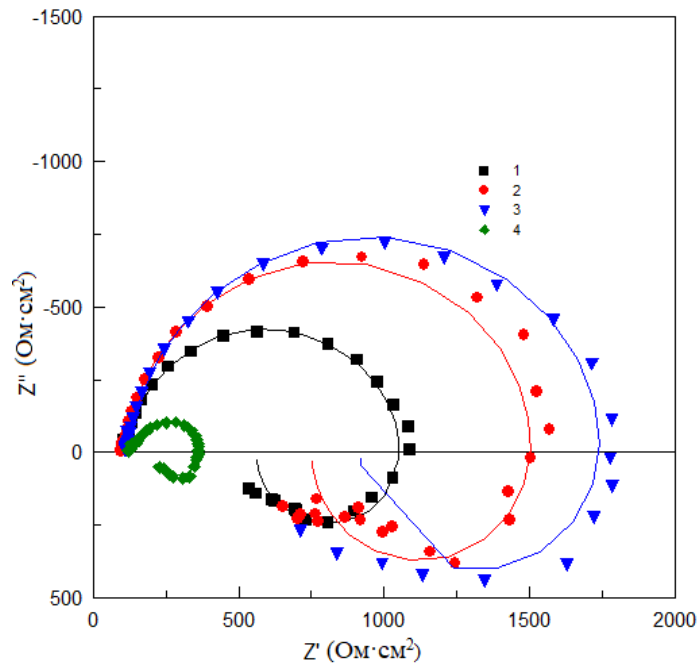


Рисунок – 2 Диаграммы Найквиста сплава AZ31 в растворах 0,05 М NaCl -1, 2; 0,05 М NaCl и насыщенном Mg(OH)<sub>2</sub> – 3, 4; при времени выдержки: 0 минут -1, 3; 10 минут – 2, 4

Защитный эффект вырос на 34,9% что говорит о большей коррозионной стойкости в растворе 0,05 М NaCl насыщенный Mg(OH)<sub>2</sub>, чем в хлоридной среде без добавок.

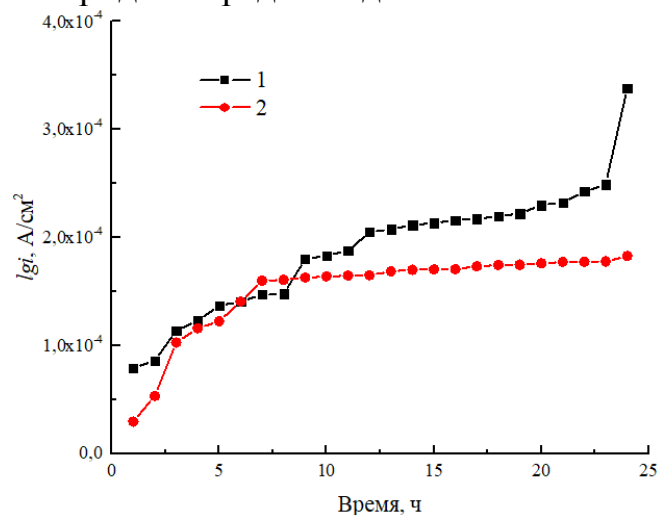


Рисунок 3 – Зависимость потенциалов коррозии сплава AZ31 от времени в растворах 0,05 М NaCl – 1; 0,05 М NaCl насыщенного Mg(OH)<sub>2</sub> – 2

На рисунке 3 предоставлена зависимость плотности тока коррозии сплава AZ31 от времени в течение 24 ч. Для раствора 0,05 М NaCl значения нарастают в промежутке от  $7,92 \cdot 10^{-5}$  до  $3,38 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Для раствора 0,05 М NaCl насыщенного Mg(OH)<sub>2</sub> значения тока коррозии растут в промежутке от  $2,96 \cdot 10^{-5}$  до  $1,83 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>. Более низкий показатель тока коррозии для раствора NaCl насыщенного Mg(OH)<sub>2</sub> свидетельствует о более быстром образовании защитной пленки.

На микрофотографии сплава AZ31 (рисунок 4) в растворах NaCl и NaCl насыщенного Mg(OH)<sub>2</sub> при времени выдержки 24 часа видны коррозионные разрушения при воздействии обоих растворов, но в растворе насыщенном Mg(OH)<sub>2</sub> на поверхности образовалось больше продуктов коррозии, которые сформировали защитную пленку.

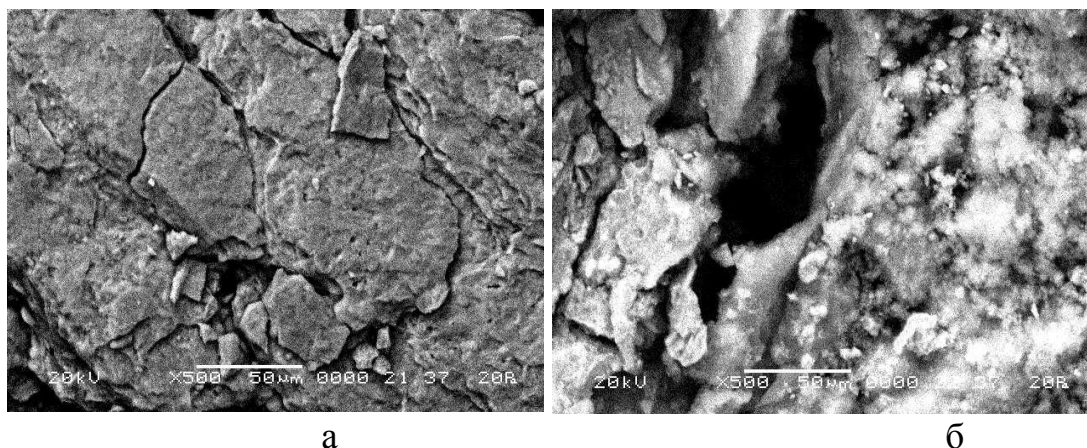


Рисунок 4 – Микрофотография поверхности сплава AZ31 в растворах NaCl (а) и NaCl насыщенного Mg(OH)<sub>2</sub> (б) при времени выдержки 24 часа

По результатам полученных данных можно сделать вывод о том что сплав AZ31 более устойчив в хлоридной среде с присутствием Mg(OH)<sub>2</sub> чем в чистой хлоридной среде.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Автор, А.С. Название работы (доклада) / А.С. Автор, А.В. Автор2 // Название журнала (сборника). – Год. – Том, номер. – С. 1–5.

Усович Т.И., Зубарь Т.И., Труханов А.В.,  
Котельникова А.Н., Панасюк М.И.  
(ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
Минск, Беларусь)

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ

**Введение.** Пермаллой – сплав, состоящий из железа и никеля (45–82 % Ni), относящейся к магнитомягким материалам [1].

Магнитные пленки из пермаллоя используются в компонентах компьютерной памяти, особенно широко используется сплав Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> из-за его высокой магнитной проницаемости, малой коэрцитивной силы и почти нулевой магнитострикции. Электролитический метод имеет преимущества: простоты, меньших капитальных затрат и пригодности для использования. Отсутствие однородности состава проявляется в повышенном уровне железа в исходном слое, что в значительной степени затрудняет образование тонких пленок с удовлетворительными магнитными параметрами при постоянном токе [2-3].

**Материалы и методы.** В качестве подложки использовалась медная фольга 6x4 сантиметра, с одной стороны заизолированная липкой лентой. Для очистки медных подложек от органических загрязнений их промывали с венской известью под проточной водой, а потом опускали в персульфат аммония ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) на 30 сек. Далее все подложки были тщательно промыты под проточной водой.

Для осаждения образцов использовали электролит следующего состава: NiSO<sub>4</sub> (210 г/л), NiCl<sub>2</sub> (20 г/л), FeSO<sub>4</sub> (15 г/л), MgSO<sub>4</sub> (60 г/л), борная кислота (30 г/л), сигнетова соль (30 г/л), сахарин (2 г/л), аскорбиновая кислота (2 г/л), pH=2,3, T=35-38°C. Этот электролит был разбавлен дистиллированной водой на 15, 20 и 30 % и изучено влияние разбавления на скорость осаждения.

Плотность тока составляла 25 мА/см<sup>2</sup>. Осаждение велось в режиме постоянного тока.

Осаждение проводилось на потенциостат-гальваностате Р-40Х (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия).

**Результаты и выводы.** Параметры полученных образцов представлены в таблице 1.



Таблица 1 — Технологические параметры плёнок NiFe.

Образец	Плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	Время осаждения, мин	Толщина покрытия, мкм	Скорость осаждения, мкм/ч
Исходный	25	120	28,3	14,15
Разбавление 15%	25	120	32,25	16,125
Разбавление 20%	25	120	30,48	15,24
Разбавление 30%	25	120	26,72	13,36

На рисунке 1 представлена зависимость потенциала от времени осаждения для полученных образцов.

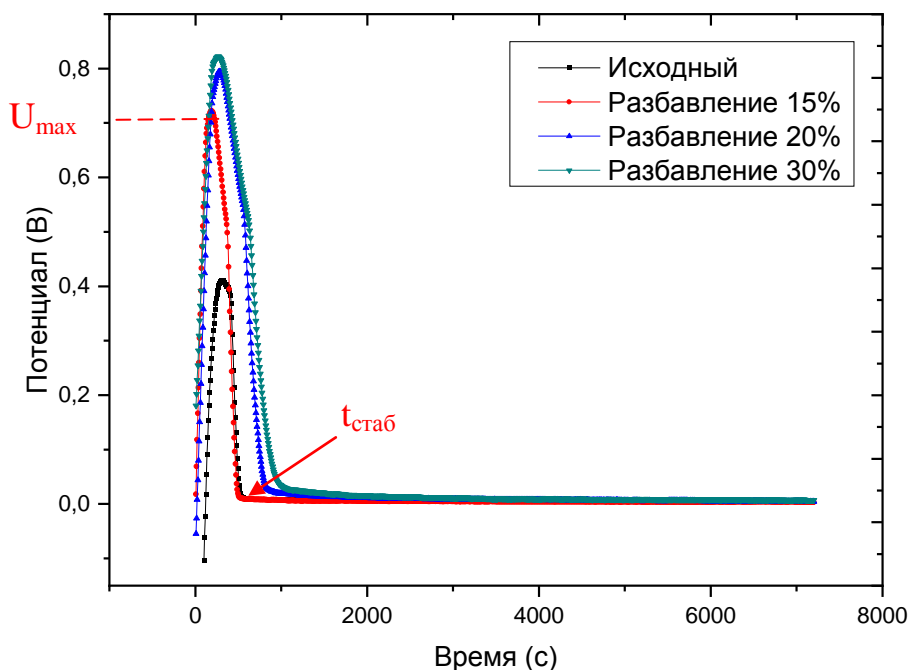


Рисунок 1 – Зависимость потенциала от времени осаждения исходного раствора с разбавленными.

На рисунке 1 можно увидеть, что своего пикового значения потенциал достигает при разном времени осаждения. Такое увеличение потенциала объясняется тем, что при разбавлении ионы затрачивают больше энергии для приближения к подложке. Так же время стабилизации различно для каждого образца, при уменьшении концентрации электролита время стабилизации увеличивается.

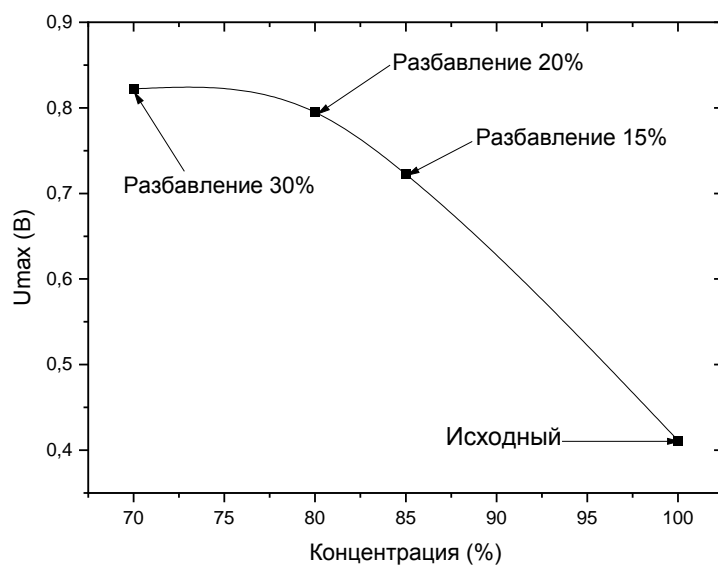


Рисунок 2 – Зависимость максимального (пикового) значения потенциала от концентрации электролита (разбавления).

На рисунке 2 можно увидеть, что при уменьшении концентрации электролита (разбавлении) пиковое значение потенциала возрастает. Это можно объяснить тем, что при разбавлении электролита водой, концентрация ионов в электролите уменьшается, и потенциал возрастает из-за увеличения сопротивления раствора.

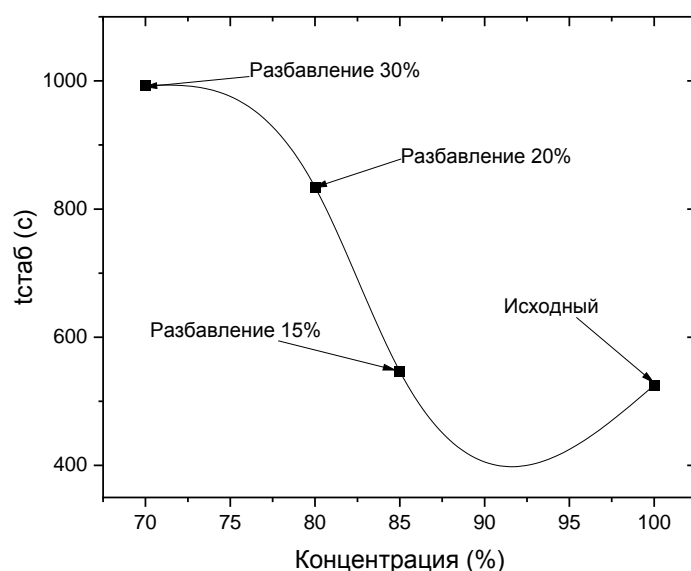


Рисунок 3 – Зависимость времени стабилизации от концентрации электролита.

Из рисунка 3 следует, что при уменьшении концентрации время стабилизации увеличивается. Увеличение времени стабилизации связано с тем, что при разбавлении электролита, концентрация осаждаемых ионов уменьшается и им требуется больше времени для приближения к подложке.

В ходе выполнения работы была изучена скорость осаждения пленок пермаллоя, которая при разбавлении электролита на 10% увеличила скорость осаждения покрытия с 14,15 до 16,125 мкм/ч. При дальнейшем разбавлении (до 20%) также наблюдалось снижение скорости формирования покрытия до 15,24 мкм/ч. Разбавление до 30% ухудшило исходные показатели с 14,15 до 13,36 мкм/ч.

Кроме того, в ходе работы с помощью сканирующего электронного микроскопа была измерена толщина осажденных пленок при заданном количестве электричества, которая составила в исходном электролите – 28,3 мкм, при разбавлении на 10 % – 32,25 мкм, на 20% – 30,48 мкм и на 30% – 26,72 мкм.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что более эффективным оказалось разбавление 10%, т.к. скорость увеличилась с 14,15 до 16,125 мкм/ч из-за оптимальной концентрации ионов в электролите.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хокинг, М. Металлические и керамические покрытия: пер. с англ. / М. Хокинг, В. Васантасари, П. Сидки. – М.: Мир, 2000. – 518 с.
2. Bełtowska-Lehman, E. Effect of the electrode supply mode on the chemical composition gradient of permalloy thin films / A.Riesenkampf // Thin Solid Films. – 1980. – Vol. 71, № 1. P. 129–132.
3. Electrical and magnetic properties of electrodeposited Fe-based alloys used for thin film transformer / X. Hou [et al.] // Sci. China Tech. Sci. – 2013. – V. 56. – P. 84-88.

## **ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА ПЫЛИ ГАЗООЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ДЛЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПЛИТ**

В результате интенсивного развития жилищного и промышленного строительства в стране растет спрос на различные виды строительных материалов, одним востребованных из них являются керамические плитки различного назначения.

В настоящее время большое значение придается утилизации отходов различной промышленности путем получения керамических изделий. Одним из направлений утилизации таких отходов является использование железосодержащей пыли газоочистки металлургических предприятий для приготовления керамических масс. Известно, что промышленность строительных материалов является энерго- и материалоемким производством. Интенсивное сокращение природных запасов сырьевых ресурсов, дефицит и удорожание их стоимости диктует ставит перед исследователями вопроса изыскания инновационных, мало энергоемких технологий. В этом плане разработка составов и технологий, позволяющих получать качественные строительные материалы при более низких температурах обжига, на сегодняшний день имеет актуальное значение. Для этого нами были исследованы составы керамических масс с добавкой в различных количествах железосодержащей пыли газоочистки АО «Узметкомбинат». Нами в качестве глинистого компонента использованы Ангренские небогащенные и пестроцветные каолины и с добавкой в сырьевую смесь от 10 до 20% пыли газоочистки (ПГО). Так как, снижение температуры в технологическом режиме является основным фактором экономии энергоресурсов, определяли влияние различного количества добавки пыли газоочистки на температуру плавления керамической массы. Приготовленный состав керамической массы с расчетным соотношением компонентов размалывали в лабораторной мельнице до остатка 1,5-2% на сите № 0,063 [1].

Таблица - Изменение водопоглощения и температура плавления от содержания железосодержащего отхода опытных масс

№ Состав	Водопоглощение, W (%),				Температура плавления, °С	
	950°С	1000°С	1050°С	1100°С	Начало плавления	Конец плавления
Ангрен. каолин 20% Ангрен. пестр. каолин 20% ПГО 60%	16,2	14,2	0,07	0,43	1380	1450
Ангрен. каолин 40% Ангрен. пестр. каолин 20% ПГО 40%	16,8	10,6	0,8	2,5	1150	1230
Ангрен. каолин 20% Ангрен. пестр. каолин 40% ПГО 40%	11,9	6,0	1,4	18,3	1240	1270
Ангрен. каолин 60% Ангрен. пестр. каолин 20% ПГО 20%	20,4	18,88	9,17	3,68	1150	1220
Ангрен. каолин 40% Ангрен. пестр. каолин 40% ПГО 20%	23,6	20,2	6,5	0,72	1260	1320
Ангрен. каолин 20% Ангрен. пестр. каолин 60% ПГО 20%	21,5	15,4	0,3	4,5	1240	1300

Полученную массу увлажняли с добавкой 18% воды и формовали образцы пирамиды для определения температуры плавления в силитовой печи по методике [2,3].

С увеличением количества железосодержащего отхода, температура плавления керамической массы уменьшается с 1450°C до 1000°C. При температуре 1050°C образуется стекло фаза, в следствии чего увеличивается и плотность керамической плитки [4,5].

Из таблицы видно, что 20% ная добавка пыли газоочистки является оптимальным и температура плавления составляет 1220°C.

Таким образом, результаты проведенных исследований влияния железосодержащего отхода (пыли газоочистки) и определение физических свойств приготовленных составов керамических масс показали, что добавка железосодержащего отхода снижает температуру обжига керамических масс, увеличивает их плотность и уменьшает водопоглощение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мороз И.И. Технология строительной керамики. Москва, Изд. ЭКОЛИТ, 2011, 383 с.
2. Таиров С.С. Использование техногенных отходов в разработке составов керамических масс. Труды XXIV Международного симп. имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» Томск. 2021 г. Апрель. С. 326-328
3. Таиров С.С. Утилизация отхода металлургического производства - пыли газоочистки для получения керамических облицовочных плит. Ташкент. ТашГТУ, 2020. II-том. С. 70-71.
4. Таиров С.С. Влияние отхода «Пыль газоочистки» на физико-технические показатели керамических образцов для керамических плиток. Мат. Межд.науч.симпозиума им. акад.М.А.Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр», Томск, ТомПУ, Том II. 2020. С. 376-377.
5. Таиров С.С. Использование пыли газоочистки металлургических производств в составе керамических масс для плиток. Материалы Респ. Научно-техн.конф. «Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производства». Навои. -2018. - С. 172-174.

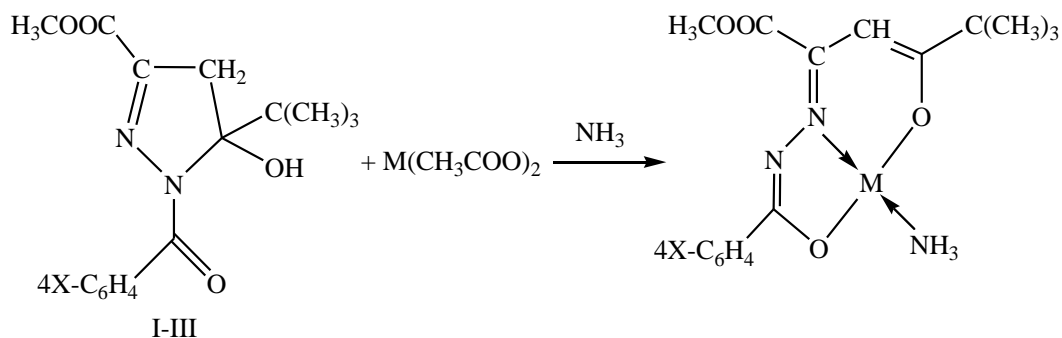
## КОМПЛЕКСЫ Ni(II) И Cu(II) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5-ДИМЕТИЛ-2,4- ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Неослабевающий интерес к химии комплексных соединений переходных металлов с лигандами на основе ацилгидразонов  $\beta$ -дикарбонильных соединений обусловлен их исключительно важным теоретическим и практическим значением. Физико-химическое исследование тонкого строения комплексов металлов с гидразонами представляет самостоятельный интерес для развития теоретических представлений координационной и неорганической химии. Согласно данным ИК- и ПМР спектроскопии продукты конденсации метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с гидразидами ароматических кислот существуют как таутомерные смеси линейной гидразонной и циклической 5-гидрокси-2-пирозинового форм. Состояние кольчато-цепного равновесия зависит от электронной и стерической природы заместителей гидразонной компоненты. Ранее были изучены комплексные соединения бензоилгидразона данного 1,3-кетоефира, однако не ставилась задача исследовать влияние заместителя фенильного радикала бензоилгидразидного фрагмента на электронные и другие свойства комплексов [1-4].

Взаимодействием водно-аммиачных растворов ацетатов никеля(II) и меди (II) со спиртовыми растворами I-III синтезированы поликристаллы комплексных соединений красного ( $M=Ni(II)$ ) и зеленого ( $M=Cu(II)$ ) цветов. По результатам элементного анализа комплексным соединениям приписана общая формула  $ML'NH_3$ . Данные ИК-, ПМР и ЭПР спектров свидетельствуют о плоско-квадратном строении полученных комплексов:

В ИК спектрах комплексов наблюдается полосы поглощения в области  $3875-3380$ ,  $3230-3330$ ,  $3240-3250$  и  $3150\text{ см}^{-1}$ , которые следует отнести к симметричным и антисимметричными валентным колебаниям координированной молекулы аммиака. Также встречаются ряд полос средней и сильной интенсивности в областях  $1580-1585$ ,  $1530-1540$ ,  $1471-1480$ ,  $1420-1430$ ,  $1395-1400\text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными и валентно-деформационными колебаниями сопряженной системы связей пяти- и шестичленных металлоциклов. Следует отметить что, интенсивная полоса

поглощения при  $1725-1740\text{ см}^{-1}$ , обусловленной  $\nu_{(C=O)}$  сложноэфирной группы. В ИК спектрах исходных органических лигандов I-III эта полоса в виде валентных колебаний связанной карбоксильной группы отмечена при  $1750-1760\text{ см}^{-1}$ .



$M = \text{Ni(II)}$ :  $X = \text{H}$  ( $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$ );  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  ( $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ );  $\text{NO}_2$  ( $\text{NiL}^3 \cdot \text{NH}_3$ ).  
 $M = \text{Cu(II)}$ :  $X = \text{H}$  ( $\text{CuL}^1 \cdot \text{NH}_3$ );  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$  ( $\text{CuL}^2 \cdot \text{NH}_3$ );  $\text{NO}_2$  ( $\text{CuL}^3 \cdot \text{NH}_3$ ).

Выводы о плоском строении комплексов с тридентатной координацией дианиона лигандов, сделанный по результатам ИК спектров однозначно доказано методами ПМР и ЭПР спектроскопии, а также РСА для двух выращенных монокристаллов комплексных соединений никеля(II):  $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$  и  $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ .

Кристаллы  $\text{NiC}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4$  полученные из смеси метанола и хлороформа перекристаллизацией комплекса  $\text{NiL}^1 \cdot \text{NH}_3$  являются моноклинными с параметрами элементарной ячейки:  $a = 12,133(3)$ ,  $b = 8,275(2)$ ,  $c = 18,304(4)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 93,89(2)^\circ$ ,  $V = 1833,6(8)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ , пр.гр.  $P2_1/c$ . Кристаллы  $\text{NiC}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$  ( $\text{NiL}^2 \cdot \text{NH}_3$ ) выращены также из смеси метанола и хлороформа моноклинные с параметрами:  $a = 25,144(7)$ ,  $b = 6,904(2)$ ,  $c = 24,406(7)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,28(2)^\circ$ ,  $V = 4203(2)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ , пр.гр.  $J 2/a$ .

Диамагнетизм и хорошая растворимость комплексов никеля(II) в неполярных растворителях позволило нам изучить их методом ПМР спектроскопии. Эти спектры сильно отличаются от спектров свободных лигандов. Следует отметить, что сигналы от протонов  $\text{CH}_3$ -радикала сложноэфирной группы проявляются в интервале от  $\delta 3,44$  до  $3,82$  м.д., в зависимости от природы заместителя фенильного кольца бензоилгидразидного остатка, как и от других концевых протонов.

Спектры ЭПР комплексных соединений меди(II) аналогичны ранее изученным соединениям и представляют собой суперпозицию



спектров от ядер  $^{63}\text{Cu}$  и  $^{65}\text{Cu}$  ( $I_{\text{Cu}} = 3/2$ ) с четырьмя линиями СТС. С целью уменьшения ширины линий и улучшения разрешения спектров растворы комплексов многократно дегазировали. Значения  $g$ -факторов, констант СТС и ДСТС соответствуют значениям для моноядерных плоско-квадратных комплексов меди(II) с транс-[ $\text{N}_2\text{O}_2$ ] координационной сферой [4-7].

Обсуждаются результаты, полученные методами ИК-, ПМР- и ЭПР спектроскопии, а также рентгеноструктурного исследования.

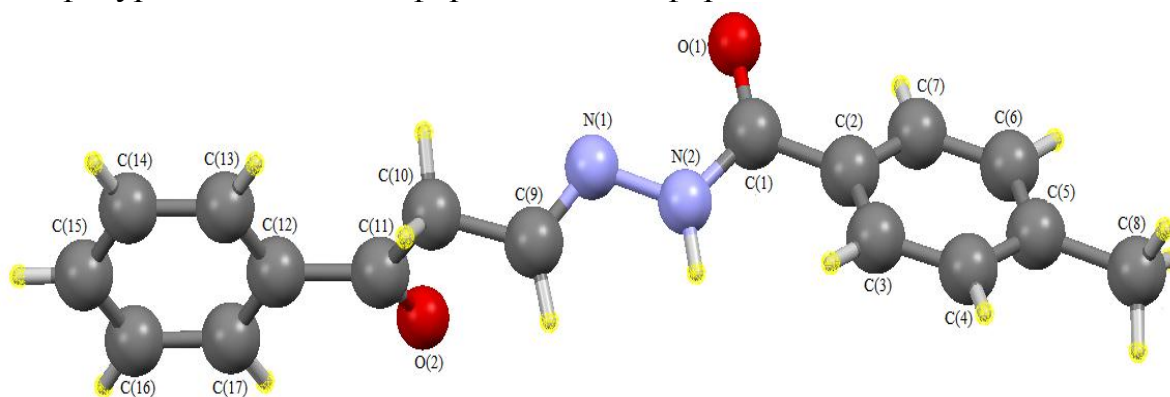
### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот //Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.
2. Tursunov M.A., Umarov B. B., Avezov K. G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.
3. Турсунов М. А., Аvezов К. Г., Умаров Б. Б. Комплексы никеля (II) и цинка (II) с производными бензоилуксусного альдегида //Координационная химия. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 399-403.
4. Tursunov M.A., Avezov K. G., Umarov B. B. Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Benzoylacetaldehyde Derivatives //Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 484-488.
5. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. – Бухара. –БухГУ. – 2019. – 120 с.
6. Абдурахмонов, С. Ф., Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Эргашов, М. Я., Аvezов, К. Г. (2021). Исследование комплексов никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 62(1), 59-67.
7. Турсунов М. А., Кодирова З. К., Эргашов М. Я. Комплексы меди (II) с ароилгидразонами метилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты //Universum: химия и биология. – 2019. – №. 11-2. – С. 28-31.



принимают участие гидразонная (А), енгидразинная (Б) и циклическая 5-гидрокси-2-пиразолиновая (В) формы.

Продукты конденсации бензоилуксусного альдегида с замещенными ароилгидразидами ( $H_2L^1-H_2L^4$ ) в растворах преобладает линейными: Е-гидразонной ( $A_E$ ) и Е-енгидразинной ( $B_E$  и  $B_Z$ ) формами. Об этом свидетельствуют параметры спектров ПМР. Справедливости ради следует отметить, что сигналы протонов фенильного заместителя ароилгидразидной соединений ( $H_2L^1-H_2L^4$ ) во всех четырех спектрах ПМР частично части молекул, усложняя этим вид спектров. Совокупность спектральных данных показывает, что варьируя природу заместителей гидразидной части молекул, природу применяемого растворителя в ряду ацилгидразонов  $\beta$ -кетоальдегидов можно реализовать различные таутомерные равновесия. Некоторые из них могут быть сложными, включающие до пяти, а иногда до шести конфигурационных и конформационных форм [1-6].



Вне зависимости от вида равновесия для производных замещенных ароилгидразонов  $H_2L^1-H_2L^4$  наличие циклической (В) формы просто исключается и не фиксируется в шкале времени ПМР спектров от этого таутомера; в твердом состоянии и в растворах они существуют в основном в виде Z, Е-енгидразинных таутомерных формах ( $B_E$  и  $B_Z$ ). Для однозначного доказательства выводов ИК и ЯМР- спектроскопии о линейном строении полученных органических лигандов нами перекристаллизацией лиганда  $H_2L^8$  выращены монокристаллы  $C_{17}H_{16}N_2O_4$  и проведена расшифровка кристаллической структуры методом РСА. Кристаллы лиганда принадлежат к триклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a=15,6942(13)$ ,  $b=12,1515(13)$ ,  $c=8,0046(10)$ ,  $\alpha=90$ ,  $\beta=99,853(9)$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1504,0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ , пр.гр.  $P2_1/c$ .

В докладе обсуждаются полученные результаты исследований методами ИК-, ПМР спектроскопии и РСА органических лигандов [7-9].

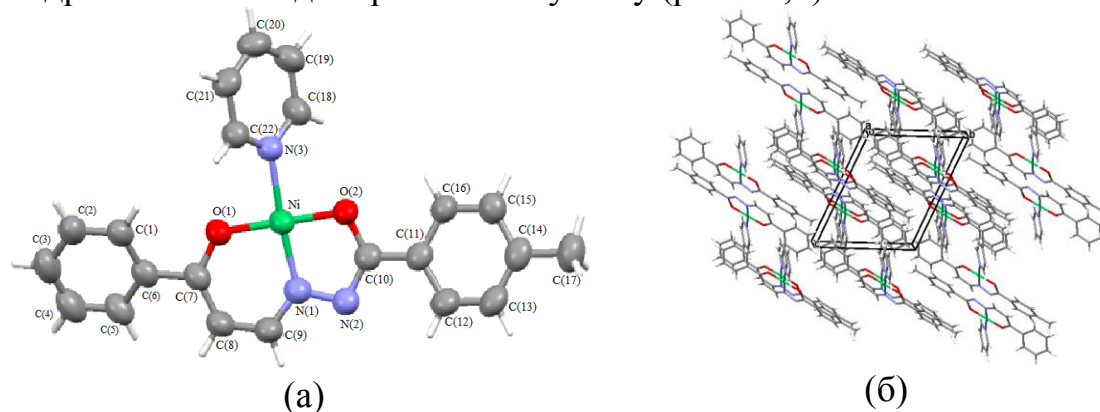
## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот // *Universum: химия и биология*. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.
2. Tursunov M.A., Umarov B. B., Avezov K. G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.
3. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров // *Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки*”. Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.
4. Tursunov M.A., Avezov K. G., Umarov B. B. Nickel (II) and Zinc (II) Complexes with Benzoylacetaldehyde Derivatives // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 484-488.
5. Umarov B.B., Tursunov M.A., Minin V.V. *Kompleksy s proizvodnymi ketoal'degidov i ketoefirov*. Complexes with Derivatives of Ketoaldehydes and Ketoesters), Tashkent. Nishon noshir. 2016. -350 p.
6. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.*- 2018.- №3 (45).- С. 45-48.
7. Umarov B.B., Avezov K.G., Tursunov M.A., Sevinchov N.G., Parpiev N.A., Aleksandrov G.G. Synthesis and crystal structure of nickel (II) complex based on 2-trifluoroacetylcycloalkanone benzoylhydrazones. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2014.- 7 (40).-С. 473-476.
8. Турсунов М.А. Комплексы некоторых 3d-металлов на основе производных кетоальдегидов и кетоэфиров, их строение и свойства. Дис... PhD по специальности 02.00.01. – Неорганическая химия. – Бухара. –БухГУ. – 2019. – 120 с.
9. Абдурахмонов, С. Ф., Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Эргашов, М. Я., Аvezов, К. Г. (2021). Исследование комплексов никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 62(1), 59-67.

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) *para*- МЕТИЛБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА

Производные ароилгидразонов с 1,3-дикарбонильными соединениями типа кетоальдегидов представляют большой интерес как источник потенциально прототропных кольчато-цепочечных равновесных формах [1-3, 6]. Это обусловило выбор ароилгидразонов в качестве нуклеофилов в ранее публикуемой работе [4]. Нами было синтезировано несколько комплексы никеля (II) и цинка (II) с производными бензоилуксусного альдегида [4], в данной работе рассмотрим анализа рентгеноструктурного и рентгенофазового один из них – комплекса никеля (II) *para*-метилбензоилгидразона бензоилуксусного альдегида. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры  $NiL \cdot Py$  приведены в табл. 1.

Дважды депротонированный остаток лиганда  $H_2L$  координирован атомом  $Ni(II)$  через два атома кислорода и атом азота гидразонной части молекулы. Четвертое место в координационном квадрате занимает донорная молекула  $Py$  (рис. 1а,б).



**Рис. 1.** Кристаллическая структура комплексного соединения  $NiL \cdot Py$  (а) и молекулярная упаковка ячейки (б).

Длины связей  $Ni-O(1)$  1.826(2),  $Ni-O(2)$  1.835(2),  $Ni-N(1)$  1.823(3),  $Ni-N(3)$  1.926(3) Å в кристалле комплекса близки к найденным в координационных полиэдрах в изоструктурных кристаллах  $Ni(II)$  с бензоилгидразонами этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [8-10] и метилового эфира 5,5-

диметил-2,4-диоксогексановой кислоты [5,7]. Большая разница между валентными углами O(1)NiN(1) ( $95.76(12)^\circ$ ) и N(1)NiO(2) ( $83.76(13)^\circ$ ) объясняется, на наш взгляд, наличием и размерами сопряженных пяти- и шестичленного металлоциклов вокруг иона-комплексообразователя, что хорошо согласуется с данными в работах [2, 4, 6, 7-10]. Атомы квадрата NiO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> NiO(1)O(2)N(1)N(3) кристалла лежат в одной плоскости с точностью  $\pm 0,02$  Å. Копланарные металлоциклы – пятичленный (NiO(1)N(1)N(2)C(4)) и шестичленный (NiO(2)N(1)C(1)C(2)C(3)) – сопряжены и плоские 0.003–0.0220 Å (табл. 2).

**Таблица 1.**

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения структуры NiL·Py

Параметр	Значение
<i>M</i>	<a href="#">416.11</a>
Температура, К	293
Сингония	<a href="#">Триклинная</a>
Пр. гр.	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> , Å	<a href="#">9.3151(9)</a>
<i>b</i> , Å	<a href="#">10.5675(11)</a>
<i>c</i> , Å	<a href="#">11.9266(7)</a>
$\alpha$ , град	112.030(7)
$\beta$ , град	<a href="#">92.227(6)</a>
$\gamma$ , град	115.341(10)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<a href="#">955.33(17)</a>
<i>Z</i>	2
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1.446
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	<a href="#">1.649</a>
Размеры кристалла, мм	0.5 x 0.4 x 0.3
Область сканирования по $\theta$ , град	4.1–75.9
Область индексов <i>h, k, l</i>	$-11 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 13,$ $-14 \leq l \leq 8$
Собрано отражений	<a href="#">6440</a>
Независимых отражений ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	<a href="#">3836</a> (0.036)
Отражений с <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )	<a href="#">2607</a>
Число уточняемых параметров	<a href="#">255</a>
GOOF ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.975
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	<a href="#">0.045</a> , <a href="#">0.106</a>
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ ( <i>e</i> Å <sup>-3</sup> )	<a href="#">0.33</a> , <a href="#">-0.24</a>

Упаковка структурных единиц в кристалле молекулы NiL·Py показана на рис. 1б. Один из атомов водорода координированной молекулы пиридина участвует в водородных связях: внутримолекулярной (ВМВС) C(18)–H(18)···O(2) 2.937(4) Å и межмолекулярной (ММВС) C(18)–H(18)···N(2) 3.437(4) Å; последняя

приводит к образованию centrosymmetric димера. Молекулы расположены по центрированному мотиву таким образом, что пяти- и шестичленные металлоциклы образуют друг с другом псевдостопки. В молекуле имеется еще одна ВМВС C(18)–H(18)···O(1) (C···O 2.861(3) Å), угол CНО 104.3°, C(22)–H(22) 0.93, H(22)···O(1) 2.48 Å.

**Таблица 2.** Отклонение атомов от “средних” плоскостей в структуре NiL·Py

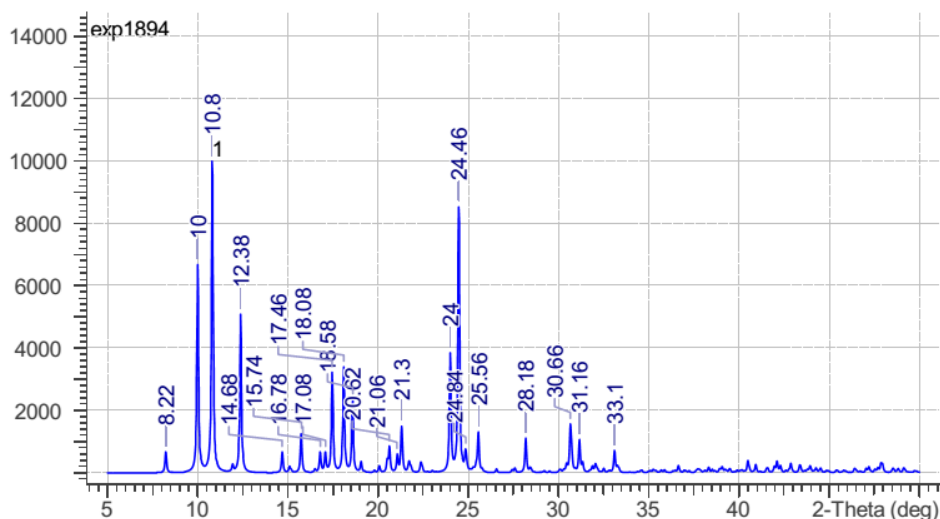
Атом и его отклонение, Å									
C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)*	O(1)*	C(8)*	C(9)*
-0.0076	0.0048	0.0026	-0.0070	0.0041	0.0032	0.0092	-0.5083	0.5332	0.5633
C(11)	C(12)	C(13)	C(14)	C(15)	C(16)	C(10)*	C(17)*	N(2)*	O(2)*
0.0037	-0.0018	-0.0034	0.0067	-0.0049	-0.0003	0.0461	0.0322	-0.1201	0.2799
N(3)	C(18)	C(19)	C(20)	C(21)	C(22)				
0.0032	0.0042	-0.0077	0.0040	0.0032	-0.0070				
Ni(1)	O(1)	O(2)	N(1)	N(3)					
-0.0134	-0.0137	-0.0155	0.0220	0.0206					

\*Атомы, не включенные в расчет данной плоскости.

На основе рентгенофазового анализа комплекса никеля определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности дифракционных линий (рис.2, табл. 3).

**Таблица. 3.** Рентгенографические параметры комплекса NiL<sup>2</sup>·Py

№	Положение спектра	Интенсивность	Полная ширина на полувысоте	Асимметричность	№	Положение спектра	Интенсивность	Полная ширина на полувысоте	Асимметричность
1	8.2200	672.4762	0.1026	0.3117	1 2	20.6200	858.0523	0.1860	-1.2296
2	10.0000	6680.3086	0.1028	-0.2339	1 3	21.0600	601.3267	0.1223	0.3023
3	10.8000	10000.0000	0.1087	0.1843	1 4	21.3000	1489.7316	0.1141	0.0667
4	12.3800	5086.9565	0.1019	-0.1261	1 5	24.0000	3848.8865	0.1042	-0.1438
5	14.6800	669.0669	0.1026	0.1134	1 6	24.4600	8530.3789	0.1034	0.2455
6	15.7400	1253.2025	0.1036	-0.3916	1 7	24.8400	763.9905	0.1648	0.1121
7	16.7800	671.3452	0.1087	0.2463	1 8	25.5600	1309.8121	0.1101	-0.4075
8	17.0800	669.3890	0.1180	-0.2829	1 9	28.1800	1111.8477	0.1028	0.0752
9	17.4600	3223.5708	0.1032	-0.2073	2 0	30.6600	1569.2764	0.1410	0.4250
10	18.0800	3396.8069	0.1067	0.3333	2 1	31.1600	1069.2939	0.1066	-0.0605
11	18.5800	2346.0513	0.1035	-0.0967	2 2	33.1000	716.4893	0.1065	0.2063



**Рис. 2.** Дифрактограмма комплекса  $NiL^2 \cdot Py$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Алексеев В.В. Взаимодействие эфиров ацилпировиноградных кислот с гидразидами // Химия гетероцикл. соед. 2013. № 3. С. 440-449.

2. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.

3. Умаров Б.Б., Тошев М.Т., Саидов С.О. и др. Синтез и кристаллическая структура комплекса никеля(II) на основе продукта конденсации метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты с бензоилгидразидом // Коорд. химия.- М.: 1992.- Т. 18.- № 9.- С. 980-984.

4. Турсунов М. А., Аvezов К. Г., Умаров Б. Б. Комплексы никеля (II) и цинка (II) с производными бензоилуксусного альдегида // Координационная химия. – 2019. – Т. 45. – №. 7. – С. 399-403.

5. Турсунов М. А., Кодирова З. К., Эргашов М. Я. Комплексы меди (II) с ароилгидразонами метилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты // Universum: химия и биология. – 2019. – №. 11-2. – С. 28-31.

6. Umarov B. B., Tursunov M. A., Minin V. V. Kompleksy s proizvodnymi ketoal'degidov i ketoefirov. – 2016.

7. Турсунов М. А. Комплексы меди (II) с ацил-и ароилгидразонами метилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты // Актуальные научные исследования в современном мире. – 2017. – №. 8-3. – С. 75-80.



8. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот //Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.

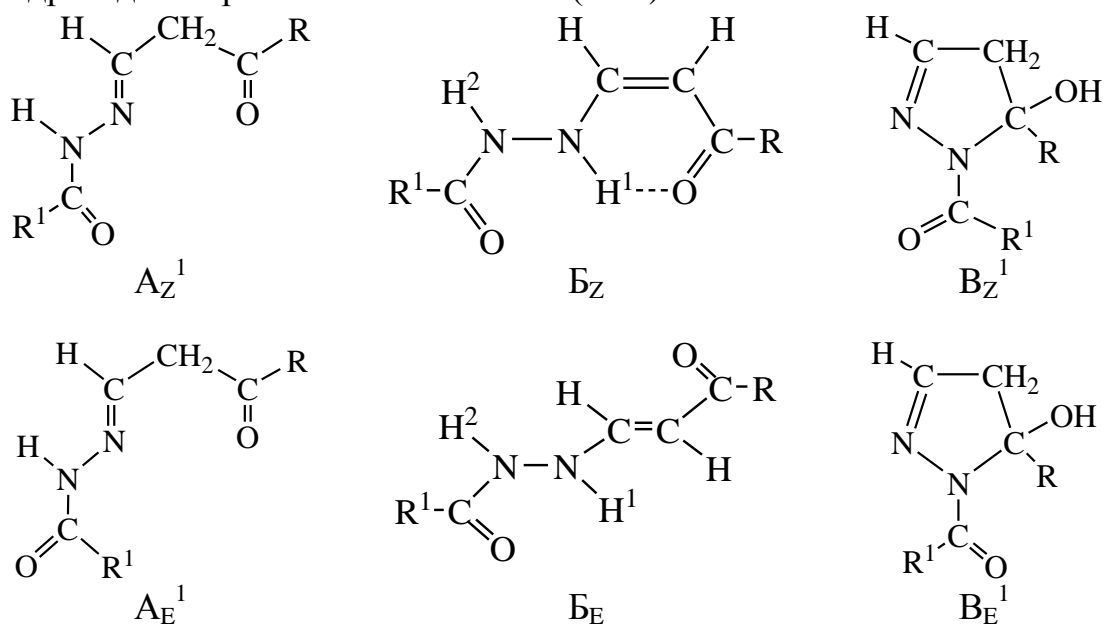
9. Турсунов, М. А., Авезов, К. Г., Умаров, Б. Б., & Парпиев, Н. А. (2017). Спектры ПМР и кристаллическая структура комплекса никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты. *Координационная химия*, 43(2), 99-102.

10. Абдурахмонов, С. Ф., Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Эргашов, М. Я., & Авезов, К. Г. (2021). Исследование комплексов никеля (II) с ароилгидразонами этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановой кислоты. *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*, 62(1), 59-67.

11. Якимович С.И., Николаев В.Н., Куценко Э.Ю. Таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилацетона и бензоилуксусного альдегида // Журн. орг. химии.- 1983.- Т. 19.- № 11.- С. 2333-2339.

## ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ АРОИЛГИДРАЗОНОВ БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА МЕТОДАМИ ИК И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящей работе нами изучено строение синтезированных продуктов конденсации ряда бензоилуксусных альдегидов с гидразидами ароматических кислот (I-IV):



R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (I), *para*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (II), *meta*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (III);  
R=*para*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, R<sup>1</sup>=*ortho*-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (IV).

Строение полученных органических соединений установлено по результатам ИК-, <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии и РСА. На наш взгляд, в случае кетоальдегидов, реакция конденсации протекает по альдегидной группе, смежной с бензоильным заместителем [1-5].

Полученные ароилгидразоны β-кетоальдегидов в растворах могут существовать в виде таутомерной смеси, состав которых определяется структурой заместителя в ацильной части и природой применяемого растворителя.

В спектре ИК соединения I в прессованной таблетке KBr в области валентных колебаний кратных связей наблюдаются полосы поглощения при 1590 см<sup>-1</sup>, которая отнесена нами валентным колебаниям амид II ν(C=N). Полосы при 1650-1670, 1730-1740, 1270-1290, 2959-3050, 3280-3330 см<sup>-1</sup> отнесены нами соответственно к ν(C=O), ν(NC=O), ν(C-N), ν(C-H) и ν(N-H) колебаниям [7, 9,10]. Вид спектров и их

отнесения согласуются с линейным строением ( $A_E$ ) в твердом состоянии (рис.1, табл.2).

Таблица 2.

Отнесение частот валентных колебаний ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) в ИК спектрах лигандов

Соединение	NC=O	C=O	C=N	C-N	N-N	N-H	C-H
I	1740	1660	1590	1290	1080	3250	2970
II	1735	1665	1586	1280	1080	3260	3050
III	1740	1670	1587	1286	1090	3255	3060
IV	1730	1650	1550	1278	1040	3240	2950

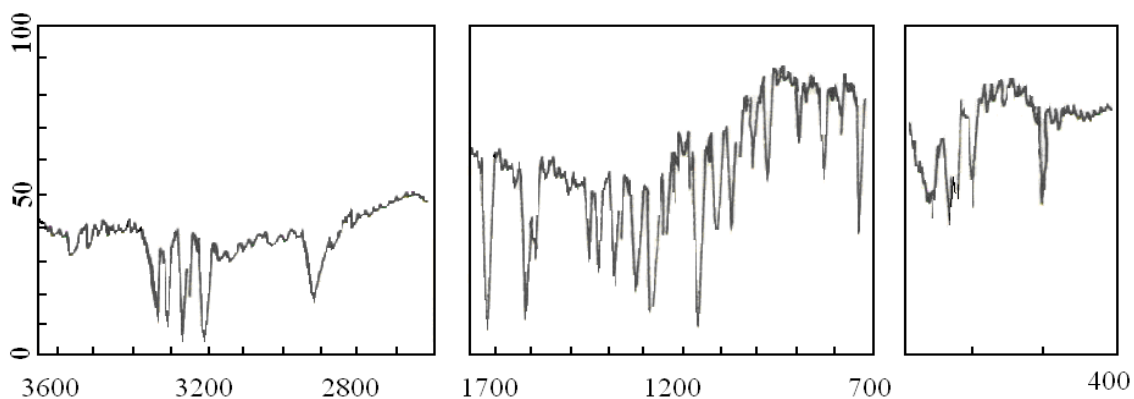


Рис. 1. ИК спектр соединения I в прессованной таблетке KBr.

В отличие от продуктов конденсации  $\beta$ -дикетонс с ацилгидрами алифатических кислот [6, 11], в продуктах конденсации бензоилуксусного альдегида с замещенными ароилгидрами (I-IV) в растворе смеси  $\text{CCl}_4 + \text{DMCO-d}_6$  преобладают линейные: гидразонная ( $A_E$ ) или энгидразинная ( $B_E$ ) формы [2, 4]. Об этом свидетельствуют параметры спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 2, табл. 3). В растворе  $\text{DMCO-d}_6$  наблюдаются парные кольчато-цепные равновесия между циклической (B) и гидразонной (A) или энгидразинной (B) формами, где в качестве открытого таутомера выступает совокупность открытых форм (A) и (B), таутомерные равновесия между линейными формами (A) и (B), а также конформационное равновесие относительно амидной связи для гидразонной формы. Отметим, как наиболее характерное, что реализация этой гаммы равновесных форм была осуществлена нами ранее при варьировании строения только одного заместителя в N-ацильной части и при использовании всего лишь трех растворителей [2, 4, 7, 9].

Продукты конденсации кетоальдегидов с гидразидами алифатических кислот, согласно ранее проведенным исследованиям [5, 7], показывают кольчато-цепное равновесие, в котором, наряду с гидразонной или энгидразинной формами, принимает участие и циклическая 5-гидрокси-пиразолиновая форма. В отличие от продуктов конденсации бензоил-уксусного альдегида с ацилгидразидами алифатических кислот, для продуктов конденсации бензоилуксусного альдегида с замещенными ароилгидразидами (I–III) в растворах преобладают линейные: E-гидразонная (A<sub>E</sub>) и E-енгидразинная (B<sub>E</sub>) формы [8, 11]. Об этом свидетельствуют параметры спектров <sup>1</sup>H ЯМР (рис. 2, табл. 3) [4]. Например, соединение II находится в энгидразинной таутомерной форме с B<sub>E</sub>-конфигурацией (табл. 3).

Таблица 3.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР ароилгидразонов ароилуксусного альдегида I–IV в растворе CCl<sub>4</sub>+DMCO-d<sub>6</sub> при комнатной температуре

Соединение	NH <sup>1</sup>	NH <sup>2</sup>	HC-N	HC-C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Протоны R	
						X	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
I	10.05	9.39	5.75	6.02	7.43; 7.53; 7.80	7.02; 7.32; 7.96	
II	10.11	9.47	5.83	6.08	7.32; 7.65; 8.02	2.42	7.06; 7.49
III	11.16	9.42	5.74	6.04	7.28; 7.73; 7.90	3,06	6.95; 7.34;
IV	10.12	9.45	5.73	6.06	7.28; 7.55; 7.95	12.68	7.22; 8.05

Энгидразинная форма этих органических соединений характеризуется в спектрах <sup>1</sup>H ЯМР двумя дублетными сигналами в более высокопольной области ( $\delta$  6.08 м.д.) с КССВ  $J=12-12,5$  и в относительно низкопольной части спектра ( $\delta$  5.74 м.д.). Величина КССВ составила  $J=7,0-8,0$  Гц, что свидетельствует о наличии, наряду с B<sub>E</sub>-конфигурацией, Z-енгидразинной формы (B<sub>Z</sub>). Вид спектров <sup>1</sup>H ЯМР для соединений II и III (рис. 2 а, б) несколько отличается от спектра I (табл. 3) наличием сигналов от протонов замещенных *para*-CH<sub>3</sub>- и *meta*-CH<sub>3</sub>O-заместителей фенильного кольца гидразидной части молекул. Разница сигналов протонов этих двух заместителей отличается тем, что протоны от CH<sub>3</sub>-группы в *para*-положении бензольного кольца гидразидной части молекулы II резонирует при

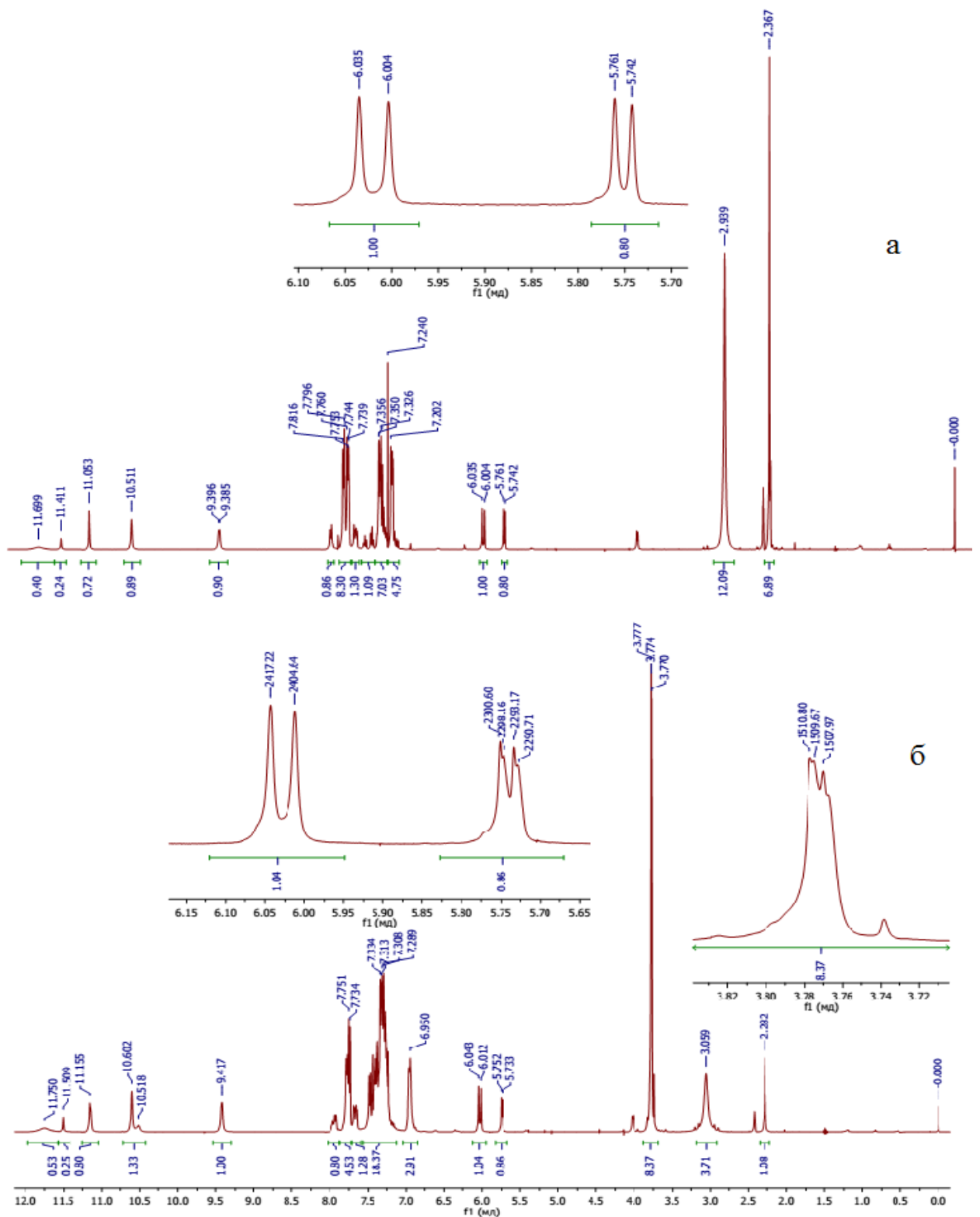


Рис.2. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР *para*-метилбензоилгидразона 3-фенил-3-оксoproпионового альдегида (II) – а, *meta*-метоксибензоилгидразона 3-(4-метоксифенил)-3-оксopентанала (III)–б в растворе  $\text{CCl}_4 + \text{DMCO-d}_6$ .

$\delta$  2,42 м.д., а протоны  $\text{CH}_3\text{O}$ -группы в *мета*-положении бензольного кольца соединения III – в более слабом поле ( $\delta$  3,06 м.д.), чего и следовало ожидать [7, 11]. Совокупность спектральных данных показывает, что варьируя строение  $\beta$ -кетоальдегидной части молекулы, природу применяемого растворителя в ряду ацилгидразонов  $\beta$ -кетоальдегидов, можно реализовать различные таутомерные формы. Некоторые из них могут иметь сложных, включающие до пяти, а иногда до шести, определяемых методом  $^1\text{H}$  ЯМР, медленных в шкале времени этого метода, взаимно переходящихся друг в друга таутомерных форм.

Вне зависимости от вида равновесия, для производных замещенных ароилгидразонов I–IV наличие циклической (B) формы просто исключается и не фиксируется в шкале времени  $^1\text{H}$  ЯМР спектров от этого таутомера; в твердом состоянии и в растворах они существуют только в виде Z, E-гидразонных таутомерных формах ( $A_Z$  и  $A_E$ ) [1, 7, 11].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пакальнис В.А., Зерова И.В., Якимович С.И., Ершов А.Ю., Лагода И.В. Гетероциклы на основе ароилуксусных альдегидов и SH-содержащих гидразидов // Журн. орг. химии.- 2009.- Т.45.- № 2.- С. 295-300.
2. Умаров Б.Б., Эргашов М.Я., Турсунов М.А., Кароматов С.А. Строение и таутомерия ацилгидразонов формилпинаколина // Научный вестник Бухарского государственного университета.-2019.- №1(73).- С. 59-66.
3. Алексеев В.В., Зеров А.В., Пакальнис В.А., Якимович С.И. Взаимо-действие ароилуксусных альдегидов с гидразидом 2-аминобензойной кислоты / Тез. докл. Третьей Всерос. научной конференции с международным участием “Успехи синтеза и комплексообразования”.- Москва, Россия.- РУДН.- 21-25 апреля 2014.- С.102.
4. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Анварова З.А. Спектры ПМР и РСА продукта конденсации ароилгидразонов 3-оксо-3-фенилпропионового альдегида // Республиканская научно-практическая конференция “Перспективы развития аналитической химии в Узбекистане”. 11 мая 2018 года.- Ташкент.- УзНУ.- С. 105-107.
5. Якимович С.И. Таутомерные превращения в ряду азотистых производных  $\beta$ -дикарбонильных соединений: Дис. ... докт. хим. наук.- Ленинград.- ЛГУ.- 1988.- 415 с.

6. Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Аvezов К.Г., Севинчова Д.Н. Взаимодействие ароилуксусного альдегида с гидразидами ароматических кислот // Проблемы биоорганической химии. Материалы IX-ой республиканской конференции молодых ученых. Том I.- НамГУ, Наманган. 26-27 апреля 2019 года. - С. 38-40.
7. Umarov B. B., Tursunov M. A., Minin V. V. Kompleksy s proizvodnymi ketoal'degidov i ketoefirov. – 2016.
8. Турсунов М. А., Умаров Б. Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5, 5-диметил-2, 4-диоксогексановых кислот //Universum: химия и биология. – 2018. – №. 3. – С. 41-44.
9. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических со-единений // М.: МГУ. – 2012. – 55 с.
10. Накамото К. ИК спектроскопия и спектры КР неорганических и координационных соединений.- М.: Мир.- 1991.- 506 с.
11. Якимович С.И., Николаев В.Н., Куценко Э.Ю. Таутомерия в ряду ацилгидразонов бензоилацетона и бензоилуксусного альдегида // Журн. орг. химии.- 1983.- Т. 19.- № 11.- С. 2333-2339.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-СТРУКТУРНЫХ, РЕАКЦИОННЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛЮТАМИНА

Одним из соединений с разнообразными реакционными свойствами и способов координации является глютамин, содержащий одинаковый набор (С, Н, N, О) атомов, но в составе разных функциональных групп, таких как  $\alpha$ -аминокарбоксылной –  $\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$  и  $\gamma$ -карбоксамидной –  $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$  групп. Из-за наличия этих групп глютамин, как одна из двух амидо-аминокислот, участвует в многих биохимических процессах как другие жизненно важные ее аналоги.

К выяснению причины совокупность проявляемых выше указанных свойств глютамином посвящено данное сообщение, предусматривающее изучение электронных, конформационных особенностей и химических свойств функциональных групп методом КХР. Кванто-химические расчеты выполнены с применением программы Gaussian 09 методом теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP.

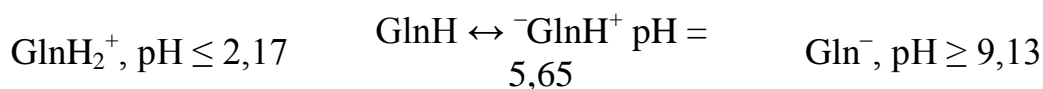
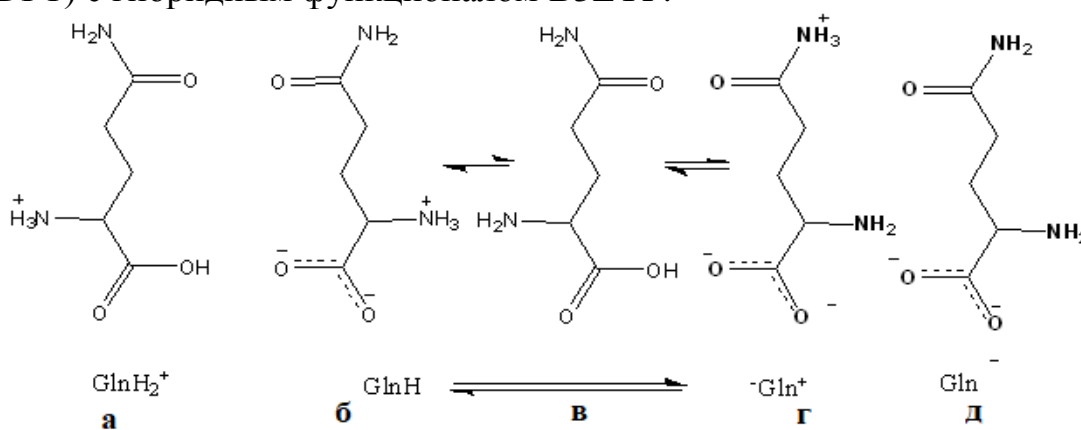


Рис 1. а – протонированная (катионная); б, г – цвиттер-ионная (бетаиновая); в- нейтральная; д – депротонированная (анионная) формы глютамина

Известно, что глютамин в зависимости от pH-среды может находиться в протонированной, нейтральной, цвиттер-ионной и депротонированной формах (Рис 1 а-д). С учетом этой особенности



для выяснения реакционной способности глутамина в выше указанных формах использовали значений распределения атомных зарядов по Малликену и полярности связей в АГ и  $\alpha$ -АКГ (табл.1).

В целом, сравнение суммарного отрицательного заряда на атомах в АГ и  $\alpha$ -АКГ показывает, что в зависимости от условия (рН) разница зарядов атомов  $\alpha$ -АКГ в  $\text{GlnH}_2^+$  на 2,04 (45,7%) и в  $\text{GlnH} \leftrightarrow \text{GlnH}^+$  на 0,663 у.е. (15%) больше, чем на атомах АГ. В случае  $\text{Gln}^-$  анионе разница суммы зарядов имеет обратный характер, т.е. в АГ на 1.115 у.е. (26%) больше, чем в  $\alpha$ -АКГ. В зависимости от условия, по активности  $\alpha$ -АКГ формы глутамина располагаются в ряд  $\text{GlnH}_2^+ > \text{GlnH} \leftrightarrow \text{GlnH}^+ > \text{Gln}^-$ , а по активности АГ заметное преимущество наблюдается в случае нейтральной/цвиттер-ионной ( $\text{GlnH} \leftrightarrow \text{GlnH}^+$ ) и анионной ( $\text{Gln}^-$ ) формах.

Таблица 1.

**Результаты кванто-химических расчетов молекулы глутамина в различных формах в зависимости от рН среды**

Соединение	Распределение зарядов по Малликену на атомах										
	Амидная группа (АГ)				$\alpha$ -Аминокарбоксильная группа ( $\alpha$ -АКГ)						
	N	C <sup>5</sup>	O	N	C <sup>2</sup>	C <sup>1</sup>	O <sup>a</sup>	O <sup>b</sup>			
$\text{GlnH}_2^+$	-0.726942	+0,508681	-	-0.724295	-0.111286	+0.504891	-0.511691	-0.347007			
			0.399998								
$\text{GlnH}$	-0,757689	+0,503525	-	-0,661833	-0,071920	+0,517055	-0,536655	-0,398075			
			0,442501								
$\text{Gln}^-$	-0,742167	+0,476636	-0,485643	-0,655043	-0,074672	+0,430713	-0,583036	-0,566255			
	<b><math>\Sigma</math> Электронных плотностей / Полярность (<math>\Delta</math> –зарядов атомов)</b>										
	Связей фрагмента амидной группы (АГ)				Связей $\alpha$ -аминокарбоксильного фрагмента ( $\alpha$ -АКГ)						
	O=C<	C-N	N-H <sup>a</sup>	N-H <sup>b</sup>	H-OC	HO-C	>C=O	O-C-O	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> -N	N-H <sup>c</sup> /N-H <sup>d</sup> / N-H <sup>e</sup>
$\text{GlnH}_2^+$	12,64/ -0,908	11,97/ -1,240	7,65 / -1,092	7,68 / -1,046	/	/	/	-	/ +0,620	/	-1,16/ 1,16/ -1,15
$\text{GlnH}$	12,72/ -0,946	11,97/ -1,260	7,74/ -1,180	7,71/ -1,08	/	/	/	-	/ +0,600	/ -0,600	-1,13/ -1,12 / -
$\text{Gln}^-$	12,84/ -0,962	12,13/ -1,220	7,85 / -1,050	7,83 / -1,035	-	-	-	/ -1,15	/ +0,505	/ -0,667	-0,919 / -0,921 / -

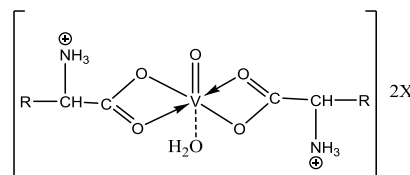
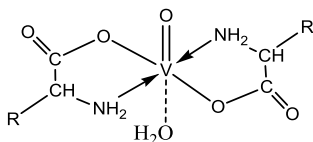
При изучении комплексообразующих свойств глутамина в качестве полидентатного лиганда с разнообразными способами координации, видимо, необходимо учесть в совокупности электронные и структурные составляющие взаимодействия «ион металла–лиганд». В амидной группе потенциально донорные атомы N и O расположены в достаточно близком между собой расстоянии, но с наибольшим суммарным отрицательным зарядом в малом пространственном объеме. Так как, строгая геометрия  $sp^2$ -гибридизированных электронных орбиталей атома C<sub>амид</sub>

обуславливает находится атомов N и O между собой на расстояние  $120^\circ$  в амидной группе. В случае протонизации амидного атома азота в цвиттер-ионные формы (рис1-г) ситуация еще усугубляется образованием  $\text{NH}_3^+$ (амид). По причине вышеуказанных особенностей для атомов N и O АГ наиболее выгодным является не партнерство в координировании, а наоборот проявление монодентатности либо через атом N, либо через атом O, или, в крайнем случае, вовсе не участвовать в ДАВ с образованием очень неустойчивого четырехчленного металлоцикла.

Подтверждением этих теоретических предположений могут служить экспериментальные результаты изучения синтезированных комплексов оксованадия(+4) с глутамином. В зависимости от pH среды синтезированы молекулярные комплексы ацетата  $\text{VO}^{+2}$  состава  $[\text{VO}(\text{GlnH})_2\text{H}_2\text{O}](\text{CH}_3\text{COO})_2$  (I) с глутамином и  $[\text{VO}(\text{GluH})_2\text{H}_2\text{O}](\text{CH}_3\text{COO})_2$  (II) с глутаминовой кислотой при pH = 4,5-5,5 в водной среде и их внутри комплексные соединения состава  $[\text{VO}(\text{Gln})_2\text{H}_2\text{O}]$  (III) и  $[\text{VO}(\text{Gln})_2\text{H}_2\text{O}]$  (IV) при pH=7,5-8,5 в спиртовой среде. По результатам ИК-спектральных исследований установлено, что аминокислоты в I, II комплексах находятся в ионизированном состоянии ( $-\text{COO}^-$ ) и аминогруппы в  $\text{NH}_3^+$  состоянии. В соединении II глутаминовая кислота координирована через двух атомов кислорода  $\alpha\text{-COO}^-$  группы бидентатно-циклически, а  $\alpha\text{-NH}_2$  группа находится в форме  $\text{NH}_3^+$ , по этому координационный узел комплекса состоит из  $[\text{VO}(\text{O}_4)]$  набора атомов, что доказано методом ЭПР спектроскопии ( $A=104$  Э,  $g=1,966$ ,  $\alpha^2 = 0,81$ ) в диметилсуль-фоксидном (ДМСО) растворе. В отличие от этого, комплекс I имеет ЭПР параметры  $A=97$  Э,  $g=1,971$ ,  $\alpha=0,76$ , которые указывают на присутствие в координационной сфере атомов кислорода и азота в экваториальной плоскости состава  $[\text{VO}(\text{O}_2; \text{N}_2)]$  и для объяснения этой разницы было сделано предположение, что в координации в данном случае вступает амидная группа глутамина и не было выяснено, почему атомы O и N амидной группы, а не атомы  $\alpha$ -аминокарбоксилатной группы [1].

Сопоставление ЭПР спектров комплексов I, III и IV ДМСО растворов указывает на их одинаковые параметры:  $A = 97$  Э,  $g=1,971$ ,  $\alpha = 0,76$ , (I);  $A=96$  Э,  $g = 1,971$ ,  $\alpha = 0,75$  (II) и  $A=97$  Э,  $g=1,971$ ,  $\alpha=0,76$  (IV). Эти параметры свидетельствуют о том, что в молекулярном комплексе глутамина и в внутрикомплексных (III и IV) соединениях координационный узел состоит из  $[\text{VO}(\text{O}_2; \text{N}_2)]$ , т.е. в I и III комплексах глутамин координирован одними и теми же атомами через N и O  $\alpha$ -аминокарбоксилатной группы. Это означает, что при pH=5-6 молекула глутамина находится в виде цвиттер-иона, но лишь

той разницей, что ион  $H^+$  от  $\alpha$ -COOH группы перемещается к амидной  $NH_2$  группе, а не к  $\alpha$ - $NH_2$ . Благодаря этому  $\alpha$ - $NH_2$  остается нейтральной и вместе с атомом O COO-группы как в молекулярном, так и внутрикомплексных комплексах образуют одинакового состава металлоцикла.



$R = -CH_2-CH_2-COOH$ , II и IV.

$R = -CH_2-CH_2-C(O)NH^{+3}$ , I.

$R = -CH_2-CH_2-C(O)NH_2$ , III.

На вопрос почему глутаминовая кислота не способна координироваться как молекула глутамина в составе комплекса II становится ясным, потому, что в её молекуле не имеется вторая  $NH_2$ -группа, способная присоединить (наоборот имеется вторая  $\beta$ -COOH группа), мигрирующего иона  $H^+$  от  $\alpha$ -COOH к  $\alpha$ - $NH_2$  группе.

Отметим что в [1] для I комплекса была предположена координация через атомы N и O амидной группы глутамина, выяснить вопроса почему это так, тогда не было возможным. Теперь, благодаря КХР, стало возможным исправлять ошибочного предположения и установить действительный способ координации молекулы глутамина, т.е. участие атомов N и O  $\alpha$ -АКГ в образовании связей M-L молекулярном комплексе (I).

Следовательно, из этого вытекает вывод, что амидная  $NH_2$  - группа, при образовании цвиттер- ионной формы, обладает большей основности, чем  $\alpha$ - $NH_2$  группа глутамина. Исходя из этого можно заключить, что в молекулах основных аминокислот вторая аминогруппа (лизин), гуаниновая группа (аргинин), гетероциклические атомы азота (гистидин) являются более основными и «потребителями» протонов при внутримолекулярной депротонизации  $\alpha$ -COOH группы, образуя цвиттер-ионной формы. Поэтому, эти аминокислоты в качестве лигандов и в молекулярных комплексах, и в ВКС, в основном, координируются через атомы N и O  $\alpha$ -АКГ хелатного строения.

Отметим, что глутамин и его ванадиевые координационные соединения проявляют противоопухолевые свойства против Карциносаркомы Уокера, саркомы-45, саркомы M-1 и опухоли Эрлиха (солидная форма) [1]. Сведения, появившиеся в последние

годы [2,3] говорят о том, что соединения  $V^{+4} / V^{+5}$  как в виде неорганических, так и в виде координационных соединений с органическими лигандами проявляют противораковые и противодиабетические, противобактериальное и антиоксидантные свойства. Поэтому данные, приведенные в данном сообщении является логическим продолжением этих исследований и в перспективе откроют возможности создания биопрепаратов с заданными свойствами. В связи с этим, всех специалистов и ученых, занимающиеся научно – практическими исследованиями в данной области призываем к сотрудничеству.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шодиев У.М. Координационные соединения ванадила(II) с аминокислотами. Автореферат дисс. уч. ст. канд.наук. Ташкент., 1986, 22 с.
2. E.Kioseoglou, S. Petanidis, C.Gabriel, A. Salifoglou The chemistry and biology of vanadium compounds in cancer therapeutics Coordination Chemistry Reviews p. 62. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.ccr.2015.03.010>
3. I.M. El-Deen, A.F. Shoair, M.A. El-Binary Synthesis, characterization and biological properties of oxovanadium(IV) complexes. Journal of Molecular Structure Journal of Molecular Structure (2018), p.40. doi:10.1016/j.molstruc.2018.12.012

УДК: 621.351

Сущик З. С., Печенова Г. Г., Кешин А.В., Черник А.А.  
БГТУ, Минск, Республика Беларусь

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА И МАРГАНЦА ИЗ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

Марганцево-цинковые (МЦ) источники тока (ХИТ) нашли широкое применение в различных устройствах бытового и производственного назначения. В зависимости от состава электролита и рН марганцево-цинковые элементы делят на солевые и щелочные.

Каждый год в Республику Беларусь ввозится около 1000 т данных источников тока. Отработавшие свой срок МЦ ХИТ в настоящее время собираются предприятием «БелВТИ». На данном предприятии налажена их первичная переработка заключающаяся в дроблении и сепарации. Активная масса марганцево-цинковых источников тока после шредера накапливается и в настоящее время не может быть захоронена на полигонах промышленных отходов так как имеет второй класс опасности.

В связи с этим разработана способ переработки активной массы в товарный продукт или уменьшения класса опасности до четвертого является актуальной задачей.

Активную массу солевых и щелочных ХИТ подвергали воздействию растворов 10%  $H_2SO_4$  и 10%  $NaOH$ .

Извлечение цинка из электролитов выщелачивания проводили в гальваностатическом режиме в виде компактного осадка и в виде порошка. Материал катода – алюминий, медь. Ранее проведенные исследования показали, что для получения цинка в виде порошка плотность тока должна быть выше 5 А/дм<sup>2</sup>.

Результаты изменения концентрации ионов цинка и выхода по току порошка цинка при электролизе растворов выщелачивания на основе 10%  $H_2SO_4$  и 10%  $NaOH$  представлены в таблице 1.

Установлено, что концентрация ионов цинка за час электролиза снизилась в каждом их электролитов почти в 2 раза. При этом происходило и снижение выхода по току цинка в 10%  $H_2SO_4$  с 60,1 до 22,4%, а степень извлечения составила 51,2%. В 10%  $NaOH$  выход по току был меньше: через 15 минут электролиза Вт составлял 40,9%, а через час снизился до 13,2%, при этом степень извлечения составила 40%.

Таблица 1 – Технологические параметры получения порошка цинка

Электролит/тип ХИТ активной массы	C (Zn <sup>2+</sup> , г/дм <sup>3</sup> )				Выход по току, %			Степень извлечения, %
	Время электролиза, мин				Время электролиза, мин			
	0	15	30	60	15	30	60	
10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , / щелочной	13,4	10,1	7,5	6,5	60,1	48,7	22,4	51,2
10% NaOH, щелочной	13,7	11,9	10,1	7,3	40,9	20,5	13,2	40

Увеличение температуры электролита при электролизе приводит к уменьшению выхода по току цинка как в кислом, так и в щелочном электролите что связано со снижением перенапряжения выделения водорода и увеличением скорости его образования. При этом степень извлечения цинка также снижалась до 10,5 и 25% в кислом и щелочном электролитах соответственно. Следует отметить, что выход по току цинка в щелочном электролите снижался в меньшей степени в 10% NaOH.

Наряду с ионами цинка в электролите выщелачивания присутствуют ионы марганца. Наиболее целесообразно осаждают марганец в виде MnO<sub>2</sub>.

Диоксид марганца с достаточно высокой скоростью осаждается на аноде в кислых электролитах. При добавлении в электролит сульфата калия возможно одновременно в одном процессе получать диоксид марганца на аноде и цинк на катоде. Электролиз проводили при температуре – 95°С и низких плотностях тока, характерных для получения диоксида марганца (IV) марки ЭДМ-2. Применение плотности тока 1А/дм<sup>2</sup> позволяет получать MnO<sub>2</sub> с выходом по току 56,7%, а цинк – 48,7%. Увеличение плотности тока приводит к снижению выходов по току обоих продуктов.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНО В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Сплавы Fe-Ni нашли свое применение в электронной промышленности, для записи и хранения информации в компьютерах и других областях техники благодаря своим ценным магнитным свойствам. Электроосаждение – эффективный процесс для получения магнитных пленок: гибкий, дешевый, пригодный для деталей любой геометрии. Магнитные, механические и химические свойства сплавов Fe-Ni определяются рядом факторов, включающих металлургическую структуру и состав сплава.

При определенных условиях данный сплав может быть альтернативой износостойким хромовым покрытиям. Для обеспечения сопоставимых с хромом параметров твердости, износо- и жаростойкости, коррозионных свойств одним из перспективных направлений является применение композиционных электрохимических покрытий на основе сплавов никель-железо. За счет изменения состава электролита, природы инертной фазы, режимов электролиза можно в широких пределах изменять число зародышей металлической фазы в условиях электрохимического формирования металл-матричного композита на основе сплава Ni-Fe, и, таким образом, влиять на его структуру, компактность, прочностные и механические свойства, а также химическую устойчивость в агрессивных средах.

Однако получение сплавов Fe-Ni осложнено аномальным соосаждением. Поэтому изучение оптимальных режимов осаждения этих сплавов, а также получение толстослойных покрытий из них является особенно актуальным.

Осаждение железоникелевых покрытий проводилось из сульфатно-хлоридного электролита при температуре  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Установлено, что с увеличением плотности тока происходит сдвиг потенциала катода в более электроотрицательную сторону, что способствует совместному и равномерному осаждению железа и никеля на катоде, почти пропорциональному в процентном соотношении, что подтверждается данными химического состава сплава.

С увеличением плотности тока до  $40 \text{ А/дм}^2$  содержание никеля в

сплаве резко уменьшается до 40%. Это может быть вызвано тем, что никель является более электроположительным металлом, чем железо, и разряжается с большим перенапряжением. А так как увеличение плотности тока приводит к сдвигу потенциала катода в более электроотрицательную сторону, то парциальный ток осаждения железа возрастает в большей степени, чем парциальный ток осаждения никеля.

Дальнейшее увеличение катодного потенциала сопровождается осаждением на катоде сплава с возрастающим содержанием железа, так как скорость процесса разряда катионов никеля может достигать предельного значения и оставаться постоянной.

Возрастание плотности тока до  $30 \text{ А/дм}^2$  ведет к увеличению выхода по току сплава до 87%. Дальнейшее увеличение плотности тока ведет к снижению выхода по току до 10,6%. Снижение выхода по току может быть связано с ускорением побочной реакции выделения водорода, в связи с появлением в покрытии железа, на котором перенапряжение выделения водорода ниже, чем на никеле.

Установлено, что увеличение времени паузы с 2 до 100 мс приводило к снижению содержания никеля в сплаве с 65 до 15%, а также к снижению выхода по току сплава в зависимости от плотности тока на 20-40%. Кроме того, установлено, что чем короче время паузы, тем лучше и равномернее получаемое покрытие (более мелкозернистое и блестящее).

С ростом времени импульса с 10 до 100 мс происходит уменьшение содержания никеля в сплаве с 75 до 35% и увеличение выхода по току сплава до 85% при плотности тока  $30 \text{ А/дм}^2$  и длительностью паузы 2 мс. Такие же зависимости наблюдались и при других режимах электролиза.

Таким образом, анализ полученных данных позволяет проследить динамику осаждения сплава железо-никель методом импульсного режима. С увеличением длительности катодного импульса увеличивается скорость образования кристаллических зародышей и скорость роста кристаллов. В зависимости от длительности паузы происходит полное или частичное выравнивание концентрации катионов в катодите. Внешний вид полученных покрытий позволяет сделать вывод о том, что с увеличением длительности катодного импульса наблюдается улучшение качества покрытия и увеличение его блеска. Увеличение плотности тока, времени паузы и времени импульса приводит к снижению содержания никеля в сплаве. Выход по току сплава растет с увеличением времени импульса и уменьшением времени паузы.



Липпинг Я.А., Касач А.А., Пянко А.В., Черник А.А.  
БГТУ, Минск, Республика Беларусь

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Sn-Ni, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub> И WO<sub>3</sub>**

Сплав Sn-Ni обладает совокупностью уникальных эксплуатационных свойств, такими как: высокая защитная способность, износостойкость, декоративный внешний вид. Кроме того, данный сплав, в отличие от никеля, является гипоаллергенным. Это делает перспективным применение данного сплава в промышленности и быту.

Для придания поверхности антибактериальных свойств в состав металлических покрытий вводятся фазы неметаллических включений, например TiO<sub>2</sub> [1]. Кроме TiO<sub>2</sub> антибактериальными свойствами обладают WO<sub>3</sub> и другие оксиды металлов.

Осаждение сплава Sn-Ni проводили в соответствии с методикой [2]. Для получения композиционных электрохимических покрытий Sn-Ni-WO<sub>3</sub> в электролит осаждения вводили WO<sub>3</sub> с фракцией 30-70 нм в количестве от 1 до 5 г/дм<sup>3</sup>. Композиционное электрохимическое покрытие Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> электрохимически осаждали при введении в электролит TiO<sub>2</sub> в модификации анатаз с фракцией от 50 до 100 нм в количестве 10 г/дм<sup>3</sup>.

Осаждение КЭП Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> проводили в при постоянном токе с выходом от 66% до 72%. При этом увеличение содержания TiO<sub>2</sub> в электролите приводит к смещению поляризационной кривой сплава в электроотрицательную область.

Структура и состав поверхности полученных образцов оценивали методами электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL.

Установлено, что поверхность покрытия Sn-Ni-TiO<sub>2</sub> сформирована частицами сферической формы диаметром 3-4 мкм.

Данные РФА показывают, что в состав покрытия входят Sn, Ni, фазы интерметаллидов Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>, NiSn<sub>2</sub>, а также TiO<sub>2</sub> в виде фазы анатаза. При введении TiO<sub>2</sub> в электролит в количестве 10 г/дм<sup>3</sup> осаждаются композиционные электрохимические покрытия, содержащие от 3 до 4,5 масс.% TiO<sub>2</sub>.

Одним из эффективных приемов, влияющих на кинетику осаждения гальванических покрытий является применение ультразвукового поля. При катодной плотности тока  $1,0 \text{ А/дм}^2$  в фторид-хлоридном электролите с наложением УЗ поля мощностью  $40 \text{ Вт/дм}^3$  формируются покрытия Sn-Ni содержащие до 64,94 масс.% Sn, 27,66 масс.% Ni, 0,89 масс.% Ti и 6,51 масс.% C.

Покрытие сплавом Sn-Ni, полученного при катодной плотности тока  $1,0 \text{ А/дм}^2$ , характеризуется мелкозернистой и однородной микроструктурой и содержит до 65,94 масс.% Sn. При этом присутствие в электролите  $5 \text{ г/дм}^3$  частиц  $\text{WO}_3$  способствует уменьшению содержания Sn до 51,69 масс.% и приводит к формированию более крупнокристаллических покрытий, характеризующихся наличием глобуловидных кристаллитов, размер которых варьируется от 20 до 50 мкм. Наличие в составе покрытия Sn-Ni- $\text{WO}_3$  обусловлено инкорпорированием частиц армирующей фазы в матрицу сплава.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить влияние добавок наночастиц  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  в фторидно-хлоридном электролите осаждеия сплава на состав и структуру формируемых электрохимических композиционных покрытий Sn-Ni- $\text{TiO}_2$  и Sn-Ni- $\text{WO}_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ha, H.T. Mechanical and corrosion resistance properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles reinforced Ni coating by electrodeposition / H.T.Ha, C.T.Anh, N.T.Ha and D.T.Cao // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 187, 012083
2. Пянко, А. В., Макарова, И. В., Харитонов, Д. С и др. Композиционное покрытие олово–никель–диоксид титана / А. В. Пянко [и др.] // Неорганические материалы. – 2019. – № 6. – С. 609–616.
3. Eleni Rosolymou, Stella Spanou, Caterina Zanella et al. Electrodeposition of photocatalytic Sn–Ni matrix composite coatings embedded with doped  $\text{TiO}_2$  Particles / Eleni Rosolymou [et al.]// J. Coatings. – 2020. – V. 10. – P. 775

Е.В. Никитина<sup>1,2</sup>, Э.А. Карфидов<sup>1,2</sup>, К.Е. Селиверстов<sup>1,2</sup>,  
Ю.П. Зайков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

### ИОННАЯ СИЛА РАСПЛАВОВ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ 1 И 5% $\text{NdF}_3$ , $\text{CeF}_3$ , $\text{UF}_3$ , $\text{UF}_4$ , $\text{PuF}_3$

На основании расчета ионной силы расплавленных солей фторидов щелочных металлов, содержащих от 1 до 5 мас. % трифторидов церия и неодима, фторидов урана и плутония выявлено, что величины поляризующей способности расплавов (таблица 1, рисунок 1), содержащих фториды церия и плутония, так же, как и расплавов, содержащих фториды неодима и урана, близки между собой, что позволяет использовать фторид церия как имитатор фторида плутония, а фторид неодима как имитатор фторида урана.

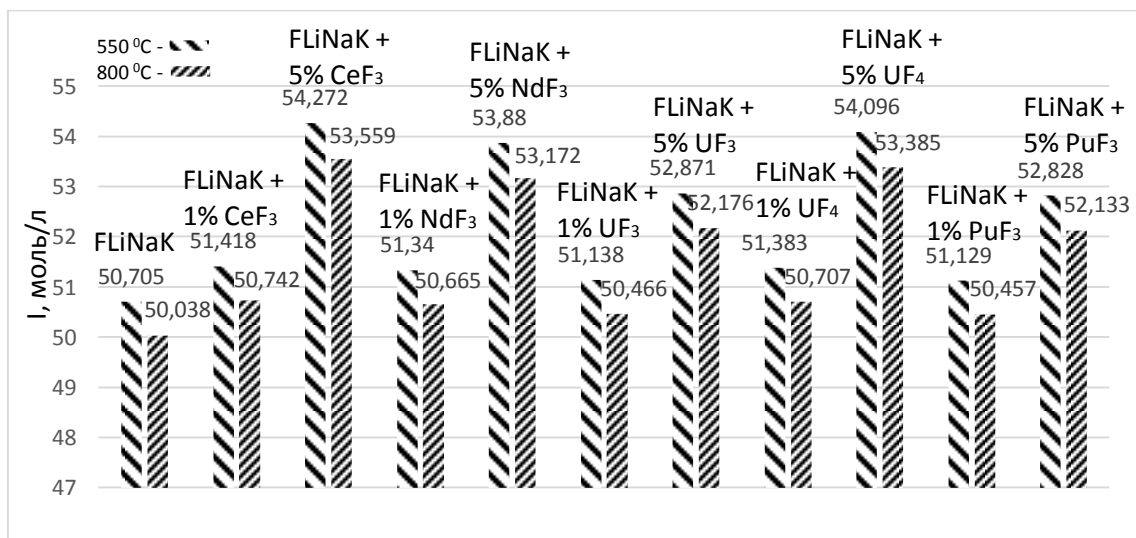


Рисунок 1 - Зависимость ионной силы расплава фторидов лития, натрия, калия от содержания фторидов плутония, урана, церия, неодима и температуры

Представленное исследование было профинансировано РФФИ и Росатом, проект № 20-21-00022

УДК 546.62:669.715:669.177.035.45

Руденко А.В., Катаев А.А., Неупокоева М.М., Ткачева О.Ю.  
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,  
Россия

## **ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В ЯЧЕЙКАХ С МАЛОРАСХОДУЕМЫМИ АНОДАМИ**

Сплавы алюминия с железом обладают уникальными свойствами, позволяющими применять их для изготовления деталей, подверженных термическим воздействиям, окислению или коррозии. Для производства сплавов создаются новые технологии, к которым можно отнести низкотемпературный процесс электролиза расплавов на основе калиевого криолита в электролизерах с инертными (малорасходуемыми) анодами.

Целью настоящего исследования являлось электролитическое получение алюминиевых сплавов (Al-Fe-Ni-Cu) в ячейках с вертикально расположенными малорасходуемым металлическим анодом Fe-Ni-Cu и смачиваемым катодом.

Электролиз проводили в ячейке, состоящей из вертикальных катода и анода, опущенных в расплав KF-NaF(10мас.%) $-AlF_3$  с криолитовым отношением  $KO=1,3$  при  $820\text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве малорасходуемого анода использовали Fe-Ni-Cu сплав. Предварительно готовили катод со смачиваемой жидким алюминием поверхностью. Боридное покрытие на графитовом катоде получали электролизом расплава KF $-AlF_3$  $-B_2O_3$  с  $KO = 1,3$  при температуре  $750\text{ }^\circ\text{C}$  по методике, описанной в работе [1]. Образующееся на поверхности графитового катода слой интерметаллида  $AlB_2$  существенно улучшает смачиваемость графитового катода расплавленным алюминием. Катодная плотность тока составляла  $0,2\text{ A/cm}^2$ . Глинозем добавляли из расчета 60% выхода по току.

Источником легирующих компонентов алюминиевых сплавов был малорасходуемый металлический анод Fe-Ni-Cu. При электролизе на аноде выделяется кислород, и на поверхности образуется оксидный слой, который защищает анод от коррозии во фторидном расплаве. На поверхности устанавливается динамическое равновесие между реакциями образования оксидного слоя и его растворения, которое смещается под действием постоянно выделяющегося кислорода и отвода продуктов растворения с последующим их восстановлением расплавленным алюминием.

Напряжение на ячейке в течение электролиза и концентрация

Fe, Ni, Cu в пробах алюминия приведены на рис. 1. Следует отметить, что в пробах электролита элементы Fe, Ni, Cu не обнаружены.

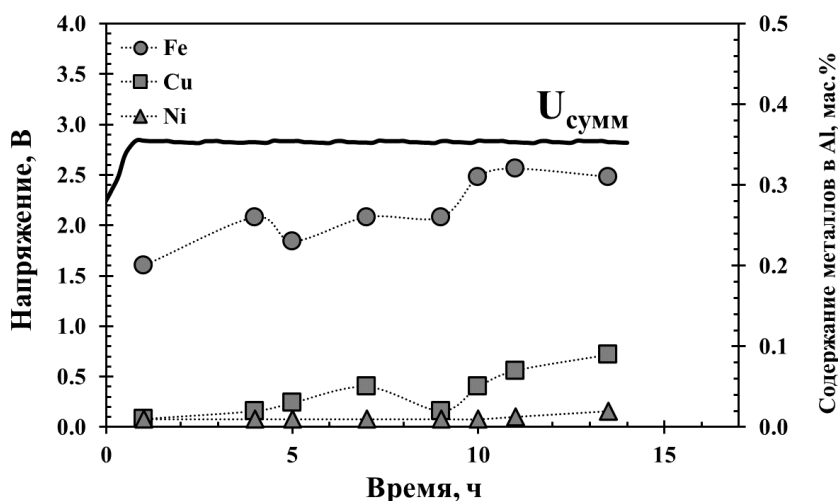


Рис 1. Напряжение на ячейке и концентрация Fe, Ni, Cu в алюминии в течение электролиза

Напряжение оставалось постоянным, равным 2,8 В, в течение 14 часов. Это свидетельствует о том, что электролиз протекал стабильно. Концентрация металлов в алюминии увеличивается незначительно.

В полученном сплаве алюминия содержалось 0,3% Fe, 0,06% Cu и 0,02% Ni, что соответствует типичному химическому составу деформируемых сплавов алюминия типа АК2, АК3, АК4.

Таким образом, показана принципиальная возможность получения алюминиевых сплавов восстановлением оксидов легирующих компонентов Fe, Cu, Ni в процессе низкотемпературного электролиза расплава KF-NaF(10мас.%) $-AlF_3$  при 820°C в ячейках с вертикально расположенными малорасходуемым (инертным) металлическим анодом (Cu-Fe-Ni) и смачиваемым графитовым катодом с боридным покрытием.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Катаев, А.А. Способ нанесения защитного покрытия на катоды электролизера для получения алюминия / А.А. Катаев, А.В. Руденко, А.А. Аписаров, О.Ю. Ткачева, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Патент России № 2716726. –2019.

Конаков А. О<sup>1,2</sup>., Золотухина Е. В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ИПХФ РАН, г. Черноголовка, РФ

<sup>2</sup>МГУ имени Ломоносова, г. Москва, РФ

<sup>3</sup>МФТИ, г. Долгопрудный, РФ

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА CuI-CuO-PPy В ОТНОШЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Экспрессное определение формальдегида (особенно в концентрациях на уровне мкМ) является одной из важных задач в химических промышленных производствах, а также мониторинге содержания формальдегида в экологической системе [1]. Для определения формальдегида в растворах наиболее часто используются такие методы как хроматография, однако наиболее перспективным в плане скорости и экономичности является электрохимический метод, основанный на избирательном электроокислении формальдегида на различных катализаторах [1]. В работе нашей группы [1] был получен композитный материал Pd-PPy (полипиррол), который продемонстрировал высокую каталитическую активность в отношении формальдегида. Однако, данный материал содержит драгоценный металл – палладий, что значительно увеличивает стоимость таких катализаторов. Поэтому актуальной задачей является поиск более доступных материалов, которые могут быть использованы для электроокисления формальдегида.

С этой целью был получен композитный материал CuI-PPy [2]. Химическими методами получить отдельные кристаллы CuI достаточно трудно, из-за быстрой реакции между ионами меди и йода. Получение композиционного материала CuI-PPy в одну стадию позволяет, варьируя только концентрации реагентов, получать материал с содержанием кристаллов CuI преимущественно как нанодисперсной фазы (10-30 нм), так и микродисперсной (1-4 мкм). Также кристаллы CuI окружены полипирролом, что несколько снижает свободную площадь поверхности, однако может предотвращать поверхность от окисления, что важно при длительной работе катализатора [3]. Йодид меди активно используется при катализе органических реакций, однако сообщается о его использовании при электроокислении муравьиной кислоты [2]. В нашей работе [2] было показано, что полученный материал обладает электрохимической активностью, однако в щелочной среде происходит поверхностное окисление йодида меди до оксидов меди разной валентности.

Целью данной работы было проверка электрокаталитических свойств композиционного материала CuI-PPy в отношении формальдегида.

Йодид меди получали химическим методом в одну стадию путем смешения сульфата меди и йодида калия. Йодид меди полипиррол получали по методике, приведенной в [2]. Полученный материал наносили капельным методом на стеклоуглеродный электрод, в качестве электролита был выбран раствор 0.1 М NaOH в соответствии с рекомендациями [1]. Поскольку поверхность йодида меди окисляется в щелочной среде, то предварительно уже нанесенный материал на электроде анодировали в потенциостатическом режиме. После этого, в потенциостатическом режиме при 0.4 В по х.с.э. проводили окисление формальдегида с регистрацией хроноамперограмм. Потенциал окисления формальдегида был выбран по данным вольтамперометрического анализа, исходя из потенциала начала окисления формальдегида.

На рисунке 1 представлены данные сканирующей электронной микроскопии для окисленного CuI (а) и окисленного CuI-PPy (б).

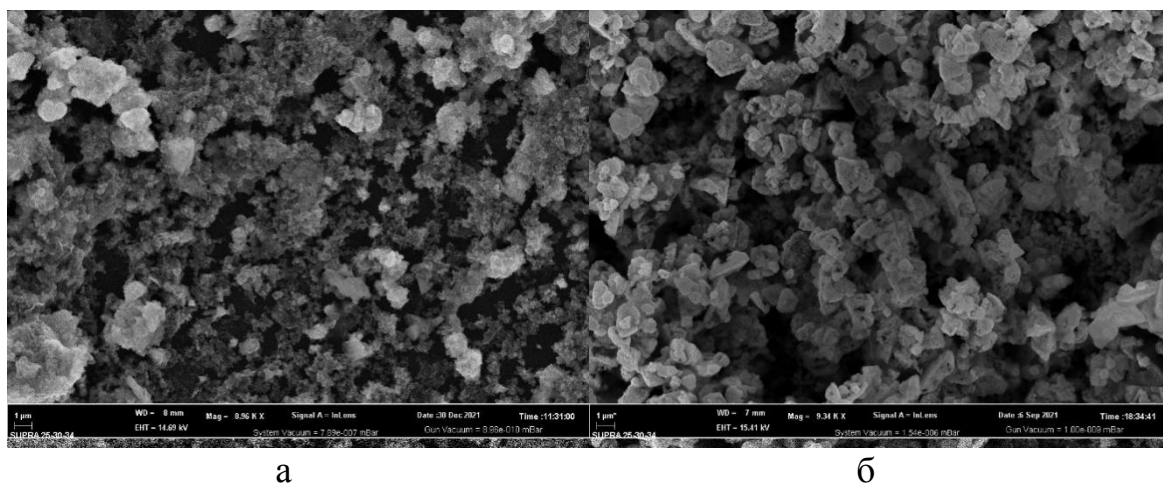


Рис 1. Микрофотографии поверхности окисленного CuI (а) и CuI-PPy (б)

На рисунке 2 представлены типичные данные хроноамперограмм окисления формальдегида в 0,1 М NaOH, а также данные стационарных токов окисления формальдегида на CuO-CuI и CuO-CuI-PPy.

По данным сканирующей электронной микроскопии морфология CuO-CuI незначительно отличается от поверхности CuO-CuI-PPy. При этом по данным хроноамперограмм наблюдается существенное различие (примерно в 3 раза) в стационарных токах окисления формальдегида на материалах CuO-CuI и CuO-CuI-PPy.

Данные различия можно объяснить как истинной поверхностью материалов, так и блокированием полипиррола части поверхности кристаллов CuI. Также в случае окисления формальдегида на CuO-CuI-PPy линейный диапазон токов значительно шире, чем на CuO-CuI (65 мМ против 35 мМ формальдегида), что является важным для электроаналитики.

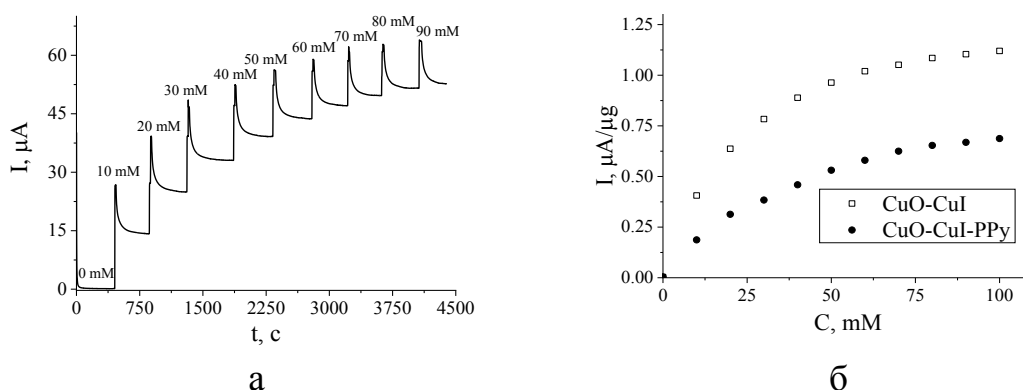


Рис 2. Типичные хроноамперограммы окисления формальдегида (а), результаты зависимостей стационарных токов окисления формальдегида на CuO-CuI и CuO-CuI-PPy (б)

*Благодарности.* Работа выполнена по теме государственного задания 0089-2019-0007, номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gor'kov, K. V. [et. al.] Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions / K. V. Gor'kov, N. V. Talagaeva, S. A. Kleinikova, N. N. Dremova, M. A. Vorotyntsev, E. V. Zolotukhina // *Electrochimica Acta* – 2020. № 345. – P. 136164.
2. Konakov, A. O. [et. al.] One-pot synthesis of copper iodide-polypyrrole nanocomposites / A. O. Konakov, N. N. Dremova, I. I. Khodos, M. Koch, E V. Zolotukhina, Y. E. Silina // *Chemosensors* – 2021. № 9 (3). – P. 56.
3. Saadat, S. [et. al.] Copper (I) iodide nanoparticles on polyaniline as a green, recoverable and reusable catalyst for multicomponent click synthesis of 1, 4-disubstituted-1H-1, 2, 3-triazoles / S. Saadat, S. Nazari, M. Afshari, M. Shahabi, M. Keshavarz // *Orient J Chem* – 2015. № 31 (2). – P.1005-1012.



А.Г. Холодкова, аспирант  
А.Н. Серов, кандидат хим. наук  
Т.А. Ваграмян, профессор, доктор техн. наук  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

## **ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛТОЙ ЛАТУНЬЮ**

Латунные покрытия, содержащие в своем составе 20 – 40% цинка, применяются в качестве подслоя для улучшения адгезии резины со сталью, как защитные покрытия, для декоративной отделки различных изделий и перспективны в качестве электродов в литиевых аккумуляторах.

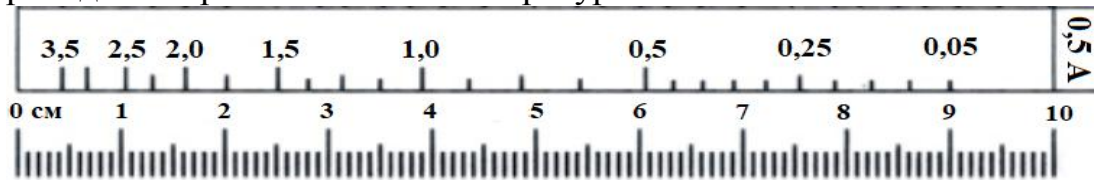
Для электрохимического осаждения латунных сплавов наибольшее распространение получили цианистые электролиты. Используя цианидные комплексы, можно достигнуть наибольшего сближения как равновесных, так и катодных потенциалов [1]. Несмотря на хорошие технологические характеристики, цианидсодержащие электролиты чрезвычайно токсичны, в связи с чем в настоящее время разрабатывается большое количество бесцианидных электролитов латунирования. На сегодняшний день известны электролиты, не содержащие в своем составе токсичных веществ, на основе следующих соединений: глицерин, сорбитол, глюкогептонат, пирофосфат, цитрат, тартрат, ацетат холин, трилонат, маннитол, глицин, глюконат-сульфат, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) [2]. Однако получение латунных покрытий требуемого качества в бесцианидных электролитах достигается в очень узких диапазонах технологических параметров, поэтому лишь незначительное количество электролитов, не содержащих в своем составе ядовитых веществ, оказалось пригодным к эксплуатации в промышленных масштабах.

Из литературы известно о возможности применения для электроосаждения меди комплексных щелочных электролитов на базе фосфорорганических лигандов с различным числом функциональных групп [3]. Исследовалась модификация подобных электролитов с целью получения щелочного электролита, из которого возможно получить покрытия Cu-Zn.

### ***Экспериментальная часть***

В данной работе оценка влияния состава электролита и условий осаждения на состав формирующихся покрытий осуществлялась при помощи угловой ячейки Хулла объемом 250 мл в течение 15 минут

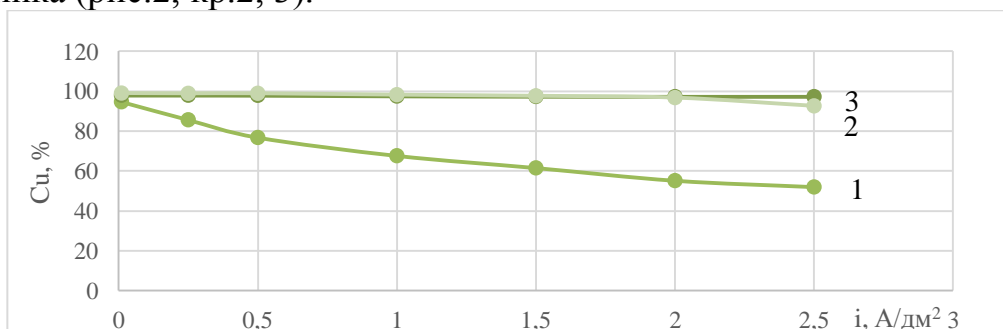
при силе тока 0,5 А. Шкала распределения плотностей тока по длине катода приведена на рис. 1. Перемешивание электролита осуществлялось сжатым воздухом. Процесс электроосаждения проводился при комнатной температуре.



**Рис.1.** Распределение плотностей тока на катоде ячейки Хулла  
I = 0,5 А

Снятие поляризационных кривых проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме при перемешивании. В качестве вспомогательного использовался электрод из никеля, электродом сравнения служил хлоридсеребряный, рабочие электроды изготавливались из стали марки 08пс площадью 0,01 дм<sup>2</sup> с нанесенным латунным, цинковым или медным покрытием. При построении графиков значения потенциала выражали относительно стандартного водородного электрода. Скорость развертки составляла 1 мВ/с, снятие поляризационных кривых проводилось при комнатной температуре и перемешивании.

Установлено, что при концентрациях меди и цинка 0,025 М и лиганда 0,2 М в диапазоне катодных плотностей тока 0,5 – 2,0 А/дм<sup>2</sup> в сильнощелочной среде (рН 14) удается получить покрытия, содержащие 20 – 40% цинка (рис.2, кр.1). Установлено, что снижение рН электролита приводит к торможению включения цинка в покрытие – из растворов с рН 7 и 10 осаждаются сплавы, содержащие не более 6% цинка (рис.2, кр.2, 3).



**Рис.2.** Зависимость состава сплава от катодной плотности тока  
0,025 М Cu<sup>2+</sup>; 0,025 М Zn<sup>2+</sup>; 0,2 М ОЭДФ;  
барботаж; 20<sup>0</sup>С;  
1 – рН 14; 2 – рН 10; 3 – рН 7

Следует отметить, что при сравнительно малых концентрациях металлов в электролите (0,025 М) наблюдается подгар покрытия при катодной плотности тока выше 1,5 А/дм<sup>2</sup>, что обусловлено диффузионными ограничениями по ионам металлов. Повышение концентрации металлов вдвое при сохранении концентрации лиганда приводит к формированию обогащенных медью покрытий (от 66 % до 73 % Cu в диапазоне плотностей тока от 1 до 2 А/дм<sup>2</sup>), кроме того, в данном растворе наблюдается контактное выделение меди на стальной поверхности. С целью предотвращения подобных явлений были удвоены концентрации всех компонентов электролита (0,05 М Zn, 0,05 М Cu, 0,4 М лиганда). Увеличение концентраций компонентов не оказывает существенного влияния на состав покрытий (рис.3), однако, позволяет получать покрытия хорошего качества при более высоких плотностях тока (до 2 А/дм<sup>2</sup>).










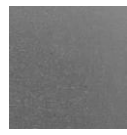
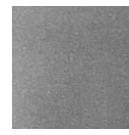

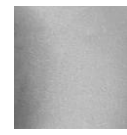
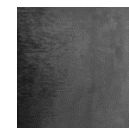
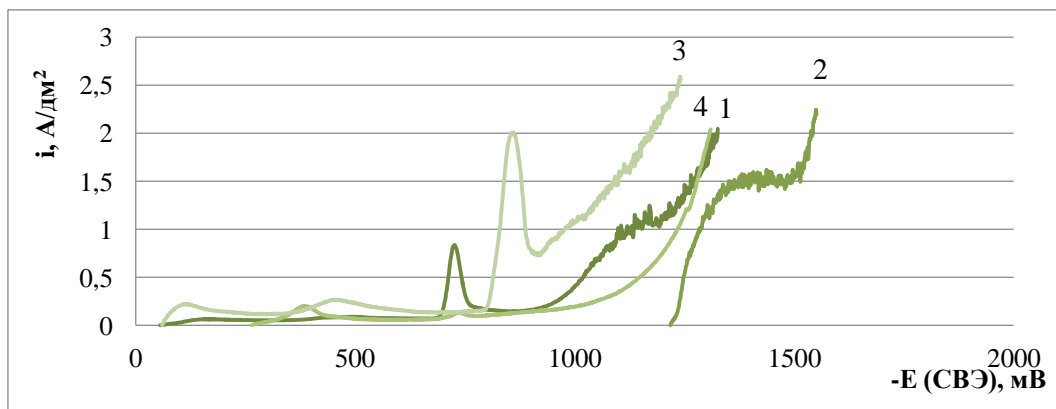
№	Распределение плотностей тока на катоде ячейки (i, А/дм <sup>2</sup> )						
	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5
1							
2							

Рис.3. Внешний вид покрытий, полученных в угловой ячейке Хулла

1 – 0,025 М Cu<sup>2+</sup>; 0,025 М Zn<sup>2+</sup>; 0,02 М ОЭДФ;

2 – 0,05 М Cu<sup>2+</sup>; 0,05 М Zn<sup>2+</sup>; 0,04 М ОЭДФ

На рисунке 4 приведены катодные поляризационные кривые осаждения меди, цинка, сплава медь-цинк и восстановления водорода из исследуемого электролита. Видно, что процесс формирования сплава (рис.4, кр.3) деполаризован по сравнению с разрядом индивидуальных компонентов (рис.4, кр.1, 2), что может свидетельствовать об образовании сплава типа твердый раствор. Видно, что на кривых меди (кр.1) и сплава (кр.3) наблюдается пик плотности тока. По предварительным оценкам [4] можно предположить, что данный пик может иметь адсорбционную природу. В этом случае формирование адсорбционных пленок может являться одним из основных факторов, обеспечивающих возможность получения сплава заданного состава, т.к. комплексообразование в изученных растворах не обеспечивает достаточного сближения бестоковых потенциалов меди и цинка (рис. 4, кр. 1, 2).



**Рис. 4.** Катодные поляризационные кривые осаждения латуни, меди, цинка и восстановления водорода

pH 14; T = 20 °C; барботаж; 1 мВ/с

1 – 0,05 М Cu<sup>2+</sup>; 0,4 М ОЭДФ; 2 – 0,05 М Zn<sup>2+</sup>; 0,4 М ОЭДФ; 3 – 0,05 М Cu<sup>2+</sup>; 0,05 М Zn<sup>2+</sup>; 0,4 М ОЭДФ; 4 – 0,4 М ОЭДФ

### **Выводы**

1. Предложен состав электролита (0,4 М ОЭДФ; 0,05 М Zn<sup>2+</sup>; 0,05 М Cu<sup>2+</sup>), позволяющий получать покрытия сплавом медь-цинк, содержащие 20–40% цинка в диапазоне плотностей тока 0,5-2 А/дм<sup>2</sup>.
2. Показано, что получение покрытий требуемого состава из электролита на основе фосфорорганического лиганда возможно только в сильнощелочной среде.
3. Приведены данные, указывающие на то, что соосаждение цинка и меди в исследованном электролите возможно за счет формирования на поверхности катода адсорбционной пленки.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. А. Т. Ваграмян. Закономерности совместного восстановления ионов металлов. - Электролитическое осаждение сплавов./под ред. Аверкина – 1961.
2. Rasim Ozdemir, Ismail Hakki Karahan, and Orhan Karabulut A Study on the Electrodeposited Cu-Zn Alloy Thin Films, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2016, vol. 47A, November
3. Патент RU 2652328 C1. Электролит для электролитического осаждения меди. Приоритет 06.07.2017. Опубликовано 25.04.2018
4. A.N. Serov, N.S. Grigoryan, V.S. Makhina, T.A. Vagramyan, I.A. Abrashov, V.E. Kasatkin and I.A. Arkhipushkin A study of sorption phenomena on steel surface in solutions of aminotris (methylenephosphonic acid), Int. J. Corros. Scale Inhib., 2021, 10, no. 3, 932–942.

УДК 544.6

Давыдов Д.В., Мельников С.С., Ачох А.Р., Коржов А.Н.,  
Лоза С.А., Бондаренко И.Д.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
Краснодар, Россия

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ИЗ ГРАДИЕНТА СОЛЕННОСТИ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Обратный электродиализ (RED) является многообещающей технологией преобразования градиента солености в полезную электроэнергию [1,2], её возможно получить при смешивании двух водных растворов разной солености. Огромный потенциал процесс сбора энергии из градиента концентрации с помощью RED привлек большое внимание за последние несколько десятилетий. В настоящее время существуют различные технологии превращения градиента концентраций в электроэнергию, которым посвящены многие исследования: осмос с противодавлением (PRO), обратный электродиализ (RED), биполярный мембранный обратный электродиализ (BMRED).

При определении мощностных характеристик RED большую роль играет гидродинамический режим в каналах аппарата внутреннее сопротивление аппарата, тип, площадь мембран [3], а также их селективность, концентрации солей и температура. На эффективность процесса зачастую влияет расстояние между мембранами в камере [4].

Максимальная выходная мощность [5] при использовании  $R_{stack}$  и  $E_{OCV}$  может быть выражена следующим образом:

$$P_{max} = \frac{(E_{OCV})^2}{4R_{stack}} \quad (1)$$

где

$R_{stack}$  - общее сопротивление, включающее в себя омическую и неомическую составляющие,

$E_{OCV}$  - потенциал разомкнутой цепи.

Объектами исследования являлись чешские гетерогенные ионообменные мембраны Ralex CM, Ralex AMH (Mega a.s., Czech Republic). Для исследования мощностных характеристик процесса обратного электродиализа был выбран модельный раствор морской воды Чёрного моря с содержанием хлорида натрия 20 г/л, а в качестве пресной воды использовались растворы с различным содержанием NaCl от 0,1-2 г/л. Лабораторный электродиализатор состоял из 9 парных камер.

Результаты измерений мощностных характеристик на модельном растворе Чёрного моря при различном солесодержании NaCl в «пресной воде» представлены на рисунке 1.

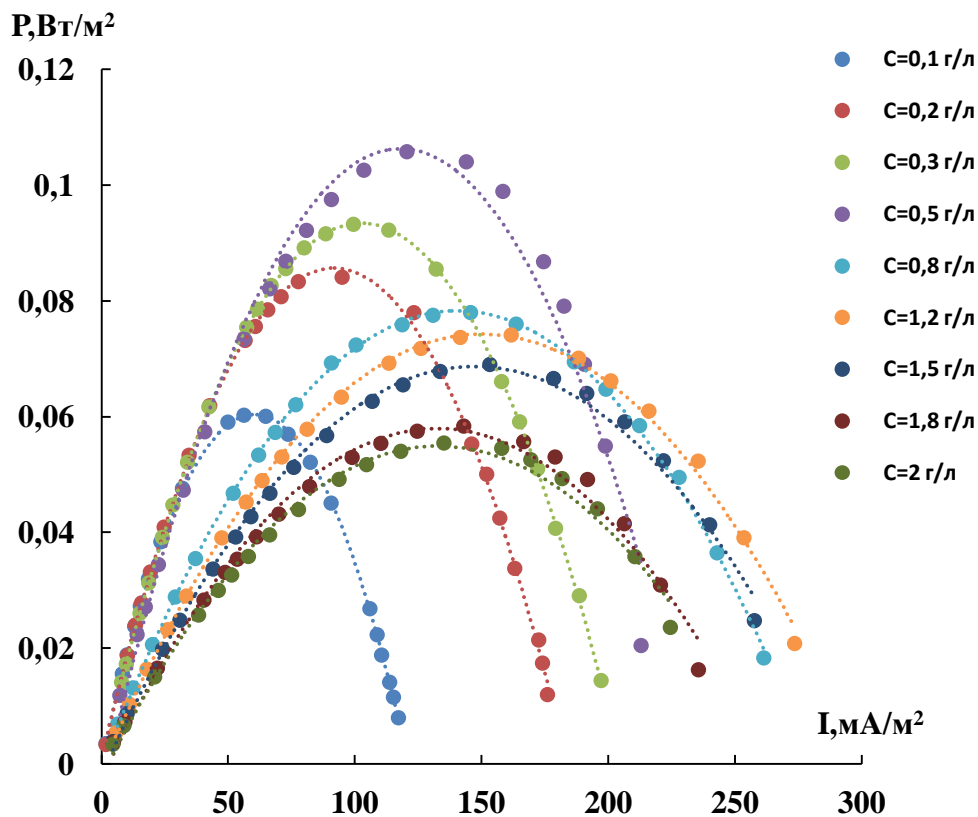


Рис 1. Зависимость удельной мощности электролизатора от плотности тока

Максимальная выходная мощность при данном градиенте солёности наблюдается при концентрации 0,5 г/л. Это может быть описано зависимостью выходной мощности от сопротивления, которое включает в себя омическую и неомическую составляющие элементарной ячейки электролизатора, а также потенциала разомкнутой цепи.

При увеличении солесодержания NaCl в «пресной воде» сдвиг происходит в область с большей плотностью тока это связано с вкладом омической и неомической составляющей сопротивления. Увеличение концентрации NaCl в пресной воде ведёт к возрастанию удельной электропроводности раствора, переносчиков тока становится больше, что и приводит к увеличению плотности тока.

В настоящее время ведутся множество работ по созданию более эффективных условий технологии RED, направленных на модифицирование различных типов мембран, создание оптимальных гидродинамических режимов и варьирование параметров каналов, что в конечном итоге сможет привести к увеличению мощностных характеристик и расширению использования данной технологии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского Научного Фонда в рамках научного проекта №МФИ-20.1/110*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G.Z. Ramon. Membrane-based production of salinity gradient power / G.Z. Ramon, B.J. Feinberg, E.M.V. Hoek // Energy Environ. Sci. – 2011. – Vol, 4. – P. 4423-4434.
2. Y. Mei. Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: a review / Y. Mei, C.Y. Tang // Desalination. – 2018. – Vol, 425. – P. 156-174.
3. J. Veerman. Electrical power from Sea and river water by reverse electro dialysis: a first step from the laboratory to a real power plant / J. Veerman, M. Saakes, S.J. Metz, G.J. Harmsen // Environ. Sci. Technol. – 2010. – Vol, 44. – P. 9207-9212.
4. R. Ortiz-Imedio. Comparative performance of salinity gradient power-reverse electro dialysis under different operating conditions / R. Ortiz-Imedio, L. Gomez-Coma, M. Fallanza, A. Ortiz, R. Ibanez, I. Ortiz // Desalination. – 2019. – Vol. 457, – P. 8–21.
5. Veerman, J. Reducing power losses caused by ionic shortcut currents in reverse electro dialysis stacks by a validated model / Veerman, J., Post, J.W., Saakes, M. // J. Memb. Sci. – 2008. – V, 310. – P. 418–430.

**КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПЛАВА  $\text{AlCl}_3\text{--Et}_3\text{NHCl}$** 

В современном мире значительно возрос спрос на источники возобновляемой энергии, которым для бесперебойной работы требуются безопасные системы хранения энергии большой емкости. Одной из таких систем может стать алюминий-ионный аккумулятор (АИА), так как он обладает высокой теоретической объемной емкостью по алюминию и высокой пожаробезопасностью.

Одной из проблем АИА является высокая стоимость электролитов на основе имидазолия. Наиболее перспективной и недорогой альтернативой электролитам на основе имидазолия является смесь хлорида органической соли триэтиламин гидрохлорида ( $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ) с хлоридом алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) [1]. Немаловажным фактором работы АИА является кинетика электроосаждения алюминия из ионной жидкости (ИЖ). Реакцию восстановления можно описать уравнением 1.



Целью данной работы является изучение кинетики восстановления алюминия из ИЖ  $\text{AlCl}_3\text{--Et}_3\text{NHCl}$  в диапазоне мольных отношений  $\text{AlCl}_3$  к  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  ( $N$ ) равных 1.3 – 2.0.

Исследования проводили в вакуумном перчаточном боксе MBraun Unilab с атмосферой осушенного высокочистого аргона при температуре 30 °С. Кинетические параметры электродного процесса определяли с помощью вольтамперометрического метода в трехэлектродной электрохимической ячейке. Конструкция ячейки представлена на рисунке 1. Торцевой рабочий электрод выполнен из высокочистого алюминия марки А5N. Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Autolab 302N.

Поляризационные кривые получали при разных скоростях развертки от 1 до 50 мВ·с<sup>-1</sup> с шагом 10 мВ·с<sup>-1</sup>. Общий вид полученных поляризационных кривых представлен на рисунке 2.



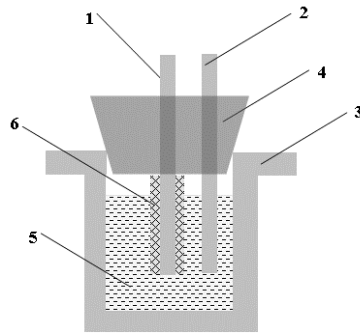


Рис 1. Трехэлектродная электрохимическая ячейка. 1 – рабочий торцевой алюминиевый электрод, 2 – алюминиевый электрод сравнения, 3 – алюминиевый корпус ячейки (противоэлектрод), 4 – пробка, 5 – электролит, 6 – изоляция рабочего электрода

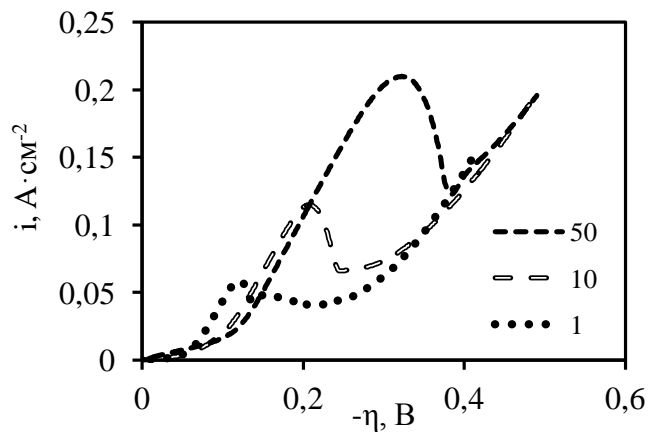


Рис 2. Поляризационные кривые, полученные на границе  $\text{Al}|\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$  ( $N = 1.4$ ) при разных скоростях развертки

По полученным данным была построена зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки, которая имеет линейный вид для всех исследуемых составов ИЖ. Пример графика представлен на рисунке 3.

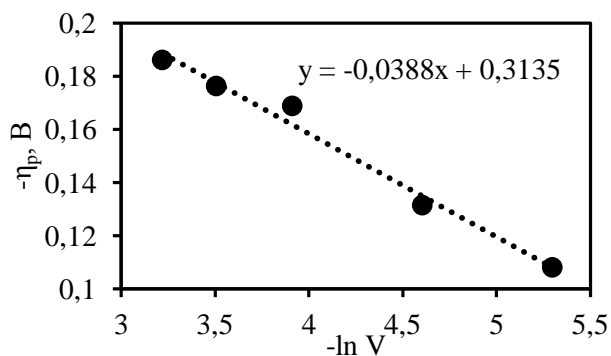


Рис 3. Зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки при  $N = 1.4$

Так как потенциал пика линейно зависит от логарифма скорости развертки, то график, представленный на рисунке 3, можно описать уравнением 2. Из углового коэффициента линейной функции были рассчитаны  $\alpha \cdot n_\alpha$  [2]. Результаты расчетов приведены в таблице 1.

$$\eta_p = \frac{-0.00534}{\alpha n_\alpha} + \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left( \ln(k_s) - \ln(\sqrt{\pi D_0}) - \ln \left( \sqrt{\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}} \right) \right) - \frac{RT}{2\alpha n_\alpha F} \ln V \quad (2)$$

где,  $\eta_p$  – потенциал пика, В;  $\alpha$  – коэффициент обмена;  $n_\alpha$  – число электронов участвующих в реакции на стадии, определяющей скорость;  $R$  – газовая постоянная  $8.31, \text{ Дж} \cdot \text{ К}^{-1} \cdot \text{ моль}^{-1}$ ;  $T$  – температура, К;  $k_s$  – константа скорости реакции,  $\text{ см} \cdot \text{ с}^{-1}$ ;  $F$  – постоянная Фарадея, равная  $96485 \text{ Кл} \cdot \text{ моль}^{-1}$ ;  $D_0$  – коэффициент диффузии  $\text{ Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{ см}^2 \cdot \text{ с}^{-1}$ ;  $V$  – скорость развертки потенциала,  $\text{ В} \cdot \text{ с}^{-1}$ .

Также из поляризационных кривых была построена зависимость тока пика от квадратного корня из скорости развертки. Графики имеют линейный вид при всех рассматриваемых концентрациях. Пример графика представлен на рисунке 4.

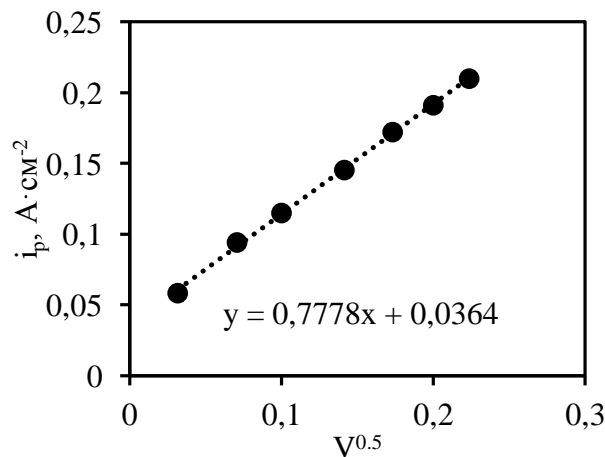


Рис 4. График зависимости плотности тока пика от квадратного корня скорости развертки при  $N = 1.4$

Из зависимости  $i_p - V^{0.5}$  были рассчитаны коэффициенты диффузии  $\text{ Al}_2\text{Cl}_7^-$  по уравнению 3 [2]. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

$$i_p = 0.282 \cdot \sqrt{\frac{\alpha n_\alpha F}{RT}} \cdot n \cdot F \cdot \sqrt{\pi D_0} \cdot C_0 \cdot \sqrt{V} \quad (3)$$

где,  $C_0$  – объемная концентрация разряжающихся ионов  $\text{ моль} \cdot \text{ см}^{-3}$ ;  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции.

После определения  $\alpha \cdot n_\alpha$  и  $D_0$  по уравнению 2 была рассчитана константа скорости восстановления  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  из расплава. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчетов кинетических параметров восстановления  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  из низкотемпературного расплава состава  $\text{AlCl}_3\text{--Et}_3\text{NHCl}$  при  $N$  1.3 – 2.0

N	$C_0$ ммоль·см <sup>-3</sup>	$\alpha \cdot n_\alpha$	$D_0 \cdot 10^6$ см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$k_s \cdot 10^4$ см·с <sup>-1</sup>
1.3	1.39	0.37	1.12	1.32
1.4	1.56	0.34	1.26	1.32
1.5	1.88	0.30	1.18	1.35
1.7	2.47	0.32	1.26	1.21
2.0	3.12	0.23	1.21	1.06

В ходе работы были рассчитаны коэффициенты диффузии иона  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  в концентрационном диапазоне  $N$  1.3 – 2.0 при температуре 30 °С. А также рассчитаны константа скорости реакции протекающей по уравнению 1 и произведение  $\alpha \cdot n_\alpha$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hanyan X. Low-cost  $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$  electrolyte for high-performance aluminum-ion battery / X. Hanyan, B. Tianwen, Ch. Hao, G. Fan, X. Jiabin, H. Tieqi, C. Shengying, Ch. Xingyuan, L. Jun, G. Weiwei, X. Zhen, G. Chao // Energy Storage Materials. – 2019. – Vol. 17. – P. 38-45.
2. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / Галюс З. // М.Мир. – 1974. – с. 552.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО БЕСЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА БРОНЗИРОВАНИЯ

### *Введение*

Электроосаждение сплавов является более сложным процессом, чем осаждение одного металла, однако первые имеют ряд преимуществ по физико-механическим характеристикам перед последними.

К первым разработанным электролитам, позволяющим электрохимически осаждать бронзовые покрытия, относятся цианидные электролиты. В таких ваннах медь всегда находилась в цианидном комплексе, а олово, так как не формирует комплексов с цианидами, могло находиться в станнатом, оксалатном, ферратном и др. Позднее стали проводиться исследования по возможности осаждения сплавов из электролитов, не содержащих цианидных комплексов. Наибольшее внимание уделялось оксалатным, пирофосфатным и сульфатным электролитам бронзирования. Однако, несмотря на большое количество исследований по разработке бесцианидных электролитов, до практического применения эти работы так и не дошли. Причиной этому, прежде всего, послужила нестабильность олова в данных растворах, в связи с чем возникает трудность с контролем состава покрытий. Также стоит отметить, что область постоянного состава покрытий от плотности тока в таких электролитах является крайне узкой [1-3].

Таким образом, к 2010 году в РФ не существовало бесцианидных электролитов бронзирования, используемых в промышленности. В связи с запросами промышленности и появлением новых комплексообразующих лигандов в РХТУ имени Д. И. Менделеева была сделана попытка разработки бесцианидных электролитов бронзирования на основе фосфоновых кислот.

В качестве комплексообразующего вещества для электролита была использована нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ). Данная кислота широко известна как хороший лиганд, позволяющий получать прочные комплексные соединения со многими металлами в широком диапазоне рН[4].

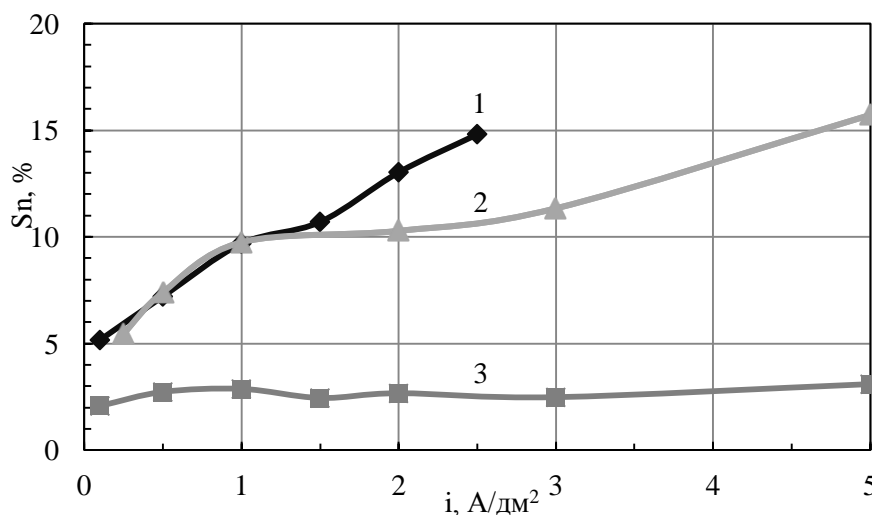
### Результаты эксперимента

Для определения оптимального состава электролита исследовалось влияние pH раствора, концентрации НТФ и соотношения Cu:Sn в электролите на состав покрытия. Олово в электролит вводилось в виде метастанната натрия ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), медь – в виде сульфата ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

Осаждение покрытия проводили на подложку из углеродистой стали (08пс), в качестве анода использовали никелевую пластину. Перед нанесением покрытия стальную поверхность обезжировали, травили и активировали. Осаждение проводилось в условиях механического перемешивания при температуре  $55^\circ\text{C}$  в диапазоне плотностей тока от  $0,25 \text{ A/дм}^2$  до  $5 \text{ A/дм}^2$ .

Состав осажденных покрытий определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония).

На первом этапе получить желтые покрытия удалось из электролита следующего состава:  $1\text{M}$ –НТФ,  $0,09\text{M}$ – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,015\text{M} \dots 0,03\text{M}$ –  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Электроосаждение проводили при pH  $11 \dots 13$ . Такой электролит позволял получать желтые бронзовые покрытия, содержащие  $5 \dots 15\%$  олова, в диапазоне плотностей тока  $0,5 \dots 2,5 \text{ A/дм}^2$  (рис.1 кр.1), при более высоких плотностях тока наблюдался подгар покрытий.



**Рис.1.** Зависимость содержания олова в покрытиях от катодной плотности тока  
НТФ;  $\text{Cu}^{2+} - 0,11\text{M}$ ;  $\text{Sn}^{4+} - 0,015\text{M}$   
1 –  $1\text{M}$  НТФ; 2 –  $0,5\text{M}$  НТФ; 3 –  $0,25\text{M}$  НТФ  
pH11;  $T - 55^\circ\text{C}$

Несмотря на возможность осаждения покрытий желтой бронзой, данный электролит имел ряд недостатков. В первую очередь это узкий диапазон рабочих плотностей тока, и сильная зависимость

содержания олова в сплаве от плотности тока. Вторым недостатком являлась высокая концентрация НТФ (сильной шестиосновой кислоты), что требовало значительных количеств щелочи на ее нейтрализацию до рабочих значений рН и делало процесс приготовления электролита весьма трудоемким.

В связи с вышеизложенным были исследованы электролиты с меньшей концентрацией НТФ. Снижение концентрации лиганда до 0,5М при сохранении концентраций металлов позволило расширить диапазон рабочих плотностей тока, а также добиться более равномерной зависимости содержания олова от плотности тока (рис.1 кр.2). При дальнейшем понижении концентрации НТФ в электролите, содержание олова в осаждающихся покрытиях не превышало 2...3% (рис.1 кр3).

Таким образом, дальнейшие исследования проводились при концентрации лиганда 0,5М при рН 10...13. Концентрация меди находилась в диапазоне 0,11...0,08М, олова – 0,015...0,045М, однако суммарная концентрация металлов во всех случаях составляла 0,125М. Следует отметить, что покрытия, осажденные из электролита с рН 12 при плотностях тока выше 3 А/дм<sup>2</sup> были темными, мажущимися, плохо сцепленными со стальной основой. Для электролитов с рН 10 и рН 11, в свою очередь, верхняя граница диапазона плотностей тока достигала 4 А/дм<sup>2</sup>.

Было исследовано влияние добавки полиэтиленгликоля (ПЭГ-400 и ПЭГ-4000) на процесс электроосаждения бронзы. Исследование проводилось в электролите при рН 11, т.к. в данных условиях наблюдалась наименьшая зависимость состава сплава от катодной плотности тока (рис.2, кр.1). Концентрация ПЭГ в электролите во всех экспериментах составляла 5 г/л. Из представленной зависимости на рисунке 2 (кр. 2 и 3) видно, что введение ПЭГ в электролит, расширяет верхнюю границу получения качественных покрытий до 5 А/дм<sup>2</sup>. Также полиэтиленгликоль способствует стабилизации состава сплава в рабочем диапазоне плотностей тока [5].

В результате дальнейших исследований по влиянию добавок на состав покрытия было отмечено, что совместное введение в электролит добавок ПЭГ и сафранин Т приводит к возможности получать желтые бронзовые покрытия, содержащие 12...14% олова в диапазоне плотностей тока 1...5А/дм<sup>2</sup> (рис.2 кр.4).

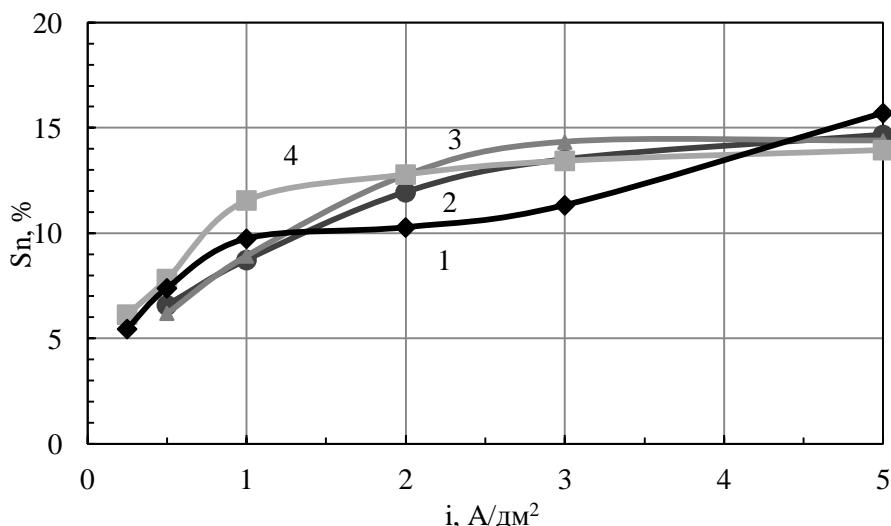


Рис. 2. Зависимость состава бронзовых покрытий от плотности тока  
 НТФ – 0,5М;  $\text{Cu}^{2+}$  – 0,11М;  $\text{Sn}^{4+}$  – 0,015М;  
 1 – без добавок; 2 – ПЭГ400 5г/л; 3 – ПЭГ4000 5 г/л;  
 4 – ПЭГ4000 5 г/л + сафранинТ 0,004 г/л  
 $t$ -55°C, pH 11, перемешивание

### **Выводы**

1. Предложен состав электролита, позволяющий получать покрытия сплавом медь-олово (12...14%).

2. Показано, что введение в разработанный электролит добавок полиэтиленгликоля и сафранина Т позволяет расширить рабочий диапазон плотностей тока и стабилизирует состав осаждающегося покрытия.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Brenner A. Electrodeposition of copper – tin alloys, Academic pressing. – New York, V.1, 1963.
2. Minkyong Jung, Gibaek Lee, Jinsub Choi Electrochemical plating of Cu-Sn alloy in non-cyanide solution to substitute for Ni undercoating layer, *Electrochimica Acta*, 2017, Vol. 241, pp. 229–236
3. A. A. Kasach, I. I. Kurilo, D. S. Kharitonov, S. L. Radchenko, and I. M. Zharskii Effect of Sonochemical Treatment Modes on the Electrodeposition of Cu–Sn Alloy from Oxalic Acid Electrolyte, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2018, Vol. 91, No. 4, pp. 591–596.
4. Комплексоны и комплексонаты металлов/Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. М.:Химия, 1988, 544с.
5. Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А., Французова Т.П. Щелочные бесцианидные электролиты бронзирования на основе фосфоновых кислот // *Успехи в химии и химической технологии*, Том XXXV. – Москва, 2021. С.70.

Д.А. Тихонов, С.Г. Кондрашов, Е.В. Ченцова  
(ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени  
Гагарина Ю.А., г. Саратов)

## **ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ**

Модернизация оборудования во многих отраслях промышленности, надежность работы действующего оборудования, минимизация сроков его технического обслуживания при высоком качестве выполненных работ предусматривают совершенствование существующих, а также развитие новых способов поверхностного упрочнения деталей машин и механизмов. В числе наиболее эффективных способов улучшения физико-химических и физико-механических характеристик осаждаемых металлических покрытий приводят возможность их легирования склонными к пассивности компонентами с формированием гомогенных сплавов или композитов с металлической матрицей [1-5]. Повышение коррозионной стойкости и микротвердости покрытий железом достигается соосаждением их с такими металлами, как кобальт, никель и др. [3-5]. В настоящей работе проведено исследование влияния условий формирования на микротвердость покрытий железо-кобальт.

Осаждение покрытия железо-кобальт из сульфатного и хлоридного раствора электролита на стальную (ГОСТ 503-81) и латунную (Л 63) основу проводилось при использовании гальваностатического режима электролиза при  $t = 22 \pm 2^{\circ} \text{C}$ . Поляризация рабочего электрода осуществлялась с помощью потенциостата Р-30. В качестве вспомогательного электрода использовали стальные пластины. Рабочий электролит содержал (моль/л):  $\text{FeSO}_4$  ( $\text{FeCl}_2$ ) – 1,0,  $\text{CoSO}_4$  ( $\text{CoCl}_2$ ) – 0,1,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  – 1,0. Величину pH раствора доводили до  $3,0 \pm 0,1$  с помощью раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{HCl}$ ) 1 моль/л, контролировали pH-метром "Эксперт-pH". Для приготовления растворов использовали реактивы марки "х.ч." и дистиллированную воду. Анализ состава гальванического сплава проводился рентгенофлуоресцентным методом с помощью портативного анализатора X-MET 7500. Выход по току образцов определяли весовым методом. Микротвердость изучали с помощью прибора ПМТ-3. Глубина отпечатка при измерении индентором с квадратным снованием  $136^{\circ}$  составляла  $\sim 6,6$  мкм для стальной



основы, ~ 4,0 мкм для покрытия железо-кобальт на стальной основе при его общей толщине  $10 \pm 1$  мкм. Проводили серию из 7 параллельных опытов. Значение микротвердости определяли по формуле:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d^2}$$

где  $H$  – число твердости в кг/мм<sup>2</sup>;  $P$  – нагрузка,  $P = 100$  г;  $d$  – диагональ отпечатка в мкм.

Функциональные свойства гальванических покрытий во многом определяются их износостойкостью, показателем которой может служить микротвердость ( $H$ ). Для гальванических осадков железо-кобальт на стальной основе было исследовано влияние тока осаждения, анионного состава раствора на величину их  $H$ .

Покрытие железо-кобальт значительно повышает микротвердость стальной основы (рис.1, таблица). Влияние анионного состав раствора проявляется при низких токах осаждения 5...10 мА/см<sup>2</sup>:  $H$  осадков железо-кобальт, сформированных в хлоридном растворе, превышает этот показатель для образцов из сульфатного раствора. При более высоких токах формирования значения  $H$  образцов сближаются (таблица). Сближение значений параллельных измерений величины  $H$  подтверждает повышение однородности гальванических осадков железо-кобальт при увеличении тока осаждения (таблица).

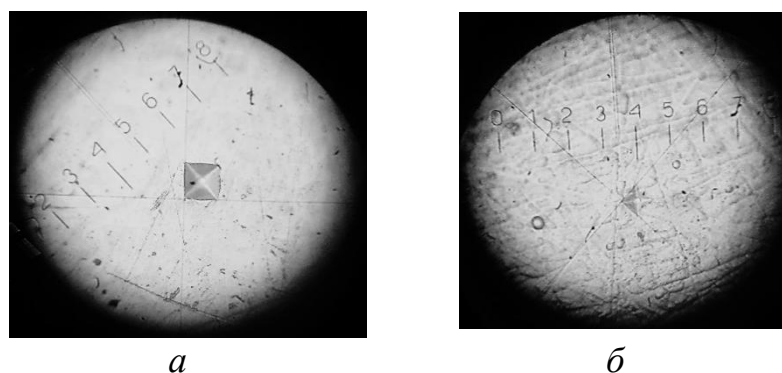


Рисунок 1 – Фотографии диагонали отпечатка при измерении микротвердости стальной основы (а) и осадка железо-кобальт (б)

Характер влияния тока осаждения на микротвердость осадков железо-кобальт коррелирует с их количественным составом: при повышении тока снижается содержание кобальта в сплаве (рис.2). Отсутствует прямолинейная зависимость между содержанием кобальта в осадке и значением  $H$  образцов: при низких токах

осаждения количество кобальта в покрытиях из сульфатного раствора выше, но  $H$  ниже по сравнению с хлоридным раствором.

Таблица – Влияние режима осаждения на микротвердость осадка железо-кобальт

Катодный ток, $\text{mA}/\text{cm}^2$	Микротвердость стальной основы, $\text{kg}/\text{mm}^2$	Микротвердость осадка железо-кобальт, $\text{kg}/\text{mm}^2$
сульфатный электролит		
5	$91,6 \pm 2,6$	$203,6 \pm 6,8$
10	$87,2 \pm 2,8$	$118,7 \pm 6,5$
15	$87,7 \pm 3,8$	$115 \pm 5,2$
хлоридный электролит		
5	$81,4 \pm 2,9$	$254,15 \pm 8,6$
10	$83,9 \pm 1,7$	$250,0 \pm 6,7$
15	$85,5 \pm 3,5$	$116,8 \pm 5,7$
20	$92,2 \pm 4,2$	$113,9 \pm 3,3$

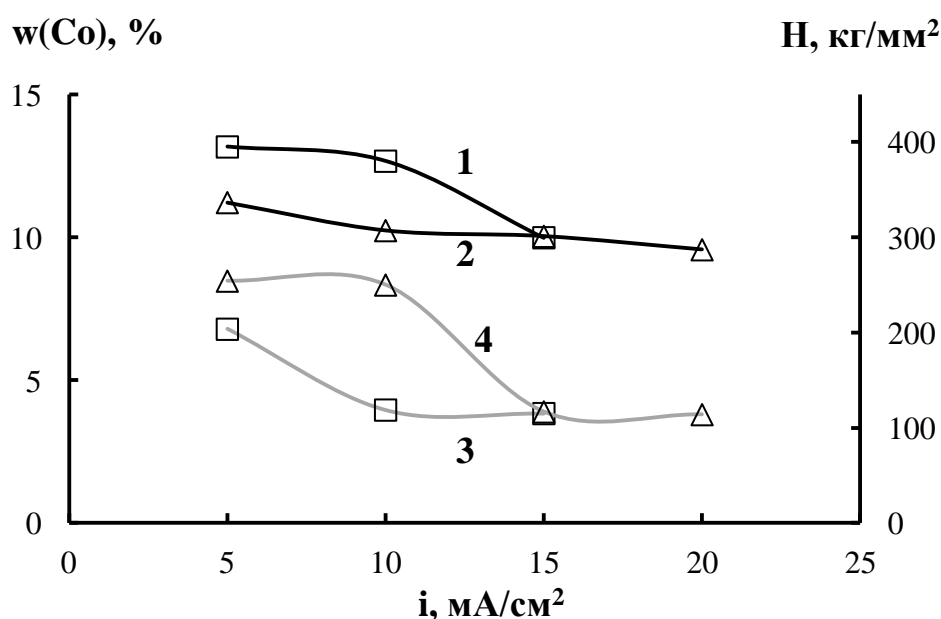


Рисунок 2 - Влияние тока осаждения на содержание кобальта (1, 2) и микротвердость (3, 4) сплава железо-кобальт, осажденного в сульфатном (1, 3) и хлоридном (2, 4) растворе

Также не установлена прямая зависимость между выходом по току  $BT$  и микротвердостью образцов. С увеличением катодного тока повышается  $BT$ , причем интенсивнее в хлоридном растворе по

сравнению с сульфатным: примерно от 88 до 96 % и от 82 до 91 %, соответственно.

Свойства покрытий сближаются при выравнивании их состава для сульфатного и хлоридного раствора по значениям  $VT$ ,  $H$ . В условиях данной работы сближение указанных характеристик отмечается при достижении тока осаждения  $15 \text{ мА/см}^2$ .

Миcroструктурные исследования показали, что при увеличении тока осаждения повышалось дендритообразование на поверхности гальванических осадков. Вследствие интенсивного выделения водорода понижалась равномерность микрораспределения сплавов. Более равномерные покрытия были получены в хлоридном растворе.

Таким образом, в исследованных условиях электролиза в хлоридном растворе были получены более качественные покрытия сплавом железо-кобальт по сравнению с сульфатным электролитом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Елинек, В.Т. Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2016-2017 годы / В.Т. Елинек // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т. 26. - № 1. - С. 4-10.
2. К вопросу об усталостной прочности деталей, восстановленных электроосажденным железом / В.И. Серебровский, В.В. Серебровский, Р.И. Сафронов, Е.С. Калуцкий // Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии. – 2018. – № 2. – С.48-50.
3. Электроосаждение покрытий железо-молибден-вольфрам из цитратных электролитов / А.В. Каракуркчи, М.В. Ведь, Н.Д. Сахненко, И.Ю. Ермоленко / Журнал прикладной химии. – 2015. –Т. 88. –Вып. 11. – С.1648-1657.
4. Influence of the contents of refractory components on the corrosion resistance of ternary alloys based on iron and cobalt / Yu.I. Sachanova, I.Yu. Ermolenko, M.V. Ved and etc. // Materials Science. – 2019. – V. 54. – N 4. – P.556-566.
5. Электролитическое осаждение и анодное окисление наноструктурированных сплавов железо-никель и железо-кобальт / Н.В. Иванова, Ю.А. Захаров, Н.Н. Иванов и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т.27. – № 6. – С. 603-609.

УДК 544.47:66.087

Л.А. Романенко, Т.Н. Останина, А.Б. Даринцева,  
Т.С. Трофимова  
УрФУ, г. Екатеринбург, Россия

## СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОСАДКОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Одним из способов повышения производительности электрохимических аппаратов является увеличение площади реакционной поверхности без изменения геометрических размеров электродов, т.е. использование трехмерных пористых электродов [1]. Основным недостатком таких электродов является неравномерность распределения скорости электрохимической реакции по толщине пористого электрода.

В работе рассмотрена возможность применения электролитических осадков для ускорения реакции выделения водорода. Полученные из водных растворов электролитические рыхлые осадки металлов имеют разветвленную дендритную структуру частиц, высокую чистоту и обладают большим диапазоном эксплуатационных характеристик, в том числе высокой удельной поверхностью.

Целью данной работы является исследование каталитической активности дендритных медных и никелевых осадков. Электролиз медного осадка проводили из раствора 0,2 моль/л  $\text{CuSO}_4$  и 1,63 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , никелевого осадка – 0,2 моль/л  $\text{NiCl}_2$  и 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (pH=4). Рыхлые осадки получали в ходе гальваностатического электролиза при плотности тока превышающей предельную в 4 раза. Все исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AutoLAB PGSTAT 302N (Metrohm AG, Швейцария).

Предварительно методом вольтамперометрии были установлены значения предельных плотностей тока, которые составили 214  $\text{A}/\text{m}^2$  для восстановления меди и 298  $\text{A}/\text{m}^2$  для восстановления никеля.

Гальваностатический электролиз по получению дендритных осадков проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разной продолжительностью от 5 до 40 минут с шагом 5 минут. В качестве рабочего электрода использовали стрежневой медный электрод, вспомогательным электродом служила пластина из исследуемого металла, расположенная по краям стеклянного электролизера, потенциал рабочего электрода фиксировали относительно хлорид серебряного электрода сравнения. По окончании

каждого опыта осадок отмывали в дистиллированной воде и ацетоне, а также проводили фотографирование осадков с использованием микроскопа ММУ-3 дооборудованного цифровым фотоаппаратом Sony  $\alpha$ 5000, через микрофотонасадку МНФ-11 (рис. 1). При увеличении времени электролиза поры в осадке становятся более глубокими и редкими.

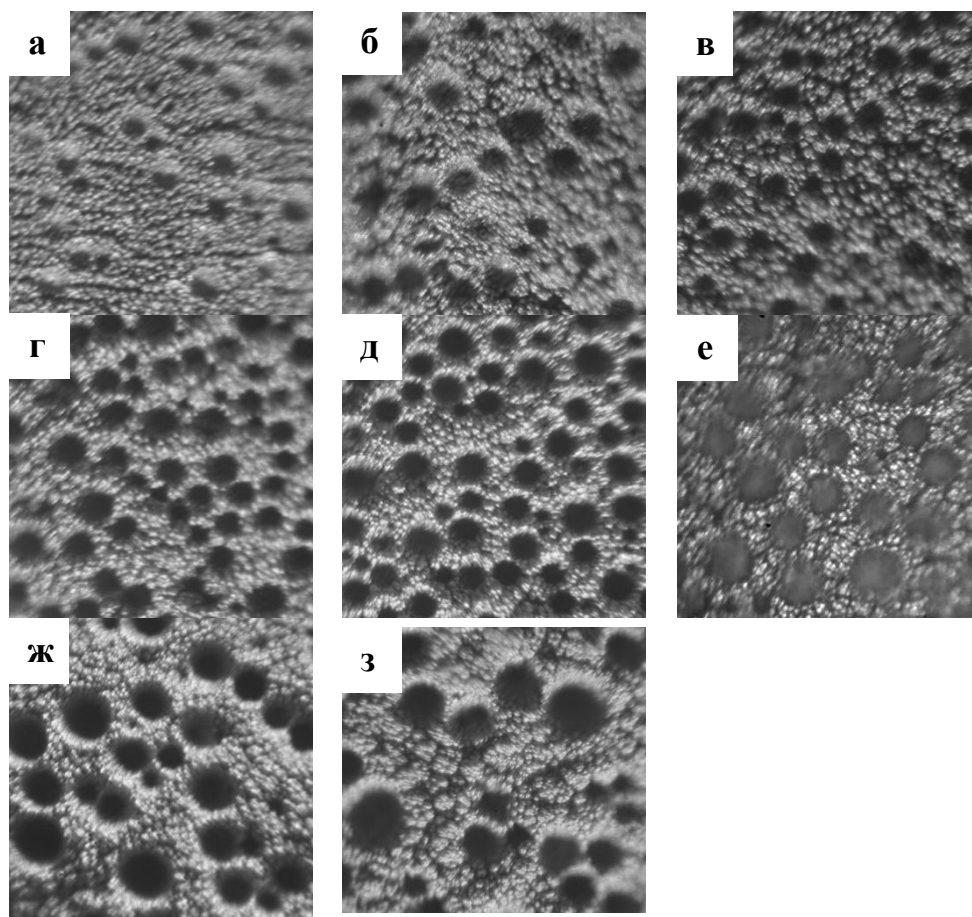


Рис. 1. Никелевый дендритный осадок, полученный при разной продолжительности процесса, мин: 5 (а), 10 (б), 15 (в), 20 (г), 25 (д), 30 (е), 35 (ж), 40 (з) при увеличении  $\times 35$ .

Далее электроды с медным и никелевым осадками погружали в раствор 1 моль/л NaOH и катодно поляризовали электроды от бестокового значения на 1 В и 0,6 В, соответственно. Полученные поляризационные кривые восстановления водорода пересчитывали в координаты уравнения Тафеля и на интервале плотностей тока от 0,01 до 0,04 А/см<sup>2</sup> для медного осадка и от 0,01 до 0,06 А/см<sup>2</sup> для никелевого осадка (рис. 2) оценивали их каталитическую активность по величине свободного коэффициента уравнения Тафеля – постоянной  $a$ . С уменьшением значения постоянной  $a$  уравнения

Табеля облегчается протекание реакции восстановления водорода. Экспериментально полученные значения постоянной  $a$  для осадков представлены в таблице.

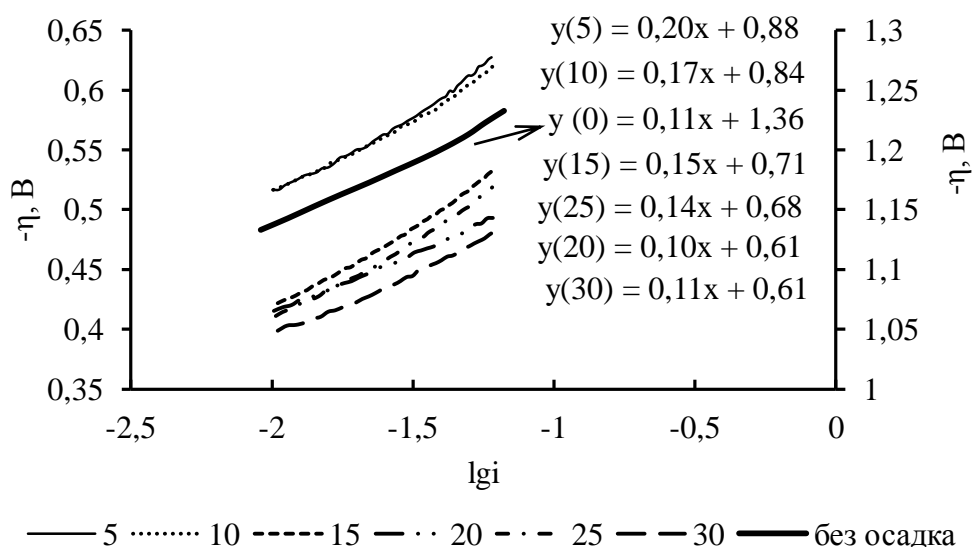


Рис. 2. Зависимость выделения водорода на никелевом осадке, полученном при разной продолжительности электролиза (указана цифрами в мин на диаграмме)

Таблица 1 – Значения свободного коэффициента уравнения Тафеля для пористых осадков меди и никеля

t, мин	5	10	15	20	25	30	35	40
$a(\text{Cu}), \text{В}$	1,39	1,45	1,53	1,52	1,54	1,40	-	-
$a(\text{Ni}), \text{В}$	0,88	0,84	0,71	0,61	0,68	0,61	0,69	0,67

Присутствие на поверхности электрода даже небольшого слоя осадка никеля приводит к снижению перенапряжения выделения водорода с 1,36 В до 0,88 В в выбранном интервале плотностей тока. Согласно полученным результатам, никелевый осадок, полученный за 20 и 30 минут электролиза показал одинаковую активность. При увеличении продолжительности электролиза не происходит быстрого нарастания каталитических свойств пористых осадков. При длительном электролизе тонкие поры со временем срастаются, остаются только редкие крупные поры, поэтому выделяющийся газообразный водород блокирует часть поверхности пор, зарабатывается в дендритный осадок, тем самым снижая его активность.

Нарастание слоя дендритного осадка меди приводит к увеличению значения постоянной  $a$  уравнения Тафеля. Одинаковой каталитической активности следует ожидать от дендритного осадка меди, полученного за 5 и 20 минут электролиза.

В дальнейшем предполагается проведение исследований по получению дендритного медно-никелевого осадка и оценка его каталитических свойств. Введение дендритного медного осадка в подслой перед осаждением никеля позволит получить осадок, обладающий более разветвленной структурой, при этом снизить расходы никеля на получение подобных структур. Необходимо также установить взаимосвязь свойств образующихся осадков (пористость и плотность) с их каталитическими свойствами [2]. Проведение лабораторного тестирования образцов в гальваностатических условиях при рабочей плотности тока позволит обоснованно выбрать осадок, который можно рекомендовать в качестве катода для электрохимического синтеза выделения водорода.

Проведенные исследования показали, что дендритный осадок никеля обладает меньшим значением постоянной  $a$  уравнения Тафеля, следовательно, он характеризуется лучшими электрокаталитическими свойствами при катодном выделении водорода, чем медный.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Варенцов В.К. Современные проблемы технической электрохимии. Ч. 1. – Трехмерные проточные электроды. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2005. – 120 с.
2. Влияние плотности тока на электроосаждение никелевых пен и их каталитические свойства по отношению к реакции выделения водорода. / Т.С. Трофимова, Т.Н. Останина, М.И. Деменева // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 19–21 янв. 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021. С. 221-224.

## ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Во многих отраслях промышленности применение сплавов представляет больший интерес, чем индивидуальных металлов. Это относится и к электрохимически осаждаемым покрытиям.

Бронза представляет собой сплав меди, где в качестве легирующего элемента не выступают цинк или никель. Наиболее широкое применение в гальванике нашли оловянные бронзы. Электролитические покрытия бронзой обладают рядом положительных качеств, характерных для металлургических оловянных бронз, таких как износостойкость, устойчивость к коррозии, декоративный внешний вид и другие.

Для большинства существующих электролитов для нанесения меди и различных медных сплавов часто встречается такая проблема, как контактное осаждение меди при погружении стальной детали в раствор в отсутствие катодной поляризации. Такое неконтролируемое выделение меди впоследствии становится причиной плохой адгезии осаждаемых покрытий, а также в результате этого процесса происходит загрязнение электролита ионами железа, что отрицательно влияет на работу многих электролитов.

При разработке щелочного бесцианидного электролита бронзирования на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ) было отмечено, что на поверхности стального электрода контактное выделение меди не наблюдается даже при длительной выдержке стали в электролите, хотя в соответствии с литературными данными о константах нестойкости [1] такое выделение возможно.

Данная работа посвящена изучению процессов, протекающих в растворах на основе компонентов бесцианидного щелочного электролита на стальной поверхности, которые ведут к ингибированию контактного восстановления меди.

### ***Результаты эксперимента***

Исследования проводились в растворах следующего состава:

Раствор 1: 0,25М НТФ, рН 10;

Раствор 2: 0,25М НТФ, 0,11М  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , рН 10.

Для проведения поляризационных исследований использовали потенциостат IPC-Pro MF (Россия). В качестве рабочего электрода использовался образец из углеродистой стали марки 08пс площадью 1



см<sup>2</sup>. Непосредственно перед проведением эксперимента стальной образец шлифовали абразивной бумагой Р-1000 и полировали пастой ГОИ, после чего обезжиривали венской известью и активировали в 5%-ном растворе серной кислоты. После каждой операции подготовки поверхности образец промывали дистиллированной водой. В качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод, а вспомогательным электродом служил платиновый анод площадью 3 см<sup>2</sup>. Эксперименты проводили при температуре растворов 20 и 55°С, в условиях отсутствия перемешивания раствора, а также при перемешивании магнитной мешалкой при частоте 700 об/мин.

Для оценки поведения стали в растворах фосфорорганического соединения были получены данные по величине бестокового потенциала электрода (рис. 1). Видно, что в растворе лиганда (рис. 1А, кр. 1) потенциал стального электрода смещен на 200 мВ в отрицательную область по сравнению с фоновым раствором (пунктирная линия на рис. 1А). Перемешивание раствора и его нагрев приводят к еще большему сдвигу потенциала электрода в отрицательную область (на 300 мВ), что может быть связано наличием диффузионных ограничений в приграничной области.

Введение в раствор ионов меди оказывает значительное влияние на величину потенциала стального электрода (рис. 1Б). Хотя контактного восстановления меди на поверхности стали визуально не наблюдалось, потенциал в растворе 2 во всех изученных условиях значительно смещается в положительную область по сравнению с раствором без меди, но все же остается отрицательнее потенциала медного электрода в этом растворе (пунктирная линия на рис. 1Б). Рост температуры усиливает смещение потенциала в положительную область. А перемешивание ни в холодном, ни в горячем растворе влияния на величину потенциала практически не оказывает, что объясняется отсутствием диффузионных ограничений по ионам меди в растворе.

Согласно литературным данным растворяющееся железо может вытеснять медь из комплексного иона по механизму электрофильного замещения [2]. Так как контактное восстановление меди на поверхности стали визуально не наблюдалось, фиксируемое смещение потенциала может свидетельствовать об образовании адсорбционных пассивирующих пленок, в состав которых могут входить соединения одно- и двухвалентной меди, соединения железа, а также молекулы лиганда (НТФ).

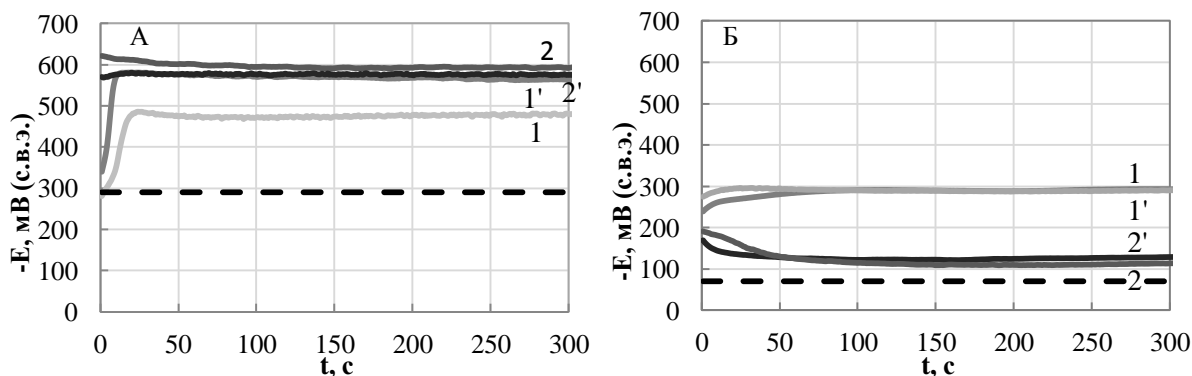


Рис. 1. Хронопотенциограммы стального электрода

А – раствор 1

Б – раствор 2

1, 1' – 20<sup>0</sup>С; 2, 2' – 55<sup>0</sup>С

1, 2 – без перемешивания

1', 2' – при перемешивании

Для тех же растворов были получены диаграммы коррозии стали, на основании которых были определены токи коррозии (рис.2). Снижение величины тока коррозии сопровождается смещением потенциала коррозии в область более отрицательных значений (рис.2 А), что согласуется с результатами измерений бестокового потенциала стального электрода в этом растворе (рис1 А).

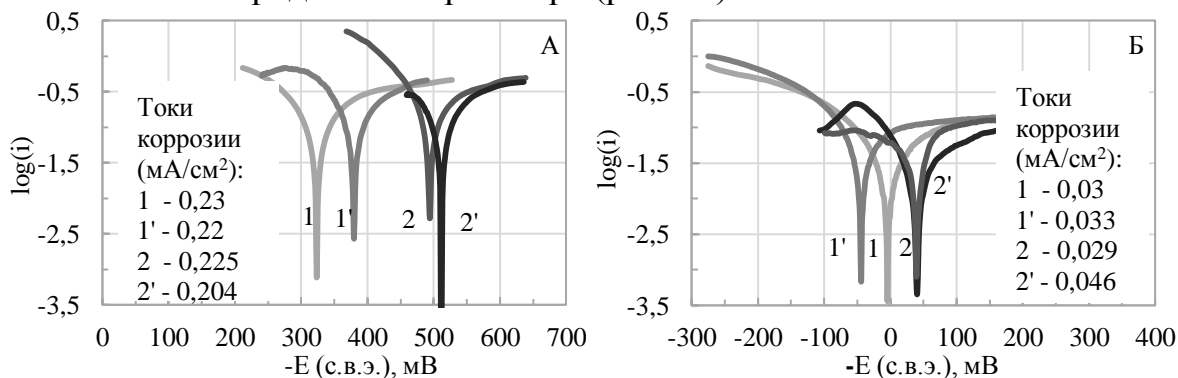


Рис.2 Диаграммы коррозии стального электрода

А – раствор 1

Б – раствор 2

1, 1' – 20<sup>0</sup>С; 2, 2' – 55<sup>0</sup>С

1, 2 – без перемешивания

1', 2' – при перемешивании

Введение ионов меди в раствор приводит к резкому снижению скорости коррозионных процессов (рис.2 Б). Перемешивание раствора приводит к небольшому росту коррозионных токов. В отсутствие нагревания рост тока коррозии сопровождается смещением

потенциалов коррозии в отрицательную сторону, а при нагревании потенциал коррозии практически не изменяется при всех изученных условиях.

Наличие адсорбционной пленки на поверхности стального образца, выдержанного в растворе 2 при температуре 55<sup>0</sup>С, подтверждают результаты РФЭС-анализа. XPS-спектры выявили на поверхности образца соединения одно- и двухвалентной меди, а также окисленные формы железа, фосфора и калия (таблица 1). Это указывает на то, что участие в формировании пассивных пленок кроме меди также принимают молекулы лиганда и продукты растворения железа.

Таблица 2. Результаты РФЭС анализа

Элемент	Содержание, % ат.
Углерод	62,19
Кислород	27,43
Азот	3,33
Фосфор	0,77
Железо	4,08
Медь	1,48
Калий	0,73

**Выводы:**

1. Установлено, что ингибирование процесса контактного выделения меди обусловлено формированием на поверхности стали пассивирующих адсорбционных пленок
2. Установлено, что в состав пассивирующих слоев входят соединения одно- и двухвалентной меди, железо, фосфор, калий.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Veronique Deluchat, Jean-Claude Bollinger, Bernard Serpaud, Claude Caultet. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters, *Talanta*. – France, 1996.
2. V.V. Elkin, A.I. Marshakov, A.A. Rybkina, M.A. Maleeva, Interpretation of the impedance with negative capacitance and constant phase elements on iron electrode in weakly acid media, *Elektrokhimiya*, 2011, 47, no. 2, 147-158

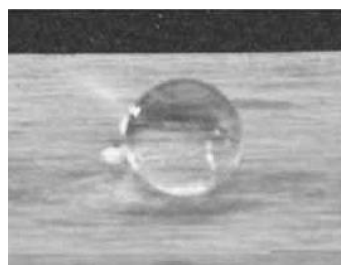
## СТОЙКОСТЬ ГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В настоящее время множество различных металлоконструкций эксплуатируются в естественной атмосфере, подвергаясь воздействию атмосферной коррозии, что приводит к большим экономическим потерям. Ежегодные потери от коррозии соответствуют около 3,5 % от общемирового ВВП [1]. Повышение осведомленности о коррозии и надлежащий контроль ее процессов будут играть весомую роль в достижении более устойчивой и энергоэффективной экономики в будущем, так как полностью предотвратить коррозионные процессы невозможно. Одним из перспективных и развивающихся в последние десятилетия методов противодействия коррозии является гидрофобизации поверхности [3].

Листья лотоса, водомерки, крылья бабочек и листья серебристой амброзии вдохновили исследователей на изучение и биоимитацию супергидрофобных свойств [4] (рисунок 1).



а



б

Рис 1. Капля воды на листьях лотоса (а), на поверхности алюминиевой фольги с нанорельефом из оксида кремния.

На гидрофобных покрытиях капля воды показывает кажущийся краевой угол больше, чем  $90^\circ$ , на супергидрофобных больше, чем  $\approx 150^\circ$  с малым гистерезисом краевого угла ( $< 10^\circ$ ), чтобы капли воды не смачивали данную поверхность.

Целью нашей работы было изучение стойкости гидрофобного покрытия, полученного при катодном выделении никеля, на стали в атмосфере со 100% относительной влажностью воздуха.

### Методика эксперимента.

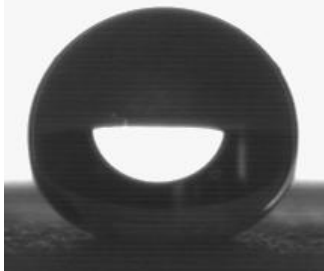

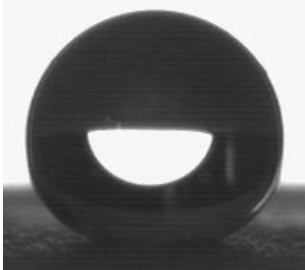

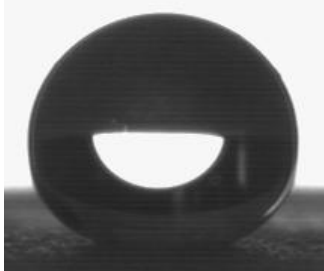
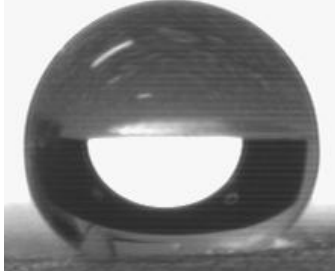
Гидрофобное покрытие на низкоуглеродистой стали Ст3 было получено при катодном выделении никеля с последующей выдержкой при комнатной температуре в 0,1 М этанольном растворе миристиновой кислоты в течение 1 часа и отжигом в печи при 60 °С в течение 2 часов. Стальной катод представлял собой пластину размером 30 x 40 x 1 мм. Перед осаждением никеля шлифованная пластина протравливалась при комнатной температуре в растворе соляной кислоты (13 г/л) в течение 30 с, промывалась бидистиллятом и помещалась в раствор для электроосаждения никеля состава: 200 г/л NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 30 г/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 30 г/л KCl. Условия электроосаждения: плотность тока 80 мА/см<sup>2</sup>, платиновый анод, расстояние между электродами 3 см, перемешивание раствора магнитной мешалкой, температура 65°С, продолжительность электролиза составила 7 минут. Коррозионные испытания при комнатной температуре проводили в герметичных эксикаторах объемом 7 л. 100%-ной относительной влажности воздуха добивались за счёт введения в эксикатор емкости с дистиллированной водой. Через определенные промежутки времени измеряли углы смачивания на поверхности и взвешивали образцы [5].

Краевые углы смачивания определяли с помощью прибора для измерения краевого угла смачивания «EASY DROP» (рисунок 2). Прибор подключали к компьютеру, на который введена программа DSA1 v 1.9 (производитель фирма KRUSS, ФРГ). После включения прибора и компьютера с помощью специального шприца, закрепленного в держателе, наносили каплю дистиллированной воды (2 μл) на поверхность образца меди с гидрофобным покрытием, расположенного на специальном столике, избегая контакта иглы шприца с образцом. Затем регулировали четкость изображения капли на экране компьютера. Далее автоматически определяли базовую линию - линию контакта между образцом и каплей. Базовая линия отображалась в виде цветной полосы. Затем на основе программного обеспечения выбрали самые распространенные методы определения краевого угла смачивания: «Tangent Method-1» и «Circle Fitting». Результаты измерений краевых углов автоматически отображались на компьютере.



Рис 2. Общий вид прибора для измерения краевого угла смачивания «EasyDrop».

Таблица 1 - Значения краевого угла смачивания и фотографии капель с экспозицией в атмосфере в заданных условиях

Кол-во дней	$\Theta_{\text{cp}}$ (до опыта), °	$\Theta_{\text{cp}}$ (после опыта), °
14		
	142	140
28		
	142	139
50		
	142	141

Из результатов (Таблица 1) видно, что после 14 суток экспозиции наблюдается незначительное снижение угла смачивания, с последующим возрастанием (50 суток), что может быть связано со свойством самозалечивания поверхности. Изменения массы отсутствуют.

Полученное покрытие сохранило свои свойства гидрофобности после экспозиции в течение 50 суток в атмосфере со 100% относительной влажностью воздуха. Значение краевого угла смачивания составило 141 °.

Таким образом, электроосаждение никеля с последующей выдержкой в этанольном растворе миристиновой кислоты и отжигом в печи с целью получения гидрофобного покрытия можно использовать для противокоррозионной защиты низкоуглеродистой стали.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Li X., Zhang D., Liu Z., Li Z., Du C., Dong C. Materials science: Share corrosion data // Nature. 2015. Vol. 527. Issue - 7579. Pp. 441-442.
2. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, А.В. Хорошилов, Г.М. Флорианович / Под ред. И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
3. Bormashenko E. Progress in understanding wetting transitions on rough surfaces // Advances in Colloid and Interface Science. 2015. V. 222. Pp. 92-103.
4. Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., Zhu D. Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial // Advanced Materials. 2002. Vol. 14. Iss. 24. Pp. 1857-1860.
5. Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Дорохов А.В., Шель Н.В., Дорохова А.Н., Курьято Н.А. Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом// Практика противокоррозионной защиты. 2021. № 26 (1). С. 7-16.

УДК 539.89; 621.762:785.3

Маликина Т.Д.<sup>1</sup>, Ковалев В.Е.<sup>2</sup>,  
Урбанович В.С.<sup>1</sup>, Григорьев С.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск, Беларусь

<sup>2</sup> БГТУ, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> НТП БНТУ «Политехник», Минск, Беларусь

## ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ $\text{Lu}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Получение новых функциональных материалов на основе оксидов редкоземельных элементов с кубической структурой для оптической поликристаллической керамики является одной из актуальных задач современного материаловедения. Такие материалы являются перспективными для использования в лазерной и сцинтилляционной технике.

В последние годы растет интерес к керамике на основе оксида лютеция, которая обладает хорошими физико-химическими свойствами, такими как высокая температура плавления, высокая плотность и эффективность преобразования рентгеновского излучения в видимый свет, высокая химическая стабильность. Например, в работе [1] вакуумным спеканием нанопорошков при  $T = 1850^\circ \text{C}$  получена керамика  $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (5 ат. %) с относительной плотностью  $98 \pm 2\%$  и линейным пропусканием 41% в диапазоне длин волн 500-1100 нм, достигая 50 % от теоретического значения.

Для получения керамики нами использовался метод спекания при высоких давлениях (НРНТ), имеющий ряд преимуществ по сравнению с обычным спеканием без давления (высокая степень уплотнения материала, короткое время спекания, малый размер зерна).

Целью данной работы было исследование возможности получения плотных керамических образцов из порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3 - 1 \text{ ат. \% Eu}_2\text{O}_3$  (размер частиц порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  от 124 до 263 нм) НРНТ спеканием. Изучено влияние мощности тока нагрева в интервале 1,0–1,4 кВт при давлениях 5,5-6,5 ГПа и последующего отжига спеченных образцов на их плотность и фазовый состав.

Спекание образцов проводили на прессовой установке ДО137А усилием 5 МН, оснащенной автоматизированной системой контроля режимов спекания КС-5 [2] в аппарате высокого давления «елочка» типа «наковальни с углублениями» в течение 30 с [3]. Отжиг полученных образцов проводили в муфельной печи SNOL 6.7/1300



при температурах 200 и 500 ° С в течение 4 часов. Результаты исследований представлены на рис. 1-2 и в табл. 1.

На рис. 1 представлены дифрактограммы исходного порошка и образцов, спечённых при различной мощности тока нагрева.

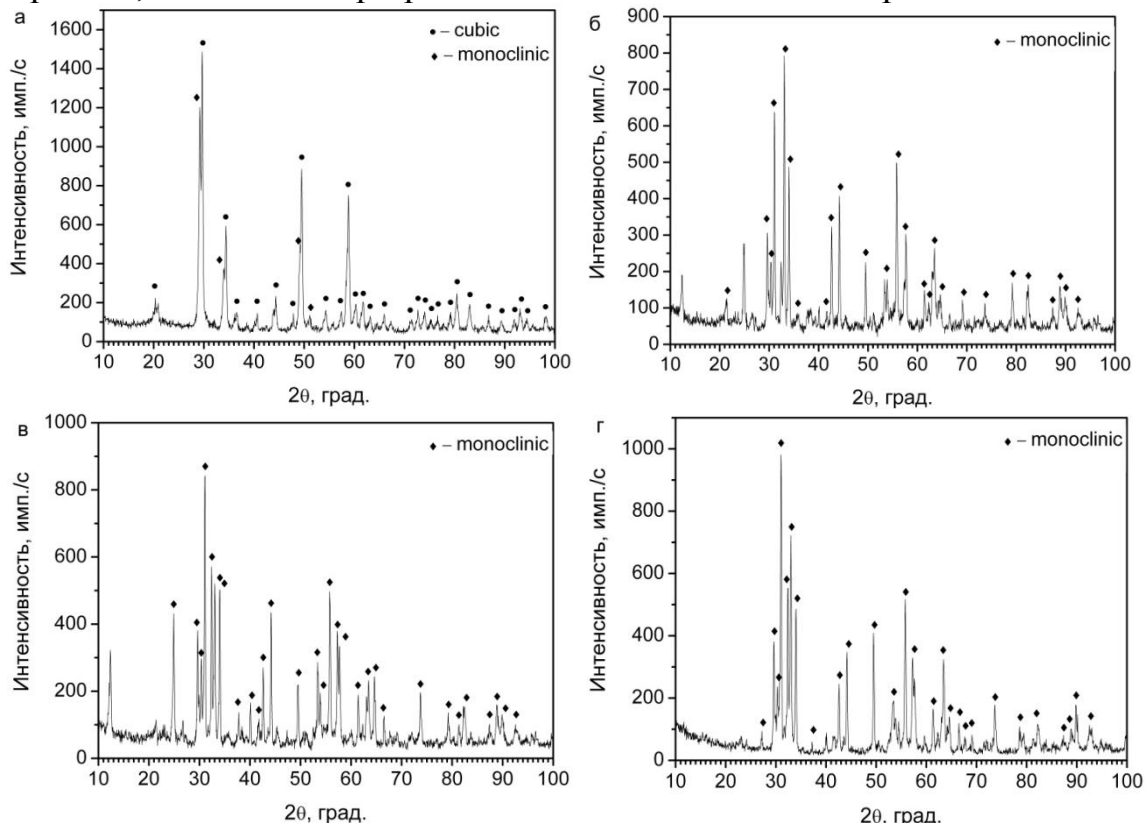


Рис 1. Дифрактограммы исходного порошка  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ –1 ат. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (а) и образцов, спеченных при различной мощности тока нагрева: б – 1,0 кВт; в – 1,2 кВт; г – 1,4 кВт.

Рентгенофазовый анализ исходного порошка показал наличие двух модификаций оксида лутеция - кубической и моноклинной (рис. 1 а) с преобладанием кубической фазы. Все спеченные образцы содержат только моноклинную модификацию  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , что свидетельствует о полиморфном превращении в оксиде лутеция при воздействии высокого давления (5,5-6,5 ГПа) и высокой температуры (рис. 1 б-г).

На рис. 2 представлены дифрактограммы керамических образцов после отжига при различной температуре. Результат рентгенофазового анализа образцов после отжига при 200 ° С свидетельствует о частичном превращении моноклинной фазы в кубическую (рис. 2). Отжиг при 500 ° С приводит к более высокому содержанию кубической фазы (рис. 2 в, табл. 1), однако образец не сохраняет свое состояние и рассыпается в порошок.

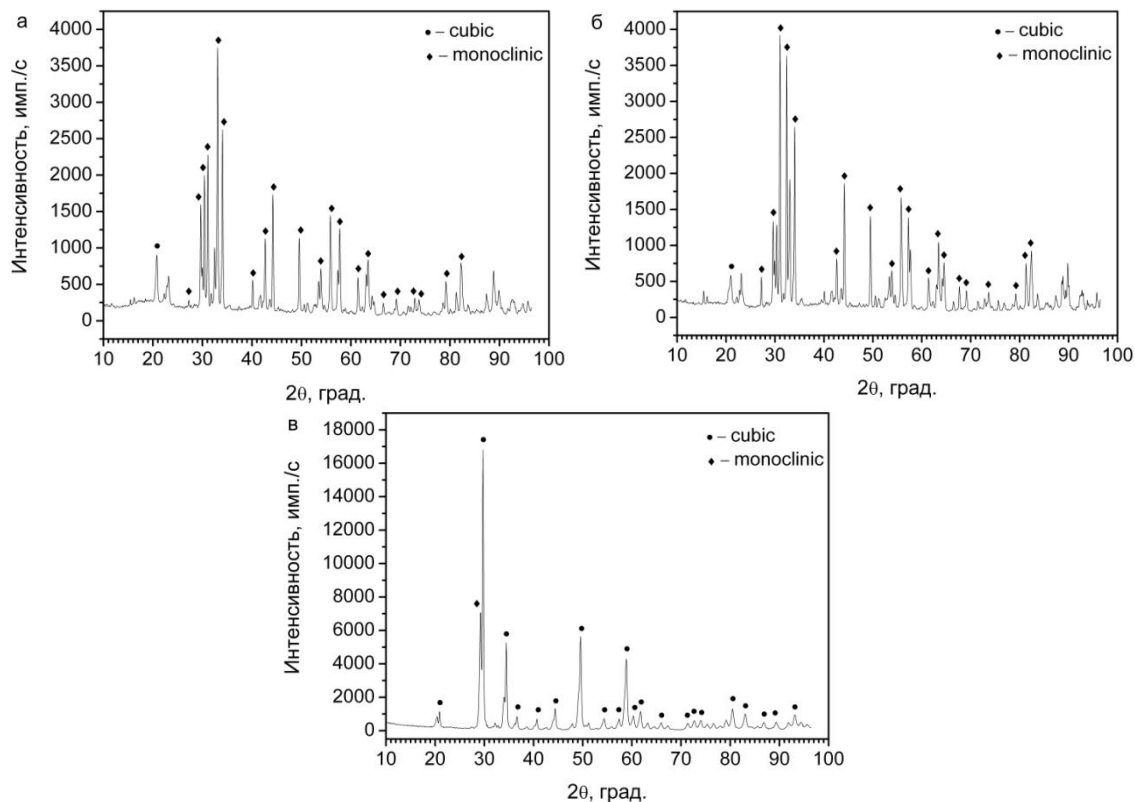


Рис 2. Дифрактограммы образцов  $\text{Lu}_2\text{O}_3-1$  ат. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , спеченных при различной мощности тока нагрева, после отжига: а - 1,0 кВт,  $200^\circ\text{C}$ ; б - 1,2 кВт,  $200^\circ\text{C}$ ; в - 1,4 кВт,  $500^\circ\text{C}$ .

Установлена немонотонная зависимость плотности от мощности тока нагрева (табл. 1) с максимальным значением  $9,74 \text{ г/см}^3$  (95,0 %) при мощности 1,2 кВт.

Таблица 1 – Плотность и фазовый состав образцов до и после отжига

№ п/п	Параметры получения образца	$\rho$ , $\text{г/см}^3$	Содержание кубической фазы, %		Вид образца после отжига, температура отжига
			После спекания	После отжига	
1.	Исходный порошок	9,78	55,3	-	-
2.	5,5 ГПа, 1,0 кВт	9,54	0	19,4	Без изменения, $200^\circ\text{C}$
3.	6,5 ГПа, 1,2 кВт	9,74	0	13,0	Без изменения, $200^\circ\text{C}$
4.	6,5 ГПа, 1,4 кВт	9,52	0	70,3	Порошок, $500^\circ\text{C}$

После отжига при 200 ° С для более плотных образцов содержание моноклинной фазы выше. Образцы сохраняют свою форму. При более высокой температуре отжига 500 ° С, содержание кубической фазы значительно повышается, но образец рассыпается в порошок.

Таким образом, в работе показана возможность получения керамических образцов  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ –1 ат. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  методом спекания под высоким давлением 5,5-6,5 ГПа. Изучено влияние мощности тока нагрева и последующего отжига спеченных образцов на их плотность и фазовый состав. Зависимость плотности спеченных образцов немонотонная с максимумом 9,74 г/см<sup>3</sup> при 1,2 кВт.

Установлено, что независимо от режимов спекания образцов, происходит полное фазовое превращение кубической фазы в моноклинную. Увеличение мощности тока нагрева не влияет на содержание моноклинной фазы в полученных образцах. Последующий отжиг при более высокой температуре (500 ° С) способствует обратному превращению моноклинной фазы в кубическую в большей степени, чем отжиг при 200 ° С, однако образец изменяет свое состояние и рассыпается в порошок.

В результате этих исследований в дальнейшем планируется изучение микроструктуры и оптических свойств полученной керамики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kopylov Y.L., Kravchenko V.B., Dulina N.A., Lopin A.V., Parkhomenko S.V., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Zelenskaya O.V. Fabrication and characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  scintillation ceramics. *Optical Materials*, 2013, 35(4), 812–816.
2. Urbanovich V.S., Shkatulo G.G. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2003, Vol. 42, № 1/2, 19-23.
3. Мазуренко А.М. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах // *Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений*. М.: Наука, 1978. – С. 144-147.

УДК 66.097

Шейкина М. С., Вишневская Т.А., Мальцева Н. В.  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

## РАЗРАБОТКА СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ СО

Каталитическое окисление такого загрязнителя атмосферного воздуха как монооксид углерода до безвредного  $\text{CO}_2$  уже многие десятилетия актуально и привлекает особое внимание. Многообразие задач очистки промышленных выбросов и воздуха рабочей зоны от СО ставит задачи разработки новых катализаторов его окисления. При создании эффективных нанесённых катализаторов важным является выбор пористого носителя, во многом определяющего успех разработки [1]. В конкретных задачах газоочистки достаточно часто ставятся вопросы снижения газодинамического сопротивления слоя катализатора, а значит, и оптимизации формы и размера зерен. Кроме того, присутствуют требования низкотемпературной очистки газоздушных сред с относительно невысокими концентрациями СО, обычно обеспечиваемые катализаторами, содержащими не менее 2-3 % масс. драгоценного металла, что экономически не выгодно.

Целью исследования является разработка сферического металлоксидного (MeO), катализатора с минимизированным содержанием палладия, предназначенного для низкотемпературной очистки воздуха от примесей СО.

Настоящее сообщение включает результаты выбора сферического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носителя, состава и условий формирования MeO-контактов методом пропитки по полной влагеёмкости.

В качестве  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носителя выбран сферический (диаметр 1,7-2,0 мм) активный оксид алюминия, получаемый методом капельной формовки структурированных алюмогидроксидных суспензий, характеризующийся высокой механической прочностью на раздавливание ( $P_0$  не менее 20 МПа), развитым суммарным объёмом пор ( $V_\Sigma=0,65-0,70 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и удельной поверхностью ( $S_{\text{уд}}^{\text{БЭТ}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), в зависимости от кристаллической модификации: 220-240 для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (прокален при  $600^\circ\text{C}$ ) и 130-140 для  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (прокален при  $900^\circ\text{C}$ ).

В первой серии приготовленных образцов MeO-катализаторов исследовали влияние выбора соли-предшественника при нанесении CuO на сферический  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Состав катализатора 5% CuO и 95%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Температура обработки 20, 120, 300,  $450^\circ\text{C}$ .

В таблице 1 приведены результаты определения суммарного объёма пор  $V_{\Sigma}$ , см<sup>3</sup>/г (влагоёмкость по пикнометрической жидкости – воде); механической прочности на раздавливание  $P_0$ , МПа (прибор МП-2); насыпной плотности  $\Delta$ , г/см<sup>3</sup> (гравиметрически); интегральной кислотности по функции Гаммета (потенциометрически).

Таблица 1 – Характеристики образцов первой серии

Параметр	1Kt-1-450	1Kt-2-450	1Kt-3-450	1Kt-4-450	1Kt-5-450
Предшественник MeO	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •3H <sub>2</sub> O	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> •H <sub>2</sub> O	CuCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O
$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	0,66	0,67	0,65	0,67	0,66
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,71	0,64	0,68	0,67	0,71
$P_0$ , МПа	22,2	21,0	22,2	21,7	22,9
$H_0$	7,5	6,0	6,9	7,2	7,4

По результатам изготовления и оценки текстурных характеристик первой серии образцов для дальнейшего исследования были выбраны соединения-предшественники – нитраты меди и кобальта, т.к. в случае ацетата меди потребовалась двукратная пропитка, при нанесении нитрата никеля образуется нежелательная шпинель, а при использовании хлорида меди даже в прокаленных образцах обнаруживаются остаточные хлориды.

Во второй серии образцов варьировали фазовое состояние носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также соотношение между оксидами меди и церия; CeO<sub>2</sub> вводили в качестве сокатализатора [2]. Соединения-предшественники активных компонентов – Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•3H<sub>2</sub>O и Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O. Температура обработки образцов после нанесения 20-120-300-450 °С.

Таблица 2 – Характеристики образцов второй серии

Параметр	2Kt-1-450	2Kt-2-450	2Kt-3-450	2Kt-4-450	2Kt-5-450
Активный компонент	5CuO -3CeO <sub>2</sub>	5CuO -5CeO <sub>2</sub>	5CuO -0CeO <sub>2</sub>	5CuO -3CeO <sub>2</sub>	5CuO -5CeO <sub>2</sub>
Носитель	92 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95 $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92 $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90 $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	0,65	0,66	0,63	0,65	0,66
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,70	0,66	0,71	0,65	0,65
$P_0$ , МПа	22,9	24,7	23,1	23,4	23,9
$H_0$	6,9	6,7	6,9	7,3	7,3

Результаты, представленные в таблице 2, показали, что по текстурным характеристикам образцы этой серии равноценны; некоторое увеличение показателя  $H_0$  наблюдается у образцов на  $\theta$ - $Al_2O_3$  по сравнению с образцами на  $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

Для третьей серии образцов использовалась двукратная пропитка носителя ( $\gamma$ - $Al_2O_3$ ) растворами солей  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Варьировалась последовательность пропиток, отраженная в обозначении образцов. При этом состав всех образцов одинаков, в % масс. 7 CuO - 3 CoO-5 CeO<sub>2</sub>-85  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Температура обработки образцов после нанесения 20-120-300-450 °С.

Таблица 3 – Характеристики образцов третьей серии

Параметр	3Kt-1 -450	3Kt-2 -450	3Kt-3 -450	3Kt-4 -450
Последовательность пропиток	(7 CuO - 3 CoO) / (5 CeO <sub>2</sub> /85 $\gamma$ - $Al_2O_3$ )	(3 CoO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (7 CuO/85 $\gamma$ - $Al_2O_3$ )	(7 CuO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (3 CoO/85 $\gamma$ - $Al_2O_3$ )	(7 CuO - 3 CoO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (85 $\gamma$ - $Al_2O_3$ )
$\Delta$ , г/см <sup>3</sup>	0,62	0,63	0,59	0,70
$V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г	0,55	0,54	0,63	0,50
$P_o$ , МПа	24,1	24,8	25,2	26,7
$H_0$	7,6	7,6	7,5	7,4

Для оценки влияния фазового состояния сокатализатора ( $CeO_2$ ) были приготовлены ещё два образца с конечной температурой обработки 700 °С, обеспечивающей окончательное формирование  $CeO_2$ .

- 1) 3Kt-1-700: после первой пропитки раствором соли  $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  образец прокалили при 700 °С для полного разложения соли до  $CeO_2$ ; завершающая термообработка после второй пропитки -700°С;
- 2) 3Kt-4 -700: после однократной пропитки смешевым раствором из всех трёх солей образец также прокалили до 700 °С

Повышенная до 700°С температура прокаливания несколько увеличила и без того высокую механическую прочность образцов при близких показателях  $\Delta$ ,  $V_{\Sigma}$ ,  $H_0$ . С учётом простоты приготовления выделяется образец 3Kt-4, показавший некоторый рост насыпной плотности, закономерное снижение  $V_{\Sigma}$ , уменьшение показателя  $H_0$  и наибольшее значение  $P_o$ . С учётом однократности пропитки этого образца он, без сомнения, интересен для дальнейшего исследования.

В таблице 4 представлены результаты испытаний выбранных образцов в процессе окисления СО на лабораторной проточной установке при следующих условиях: очищаемая среда – воздух с

относительной влажностью 65-70 %, содержащий примесь CO с концентрацией  $C_{исх}=0,4$  % об.; время контакта = 0,24 с. Эффективность очистки рассчитывали как частное от деления разности концентраций CO ( $C_{исх} - C_{кон}$ ) на  $C_{исх}$ , выраженное в %. Концентрации  $C_{исх}$  и  $C_{кон}$  определяли методом реакционной газовой хроматографии с использованием ГХ «ЦВЕТ-100».

Таблица 4 - Сопоставление эффективности образцов MeO-катализаторов в процессе каталитической очистки воздуха от CO

Образец	Состав образца	Температура процесса T, °C, соответствующая эффективности окисления CO, X, %		
		10	50	95
1Kt-1-450	5CuO / 95 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116	236	320
3Kt-3-450	(7 CuO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (3CoO/85 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	134	167	240
3Kt-4-450	(7 CuO – 3 CoO – 5 CeO <sub>2</sub> ) / (85 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	103	142	190
3Kt-2-450	(3CoO - 5 CeO <sub>2</sub> ) / (7CuO/85 $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	83	133	179

Результаты испытаний свидетельствуют о высокой каталитической активности представленных образцов сферических MO-катализаторов окисления CO, обеспечивающих высокую эффективность очистки воздуха в указанных условиях в присутствии паров воды и при температуре, не превышающей 200°C. Продолжение исследований посвящено промотированию разработанных MO-катализаторов палладием с нанесением его различными способами и в количестве 0,05-0,3 % масс.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Минибаев, Р.Р. Диффузионно-кинетические модели процесса окисления CO / Р.Р.Минибаев, А.С.Али // Материалы Всероссийского НТК «Инновационные материалы в технологии и дизайне», 19-20 марта 2015г., Санкт-Петербург. СПбГИКиТ. 2015. С 22-28.

2 Александрова, Ю.В. Влияние технологии приготовления на свойства Al-Ce-Zr-носителей /Ю.В.Александрова, Т.А. Вишневская, Н.В. Мальцева [ и др.] // Известия СПбГТИ(ТУ), №55, 2020. – СПб. С. 3-9.

**УДАРНО-ВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА СМЕСЕЙ КАРБИДОВ  
И БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Ультравысокотемпературные керамические материалы на основе многокомпонентных твердых растворов боридов переходных металлов, изученные в работах [1, 2], показали высокие механические характеристики. Однако в случае работы [1] материалы были получены путем синтеза боридов с последующим применением горячего прессования. При этом авторы отмечают негативное влияние побочного продукта синтеза – карбида бора, на твердость материала. В работе [2] материалы были получены в виде покрытия, нанесенного магнетронным распылением. Было установлено, что твердость пленки  $(\text{Hf, Ta, V, W, Zr})\text{B}_2$  не меняется значительно при отжиге на температурах до  $1400^\circ\text{C}$ .

В данной работе была поставлена задача синтеза аналогичных материалов в многокомпонентных системах боридов и карбидов переходных металлов путем спекания смесей индивидуальных карбидов и боридов. Для активации взаимодействия компонентов в процессе спекания предложено использование высокоэнергетической ударно-волновой обработки смесей исходных компонентов. Были выбраны составы смесей боридов ( $\text{MeB}_2$ )  $\text{NbB}_2$   $\text{TaB}_2$   $\text{HfB}_2$   $\text{ZrB}_2$ , и карбидов ( $\text{MeC}$ )  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{ZrC}$  и  $\text{VC}$  с равной мольной долей каждого из компонентов.

Известно, что высокоэнергетическая обработка взрывом (ударно-волновая) сопровождается структурными, химическими и фазовыми превращениями за малое количество времени (порядка  $10^{-6}$  с), вследствие чего происходит механическая активация материалов, вызванная сильной деформацией кристаллических решеток веществ и образованием большого числа дефектов структуры [3]. Предполагается, что после такой активации исходных материалов при спекании будет происходить образование устойчивого твердого раствора.

Порошки исходных компонентов карбидов и боридов переходных металлов (квалификации Ч) измельчались и смешивались в вибомельнице с твердосплавными мелящими телами марки ВК8 в течение сорока часов. Образцы для ударно-волновой обработки (УВО) были отпрессованы в форме цилиндров и помещены в медные ампулы



сохранения, после чего обработаны в водяной камере с использованием листового взрывчатого вещества.

Образцы порошка после ударно-волновой были отпрессованы в заготовки цилиндрической формы с использованием пластификатора (парафин, 3%масс), после чего спекались. Спекание образцов проводилось в вакууме при температуре 2050°C, время выдержки 90 минут.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре Rigaku SmartLab 3. Расчет параметров ячейки не спеченных материалов проводили по рефлексам, соответствующим борида и карбида ниобия, и для твердого раствора в качестве основы были выбраны кристаллической ячейки борида и карбида ниобия. Изучение структуры материалов производилось на порошках, а также сколах спеченных образцов с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Данные РФА приведены на рисунке 1. Параметры ячеек приведены в таблице 1. Микрофотографии материалов на разных стадиях обработки представлены на рисунке 2.

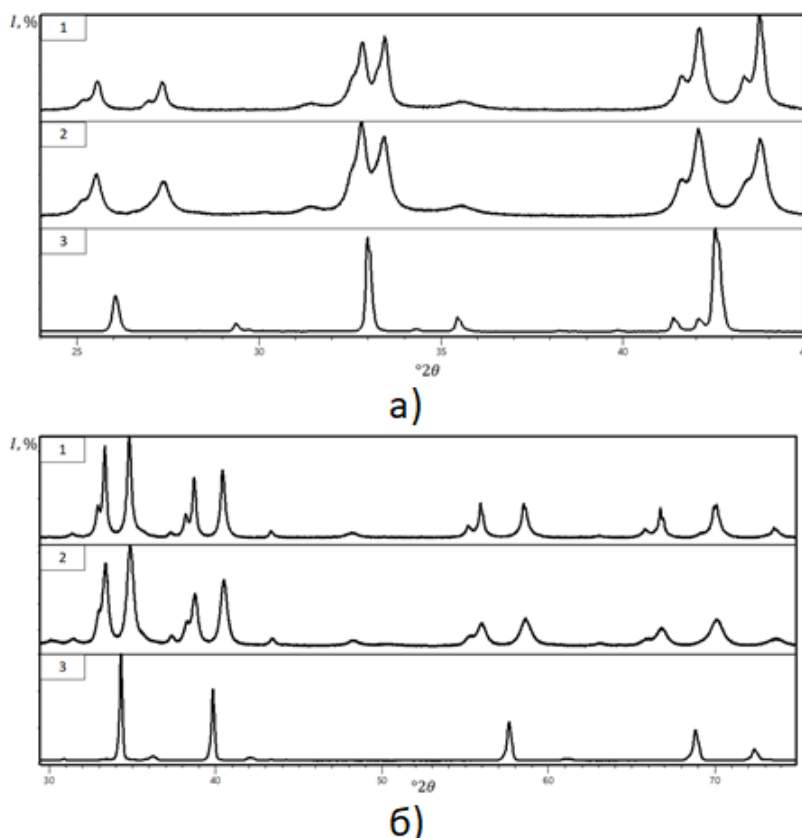


Рисунок 1 – Фрагмент дифрактограмм образцов в системе  $\text{MeB}_2$  (а) и  $\text{MeC}$  (б): 1 – Исходный состав, 2 – после УВО, 3 – после УВО и спекания

Предварительная УВО приводит к незначительному изменению параметров  $a$  элементарной ячейки в случае обработки смесей карбидов и боридов, и более существенному изменению параметра  $c$  гексагональной ячейки  $MeB_2$ . Отмечаются незначительные уширения пиков индивидуальных компонентов смесей.

Таблица 1 – Параметры ячеек

Обработка	$MeB_2$ (P6/mmm)		$MeC$ (Fm-3m)
	$a=b$ [Å]	$c$ [Å]	$a=b=c$ [Å]
Без обработки	3.084	3.253	4.452
УВО	3.087	3.216	4.449
УВО + спекание	3.123	3.199	4.518

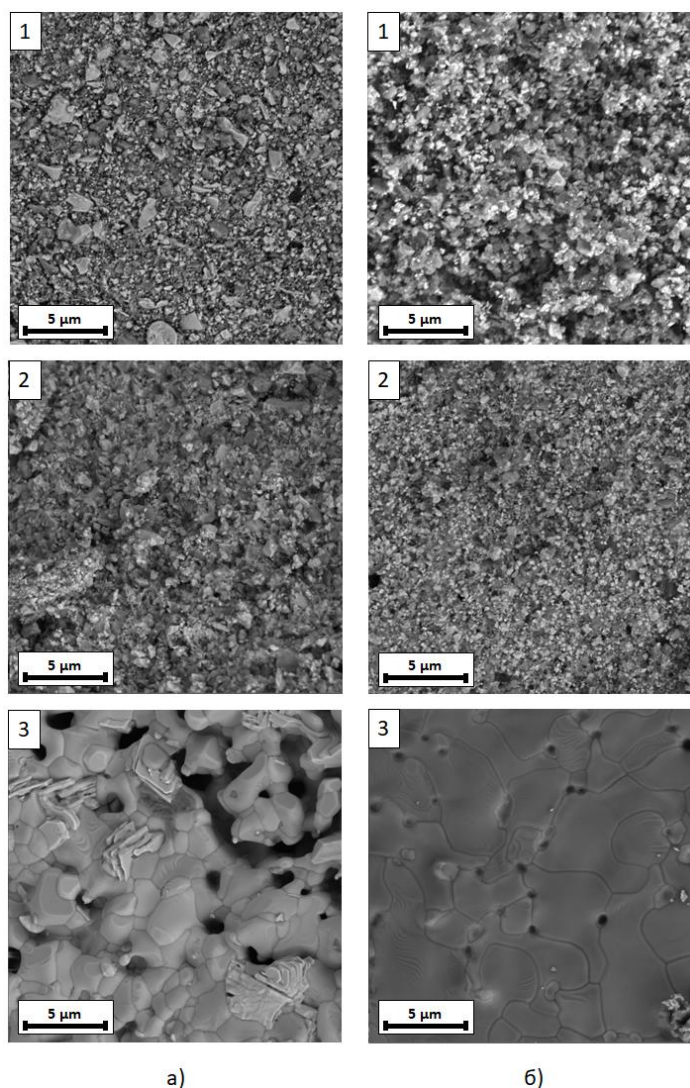


Рисунок 2 – BSE изображения материалов в системе  $MeB_2$  (а) и  $MeC$  (б): 1 – Исходный состав, 2 – УВО, 3 – УВО+спекание

Порошки каждого из составов до и после УВО представляют собой разрозненные зерна индивидуальных компонентов.

После термообработки происходит образование монофазного твердого раствора (пики индивидуальных соединений на дифрактограммах отсутствуют). В случае смеси боридов, параметр ячейки  $a$  увеличивается, параметр  $c$  уменьшается. В случае смеси карбидов, параметр  $a$  кубической ячейки увеличивается.

В результате спекания обработанной УВО смеси боридов получается практически однородный материал с равным содержанием исходных компонентов, на поверхности которого присутствуют пластинчатые зерна, обогащенные боридом тантала (до 46% ат.).

В случае аналогичной обработки смеси MeC получен более гомогенный по распределению элементов твердый раствор, но по границам зерен твердого раствора сегрегируются включения твердого раствора, обедненного по ванадию (до 2% ат.).

Таким образом, предварительная УВО высокотемпературных карбидов и боридов позволяет получить твердые растворы боридов и карбидов переходных металлов из смесей индивидуальных соединений без применения горячего прессования и импульсных методов спекания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10180 с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Monteverdea F. Compositional disorder and sintering of entropy stabilized (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B<sub>2</sub> solid solution powders / F. Monteverdea [et al.] // Journal of European Ceramic Society. – 2020. – v. 40 – p. 3807– 814.
2. Kirnbauer, A. Thermal stability and mechanical properties of sputtered (Hf,Ta,V,W,Zr)-diborides / A. Kirnbauer [et al.] // Acta Materialia. – 2020. – v. 200. – p. 559–569.
3. Роман, О.В. Высокоэнергетические технологии, основанные на применении взрывчатых веществ / О.В. Роман [и др.] // Сборник «50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы» –2017. – Глава 24 – С .583 – 601.

## АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И ФОРМАЛЬДЕГИДА

Антропогенная деятельность человека и увеличение водопотребления оказывает значительную нагрузку на поверхностные и подземные воды, являющиеся источниками пресной воды. Большинство источников воды имеют превышение по содержанию тяжелых металлов - железа, цинка, меди и других, а также органических соединений – фенола, СПАВ, формальдегида, нефтепродуктов [1]. Железо является одним из элементов, содержание которого превышено в питьевой воде значительного количества городов Центральной части России, Сибири и Дальнего Востока. В Воронеже и области в воде водоносных горизонтов содержание железа повышено [2] и может достигать  $1,34 \text{ мг/дм}^3$  при ПДК =  $0,3 \text{ мг/дм}^3$  [3]. Значительные количества железа поступают с подземным стоком и со сточными водами предприятий металлургической, металлообрабатывающей, текстильной, лакокрасочной промышленности и сельскохозяйственными стоками. Серьезную проблему представляет и попадающий в сточные воды формальдегид (ПДКв =  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ ), который выделяется при функционировании мебельных производств, использующих карбамидоформальдегидные смолы, производств основного органического синтеза, пластмасс, лаков, красок, предприятий строительной, текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности. Актуальной задачей является очистка сточных вод, содержащих токсичные для здоровья компоненты. Цель работы состояла в определении степени очистки водных растворов, содержащих ионы железа или формальдегид, сорбентами с различным содержанием монтмориллонита.

Исследования проводились с глинистыми минералами, которые относятся к группе смектитов – монтмориллонит и нонтронит. Образцы содержат 35% монтмориллонита (М35), 60% (М60) и 80 % нонтронита (Н). Также в составе глинистых минералов присутствовали каолин, гидрослюда, иллит.

Содержание ионов железа определяли с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде фотометрическим методом на приборе КФК-3. Сорбцию проводили при постоянной температуре – навеску

сорбента заливали растворами с концентрацией ионов железа 0,1 - 5,0 мг/дм<sup>3</sup> и выдерживали в течение 2-х часов. Потом растворы отфильтровывали и определяли концентрацию ионов железа при длине волны 425 нм.

Определение формальдегида проводили по методике, представленной ранее [4].

Химический состав образцов получен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре S8 Tiger, Германия согласно стандартной процедуре. Обработка результатов проводилась в программе SpectraPlus (Bruker AXS GmbH, Германия).

Монтмориллонитовые глины широко используют в процессах очистки вод от ионов тяжелых металлов, фенолов, мышьяка, роданидов и других токсичных веществ. Сорбционные процессы протекают за счет ионообменных реакций, наличия пористой структуры и образованием связей между активными центрами глин и сорбатами.

Определен химический состав глин, представленный в табл. 1.

Табл. 1 Химический состав образцов %

Образец	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	NiO	SO <sub>3</sub>	ППП	Сумма
М35	74,50	14,4 6	1,57	0,03	2,37	0,57	0,95	3,81	0,32	Н.о.	0,06	1,2	99,84
М60	7,62	2,73	0,6	0,09	0,32	50,5	0,16	1,23	0,04	0,01	0,02	36,59	99,90
Н	61,67	12,5 5	1,22	0,09	1,04	2,01	4,21	10,33	0,10	Н.о.	0,02	6,57	99,81

Согласно данным таблицы можно отметить, что для образца М60 характерно высокое содержание оксида кальция в сравнении с другими глинами. Алюмосиликат нонтронит содержит более 10 % оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В работе определена сорбционная способность природных глин относительно ионов железа (рис.1.)

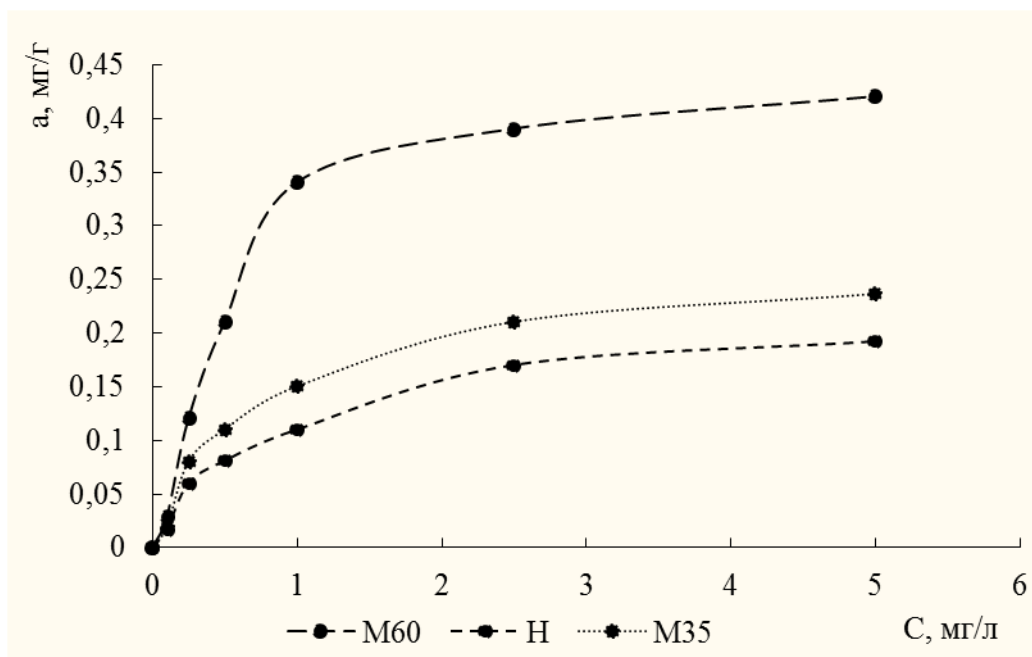


Рис. 1 Изотермы сорбции ионов железа на исследуемых образцах

Сорбционные кривые для всех образцов имеют одинаковую форму, поглощательная способность глин различная, максимальна для образца, содержащего более 50% оксида кальция. Наименьшая величина сорбции отмечается для минерала в состав которого входит большое количество оксида железа (III). Степень очистки вод, содержащих ионы железа, варьирует в зависимости от образца в диапазоне от 3,8 до 8,4 %.

Исследована сорбционная способность неактивированных глин к растворам формальдегида различной концентрации. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 Величина сорбции формальдегида образцами, мг/г

Образец	Концентрация раствора формальдегида, моль/л			
	0,038	0,092	0,203	0,378
М35	2,3	5,6	10,1	26,0
М60	3,5	15,2	17,0	28,1
Н	3,2	16,3	18,5	29,3

Сорбционная способность М60 и Н одинакова, максимальная степень очистки природными глинами вод, содержащих формальдегид достигает 14 %.

Таким образом, в работе проанализирована способность природных неактивированных глинистых минералов к сорбции ионов железа и формальдегида. Установлено, что сорбция ионов железа

максимальная на Са-монтмориллоните, степень очистки достигает 8,4%. Образец нонтронита, содержащий значительное количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  показал самую низкую сорбцию ионов железа.

Поглотительная способность по отношению к органическому токсиканту формальдегиду практически одинакова у минералов, содержащих высокий процент породообразующего компонента – монтмориллонита и нонтронита. Причиной этого может служить наличие большего количества активных центров на поверхности глин, которые непосредственно участвуют в процессе сорбции формальдегида. Максимальная степень очистки составляет 14%.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Евсюкова А.Ю., Бородкина Т.А. Основные источники загрязнения воды в Воронежской области – Территория науки. – 2014. №1 стр.103-106
- [2] Васильева М.В., Натарова А.А. Оценка качества централизованного питьевого водоснабжения в Воронежской области – «A science. Thought: electronic periodic journal» scientific e-journal – 2016. №7-1. стр.29-33.
- [3] [http://www.govvrn.ru/wps/wcm/connect/Voronezh/AVO/Main/Vizitcard/book/?book=Voronezh/\\_06\\_chapter5\\_41](http://www.govvrn.ru/wps/wcm/connect/Voronezh/AVO/Main/Vizitcard/book/?book=Voronezh/_06_chapter5_41) – официальный портал органов власти Воронежской области.
- [4] Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Strel'nikova O.Yu., Petukhova G.A., Ciganda L. Regulation of Sorption Processes on Natural Nanoporous Aluminosilicates. 1. Acidic and Basic Modifications. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015, V. 51, No. 5, pp. 779–786. DOI:10.1134/S2070205115050044

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН РЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ  
РАСПЛАВА KF-KBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KReO<sub>4</sub>**

Являясь одним из наиболее перспективных высокотемпературных материалов, рений (Re) привлекает большое внимание благодаря своему исключительному сочетанию свойств, включая высокую температуру плавления (3180 °С), высокий модуль упругости, высокую прочность и пластичность при повышенных температурах [1]. Кроме того, Re устойчив к различным агрессивным средам и невосприимчив к большинству газов сгорания, за исключением кислорода. Поэтому Re является привлекательным материалом для применения в аэрокосмической отрасли. Например, применение Re в соплах, как для твердотопливных, так и для жидкостных ракетных двигателей продемонстрировало огромные преимущества, позволяя работать при более высокой температуре и давлении газа.

В настоящее время Re в основном получают методом порошковой металлургии, химическим осаждением из паровой фазы (CVD), электронно-лучевым нанесением покрытий из паровой фазы (EB-PVD) и электроосаждением (ED). На сегодняшний день наиболее развитыми и широко используемыми производственными процессами для повторного нанесения покрытий являются электроосаждение (ED) в расплавленных солях и химическое осаждение из паровой фазы (CVD).

Все вышеперечисленные методы объединяет то, что для приготовления сырьевых компонентов используется металлический рений, полученный путем восстановления водородом из перренатов щелочных металлов или аммония. Перспективным и аппаратно более простым будет метод позволяющий использовать соединения типа KReO<sub>4</sub> для получения металлического рения и покрытий из него в одну стадию.

Электролиз расплавов позволяет эффективно перерабатывать неорганические соединения рения с получением элементарного компактного металла. Особенно экономически эффективными являются варианты реализации технологий, которые позволяют проводить процесс в атмосфере окружающего воздуха. Такие процессы широко распространены в промышленности для получения, например, алюминия. Для реализации процесса электролиза в



атмосфере окружающего воздуха перренат калия должен быть растворен в необходимом количестве в расплаве, содержащем фториды щелочных металлов. Кроме того, в расплаве должен быть сильный комплексообразователь имеющего большое сродство к кислороду. Таким сочетанием характеристик обладают расплавы на основе  $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3$ . За счет наличия  $\text{KF}$  они способны растворять оксидные соединения рения и при этом содержат бор, имеющий высокое сродство к кислороду.

Целью работы было показать принципиальную возможность получения волокон металлического рения в расплаве  $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$ .

Расплав готовили в стеклоуглеродном контейнере путем сплавления навесок индивидуальных солей в расчете на приготовление  $\text{KF}(37,28 \text{ мас. \%})\text{-KBF}_4(40,39 \text{ мас. \%})\text{-B}_2\text{O}_3(22,33 \text{ мас. \%})$ . Затем нагревали до 773 К и выдерживали в расплавленном состоянии в течение 4 часов для удаления фтороводородной кислоты. Полноту удаления  $\text{HF}$  из смеси определяли при анализе испарений лакмусовым индикатором. В приготовленный расплав добавляли порошок перрената калия для приготовления расплава  $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$  содержащего 4 мас. %  $\text{Re}$ . Приготовленные среды подвергали контролю химического состава методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США).

Электроосаждение проводили в гальваностатическом режиме в качестве катода использовали никелевую пластину площадью  $3 \text{ см}^2$ , анод – рениевые штабики площадью  $85 \text{ см}^2$ . Катодная плотность тока составляла  $50 \text{ мА/см}^2$ , токовую нагрузку задавали с использованием линейного источника тока Rohde & Schwarz HMP4030 (Rohde & Schwarz GmbH & Co. KG, Германия) в течение 10 часов. Полученные катодные осадки были проанализированы методами: оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) для определения химического состава; рентгенофазовой дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200VL/PC (Rigaku, Япония); сканирующей электронной микроскопии Tescan Vega 4 с системой EDX Oxford Xplore 30 (Tescan, Чехия). Содержание кислорода в катодном осадке определяли методом восстановительного плавления в потоке газа-носителя с использованием анализатора азота и кислорода Метавак-К (НПО «ЭКРАН», Россия).

В ходе электролиза рений формировался на поверхности катода в виде волокон диаметром 400-600 нм (рисунок 1), длина волокон составила порядка 150-200 мкм.

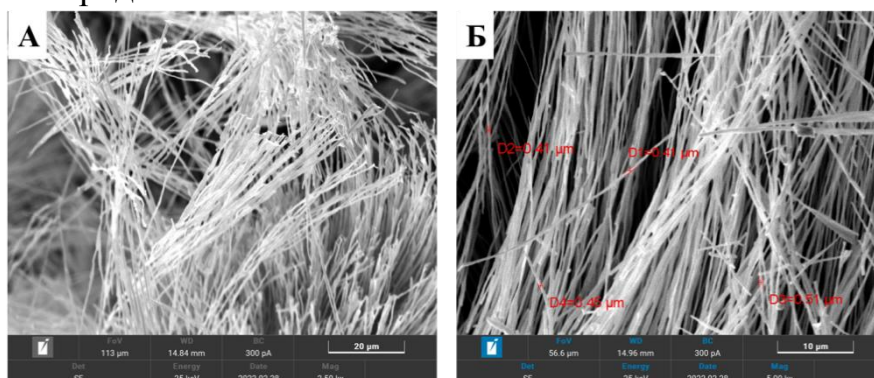


Рис 1. Микрофотографии волокон рения (а), диаметр волокон (б).

В ходе рентгенофазового анализа, полученных волокон, было выявлено, что осадок имеет гомогенную фазу рения (рисунок 2). Других фаз выявлено не было.

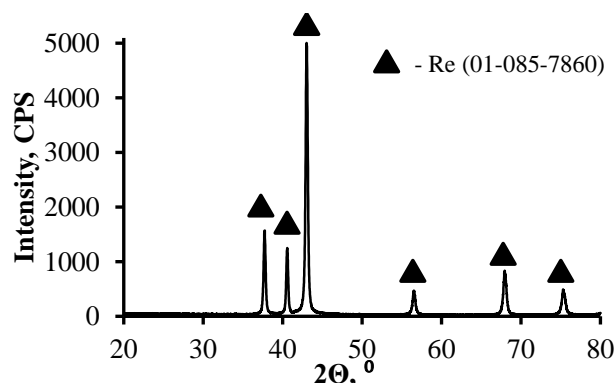


Рис 2. Дифрактограмма волокон рения

Методом МРСА (рисунок 3) установлено, что в образцах волокон рений распределен равномерно. Других металлических включений не выявлено. Методом восстановительного плавления было установлено, что полученные осадки рения, содержали  $0,5243 \pm 0,0026$  мас.% кислорода. Наличие кислорода, вероятно связано с удалением остатков солевого расплава с поверхности осадка путем растворения в дионизированной воде.

При электролизе было пропущено 7 А·ч через электрохимическую ячейку. По результатам гравиметрического анализа был рассчитан фактический выход по току, величина которого составила 98 %. Причиной снижения выхода по току может быть побочная реакция выделения водорода.

Полученный осадок был проанализирован на содержание примесей (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание примесей в волокнах рения

Содержание элементов, мас. %										
Fe	Mg	Si	Ni	Mo	Cu	Al	Ca	K	B	Re
0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.011	0.007	99.978
0	2	1	0	0	5	7	0	0	7	8

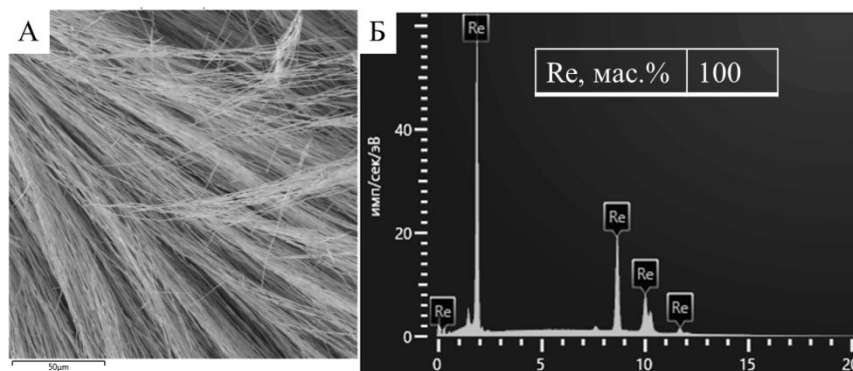


Рис 3. Данные микрорентгеноспектрального анализа образца катодного Re: А – SEM данные; Б – МРСА спектр к (а)

Анализ химического состава полученных осадков показал, что электролизом  $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$  расплавов на воздухе может быть получен рений с чистотой до 99,98 мас. % по основному веществу. Основной примесью является калий, так как он входит в состав катионной подрешетки расплава. Следует отметить, что содержание бора в рении находится на уровне меньшем предела определения метода. Это вероятно объясняется высокими температурами взаимодействия рения и бора.

Впервые электролизом расплавов солей в открытой атмосфере получены волокна элементарного рения. Гальваностатическим электролизом  $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$  получены осадки рения с чистотой 99,98 мас. %. Средний диаметр волокон составил 500 нм, а длина 150 мкм. Расчетный выход по току процесса при плотности тока  $50 \text{ мА/см}^2$ , составил 98 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wang, JF. A comparative study of rhenium coatings prepared on graphite wafers by chemical vapor deposition and electrodeposition in molten salts / JF. Wang, SX. Bai, YC. Ye // Rare Met. – 2021. – 40. – С. 202–211.

H. M. Maltanova, A.A. Pynzar,  
E. A. Ovodok, T.V. Gaevskaya, S. K. Poznyak  
Belarusian State University, Minsk, Belarus  
Research Institute for Physical Chemical Problems  
of the Belarusian State University, Minsk, Belarus

## HUMIDITY SENSING PROPERTIES OF $Ti_3C_2T_x$ MXENE FILMS

MXenes are a large family of 2D transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides derived mainly through the selective etching of MAX phases with the general formula of  $M_{n+1}AX_n$ , where M stands for an early transitional metal (Ti, V, Mo, Ta, etc), A is an element of IIIA and IVA groups and X is carbon and/or nitrogen,  $n=1-4$  [1]. MXenes have drawn considerable interest in the field of materials science owing to its good conductivity and other useful properties [1]. In particular, the high surface area and hydrophilic nature of MXenes make this material suitable for sensor applications such as a humidity sensor [2]. Herein, we have demonstrated the humidity sensing properties of MXene films prepared by drop-casting methods. The effect of the thickness of MXene films on their sensitivity to the adsorption of water molecules has been revealed.

The  $Ti_3AlC_2$  powder (MAX phase) was prepared by calcination of the precursors (Ti, Al and TiC) under vacuum in a high temperature muffle furnace LHT4/18 (Nobertherm, Germany). Then, the prepared  $Ti_3AlC_2$  phase was etched in a mixture of LiF and HCl, which react to form hydrofluoric acid. After etching, the mixture was washed several times with deionized water by centrifugation to precipitate the MXene powder. The multilayer MXene particles were then delaminated using LiCl to form a MXene sol. The MXene concentration in the colloid was determined by gravimetry and was about 5.6 mg/ml.

MXene films on glass substrates were prepared by applying a definite volume of the MXene colloid followed by drying under vacuum. The conductivity of the obtained films was about 4000 S/cm. The structure, morphology and thickness of the samples were characterized by XRD and SEM. The resistance of the MXene films during the humidity tests was measured using a multimeter APPA 505 True RMS connected to a computer. The sensing experiments were carried out by rapidly immersing the samples in a chamber with 100 % relative humidity at room temperature.

Successful synthesis of  $Ti_3C_2T_x$  MXene particles was confirmed by the absence of characteristic peaks of the  $Ti_2AlC_2$  MAX phase and

increased interlayer distance evidenced by shifting of the  $00l$  peaks toward a lower  $2\theta$  value. SEM data showed that MXene flakes stack on top of each other to form a highly conductive film. The thickness of the obtained MXene films was  $0.6\pm 0.1$ ,  $0.9\pm 0.15$  and  $1.2\pm 0.2$   $\mu\text{m}$ .

Figure 1 shows the change in resistance of the obtained MXene films during humidity sensing experiments. Depending on the MXene film thickness, the resistance increased 20-60 times as the relative humidity (RH) increased from 30 % to 100 %. The resistance was reversibly restored when the relative humidity dropped to 30%. Interestingly, the rise in resistance was significantly slower than the subsequent fall in resistance (Fig. 1). This result indicates a reversible change in resistance due to water adsorption/desorption rather than oxidation of MXene sheets. Moreover, the humidity sensing properties are improved with increasing the film thickness.

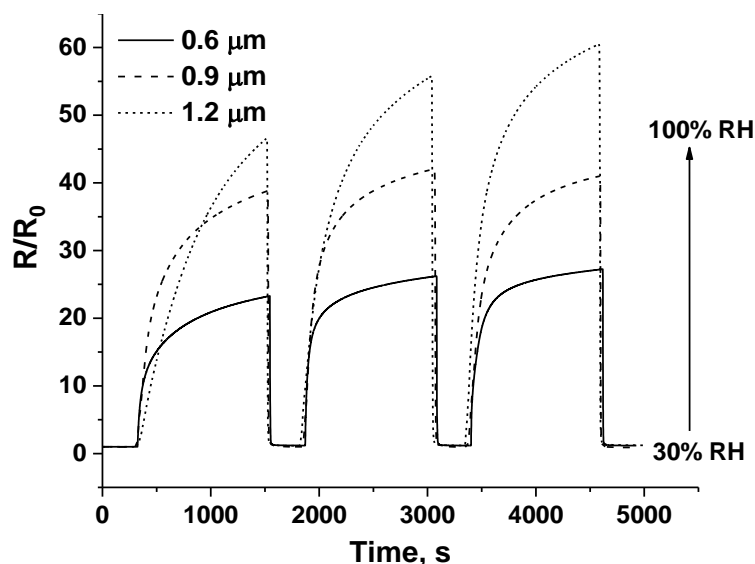


Fig. 1. Dynamic response-recovery curves for the  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene films of different thickness to different relative humidity

In line with response-recovery mechanism described in [3], the intercalation of water molecules into  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  interlayers leads to an decrease of electrical conductivity of the MXene films. The rise in electrical resistance is associated with the hindered out-of-plane electron transport in swollen MXene films.

The research was carried out within the framework of the State Program for Scientific Research of the Republic of Belarus “Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry”, project 2.1.06.01. H.M., S.P. and E.O. acknowledge the European Union’s Horizon

2020 research and innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 777810.

### REFERENCES

1. Naguib, M. 25<sup>th</sup> Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials / M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 992–1005.

2. Xin, M. MXenes and Their Applications in Wearable Sensors / M. Xin [et al.] // *Front. Chem.* – 2020. – V.8.

3. Römer, F. M. Controlling the Conductivity of  $Ti_3C_2$  MXenes by Inductively Coupled Oxygen and Hydrogen Plasma Treatment and Humidity / F. M. Römer [et al.] // *RSC Adv.* – 2017. – V.7, Iss. 22. – P. 13097–13103.

УДК 533.9.924+621.793.18

<sup>1</sup>Нестерчик Р.И., <sup>1</sup>То К.Т., <sup>1</sup>Голосов Д.А., <sup>2</sup>Бурдовицин В.А.,  
<sup>1</sup>Завадский С.М., <sup>1</sup>Мельников С.Н.  
БГУИР, г. Минск, Республика Беларусь  
ТУСУР, г. Томск, Российская Федерация

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА-ЦИРКОНИЯ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ МОЗАИЧНОЙ МИШЕНИ**

Одним из способов повышения температурной стойкости бинарных нитридных покрытий, улучшения их механических и триботехнических характеристик является добавление в состав пленок легирующих элементов (Al, Cr, Zr, C, и др.). При легировании в пленках формируется сложная многофазная структура, которая обеспечивает повышение микротвердости, снижение коэффициента трения, повышение термической стабильности и стойкости к окислению при высоких температурах [1, 2]. Значительное улучшение эксплуатационных характеристик покрытий нитрида титана может быть достигнуто при его легировании Zr. Высокая твердость и термодинамическая устойчивость таких соединений обусловлены большим подобием структур и близкими размерами атомов, что обеспечивает наличие значительных областей взаимной растворимости атомов Ti и Zr в соответствующих нитридах.

Пленки нитрида титана-циркония ( $Ti_{1-x}Zr_xN_y$ ) наносились методом реактивного распыления Ti-Zr мозаичной мишени в среде Ar/N<sub>2</sub> рабочих газов. Мозаичная мишень представляла собой Ti основу Ø 80 мм и толщиной 5 мм, в которую по Ø 42 мм впрессованы восемь Zr вставок Ø 14 мм. В ходе экспериментов подложки из титана ВТ-1 устанавливались на подложкодержатель на расстоянии 81 мм от поверхности мишени магнетрона. Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления 10<sup>-3</sup> Па и производилась предварительная ионная очистка подложек. Затем производилось нанесение слоев  $Ti_{1-x}Zr_xN_y$ . Для этого в газораспределительную систему магнетрона подавались рабочие газы. Расход Ar во всех процессах поддерживался постоянным и составлял  $Q_{Ar} = 50$  мл/мин. Расход азота изменялся от 0 до 12.5 мл/мин. Для распыления Ti-Zr мишени использовался биполярный асимметричный импульсный ток (частота следования импульсов 10 кГц, амплитуда положительного импульса 25 В и длительность 3 мкс). В процессе нанесения ток разряда магнетрона поддерживался постоянным  $I_t = 1.5$  А. При этом напряжение разряда, в зависимости от содержания азота, изменялось

от 451 до 507 В. Толщина наносимых пленок составляла от 2.1 до 2.7 мкм. Твердость покрытий измерялась с помощью измерителя микротвердости *Leika VMHT Mot*. Для измерений использовался индентор Кнупа. Измерения производились при нагрузке индентора 10 г (25 г) и времени сохранения нагрузки 15 с. Измерения коэффициента трения и объемного износа пленок проводились на трибометре *RPT-02* методом истирания при возвратно-поступательном движении контртела в условиях сухого трения. В качестве контртела использовался шарик  $\varnothing$  6.3 мм из стали ШХ15. Нагрузка индентора составляла 500 мН, скорость скольжения 2 мм/с, длина двойного прохода 14 мм, количество циклов трения – 1000.

На рис. 1 представлена зависимость твердости пленок  $Ti_{1-x}Zr_xN_y$  от концентрации азота в  $Ar/N_2$  смеси газов ( $\Gamma_{N_2}$ ). Из рисунка видно, что при увеличении потока  $N_2$  твердость пленок увеличивалась и достигала максимума 25.7 ГПа при  $\Gamma_{N_2}$  около 7.4 %. При дальнейшем увеличении  $\Gamma_{N_2}$  твердость пленок снижалась до 16 – 17 ГПа при концентрации азота около 12.3 %. Исследования триботехнических характеристик пленок в условиях сухого трения показали, что пленки, нанесенные в атмосфере  $Ar$ , имели сравнительно высокий коэффициент трения  $K_T = 0.7$  (рис. 2) и большой объемный износ  $2.38 \times 10^{-6} \text{ мм}^3$ . При повышении  $\Gamma_{N_2}$  коэффициент трения снижался до 0.1 – 0.18. При этом объемный износ пленок также снижался до  $(8.9 - 10.0) \times 10^{-8} \text{ мм}^3$  за двойной проход. Анализ зависимостей коэффициента трения от пути трения показал, что после начальной приработки пленки имели практически постоянный  $K_T$  на всех участках износа, что свидетельствовало об отсутствии слоистой структуры покрытий.

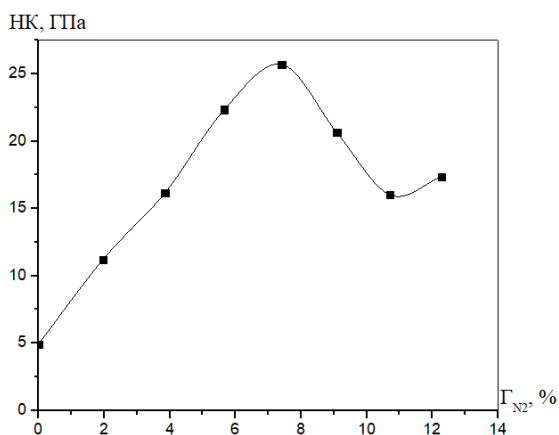


Рис 1. Зависимость твердости пленок  $Ti_xZr_{1-x}N_y$  от содержания азота в  $Ar/N_2$  смеси газов

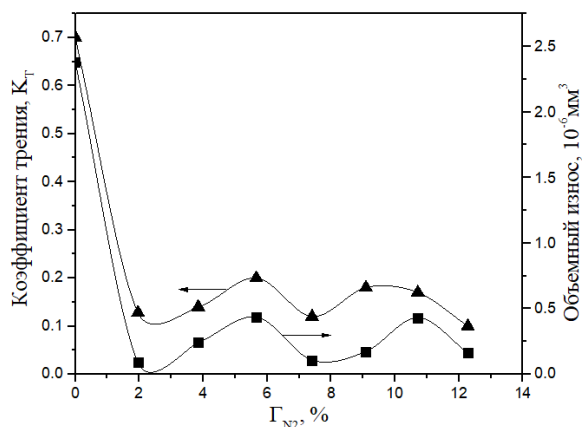


Рис 2. Зависимость коэффициента трения и объемного износа пленок  $Ti_xZr_{1-x}N_y$  от концентрации азота в  $Ar/N_2$  смеси газов



На рис. 3 представлены изображения дорожки трения пленок  $Ti_xZr_{1-x}N_y$ , нанесенных при разной концентрации азота в  $Ar/N_2$  смеси газов. Так при распылении Ti-Zr мишени в атмосфере Ar ширина дорожки трения составила 234.3 мкм (рис. 3, а). Разрушение покрытия происходило с отслоением пленки от подложки. При нанесении пленок в  $Ar/N_2$  смеси газов ширина дорожки трения уменьшалась и при  $\Gamma_{N_2} = 7.4\%$  составляла 83.5 мкм (рис. 3, б). При этом видно, что дорожка трения имеет равномерный износ по всей длине. Отсутствует разрушение покрытия и его отслоение от подложки.

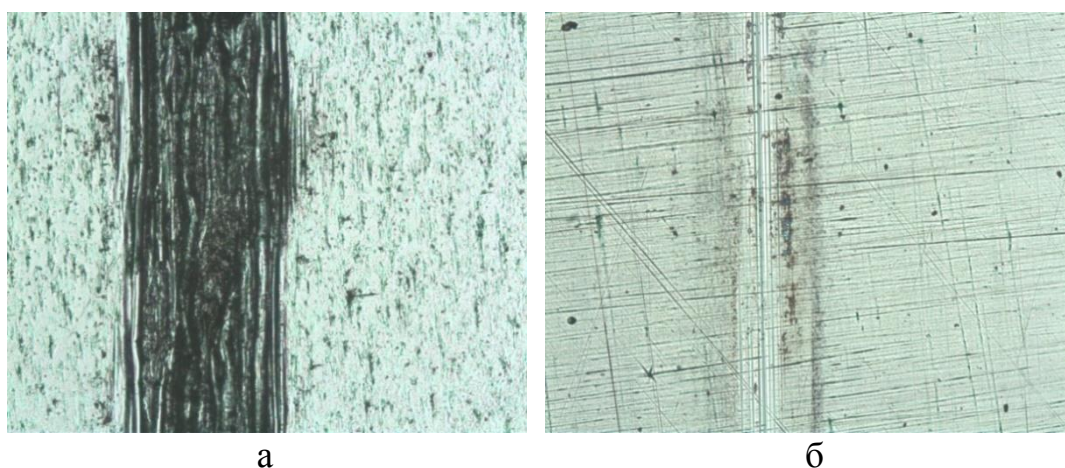


Рис 3. Дорожки трения пленок  $Ti_xZr_{1-x}N_y$ , нанесенных при различной концентрации азота в  $Ar/N_2$  смеси газов: а – 0 %; б – 7.4 %

Для исследования влияния повышенных температур на характеристики пленок  $Ti_xZr_{1-x}N_y$  производился их отжиг в воздушной атмосфере при температурах от 20 до 500 °С. Время отжига составляло 30 мин. После отжига пленок не отмечалось значительных изменений микрорельефа поверхности пленок и их отслоения. При температуре  $T = 200$  °С твердость пленок снижалась с 25.69 до 17.75 ГПа (рис. 4). При дальнейшем увеличении температуры до 300 °С твердость пленок увеличилась и достигала значения 24.24 ГПа и далее практически линейно снижалась до 5.13 ГПа при  $T = 500$  °С. Пленки, отожженные при  $T < 300$  °С, имели низкий коэффициент трения  $K_T = 0.12 - 0.15$  и объемный износ таких пленок составлял  $(8.6 - 10) \times 10^{-8}$  мм<sup>3</sup> (рис. 5). При повышении температуры от 300 °С до 500 °С коэффициент трения увеличился и достигал 1.0 после 50 – 120 циклов трения. При этом объемный износ увеличивался до  $3.17 \times 10^{-6} - 5.82 \times 10^{-5}$  мм<sup>3</sup> за двойной проход.

Анализ полученных результатов показывает, что при концентрации азота в  $Ar/N_2$  смеси газов около 6 – 8 % получены

однородные по толщине пленки нитрида титана-циркония с твердостью до 25.69 ГПа, коэффициентом трения менее 0.15 и объемом износа менее  $10^{-7}$  мм<sup>3</sup> за двойной проход. Данные пленки имеют недостаток азота. Сравнение механических и триботехнических характеристик полученных покрытий  $Ti_xZr_{1-x}N_y$  с традиционным нитридом титана показывает, что легирование цирконием позволяет увеличить практически на 17 % микротвердость и износостойкость покрытий. Однако при температурах более 300 °С отмечалось резкое снижение микротвердости пленок до 5 ГПа при  $T = 500$  °С и увеличение коэффициента трения и объемного износа пленок. Данное поведение, по-видимому, связано с окислением поверхности пленок и образованием кристаллитов оксидов титана и циркония.

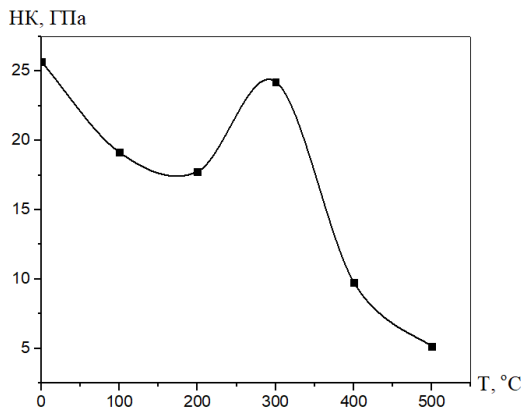


Рис 4. Зависимость твердости пленок  $Ti_xZr_{1-x}N_y$  от температуры отжига

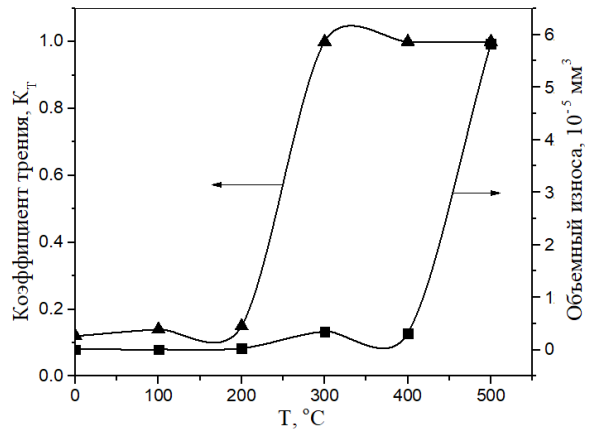


Рис 5. Зависимость коэффициента трения и объемного износа пленок  $Ti_xZr_{1-x}N_y$  от температуры отжига

Исследования выполнены при финансовой поддержке БРФФИ в рамках научного проекта № Т20Р-199 и РФФИ в рамках научного проекта № 20-58-00010 Бел\_а.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 476. – P. 1–29.
2. Musil, J. Hard amorphous nanocomposite coatings with oxidation resistance above 1000 °С / J. Musil, J. Vlcek, P. Zeman // *Advances in Applied Ceramics*. – 2008. – Vol. 107. – P. 148–154.

**ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ** **$\text{Nd}(\text{Ba},\text{Mg})(\text{Fe},\text{Co},\text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$** 

Слоистые кислороддефицитные перовскиты  $\text{LnBaMe}'\text{Me}''\text{O}_{5+\delta}$  (Ln – редкоземельный элемент (РЗЭ),  $\text{Me}'$ ,  $\text{Me}''$  – 3d-металлы) характеризуются комплексом особых свойств, наиболее значимыми из которых являются высокие значения электропроводности и коэффициента термо-ЭДС, а также содержат в своей структуре т.н. слабосвязанный кислород ( $\delta$ ), что позволяет рассматривать их как электродные материалы для твердооксидных топливных элементов, высокотемпературные термоэлектрики, материалы химических полупроводниковых сенсоров газов, катализаторы окисления углеводородов и т.д. [1]. Методами варьирования катионного состава слоистых перовскитов можно в значительной степени влиять на свойства получаемой керамики. Ранее нами было изучено влияние частичного замещения бария стронцием в  $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  на структуру, электротранспортные и термические свойства этой фазы [2], в настоящей работе исследованы магний-замещенные производные  $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ .

Образцы  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40$ ) получали по стандартной керамической технологии из  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (НО-Л),  $\text{BaCO}_3$  (ч.),  $\text{MgCO}_3$  (ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч.),  $\text{CuO}$  (ч.д.а.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.) которые смешивали в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch, прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Спеченные образцы подвергали повторному перетиранию и прессованию, после чего спекали на воздухе при 1273 К в течение 9 часов.

Полученные образцы, в пределах погрешности рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), были однофазными (рисунок 1) и имели тетрагональную структуру (пр. гр. симм.  $P4/mmm$ ). Как видно из данных таблицы 1, параметры элементарной ячейки менялись в пределах  $a = 3,910 - 3,915 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,708 - 7,729 \text{ \AA}$ , причем параметр  $a$  с ростом  $x$  практически не менялся, а параметр  $c$  несколько возростал, что объясняется уменьшением содержания в образцах  $\delta$ : от 0,72 для  $x = 0,00$  до 0,51 для  $x = 0,40$  (определено методом иодометрического титрования). Кажущаяся плотность образцов, рассчитанная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах 4,43–6,17 г/см<sup>3</sup>,

уменьшаясь с ростом степени замещения бария магнием. Пористость образцов составила 8,3–32,7%.

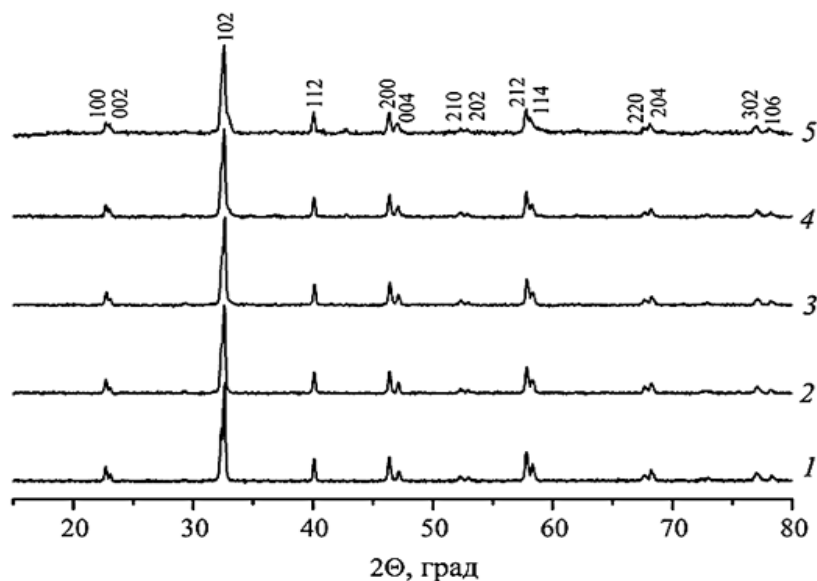


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы порошков твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0,00$  (1); 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4), 0,40 (5)

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ), степень тетрагонального искажения ( $c/2a$ ), кажущаяся плотность ( $\rho_{\text{каж}}$ ) и пористость ( $\Pi$ ) твердых растворов  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

$x$	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$c/2a$	$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\Pi$ , %
0,00	$3,914 \pm 0,001$	$7,708 \pm 0,001$	$118,1 \pm 0,004$	0,9847	6,17	8,3
0,05	$3,912 \pm 0,002$	$7,712 \pm 0,005$	$118,0 \pm 0,187$	0,9857	4,89	26,7
0,10	$3,910 \pm 0,002$	$7,710 \pm 0,006$	$117,9 \pm 0,207$	0,9859	4,43	32,7
0,20	$3,914 \pm 0,002$	$7,715 \pm 0,002$	$118,2 \pm 0,178$	0,9856	4,44	30,7
0,40	$3,915 \pm 0,002$	$7,729 \pm 0,006$	$118,5 \pm 0,231$	0,9871	4,43	27,1

Как видно из рисунка 2, электропроводность полученных материалов, измеренная на воздухе в интервале температур 300–1100 К, вблизи комнатной температуры носила полупроводниковый ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ), а при повышенных температурах – металлический ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ) характер, проходя через максимум вблизи 660–730 К. Значения коэффициента термо-ЭДС керамики во всем интервале температур были положительными. На температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС вблизи 630–700 К наблюдался минимум. Наличие экстремумов на температурных зависимостях удельной электропроводности и коэффициента Зеебека обусловлено

выделением из образцов слабосвязанного кислорода. В целом, значения электропроводности керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  уменьшались, а коэффициента термо-ЭДС – возрастали при увеличении степени замещения бария магнием.

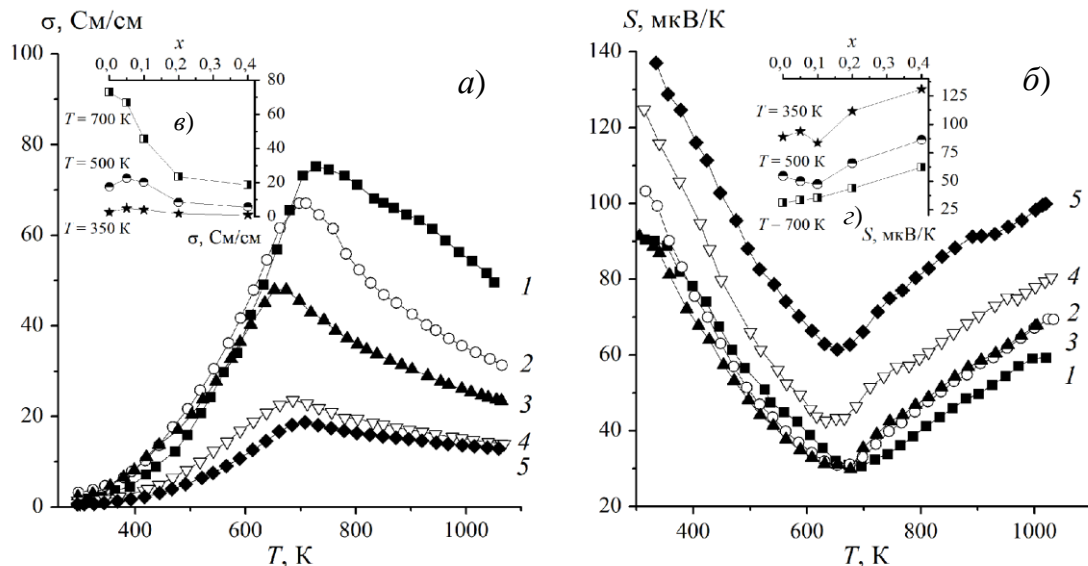


Рисунок 2 – Температурные (*а, б*) и концентрационные (*в, г*) зависимости удельной электропроводности (*а, в*) и коэффициента термо-ЭДС (*б, г*) керамики состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ :  $x = 0,00$  (1); 0,05 (2), 0,10 (3), 0,20 (4), 0,40 (5)

Величины кажущейся энергии активации проводимости ( $E_\sigma$ ), активации носителей заряда ( $E_S$ ), активации миграции носителей ( $E_m$ ) рассчитывали по методикам, приведенным в [2]. Как видно из данных, представленных в таблице 2, значения указанных параметров электропереноса керамики  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  мало изменяются при варьировании ее катионного состава.

Исходя из полученных значений удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС по методике [3] были рассчитаны значения взвешенной подвижности носителей заряда ( $\mu_B$ ), а при помощи уравнения  $\sigma = e \cdot n \cdot \mu_B$  ( $e$  – заряд электрона) – значения концентрации носителей заряда («дырок») ( $n$ ). Было установлено, что в интервале температур 400–700 К значения  $\mu_B$  изменяются в пределах 0,1–0,7  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$  (рисунок 3), уменьшаясь при возрастании температуры и слабо изменяются при варьировании катионного состава образцов. Концентрация носителей заряда в  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$  в том же интервале температур изменялась в пределах  $(4\text{--}250) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , возрастая при увеличении температуры и уменьшаясь при увеличении степени замещения бария магнием.

Таблица 2 – Значения кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_{\sigma}$ ), энергии возбуждения ( $E_S$ ) и переноса ( $E_m$ ) носителей заряда в твердых растворах  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

$x$	$E_{\sigma}$ , эВ	$E_S$ , эВ	$E_m$ , эВ
0,00	0.254	0.048	0.206
0,05	0.213	0.049	0.164
0,10	0.194	0.042	0.152
0,20	0.218	0.060	0.158
0,40	0.227	0.060	0.167

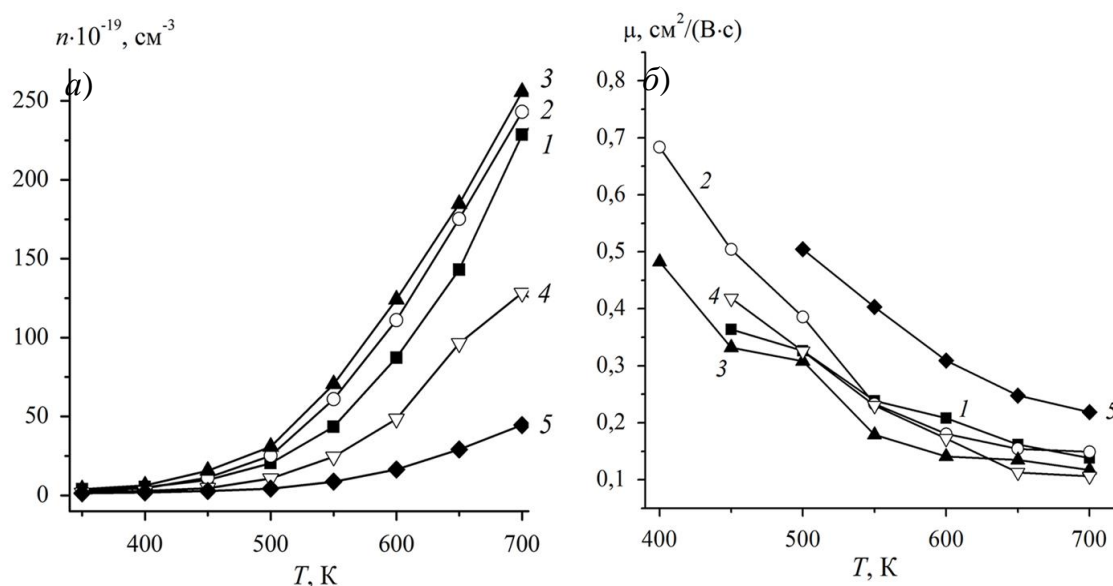


Рисунок 3 – Температурные зависимости концентрации (а) и взвешенной подвижности носителей заряда (б) керамики состава  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Mg}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$   $x = 0,00$  (1);  $0,05$  (2),  $0,10$  (3),  $0,20$  (4),  $0,40$  (5)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Kharytonau D.S., Medvedev D.A. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Materials. 2022. V. 15. № 1. P. 141.
2. Klyndyuk A.I., Zhuravleva Ya.Yu., Gundilovich N.N. Crystal structure, thermal and electrotransport properties of  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.20$ ) solid solutions // Chimica Techno Acta. 2021. V. 8. N. 3. P. 20218301.
3. Snyder G.J., Snyder A.H., Wood M., Gurunatham R., Snyder B.H., Niu C. Weighted Mobility // Adv. Mater. 2020. V. 35. P. 200153.

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ТАРНЫХ СТЕКОЛ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СТЕКЛОБОЯ**

Производство и потребность стеклянной тары в последние годы во всем мире имеет устойчивую тенденцию к росту. С каждым годом проблемы стабильности качества стеклотары, его контроля и управления проявляются все с большей остротой. Это связано с противоречивой тенденцией последних лет: с одной стороны, во всем мире повышаются требования к качеству стекла, а с другой – возникает необходимость использования в стекловарении нестабильных по составу сырьевых материалов. С некоторых пор отходы стекла, полученные при формовании и дальнейшей обработке изделий, стали возвращать в производство в виде так называемого собственного боя путем добавления его к шихте. Использование привозного стеклобоя позволяет использовать разный по цвету и составу стеклобой. Традиционное соотношение шихта / стеклобой для стеклотарного производства поддерживается на уровне (70–75 : 25–30) мас.%. Преимущества, которые обеспечивает введение боя стекла в шихту, хорошо известны [1–2]:

- снижение производственных энергетических затрат. Так, в производстве стеклотары потребление энергоносителей снижается примерно на 2,5 % на каждые 10 % стеклобоя, введенного в технологический процесс;

- отсутствие побочных эффектов. Стекло – на 100 % рециркулируемый материал; процесс его переработки – это замкнутый цикл, не создающий отходов или побочных продуктов;

- снижение объема вредных выбросов. В производстве стеклотары каждые 10 % стеклобоя в шихте снижают содержание в выбросах: пыли – на 8 %, оксидов азота – на 4 %, диоксида серы – на 10 %;

- экономия сырья. Каждая тонна переработанного стеклобоя экономит около 650 кг кварцевого песка, 185 кг соды и около 100 кг карбонатного сырья;

- снижение площади, занимаемой отходами, что позволяет сохранять в обороте сельхозугодия.

В зарубежной практике содержание стеклобоя в шихте может достигать 90 %, в то время как в настоящее время у нас вводят в среднем 30 %. Целью настоящей работы является исследование



возможности увеличения содержания стеклобоя, вводимого в шихту, в производстве тарного стекла.

В качестве состава стекла для синтеза тарных стекол выбран промышленный состав тарного стекла, внедренный в производство на ОАО «Гродненский стеклозавод». Количество вводимого стеклобоя (зеленого цвета от разных производителей стеклотары) составило 50–90 мас. %. Синтез стекол проводили в фарфоровых тиглях емкостью 200 мл в газовой печи. Температура варки стекол составляла 1450 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Следует отметить, что при варке стекол в тиглях небольшого объема сложно обеспечить полное осветление стекломассы, однако объем газовой фазы зависит от технологических свойств стекла. На рис. 1 приведены макроснимки образцов стекол с содержанием стеклобоя 50 и 90 мас. % соответственно.

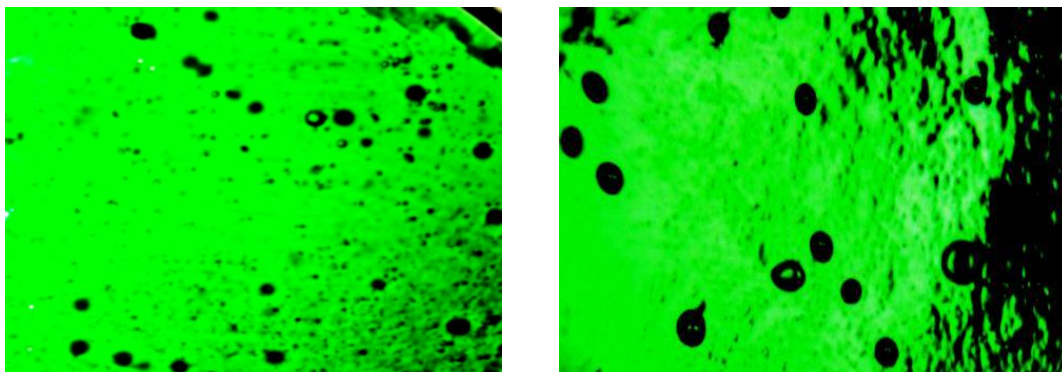


Рис. 1. Макроснимки образцов стекол с содержанием стеклобоя 50 и 90 мас. % соответственно

Объемная доля газовой фазы в образцах стекол определена методом «точек». Показано, что с возрастанием количества введенного стеклобоя скорость осветления снижается, а доля газовых включений растет. В этом случае на производстве следует применять технологические приемы, способствующие процессу осветления стекломассы: бурление, перемешивание, заглубление бассейна в зоне осветления.

Спектры пропускания стекол практически не зависят от содержания стеклобоя в составе шихты. Для всех стекол можно выделить полосы при 550 и 678 нм, обусловленные преобладанием ионов  $\text{Cr}^{3+}$ . Для состава с высоким содержанием стеклобоя – 90 % также прослеживается полоса при 400 нм, что обусловлено наличием ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .



Механическая прочность стекол (рис. 2) снижается с увеличением содержания стеклобоя в составе шихты, что может быть обусловлено дефектами при подготовке образцов и ростом доли газовой фазы.

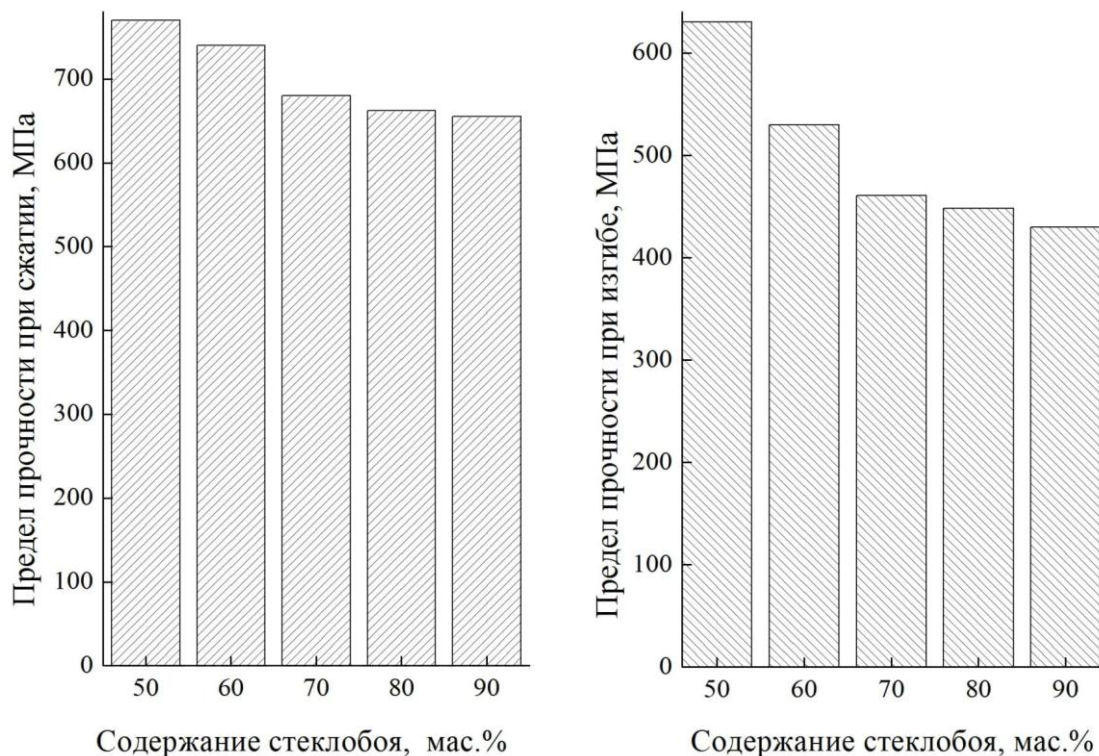


Рис.2. Зависимость механической прочности от содержания стеклобоя в составе шихты

Введение в состав шихты повышенных количеств стеклобой дает значительную экономию сырьевых материалов (в первую очередь кальцинированной соды) и топлива, однако и влечет за собой некоторые изменения в технологии варки стекол (изменение температурного режима печи, времени плавления и осветления стекломассы, выработочных свойств стекол). В данной работе показано, что содержания стеклобоя приводит к приросту прибыли от реализации продукции, однако с учетом технологии производства для стекловаренной печи производительностью 40 т/сут. рекомендуется использование содержания стеклобоя в количестве 70 мас. %.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Терещенко, И.М. Технология производства стеклянной тары / И.М. Терещенко, А.П. Кравчук. – Минск: БГТУ, 2014. – 377 с.
2. Чупрова, Л.В. Отходы производства и потребления стекла как сырье для получения качественной продукции / Л.В. Чупрова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 12 – С. 640–644.

## ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВНУТРЕННИХ СЛОЕВ ПЭ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА СПЛАВЕ Д16Т

Сплав Д16Т широко применяются в различных областях промышленности. Однако, вследствие низкой коррозионной стойкости и износостойкости конструкций и изделий, изготовленных из этого сплава, его в основном применяют после получения на нем защитных покрытий. В настоящее время для получения на них защитных покрытий широко применяется метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1,2].

После ПЭО алюминиего сплава в щелочно-силикатном формируются двухслойные покрытия. Только внутренние слои ПЭ покрытий имеют высокие функциональные свойства [1,3,4].

Микротвердость внутренних слоев покрытий со средней толщиной не менее 80 мкм, как установлено, нами  $1840 \pm 140$  HV. Она практически не зависит как от заданной плотности тока при проведении процессов ПЭО, так и от их толщины при их средних значениях от 50 до 70 мкм. Высокая микротвердость, несомненно, обусловлено большой (до 30% масс. [1,5]) концентрацией в композиционных покрытиях на основе  $\gamma$ - $Al_2O_3$  высокотемпературной модификации оксида алюминия ( $\alpha$ - $Al_2O_3$ ). Микротвердость внутренних слоев покрытий, толщина которых 50; 70 мкм, указывает и на их высокую износостойкость [1]. Следует отметить, что чем толще внутренний слой ПЭ покрытий, тем больше будет длительность его работоспособности в условиях трения.

Антикоррозионная способность внутренних слоев очень высокая. После выдержки в камере соляного тумана образцов из сплава Д16Т с ПЭ покрытиями, внутренняя толщина которых около 50; 70 мкм в течение 480ч с соблюдением требований ГОСТ 9.308-85, на их поверхности отсутствовали коррозионные поражения.

Электрохимические испытания подтвердили высокую антикоррозионную способность этих внутренних слоев ПЭ покрытий толщиной приблизительно 50; 70 мкм; анодные и катодные токи сплава Д16Т значительно уменьшаются по сравнению со сплавом Д16Т без защитного покрытия (рис. 1).

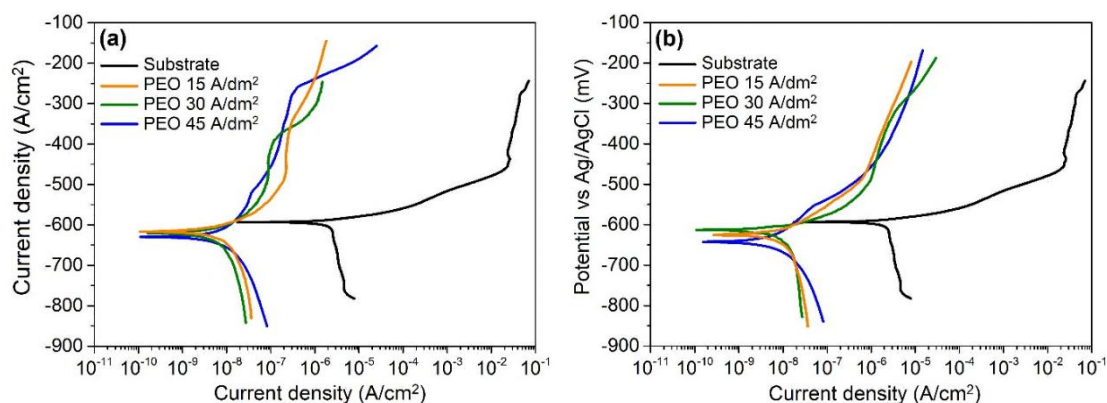


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые при нахождении сплава Д16Т без и с ПЭ покрытиями в 3 % водном растворе NaCl, после их сошлифовки приблизительно до толщины внутренних слоев: а) 50, б) 70 мкм.

Адгезия ПЭ покрытий толщиной 80–130 мкм, полученных при заданных значениях плотности выпрямленного тока (10; 45 А/дм<sup>2</sup>) к сплаву Д16Т является очень низкой – не превышает 5 МПа.

Низкой является и адгезия внешних слоев к внутренним слоям ПЭ покрытий, толщина которых около 80; 130 мкм, полученных на сплаве Д16Т при плотностях переменного тока 15; 30; 45 А/дм<sup>2</sup> - ее значения не превышают 10; 9; 7 МПа соответственно. При этом их адгезия практически не зависит от толщины покрытий.

Внутренние слои ПЭ покрытий имеют значительно большую адгезию к металлической основе. Адгезия этих слоев ПЭ покрытий к металлической основе является функцией от их толщины, но не от плотности заданного переменного тока. После получения покрытий методом ПЭО на сплаве Д16Т при средних толщинах внутренних слоев покрытий около 50 мкм она равна  $39,5 \pm 5,5$ ;  $38,0 \pm 6,5$ ;  $39,5 \pm 6,5$  МПа, а при 70 мкм –  $32,0 \pm 4,5$ ;  $33,5 \pm 4,0$ ;  $34,5 \pm 3,5$  МПа соответственно.

Значительное различие в адгезии внешних слоев к внутренним и последних к металлической основе указывает на различные механизмы их формирования на алюминиевом сплаве.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ракоч, А.Г. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов / А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, А.В. Дуб // М.: ИД МИСиС. – 2017. – 159 с.
2. Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов // М.: ЭКОМЕТ. – 2005. – 368 с.

3. Sonova, A.I. and O.P. Terleeva, Morphology, structure, and phase composition of microplasma coatings formed on Al-Cu-Mg alloy / A.I. Sonova, O.P. Terleeva // Protection of Metals. – 2008. – V. 44. – P. 65–75.
4. Rakoch, A.G. Model concepts on the mechanism of microarc oxidation of metal materials and the control over this process / A.G. Rakoch, V.V. Khokhlov, V.A. Bautin, N.A. Lebedeva, Yu.V. Magurova, I.V. Bardin // Protection of Metals. – 2006. – V. 42. – P. 158–169.
5. Саакиян, Л.С. Применение поверхностного упрочнения алюминиевых сплавов и покрытий для повышения коррозионно-механической стойкости деталей нефтегазопромыслового оборудования / Л.С. Саакиян, А.П. Ефремов, Л.Я. Ропяк, А.В. Эпельфельд // М.: ВНИИОЭНГ. – 1986. – 60 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ  
НИКЕЛЕВЫХ ПЕН ПО ОТНОШЕНИЮ К АНОДНОЙ  
РЕАКЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ**

Водород – перспективный экологически чистый источник энергии. Одним из способов его получения является щелочной электролиз, который сопровождается выделением водорода и кислорода. Эти реакции, как правило, протекают при довольно высоких перенапряжениях, поэтому для снижения энергозатрат широко используются электроды с высокоразвитой поверхностью. К таким каталитически активным материалам относятся никелевые пены, которые получают электролитически с использованием динамической матрицы из пузырьков водорода при высоких плотностях тока [1]. В дальнейшем пены никеля могут служить носителями катализаторов – как катодных, так и анодных.

Целью настоящей работы являлась оценка эффективности использования электролитических никелевых пен для снижения анодного перенапряжения при электролизе воды.

Рабочие электроды были изготовлены из медных пластин, на поверхность которых предварительно наносили слой никеля толщиной 9 мкм из электролита Уоттса (280 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 50 г/л  $\text{NaCl}$ , 35 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) при плотности тока  $0,015 \text{ A/cm}^2$ . На одной из сторон пластины выделяли квадрат площадью  $0,42 \text{ cm}^2$ , который являлся поверхностью рабочего электрода при получении пен. Остальную поверхность электрода изолировали при помощи поливинилхлоридного лака и тефлоновой ленты.

Пены никеля осаждали из раствора  $0,2 \text{ M NiCl}_2$ ,  $2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH} = 3,2$ ) [2] при температуре  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  и плотности тока  $0,3 \text{ A/cm}^2$  в расчете на начальную геометрическую поверхность. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую пластину. Электрохимические измерения проводили при помощи электрохимической станции Solartron 1280С. Пены никеля осаждали в течение 5 и 10 минут, после чего образцы тщательно промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Рабочие электроды взвешивали до и после электролиза для определения

выхода по току никеля. Выход по току практически не менялся и составил ~69 %.

Для оценки каталитических свойств пен по отношению к реакции выделения кислорода снимали анодные поляризационные кривые в растворе 1 М NaOH при скорости развертки потенциала 1 мВ/с на гладком никелевом покрытии и на пенах разной толщины. Все расчеты были отнесены к геометрической площади (0,42 см<sup>2</sup>). В том же растворе снимали импедансные спектры с амплитудой входного сигнала 10 мВ в диапазоне частот от 20 кГц до 0,1 Гц для определения сопротивления переноса заряда. Поляризационные и импедансные характеристики полученных материалов сравнивали со свойствами гладкого никелевого покрытия. Рабочим электродом была никелевая пена. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали платиновую пластину и хлоридсеребряный электрод, соответственно. Потенциалы были пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода.

Толщину никелевых осадков оценивали по фотоизображениям шлифа поперечного сечения электрода с осадком с помощью металлографического микроскопа Olympus BX-51. Анализ микрофотографий внешнего вида электродов позволил определить размер и количество крупных пор на внешней поверхности пены.

С помощью электронного сканирующего микроскопа Tescan VEGA 3 была исследована морфология никелевых пен.

Исследования в 1 М NaOH показали, что анодные кривые, снятые на электродах с пенами никеля, смещены в область более отрицательных значений потенциалов (рис. 1) по сравнению с кривой на гладком никелевом электроде, т. е. выделение кислорода на пенах протекает с меньшим перенапряжением.

В качестве критерия эффективности никелевой пены как анодного материала рассматривали разницу анодных потенциалов выделения кислорода на гладком никеле ( $E_{\text{глад}}$ ) и на пене ( $E_{\text{пены}}$ ) при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup> (рис. 1):  $\Delta E_{\text{эф}} = E_{\text{глад}} - E_{\text{пены}}$ . Чем толще никелевый осадок, тем больше поверхность, на которой выделяется кислород. При этом растет доля крупных пор, через которые происходит эвакуация пузырьков кислорода, а их средний размер уменьшается незначительно (рис. 2). Эти факторы приводят к снижению анодного перенапряжения (табл. 1).

Для фитинга импедансных спектров была использована эквивалентная схема (рис. 3), состоящая из сопротивления раствора  $R_1$  и элемента постоянной фазы  $CPE$ , соединенного параллельно с сопротивлением переноса заряда  $R_2$ . Элемент  $CPE$  позволяет учесть

распределение емкости двойного слоя на пористой поверхности электрода. Анализ годографов (рис. 3) показал, что использование никелевых пен в качестве анода позволяют на порядок снизить сопротивление переноса заряда  $R_2$  (табл. 2), что так же свидетельствует о снижении анодного перенапряжения по сравнению с гладким никелевым электродом.

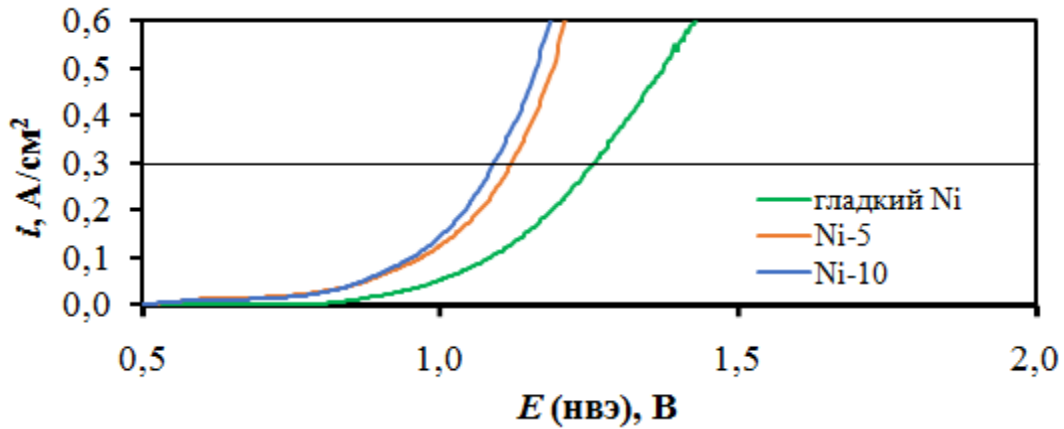


Рис. 1. Поляризационные кривые в растворе 1 М NaOH на гладком электроде и на пенах, полученных за 5 (Ni-5) и 10 (Ni-10) минут.

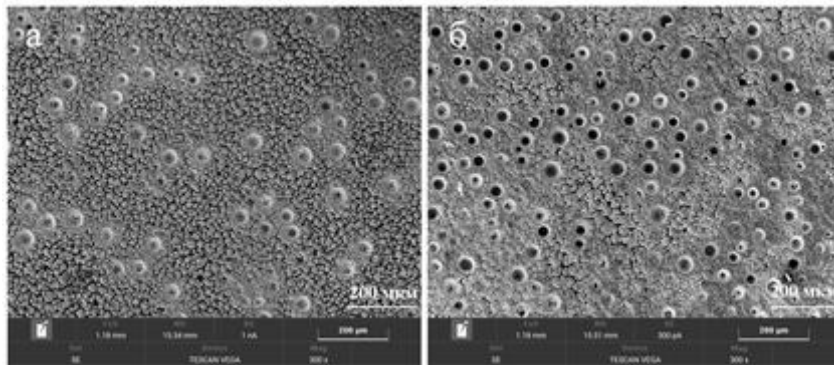


Рис. 2. Микрофотографии электродов с пенами никеля, полученными при  $0,3 \text{ A/cm}^2$  за 5 (а) и 10 (б) минут.

Таблица 1 – Макропористость и эффективность никелевых пен

	Толщина пены, мкм	Доля макропор	Средний размер пор, мкм	$\Delta E_{\text{эф}}$ , мВ
Ni-5	32	0,20	23	138
Ni-10	61	0,25	21	167



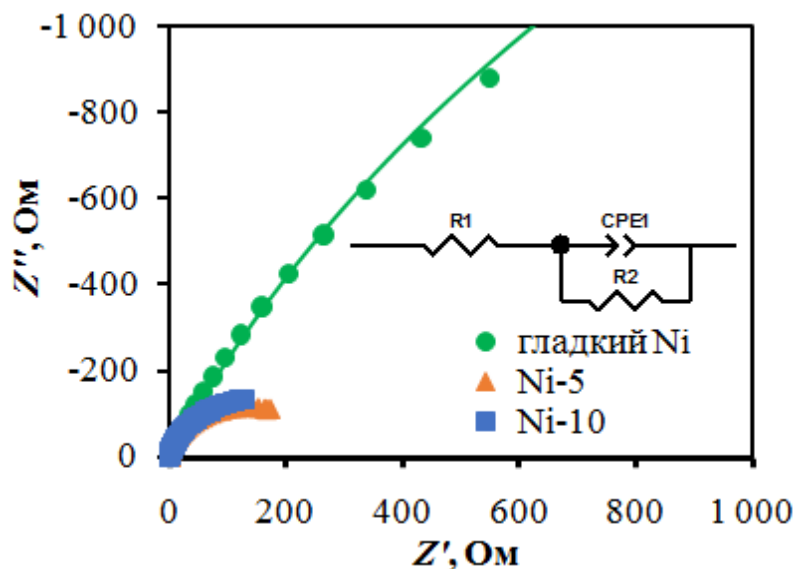


Рис. 3. Импедансные спектры, снятые в 1 М NaOH на гладком электроде и на пенах, полученных за 5 (Ni-5) и 10 (Ni-10) минут.

Таблица 2 – Параметры эквивалентной схемы

	$R_1$	$CPE-T$	$CPE-p$	$R_2$
гладкий Ni	0,97	0,0002	0,76	6095
Ni-5	1,30	0,0032	0,88	284
Ni-10	1,31	0,0054	0,88	334

Таким образом, при увеличении толщины никелевой пены происходит снижение перенапряжения выделения кислорода в растворе щелочи и повышение эффективности пен никеля как анодного материала при электролизе воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Plowman, B.J. Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition / B.J. Plowman, L.A. Jones, S.K. Bhargava // Chem. Commun. – 2015. – Vol. 51. – P. 4331–4346.
2. Trofimova, T.S. Modelling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction / T.S. Trofimova, T.N. Ostanina, V.S. Nikitin, V.M. Rudoi, N.I. Ostanin, A.A. Trofimov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 16857–16867.



А.С. Похоренко<sup>1</sup>, А.А. Пилипенко<sup>2</sup>,  
Г.И. Щербакова<sup>1</sup>, М.С. Варфоломеев<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия  
<sup>2</sup>МАИ, Москва, Россия

## **ГАФНИЙОКСАНАЛЮМОКСАН, КАК СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

В настоящее время технология литья по выплавляемым моделям является типичным методом, применяемым для получения сложных литых изделий из химически активных сплавов.

Для изготовления керамической литейной формы в литье по выплавляемым моделям используются множество керамических материалов. В частности, для литья жаропрочных и титановых сплавов в качестве основы используется электрокорунд, а в качестве связующего материала – этилсиликаты или кремнезоли, образующие после прокаливания диоксид кремния, наличие которого в керамической форме крайне нежелательно. Активные легирующие элементы в составе химически активных сплавов при высоких температурах вступают в реакцию с материалом формы, что приводит к образованию на поверхности литых изделий металлооксидного слоя значительной толщины.

Все это требует использование только бескремнеземных связующих материалов. Такое связующее было разработано в ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС» на основе алюминийорганических соединений, опытные партии которого были исследованы и успешно опробованы в МАИ [1].

В последние годы, разрабатываются новые высокожаропрочные сплавы, химический состав которых становится более сложным. В процессе заливки, неизбежно протекают межфазные реакции между расплавом и традиционной керамической формой из-за высокого содержания активных элементов, таких как Al, Cr, Ti, Hf и другие [2].

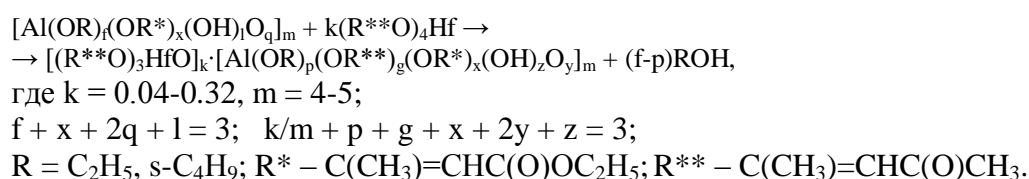
Требуются новые керамические огнеупорные материалы (прежде всего связующие) с повышенными температурными характеристиками, отвечающие определенным целевым свойствам.

Керамика на основе  $Al_2O_3$  (2050 °С) и  $HfO_2$  (2910 °С) нашла широкое применение в металлургической промышленности, в связи с

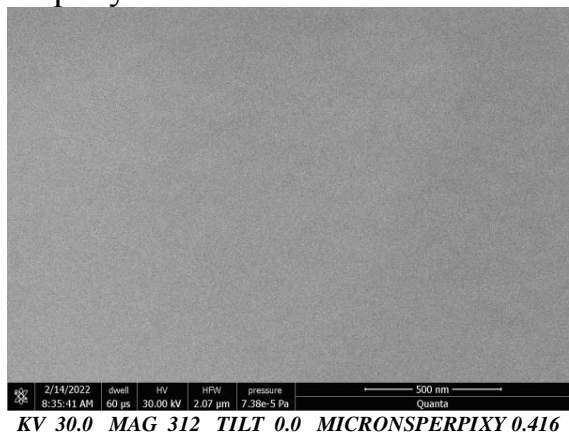
тем, что эти оксиды термически стабильны при повышенных температурах [3].

Благодаря высокой температуре плавления, окислительной устойчивости, химической инертности, низкой летучести диоксид гафния используется в конструкционной и функциональной керамике, предназначенной для работ в области высоких температур.

Соконденсацией хелатированного алкоксиалюмоксана (этилацетоацетатэтоксигидроксиалюмоксана) [2] и ацетилацетоната гафния синтезировали органогафнийоксаналюмоксан по схеме:



Морфологию поверхности и элементный состав органогафнийоксаналюмоксана изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), совмещенного с энергодисперсионным анализатором (ЭДС). Результаты представлены на рисунке 1.



Элемент	Мас. %	Ат. %
C	36.60	54.49
O	29.63	33.11
Al	16.03	10.62
Hf	17.74	01.78

Рисунок 1 – СЭМ-изображение и элементный анализ органогафнийоксаналюмоксана

На рисунке 2 представлена термограмма для органогафнийоксаналюмоксана, где наблюдается (кривая TGA) двухступенчатое уменьшение массы (общая убыль массы ~ 64 мас.%), причем основная потеря массы происходит в интервале температур с 200 °С до 500 °С, далее керамический остаток изменяется мало, что соответствует суммарному содержанию  $Al_2O_3$  и  $HfO_2$ .

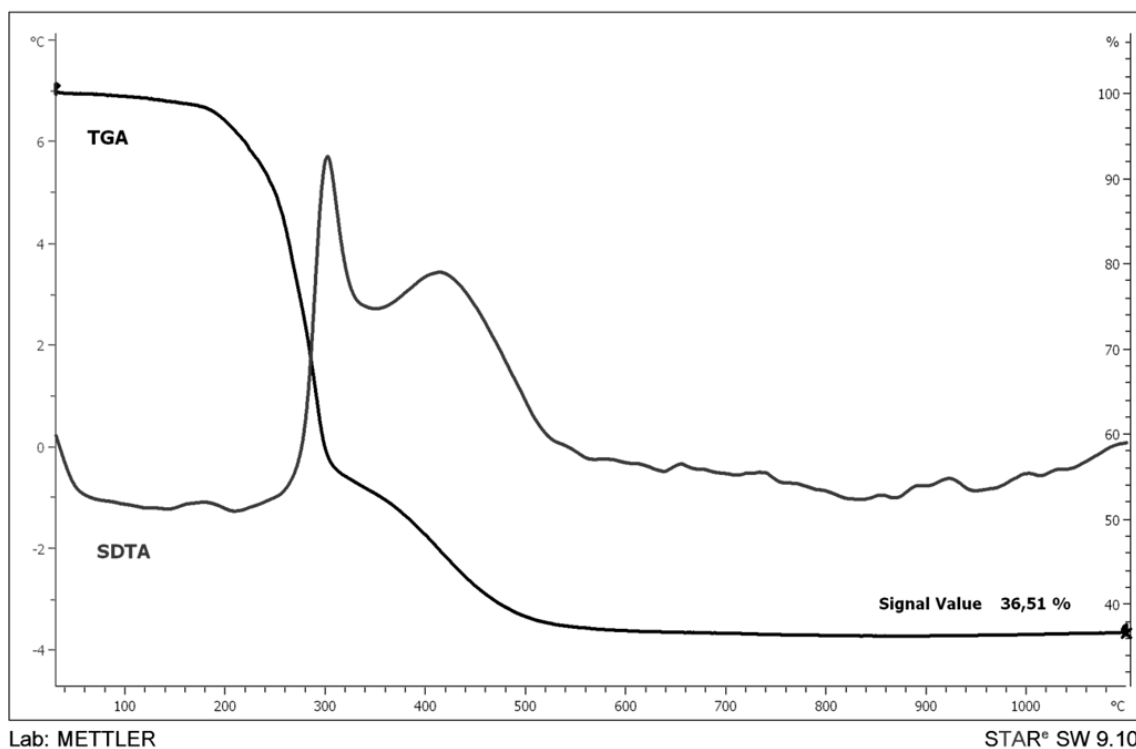


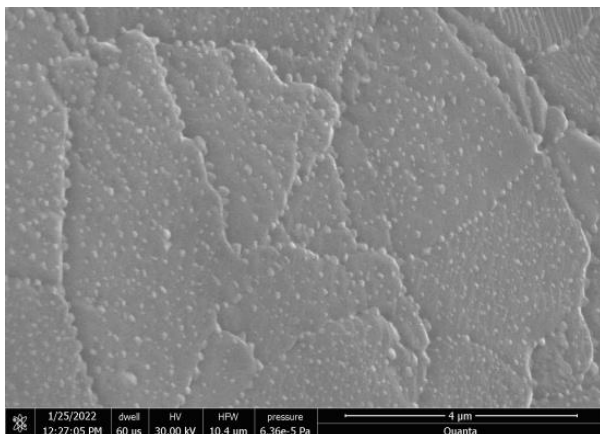
Рисунок 2 – ТГА органогафнийоксаналюмоксана

Спиртовой раствор олигомерного органогафнийоксаналюмоксана использовали в качестве связующего для электрокорунда с целью получения образцов керамических литейных форм, представленных на рисунке 3.



Рисунок 3 – Фото опытных образцов керамических литейных форм, обожженных при 1350 °С

Методом СЭМ была изучена морфология поверхности и элементный состав керамического образца, полученного после пиролиза органогафнийоксаналюмоксана при 1500 °С (рисунок 4).



Элемент	Мас. %	Ат. %
O	32.96	57.07
Al	37.31	38.31
Hf	29.74	04.62

***KV 30.0 MAG 625 TILT 0.0  
MICRONSPERPIXY 0.208***

Рисунок 4 – СЭМ-изображение и элементный анализ образца керамики, полученного после пиролиза при 1500°C органиофнийоксаналюмоксана

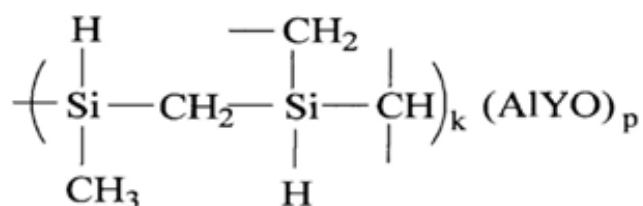
Результаты исследования показывают, что керамообразующие органиофнийоксаналюмоксаны могут быть использованы в качестве связующего материала при получении высокотермостойкой керамики для литья высокожаропрочных химически активных сплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Varfolomeev, M.S., Shcherbakova, G.I. Interaction of a Ceramic Casting Mold Material of the  $Al_2O_3$ – $Al_2O_3$  composition with a Nickel-Based Superalloy / M.S. Varfolomeev, G.I. Shcherbakova. *Int. J. Met.* – 2021. – 15,4. – P. 1309–1316.
2. Bondarenko, Y.A., Kolodyazhnyy, M.Y., Surova, V.A. Creation of high-temperature heat-resistant alloys based on refractory matrices and natural composites / Y.A. Bondarenko, M.Y. Kolodyazhnyy, V.A. Surova. *Inorg. Mater. Appl. Res.* – 2021. – 12. – P. 1157–1163.
3. Wang, H., Yang, J., Meng, J., Yang, Y., Zhou, Y. Wettability and interfacial reactions of a low Hf-containing nickel-based superalloy on  $Al_2O_3$ -based,  $SiO_2$ -based,  $ZrSiO_4$ , and  $CoAl_2O_4$  substrates / H. Wang, J. Yang, J. Meng, Y. Yang, Y. Zhou. *Ceram. Int.* – 2020. – 46. – P. 22057–22066.
4. Shcherbakova, G.I., Storozhenko, P.A., Tsirlin, A.M., Murkina, A.S., Varfolomeev, M.S., Kuznetsova, M.G., Polyakova, M.V., Trokhachenkova O.P. Chelated alkoxyalumoxanes and a silica-free binder based on them / G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, A.M. Tsirlin, A.S. Murkina, M.S. Varfolomeev, M.G. Kuznetsova, M.V. Polyakova, O.P. Trokhachenkova. *Inorg. Mater.* – 2007. – 43, 3. – P. 320–328.

## МЕТАЛЛОКАРБОСИЛАНЫ И МОДИФИЦИРОВАННАЯ КАРБИДОКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ

Соконденсацией олигодиметилсилиленметиленов и органоиттриоксаналюмоксановых олигомеров (ОИА) были синтезированы металлокарбосиланы (AlYПКС) общей формулы [1]:



где  $k = 15-30$ ;  $p = 0,15-3,0$ ; мольное отношение  $\text{Al:Y} = (1,5-20):1$ .

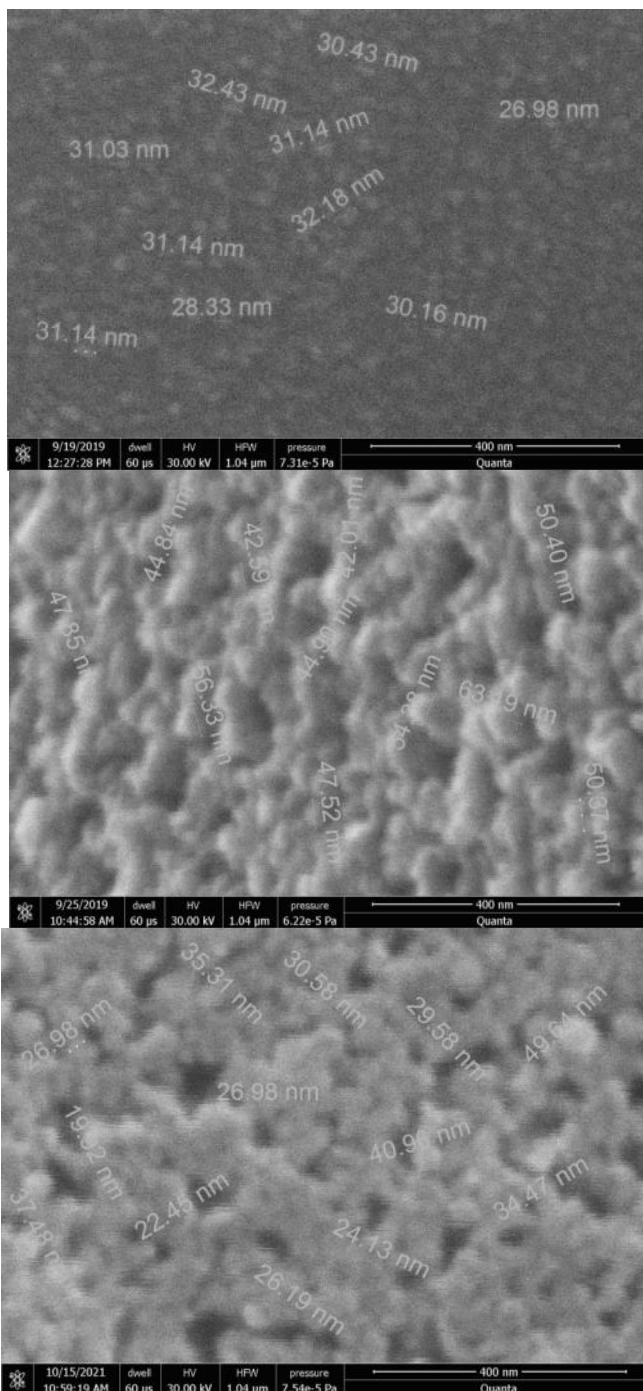
Синтезированные металлокарбосиланы (таблица 1) представляют собой твердые олигомеры темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в толуоле, гексане, ксилоле и бензоле.

Таблица 1 – Элементный анализ и керамический выход после ТГА в аргоне до 1100 °С AlYПКС

№	Массовое соотношение SiC: (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Моль Al:Y	Элементный анализ, % мас.					Si-H, % мас.	C, % мас. (ТГА)
			C	H	Si	Al	Y		
1	10:90	20:1	37,70	7,50	48,80	1,98	0,48	–	79,18
2	0,5:99,5	20:1	40,00	8,10	50,30	0,017	0,15	0,49	65,16
3	1:99	1,67	38,00	7,40	38,40	<0,022	1,30	0,59	83,89

Из синтезированных металлокарбосиланов (таблица 1) были получены образцы модифицированной карбидокремниевой керамики. Процесс термотрансформации металлокарбосиланов проводили ступенчато – сначала до 1100 °С, затем до 1500 °С и 1900 °С в среде аргона.

Морфологию поверхности и элементный состав керамики–1100(Ar), керамики–1500(Ar) и керамики–1900(Ar) определяли методом СЭМ с рентгеновским элементным микроанализом. Результаты СЭМ представлены на рисунке 1.



Element	Wt%	At%
C K	29.34	48.69
O K	02.14	02.67
AlK	00.84	00.62
SiK	67.68	48.03

a

Element	Wt%	At%
C K	30.70	49.98
O K	03.33	04.07
AlK	00.83	00.60
SiK	65.14	45.35

б

Element	Wt%	At%
C K	38.71	59.64
O K	00.54	00.62
AlK	00.56	00.39
SiK	59.50	39.21
Y K	00.69	00.14

в

Рис 1. Морфология поверхности и элементный анализ керамики из AlYPCs в аргоне после: 1100 °C (а), 1500 °C (б), 1900 °C (в).

Рентгеновские исследования керамики–1900(Ar) показали, что образцы низкокristаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий (рисунок 2).

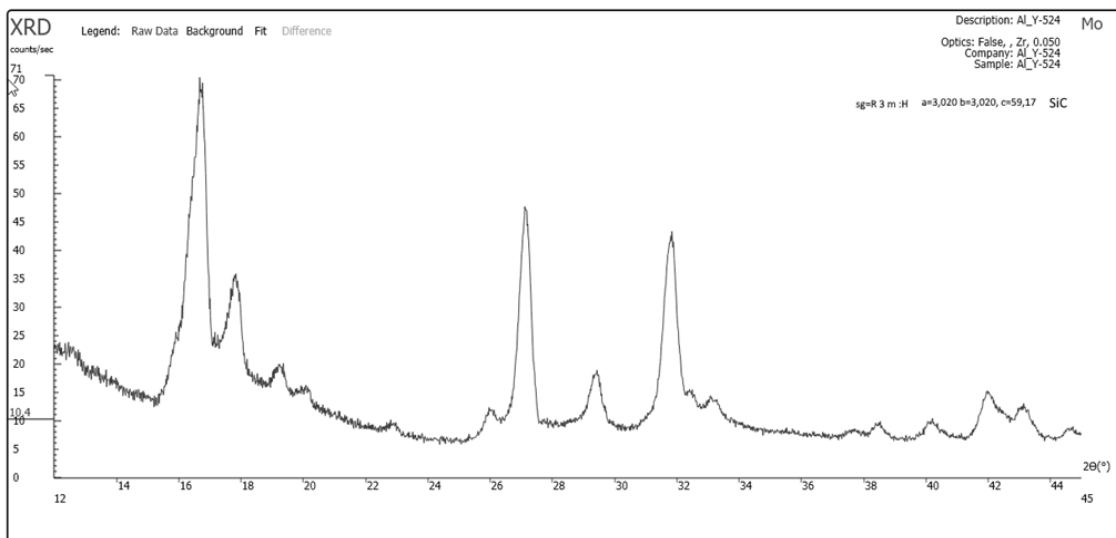


Рис 2 – Дифрактограмма образцов керамики 1900(Ar).

Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено, что образцы керамики, полученной в результате пиролиза металлокарбосиланов при 1900 °С в аргоне, представляют собой гексагональный SiC с пространственной группой симметрии R3m.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Щербакова, Г.И. Способ получения металлополикарбосиланов / Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, Д.В. Жигалов, А.П. Королев, Н.Б. Кутинова, М.С. Варфоломеев, А.И. Драчев, П.А. Стороженко // Пат. РФ № 2712240. – Опубликовано 27.01.2020. – Бюл. № 3. – С. 1–12.

УДК 66.087.7

Трофимова Т.С., Магафурова М.С., Останина Т.Н., Рудой В.М.  
Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Российская Федерация

## **ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПЕН**

В настоящее время остро стоит проблема синтеза экологически чистого топлива – водорода. Поиск каталитически активных материалов имеет первостепенное значение для повышения эффективности процесса получения водорода щелочным электролизом. С этой точки зрения представляет интерес синтез пористых электродов с заданными свойствами [1]. Металлические пены, обладающие высокой удельной поверхностью, получают электролизом при высоких токах, когда осаждение металла сопровождается интенсивным выделением газообразного водорода. При этом пузырьки водорода играют роль динамической матрицы (темплата) [2]. Металл кристаллизуется вокруг пузырьков газа, образующих на поверхности осадка макропоры. Преимуществом электролитического метода получения металлических пен является возможность влиять на процесс формирования и структуру пористого осадка с помощью состава электролита и режима электролиза. Размер и количество крупных пор определяется размером пузырьков водорода и интенсивностью их удаления с поверхности осадка, поэтому введение в электролит добавок, повышающих смачиваемость поверхности, позволит изменить структуру пены. Целью настоящей работы являлось изучение влияния добавок лаурилсульфата натрия и Triton X-100 на свойства никелевых пен, полученных электролизом.

Пористые никелевые осадки получали в гальваностатическом режиме при плотности тока равной  $0,3 \text{ А/см}^2$  из электролита, содержащего  $0,2 \text{ моль/л NiCl}_2$  и  $2 \text{ моль/л NH}_4\text{Cl}$  [3]. Концентрация лаурилсульфата натрия в растворе составляла  $0,02 \text{ г/л}$  и Triton X-100 –  $2 \text{ мл/л}$ . В качестве подложки использовали медную фольгу, на которую предварительно наносили слой никеля толщиной  $4 \text{ мкм}$  из электролита Уотса при плотности тока  $1,5 \text{ А/дм}^2$ . Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата Autolab PGSTAT 302N. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую пластину, потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода.



Кривые изменения потенциала в процессе электроосаждения пористых осадков никеля представлены на рисунке 1.

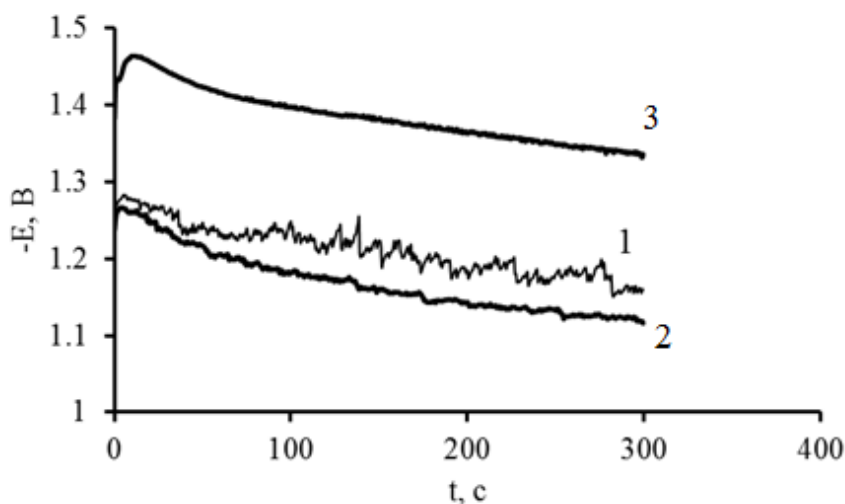


Рис 1. Изменение потенциала в процессе электроосаждения пористых осадков никеля: 1 – электродит без ПАВ, 2 – электродит с лаурилсульфатом натрия, 3 – электродит с Triton X-100.

Колебания потенциала на кривых (рис 1) связаны с отрывом пузырьков водорода, поэтому амплитуда колебаний потенциала зависит от размера пузырьков водорода. Размер пузырьков водорода в электродите без ПАВ максимальный и уменьшается при введении ПАВ. Существенный сдвиг потенциала при осаждении пены в электродите с Triton X-100 свидетельствует о том, что истинная площадь поверхности рабочего электрода меньше, чем в остальных растворах. Этот вывод подтверждают микрофотографии внешней поверхности осадков (рис 2), полученные на оптическом микроскопе Olympus Vx-51 при разрешении 100 мкм.

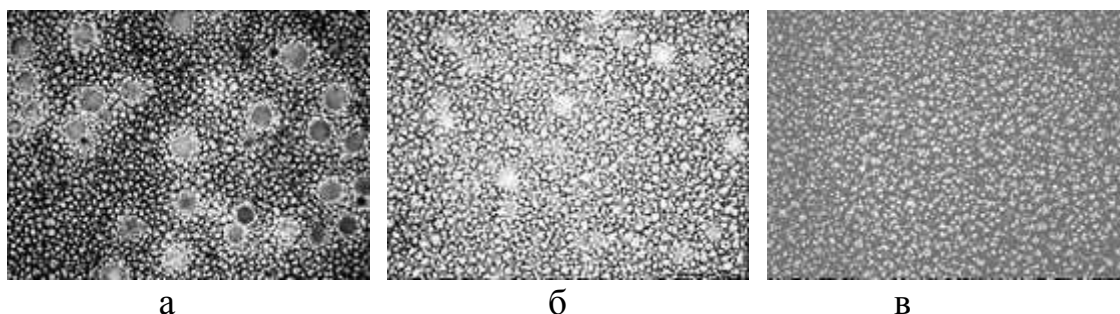


Рис 2. Микрофотографии поверхности осадков никеля, полученных в течение 5 минут: а – электродит без ПАВ, б – электродит с лаурилсульфатом натрия, в – электродит с Triton X-100

В электролите без ПАВ (рис 2,а) и в присутствии лаурилсульфата натрия (рис 2,б) были получены пены, на поверхности которых хорошо видны крупные поры, а между ними дендритный осадок. Вследствие интенсивного выделения мелких пузырьков газа в электролите с Triton X-100 формировался дендритный осадок никеля, но образования крупных пор не наблюдали (рис 2,в).

Морфологию поверхности изучили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA.

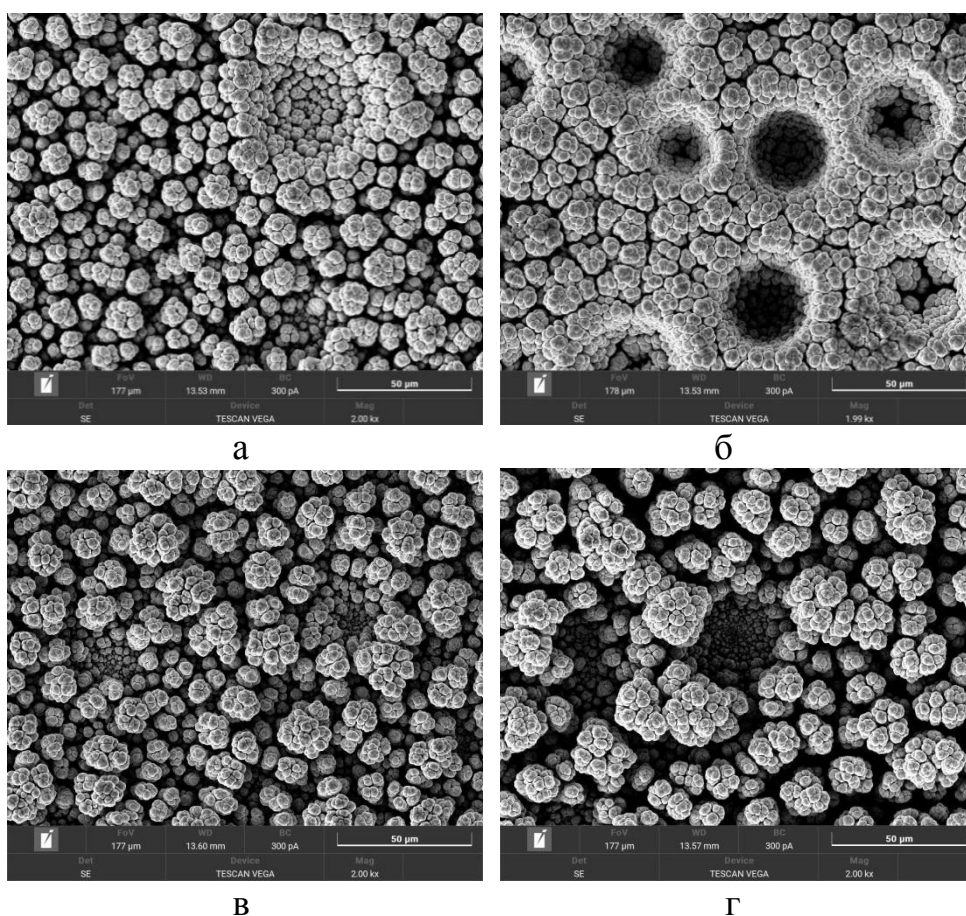


Рис 3. Морфология пористых осадков никеля, полученных в электролите без ПАВ (а, б) и с добавкой лаурилсульфата натрия (в, г). Время электроосаждения, мин: а, в – 5 и б, г – 10.

Анализ микрофотографий (рис 3) показал, что осадки, полученные в растворе без ПАВ и с добавкой лаурилсульфата натрия, характеризуются наличием микропористости. Извилистые микропоры представляют собой пространство между ветвями и отдельными дендритами. При введении в раствор добавки средний размер крупных пор ( $d_{max}$ ) уменьшался (таблица 1), а суммарная пористость

осадков увеличивалась. Так при использовании электролита без добавок общая пористость осадков составила 37%, а в присутствии лаурилсульфата натрия – 48%. Увеличение общей пористости связано с тем, что дендритный осадок получается более рыхлым, то есть возрастает микропористость. Однако, это несколько снижает адгезию пористого осадка к поверхности подложки.

Для оценки электрокаталитических свойств по отношению к реакции выделения водорода были получены катодные поляризационные кривые в растворе 1 моль/л NaOH на пористых осадках никеля, которые осаждали в течение 5 минут. Каталитическую активность оценивали по величине деполяризации, которую рассчитывали как разницу потенциалов на электроде с пористым осадком и на гладком никелевом электроде при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>:  $\Delta E = E_{dep} - E_{sm}$ .

Представленные в таблице 1 результаты свидетельствуют о том, что изменение морфологии пористых осадков никеля при введении в электролит ПАВ, способствует увеличению их каталитической активности.

Таблица 1 – Влияние ПАВ на деполяризацию процесса получения водорода в растворе 1 моль/л NaOH при плотности тока 0,3 А/см<sup>2</sup>

Параметр	Наличие добавки в электролите осаждения пористых осадков никеля		
	Без добавки	Лаурилсульфат натрия	Triton X-100
$\Delta E$ , мВ	357	445	395
$d_{max}$ , мкм	36	26	–

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кубрак П.Б. Электрокаталитические и водородосорбционные свойства никелевых пористых электродов / П.Б. Кубрак, В.Б. Дроздович, И.М. Жарский, С.А. Жданок // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. 2010. - № 3. – С. 5-9
2. Plowman B. J. Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition / B. J. Plowman, L. A. Jones, S. K. Bhargava // Chemical Communications. – 2015. – № 51. – P. 4331-4346
3. Marozzi, C. A. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes / C. A. Marozzi, A. C. Chialvo // Electrochimica Acta. – 2000. – № 45. – P. 2111-2120.

Н.А. Романюк, А.Н. Коржов, Н.О. Ковальчук,  
Ю.С. Лоза, Н.А. Смышляев, С.А. Лоза  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

## **ИЗВЛЕЧЕНИЕ КИСЛОТЫ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА ВАНН ОМЕДНЕНИЯ**

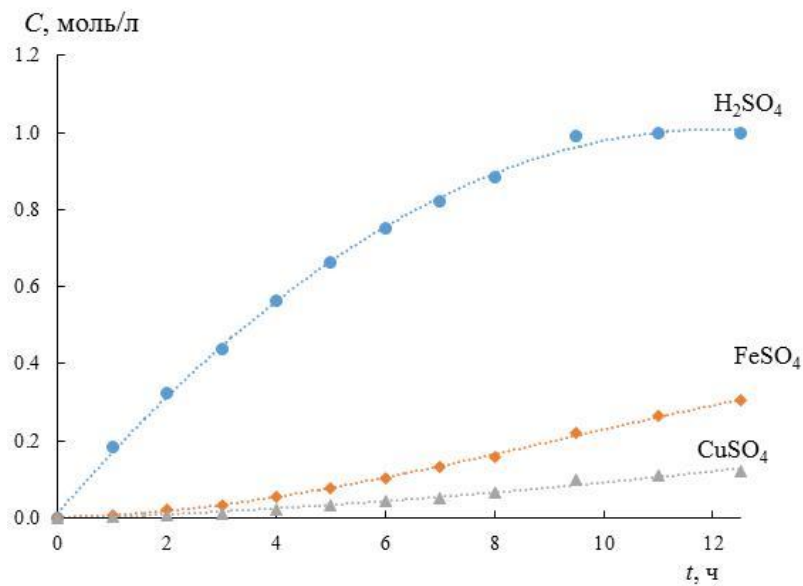
В настоящее время предприятия стремятся организовать технологический процесс таким образом, чтобы он соответствовал концепции нулевого сброса (ZLD) [1]. Технология ZLD реализуется на многих предприятиях различных отраслей промышленности: электроэнергетика, нефтехимическая переработка, добыча полезных ископаемых, производство продуктов питания и т.д. Наиболее важна тема создания бессточных технологий для гальванических и металлургических предприятий. Так как состав сточных вод таких предприятий представлен в основном смесью кислот и солей тяжёлых металлов. Как известно кислоты оказывают поражающее действие, а ионы тяжелых металлов выступают как токсиканты и экотоксиканты. Например, медь взаимодействует с белками, приводит к повреждению ДНК. Соединения меди действуют на капилляры, вызывают гемолиз, поражение печени и почек [2]. Поэтому особо важно не допустить попадание таких стоков в окружающую среду.

Переработка растворов, содержащих кислоты и ионы тяжёлых металлов может не только решить экологические проблемы, но и вернуть ценные компоненты обратно в производственный цикл, что приносит существенный экономический эффект. Авторы работы [3] считают, что сточные воды в будущем станут одним из основных источников тяжёлых металлов.

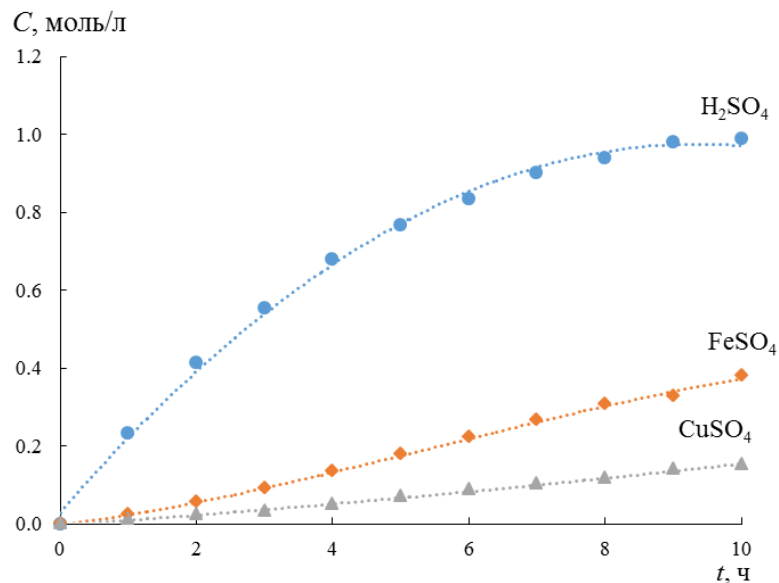
Мембранные технологии давно хорошо зарекомендовали себя при организации технологий с нулевым сбросом [1, 4]. Поэтому целью данной работы является оценка эффективности применения электродиализа для извлечения кислоты из стоков ванн омеднения.

Исследование проводилось на электродиализаторе состоящем из чередующихся 6 анионообменных и 5 катионообменных мембран марки Ralex. Площадь рабочей области мембран составляла 1 дм<sup>2</sup>. Перерабатываемый раствор, содержащий серную кислоту, сульфат меди и сульфат железа подавался в камеру обессоливания. В камере концентрирования изначально находился дистиллят.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые изменения концентрации серной кислоты, сульфата железа и меди.



а



б

Рис. 1. Кинетические кривые изменения концентрации компонентов перерабатываемого раствора при плотности тока: а - 1 А/дм<sup>2</sup> и б - 2 А/дм<sup>2</sup>

Анализ данных показывает, что концентрация кислоты увеличивается с течением времени, при этом скорость извлечения кислоты составляет 0,13 моль/(л·ч) не зависимо от плотности приложенного тока. Затем рост концентрации кислоты в районе 6 ч (для 1 А/дм<sup>2</sup>) и 4 ч (для 2 А/дм<sup>2</sup>) замедляется и выходит на плато. При этом концентрация полученной кислоты составляет около 1 моль/л.

Этот эффект скорее всего связан с обратной диффузией серной кислоты в камеру обессоливания, а также с электромиграцией катионов водорода через анионообменную мембрану.

Вместе с тем с кислотой в электропереносе принимают участие ионы солей ( $\text{FeSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4$ ). Анализ данных показывает, что с ростом плотности тока перенос солей увеличивается.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что электродиализную переработку наиболее эффективно проводить при низкой плотности тока. При этом время электродиализного разделения не должно превышать 6-8 ч, когда суммарная концентрация металлов в концентрате достаточно мала (около 0,24 моль/л), а содержание кислоты в концентрате (около 0,85 моль/л) достаточно для его возврата обратно в производственный цикл.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и ООО «Абинский ЭлектроМеталлургический завод» в рамках научного проекта № МФИ-П-20.1/15.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tong, T. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: drivers, technologies, and future directions / T. Tong, M. Elimelech // Environ. Sci. Technol. – 2016. – Vol. 50, № 13. – P. 6846-6855.
2. Briffa, J. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans / J. Briffa, E. Sinagra, R. Blundell // Heliyon. – 2020. – Vol. 6. – № e04691.
3. Protonation of rhodanine polymers for enhancing the capture and recovery of  $\text{Ag}^+$  from highly acidic wastewater / X. Yin, P. Shao, L. Ding [et al.] // Environ. Sci. Nano. – 2019. – Vol. 6, № 11. – P. 3307-3315.
4. Xu, T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective / T. Xu // J. Memb. Sci. – 2005. – Vol. 263, № 1-2. – P. 1-29.

Н.А. Романюк, А.Н. Коржов,  
Н.А. Смышляев, Н.О. Ковальчук, С.А. Лоза  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

## ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА, СОДЕРЖАЩЕГО БОРНУЮ КИСЛОТУ

Соединения бора часто присутствуют в поверхностных, подземных водах, а также в сточных водах. Это связано не только с большим распространением бора в земной коре, но и с широким применением его соединений в различных областях промышленности: производство стекла, эмали, глазури, кожи, моющих средств, материалов используемых в аккумуляторах и ядерной энергетике [1]. Очистка воды от бора осуществляется различными методами: сорбция, ионный обмен, обратный осмос, дистилляция [2]. В данной работе для переработки борсодержащего раствора нитрата натрия был применен метод предельного электродиализного концентрирования.

Электродиализатор-концентратор (ЭДК), имел размеры рабочей области мембран  $5 \times 20 \text{ см}^2$  с непроточными камерами концентрирования. Камеру обессоливания ЭДК запитывали от емкости объемом 20 л, содержащей 0,75 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 0,15 М  $\text{NaNO}_3$ . Столь большой объем камеры обессоливания необходим для предотвращения падения концентрации разделяемых веществ в емкости в процессе работы ЭДК.

В таблице 1 представлены основные усредненные характеристики проведения процесса концентрирования.

Таблица 1 – Основные характеристики проведения электродиализного концентрирования

$U_{\text{ПК}}, \text{В}$	2	3	4
$i, \text{А/м}^2$	185	261	320
$t, \text{МИН}$	30	25	20
$V_{\text{КОНЦ}}, \text{МЛ}$	40	45	41
$C_{\text{NaNO}_3}^{\text{конц}}, \text{М}$	3,65	3,88	3,97
$C_{\text{H}_3\text{BO}_3}^{\text{конц}}, \text{М}$	0,50	0,61	0,82

Анализ полученных данных показывает, что метод электродиализного концентрирования позволят сконцентрировать исходный раствор в среднем в 25 раз по нитрату натрия. При этом был получен раствор с отношением концентраций нитрата натрия к

борной кислоте  $C_{NaNO_3} / C_{H_3BO_3}$  равной 7,3-4,9, тогда как отношение их концентраций в исходном растворе составляло 0,2.

Для оценки эффективности разделения нитрата натрия и борной кислоты был рассчитан коэффициент избирательной проницаемости  $NaNO_3$  и  $H_3BO_3$ , по уравнению:

$$P_{NaNO_3 / H_3BO_3} = \frac{J_{NaNO_3} C_{H_3BO_3}^{in}}{C_{NaNO_3}^{in} J_{H_3BO_3}}$$

$J_i$  – плотность потока вещества  $i$ , моль/(м<sup>2</sup>·ч);  
 $C_i^{in}$  – концентрация  $i$ -го вещества на входе, моль/л.

Максимальный коэффициент избирательной проницаемости соответствует 2 В на парную камеру и равняется 37 (рис 1).

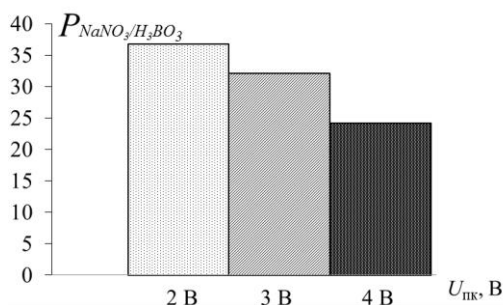


Рис. 1. Коэффициент избирательной проницаемости нитрата натрия и борной кислоты в процессе ЭДК при различных напряжениях на парной камере

Для повторного использования полученный концентрат возможно разбавить. Так, например, при разбавлении полученного при 2 В концентрата в 25 раз будет получен 0,15 М раствор нитрата натрия и 0,02 М борной кислоты. Таким образом, ЭДК имеет перспективы при переработке борсодержащих растворов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zhu, Y. Boron-enriched advanced energy materials / Y. Zhu, S. Gao, N. S. Hosmane // *Inorganica Chim. Acta.* – 2018. – Vol. 471. – P. 577–586.
2. Hilal, N. Boron removal from saline water: A comprehensive review / N. Hilal, G.J. Kim, C. Somerfield // *Desalination.* – 2011. – Vol. 273, № 1. – P. 23–35.



Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Коржова М.А.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»  
г. Краснодар, Россия

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ**

Баро-электромембранные процессы и технологии очистки водных растворов широко применяются в различных областях от получения питьевой воды до очистки и утилизации промышленных сточных вод предприятий: химической, металлургической, теплоэнергетики, водоподготовки и других [1].

Мембранные процессы разделяются на баромембранные и электромембранные. Электромембранные процессы включают в себя – электродиализ, биполярный электродиализ, обратный электродиализ. Характеристики мембран – селективность, производительность, применимость необходимы при разработке новых технологических процессов очистки и получения воды с применением баро-электромембранных технологий, последующей эксплуатации мембран, а также разработке новых гибридных схем. Электромембранные процессы с использованием биполярных мембран являются уникальными – широко применяются и востребованы в таких областях промышленности, как теплоэнергетика, пищевая промышленность, очистка нефтепродуктов переработка сточных вод промышленных предприятий, рекуперация кислот и щелочей, и др. Объектом исследования являются безреагентные электромембранные процессы коррекции рН растворов и процессы рекуперации кислот и щелочей из растворов солей электродиализом с биполярными мембранами [2-5]. Такие мембраны повысят эффективность электродиализных процессов получения крепких кислот и щелочей из соли. Разработка научных основ технологии получения биполярных мембран из относительно дешевых гетерогенных монополярных мембран позволит получить конкурентоспособные на мировом рынке биполярные мембраны, характеристики которых обеспечат их широкое применение в электрохимических процессах.

С использованием полученных биполярных мембран разработаны и испытаны два опытно-промышленных электромембранных комплекса, позволяющих проводить

рекуперацию серной кислоты и натриевой щелочи, и перерабатывать кислые ванадийсодержащие промышленные стоки.

Разработанный автоматизированный электромембранный комплекс для рекуперации серной кислоты и натриевой щелочи из сульфата натрия, внешний вид которого показан на рисунке 1.



Рис 1. Внешний вид разработанного электромембранного комплекса в бизнес-инкубаторе КубГУ

Выход по току в кислотной и щелочной камерах рассчитывался по формуле (1):

$$\eta = \frac{F}{I} \cdot \frac{dv}{dt} \quad (1)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея,  $I$  – величина силы тока,  $\frac{dv}{dt}$  – скорость изменения количества кислоты и щёлочи в кислотном и щелочном трактах соответственно.

Расчёт энергозатрат проводили по формуле (2):

$$W = \frac{FUM}{1000 \cdot \eta} \quad (2)$$

где  $U$  – напряжение на элементарной ячейке электродиализатора-синтезатора, В;  $M$  – молярная масса лимонной кислоты (192 г/моль).

Удельную производительность пилотного электродиализатора-синтезатора рассчитывали по формуле (3):

$$P_{уд} = \frac{1}{S} \cdot \frac{dV}{d\tau} \quad (3)$$

где  $S$  – активная площадь мембраны.

Для последующего расчета производных концентраций по времени экспериментальные концентрационные зависимости гидроксида натрия и серной кислоты в контурах камер Ещ и Ек от времени (рисунок 2) аппроксимировались полиномом 2-й степени.

В ходе электродиализного синтеза со временем происходит накопление кислоты и щелочи в к кислотных и щелочных ёмкостях, с увеличением их электропроводности и достигает значения более 40 мS/cm, что соответствует концентрации около 0,3 моль/л.

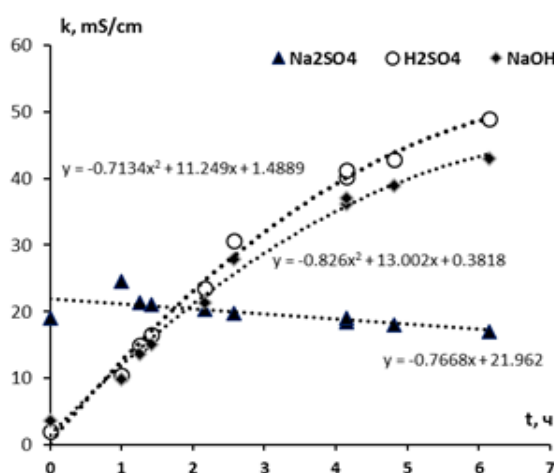


Рис 2. Зависимость электропроводности растворов кислоты, щелочи и соли, циркулирующих через ЭДС от времени

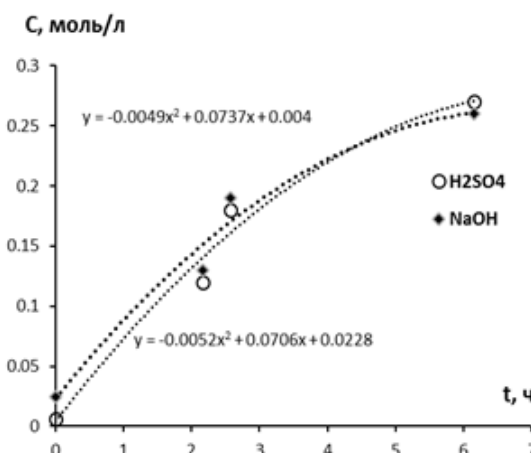


Рис 3. Зависимость концентрации гидроксида натрия и серной кислоты в растворах, циркулирующих через ЭДС от времени

Как видно из рисунка 3 концентрации серной кислоты и гидроксида натрия в ходе работы установки растут монотонно и лишь в конце процесса происходит снижение выхода по току по гидроксиду натрия.

Таблица 1 – Основные рабочие характеристики процесса получения гидроксида натрия на автоматизированной электромембранной установке с пилотным ЭДС и результаты, полученные для крупнённого ЭДС.

	Выход по току	Энергозатраты, кВт·ч/кг
Пилотный ЭДС	0,55	6,6
Укрупнённый ЭДС	0,58	5,3

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект FZEN-2020-0022.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zabolotsky, V.I. Reagent-Free Electromembrane Process for Decarbonization of Natural Water / V. I. Zabolotsky, A. N. Korzhov, A. Yu. But, S. S. Melnikov // Membranes and membrane technologies. – 2019 –Vol.1. – Iss.6. – P. 341-346. <https://doi.org/10.1134/S2517751619060076>
2. Loza, S.A. Electrodialysis concentration of sulfuric acid / S. A. Loza, N. A. Smyshlyaev, A. N. Korzhov, N. A. Romanyuk // *Chimica Techno Acta*. 2021. – V.8(1). – 20218106. <https://doi.org/10.15826/CHIMTECH.2021.8.1.06>
3. Davidov, D.V. Using a microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of reverse electrodialysis / D. V. Davidov, E. N. Nosova, S. A. Loza, A. R. Achoh, A. N. Korzhov, S. S. Melnikov // *Chimica Techno Acta*. – 2021. – V. 8(2). – № 20218205 <https://doi.org/10.15826/chimtech.2021.8.2.05>
4. Davydov, D. Use of the Microheterogeneous Model to Assess the Applicability of Ion-Exchange Membranes in the Process of Generating Electricity from a Concentration Gradient / D. Davydov, E. Nosova, S. Loza, A. Achoh, A. Korzhov, M. Sharafan, S. Melnikov // *Membranes*. – 2021. V. 11 (406). <https://doi.org/10.3390/membranes11060406>
5. Loza, S.A. Energy generation by reverse electrodialysis / S. A. Loza, A. N. Korzhov, N. V. Loza, N. A. Romanyuk // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2020. – V. 791(1). – № 012057 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/791/1/012057>

УДК 691.175.743

Родичева Ю.А., Бурмистров В.А., Мулинцев В.А., Койфман О.И.  
ФГБОУ ВО «ИГХТУ», г. Иваново, Россия

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО СУСПЕНЗИОННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Одним из наиболее востребованных полимеров в настоящее время является поливинилхлорид (ПВХ), что объясняется его химической устойчивостью, морозостойкостью, трудной воспламеняемостью, электро- и теплостойкостью, инертностью и дешевизной. Его используют в строительстве, здравоохранении, электронике, автомобилестроении, производстве упаковочных материалов и игрушек и др.

Необходимость пластификации ПВХ обусловлена его высокой температурой стеклования, низкой эластичностью, склонностью к растрескиванию. Изделия из пластифицированного ПВХ могут быть получены как формованием из расплава монолитных или пористых слоев, так и нанесением из растворов отделочных или печатных покрытий.

В качестве пластификаторов для ПВХ используют сложные эфиры фталевой, себаценовой, фосфорной, тримеллитовой и адипиновой кислот. Также используют полимерные пластификаторы, представляющие собой насыщенные сложные полиэфиры. Хорошим пластифицирующим действием обладают эпоксициклические масла. В качестве вторичных пластификаторов используют хлорированные парафины.

Основными требованиями к пластификаторам являются их сродство к полимеру, отсутствие миграции и летучести. Наиболее известными пластификаторами для ПВХ являются сложные эфиры фталевой кислоты, в частности, дибутилфталат (ДБФ) и ди-2-этилгексилфталат (ДОФ). Одним из актуальных направлений в пластификации является модификация промышленно используемых пластификаторов для улучшения свойств полученных композиционных материалов. Так, введение в пластификатор полярных групп может способствовать лучшей совместимости с полярными полимерами, такими как ПВХ. В связи с этим нами были получены нитрозамещенные фталатные пластификаторы дибутиловый и ди-2-этилгексильный эфиры 4-нитрофталевой кислоты, соответственно 4-NO<sub>2</sub>-ДБФ и 4-NO<sub>2</sub>-ДОФ по методике, приведенной в статье [1].

Важное значение для переработки полимерных растворов имеет изучение свойств, структуры и структурных превращений при деформировании их растворов. Поэтому целью данной работы явилось изучение влияния различных пластификаторов на реологические свойства суспензионного поливинилхлорида (ПВХ-С).

В качестве объектов исследования выбраны 10% растворы ПВХ-С в циклогексаноне, в которые были введены пластификаторы 4-NO<sub>2</sub>-ДБФ и 4-NO<sub>2</sub>-ДОФ. Для сравнения были приготовлены растворы ПВХ-С с добавлением ДБФ и ДОФ в том же растворителе. Отношение ПВХ-С / пластификатор=100/40 (м.ч). Реологические свойства исследовали с помощью программируемого вискозиметра Брукфилда DV-II+ при скоростях сдвига (0-56) 1/с в температурном интервале (295-318) К.

Реологические параметры оценивали по уравнению Оствальда-деВале. По реологическим кривым определяли значения вязкости, а также коэффициенты консистенции (К) и индекс течения (n), показывающий близость реологического течения к ньютоновскому. Доказано, что все растворы являются псевдопластичными жидкостями (n<1).

Показано, что введение пластификаторов в раствор ПВХ-С значительно уменьшает значения вязкости, коэффициентов консистенции при существенном увеличении индексов течения. Влияние температуры на растворы ПВХ-С носит аналогичный характер.

Введение нитрозамещенных пластификаторов оказывает неоднозначное влияние на реологические параметры по сравнению с ДБФ и ДОФ. Так, при введении 4-NO<sub>2</sub>-ДОФ значения вязкости, индексов К и n несколько увеличиваются. При введении 4-NO<sub>2</sub>-ДБФ значительно уменьшается вязкость и коэффициент К, при незначительном увеличении значений индекса течения, снижающемся при увеличении температуры.

Работа выполнена в рамках Госзадания № FZZW-2020-0008.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Golubev A.E. Volatility of some aromatic nitrosubstituted plasticizers for polymers / A.E. Golubev, I.V. Novikov, S.A. Kuvshinova, V.A. Burmistrov, O I. Koifman // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2017. – 87 (9). – P. 2188-2194.

УДК 66.087.4:661.311.12:661.185

Иншакова К.А., Бродский В.А., Кладовщикова О.И, Яворский А.Р.  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

## **ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III), АЛЮМИНИЯ (III) И ХРОМА (III) ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА МАГНИЯ**

Сульфат магния является целевым продуктом при производстве магниевых удобрений путем переработки серпентинитомагнезита. При воздействии на серпентинитомагнезит серной кислотой образуется сульфат магния, побочными реакциями являются образования сульфатов железа, алюминия и хрома, которые переходят в маточный раствор и загрязняют сульфат магния. При этом железо (III) является основным загрязняющим компонентом [1, 2].

Известно, что в обогатительных и добывающих производствах с целью повышения эффективности извлечения дисперсной фазы из водных и солевых растворов широкое применение нашли поверхностно-активные вещества (ПАВ) [3]. В качестве метода извлечения используются напорная флотация и электрофлотация.

Задача работы заключалась в изучении воздействия ПАВ различной природы на эффективность извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из технологического раствора  $MgSO_4$  методами электрофлотации и фильтрации с целью получения целевого продукта – раствора  $MgSO_4$  без примесей.

На первом этапе работы проведено исследование по определению оптимального pH среды для совместного извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из технологического раствора сульфата магния методом фильтрации (рис. 1). Состав модельного раствора: сульфат магния 100 г/л, примеси железа (III) – 50 мг/л, примеси алюминия и хрома – 10 мг/л. Фильтр – обеззоленный, типа «синяя лента».

Показано, что при достижении pH 6 все три металла переходят в форму малорастворимых соединений, степень извлечения достигает 99% по всем компонентам. При pH более 8 соединения алюминия переходят в форму растворимых алюминатов. Таким образом, оптимальное значение pH среды для проведения процесса

совместного электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) – 6,5 – 7.

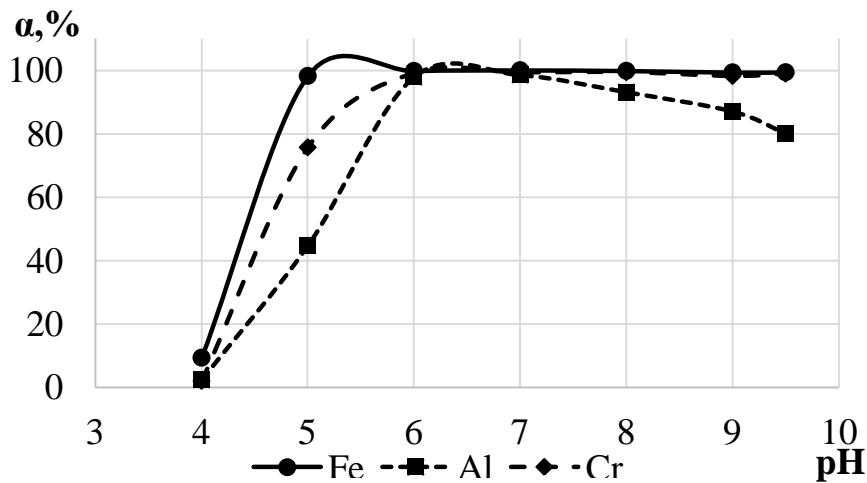


Рис. 1. Влияние pH среды на эффективность извлечения малорастворимых соединений Fe (III), Al (III) и Cr (III) из технологического раствора  $MgSO_4$  методом фильтрации

Проведены исследования по определению оптимальной плотности тока для извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из технологического раствора сульфата магния (рис. 2).

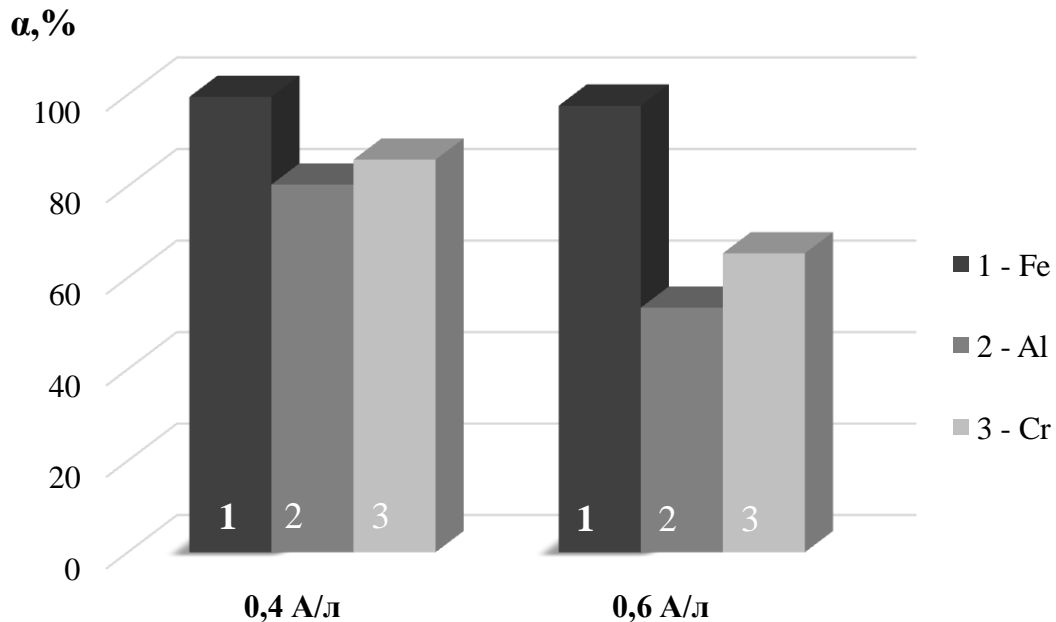


Рис. 2. Степень извлечения малорастворимых соединений Fe (III), Al (III) и Cr (III) из технологического раствора  $MgSO_4$  методом электрофлотации с последующей фильтрацией.  $i_v = 0,4$  и  $0,6$  А/л



Установлено, что при плотности тока 0,4 А/л степень извлечения по всем компонентам не превышает 10% через 30 минут после начала процесса электрофлотации. Повышение плотности тока до 0,6 не приводит к увеличению эффективности электрофлотационного процесса. Последующая фильтрация растворов, подвергшихся электрофлотационной обработке при плотности тока 0,4 А/л позволяет повысить эффективность извлечения до 85-95% по всем компонентам.

На втором этапе работы изучено влияние поверхностно-активных веществ на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из технологического раствора сульфата магния. В исследуемые растворы вводили ПАВ анионного «NaDDS», катионного «Септапав», неионного «ПЭО-1500» и амфотерного «Бетапав А1214.30» типов. Установлено, в присутствии ПАВ степень извлечения малорастворимых соединений хрома и алюминия не превышает 15 – 30%, железа – 60 – 80% (рис. 3).

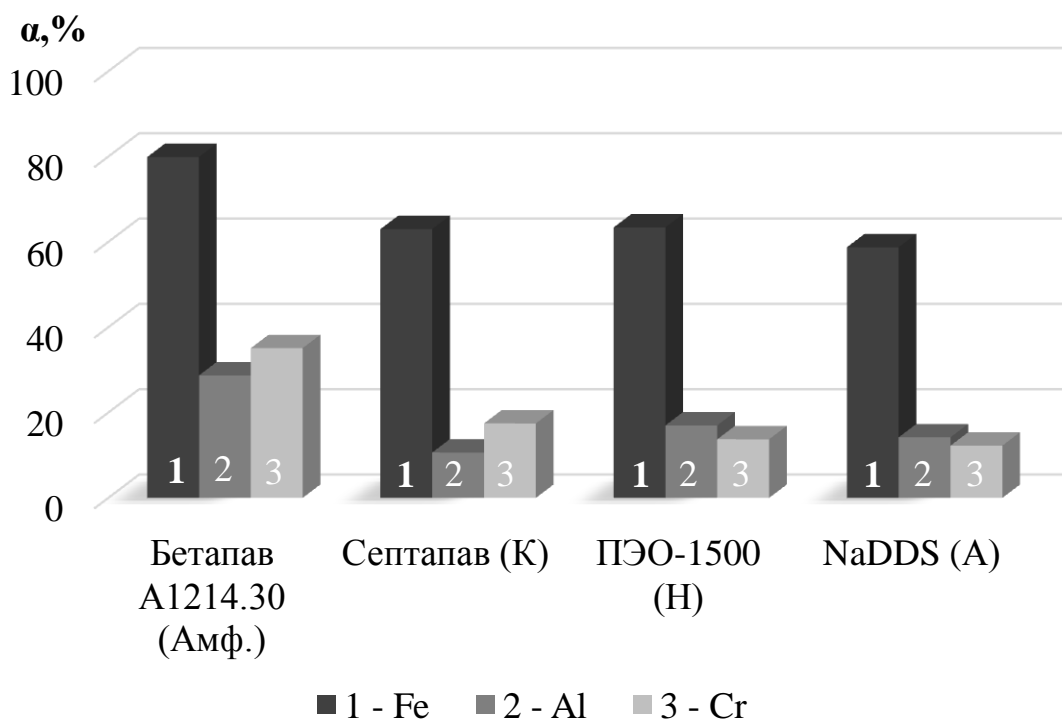


Рис. 3. Степень извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из технологического раствора сульфата магния методом электрофлотации с последующей фильтрацией в присутствии ПАВ различных типов: «NaDDS», «Септапав», «ПЭО-1500», «Бетапав А1214.30»,  $i_v = 0,4$  А/л

Можно сделать вывод, что использование ПАВ с целью повышения эффективности электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений железа (III), алюминия (III) и хрома (III) из технологического раствора сульфата магния методом электрофлотации с последующей фильтрацией не эффективно. Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение влияния флокулирующих добавок, показавших свою высокую эффективность в процессах водоочистки [4, 5] на эффективность очистки технологического раствора сульфата магния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Широян Д. С., Громова И. В., Элжиркаев Р. А. Изучение возможности переработки серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магния // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, №. 5 (154). –С. 122–125.
2. Иншакова К.А., Бродский В.А. Электрофлотационное извлечение гидроксида железа (III) из концентрированного раствора сульфата магния //Материалы XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020". – 2020. – С. 1386
3. Латышев О. Г. Использование поверхностно-активных веществ в процессах горного производства //Известия Уральского государственного горного университета. – 2000. – №. 11. – С. 155–161.
4. N.D. Tzoupanos, A.I. Zouboulis, Coagulation–flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents //6th IASME/WSEAS international conference on heat transfer, thermal engineering and environment (HTE'08). – 2008. – P. 309–317.
5. Brodskiy V.A., Zhukov D.Yu., Malkova Yu.O., Kolesnikov V.A. The pH and medium composition impact on the efficiency of electroflotation-based extraction of slightly soluble iron, chromium and manganese compounds from water solutions and physical-chemical properties of these compounds //CIS Iron and Steel Review. – 2021. – V 21, Is.: 1. – P. 75–81.

**КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ШЛАМА ГАЗООЧИСТОК  
ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ**

Одной из актуальных природоохранных проблем на металлургических заводах Беларуси и России является вовлечение в хозяйственный оборот пыли газоочистных сооружений, которые в настоящее время преимущественно накапливаются на шламонакопителях и отвалах. Объем ее образования достаточно велик и составляет 5–25 кг/т стали. В настоящее время объемы использования данных отходов крайне незначительны, а при хранении они оказывают воздействие на окружающую среду, при этом они представляют собой перспективный материал для вторичного использования благодаря высокому содержанию в них железа и цинка [1, 2]. Однако именно высокое содержание цинка в составе пыли затрудняет ее дальнейшее использование. Вторичное использование цинксодержащих материалов в доменном переделе приводит к накоплению цинка в футеровках доменной печи и ее разрушению [3]. Поэтому одной из основных стадий их переработки является обесцинковывание, которое можно проводить пиро- (в основном в черной металлургии), гидрометаллургическими (в основном в цветной металлургии) методами, гравитационными и другими методами [4].

Целью данной работы является оценка эффективности использования кислотного выщелачивания пыли газоочисток электросталеплавильных производств (ПГУ) с целью разделения смеси сложного состава на цинковый концентрат и железосодержащий материал.

В качестве основного образца для исследования применяли образец ПГУ, химический состав которого приведен в таблице 1. Химический состав исходного образца определен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP 7000 Thermo Scientific (США). В тоже время следует отметить, что оксид цинка может присутствовать в составе ферритов, силикатов, сульфидов и др., что значительно затрудняет его выделение данным способом.

Таблица 1. Состав исходного образца ПГУ в пересчете на простые оксиды, % масс.

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	PbO	ZnO	CaO	MgO	NiO	SiO <sub>2</sub>	CuO
38,3	0,9	0,44	1,55	1,4	24,15	6,6	1,3	0,025	5,7	0,15

Выщелачивание проводили кислотами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и HCl с концентрацией 20% масс., взятыми в трехкратном избытке. Растворение исходного образцов пыли проводили при температурах от 20 до 80 °С около 7 часов. Далее раствор фильтровали, осадок сушили при температуре 100°С до постоянной массы, а фильтрат направляли на стадию термогидролиза. Термогидролизное разложение фильтрата проводили распылительным методом. Растворы солей фильтровали через бумажный обеззоленный фильтр (ТУ 6-09-1678-95). С помощью насоса DLX-MA/MB и полуконусной туманообразующей форсунки арт. AAZ-A0100-303SS раствор подавали в кварцевую трубу, находящуюся в горячей зоне печи SNOL 0.3/1250. Температура процесса распылительного термогидролиза составляла 600°С. После завершения процесса образующиеся оксидные материалы в основном находились на выходе из печи, а также частично в горячей зоне. Процесс распылительного термогидролиза проводили при небольшом вакууме (давление в камере составляло около 98 кПа) с последующим улавливанием образующихся газообразных продуктов реакции в склянке Дрекслея и барботажной камере.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Дрон-3 (Cu-Kα-излучение). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью программного обеспечения Match и базы данной международной картотеки Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS).

Как видно из таблицы 2, в результате азотнокислого выщелачивания оксиды железа преимущественно остаются в осадке, а цинк переходит в раствор, при этом наиболее эффективное разделение достигается при обработке HNO<sub>3</sub> с концентрацией 20% масс. при температурах 20–60°С. После термогидролиза фильтрата получали порошкообразный продукт, содержащий 66–76 % масс. оксида цинка и другие фазы. Стоит отметить, что данный продукт соответствует требованиями нормативного документа ТУ 1721-007-00201402-2006, ГОСТ Р 54922-2012 «Концентраты цинковые. Технические условия», в соответствии с которым содержание цинка должно превышать 45 % масс., и является востребованным материалом для металлургических компаний, специализирующихся на производстве цинка.

Таблица 2. Качественный и количественный состав осадков, полученных после кислотного выщелачивания, и продуктов термогидролиза (в пределах погрешности РФА)

Кислота	T, °C	Осадок после сушки		Продукт термогидролиза	
		Фаза	Содержание, % масс.	Фаза	Содержание, % масс.
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80	CaSO <sub>4</sub>	86	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	57
		CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	3	ZnSO <sub>4</sub>	28
		ZnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4
		SiO <sub>2</sub>	3	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9
		Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	2
		(Zn <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> )(Fe <sub>1,8</sub> Zn <sub>1,2</sub> )O	1		
HNO <sub>3</sub>	20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	43	Ca <sub>2</sub> Mn <sub>0,34</sub> Fe <sub>1,66</sub> O <sub>5</sub>	10
		Pb <sub>0,25</sub> MnO <sub>1,99</sub>	18	PbO	4
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	5
		CaMnO <sub>2,8</sub>	14	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CaO) <sub>2</sub>	5	(FeO) <sub>0,198</sub> (MnO) <sub>0,802</sub>	2
		(FeO) <sub>0,331</sub> (MnO) <sub>0,669</sub>	5	Mg <sub>6</sub> MnO <sub>8</sub>	2
			ZnO	74	
	40	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	Mn <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,25</sub> S	3
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	5
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CaO) <sub>2</sub>	5	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	7
		MnO <sub>2</sub>	7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	7
		CaMn <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	11	(FeO) <sub>0,099</sub> (MnO) <sub>0,901</sub>	2
		PbFe <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	15	ZnO	76
	60	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	62	ZnO	66
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	Zn <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	4
		Pb <sub>3</sub> Mn <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	11	Mn <sub>0,75</sub> Zn <sub>0,25</sub> S	9
Ca <sub>2</sub> MgFe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		10	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	6	
			Ca <sub>3</sub> Fe <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	7	
			Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6	
80	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	51	(MgO) <sub>0,77</sub> (FeO) <sub>0,23</sub>	2	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	ZnO	89	
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	17	Ca <sub>3</sub> Fe <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> O <sub>8</sub>	6	
	SiO <sub>2</sub>	9	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	
	(Mn <sub>0,37</sub> Fe <sub>0,63</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1			
HCl	20	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	22
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43
		MnO <sub>2</sub>	2	CaPbO <sub>3</sub>	6
		Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	15	Pb <sub>2</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	9
		(Mg,Mn) <sub>0,33</sub> Pb <sub>2</sub> Fe <sub>10,67</sub> O <sub>18,33</sub>	6	PbO <sub>2</sub>	12
				Ca <sub>3</sub> ZnMnO <sub>6</sub>	3
			ZnO	5	
	40	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	14
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
		MnO <sub>2</sub>	2	PbO	9
Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>		20	Pb <sub>2-x</sub> Mn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	17	
(Mg,Mn) <sub>0,33</sub> Pb <sub>2</sub> Fe <sub>10,67</sub> O <sub>18,33</sub>	6	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5		
Zn <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	1	ZnO	14		

Продолжение таблицы 2

Кислота	T, °C	Фаза	Содержание, % масс.	Фаза	Содержание, % масс.
HCl	60	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	MgAl <sub>26</sub> O <sub>40</sub>	6
		Pb <sub>5</sub> O <sub>8</sub>	21	PbMn <sub>8</sub> O <sub>16</sub>	18
		(Mg,Mn) <sub>0,33</sub> Pb <sub>2</sub> Fe <sub>10,67</sub> O <sub>18,33</sub>	6	PbO <sub>2</sub>	4
		ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10	ZnO	1
			Zn <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	19	
	80	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36
		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4
		SiO <sub>2</sub>	21	ZnO	26
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		5	CaSO <sub>4</sub>	31	
			KCl	3	

Проведены исследования процессов разделения железо- и цинксодержащих отходов металлургических электросталеплавильных производств с помощью способа кислотного выщелачивания и последующего термогидролиза фильтрата. Установлено, что после азотнокислого выщелачивания преимущественно оксиды железа остаются в осадке, а цинк переходит в раствор. Наиболее эффективное разделение достигается при обработке HNO<sub>3</sub> с концентрацией 20% масс. при температурах 20–60°C. Однако стоит отметить, что данный способ обесцинковывания характеризуется рядом недостатков – дороговизна применяемого оборудования, образование токсичных отходов, требующих дорогостоящих систем очистки и др. [5].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust / X. Lin [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2017. – No. 149. – P. 1079–1100.
2. Pyrometallurgical recovery of zinc and valuable metals from electric arc furnace dust– A review / J. Wang [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2021. – No. 298. – P. 126788-1–126788-23.
3. Попов А.А. К вопросу проблемы утилизации и цинксодержащей пыли сталеплавильных производств [Электронный ресурс] // Интернет-журнал «Науковедение». 2015. Т. 7. № 2. – URL: <http://naukovedenie.ru/PDF/124TVN215.pdf> (дата обращения 26.08.2021).
4. Доронин И.Е., Свяжин А.Г. Промышленные способы переработки сталеплавильной пыли // Металлург. – 2010. – № 10. – С. 48–53.
5. Пыль и шлам газоочисток металлургических заводов и анализ путей их утилизации / В.Н. Летимин [и др.] // Теория и технология металлургического производства. – 2015. – № 1 – Т. 16. – С. 82–85.

**КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ LiF-CaF<sub>2</sub>  
С ДОБАВКАМИ AlF<sub>3</sub> И ScF<sub>3</sub>**

Благодаря высокому напряжению разложения компонентов расплав LiF-CaF<sub>2</sub> является одним из перспективных электролитов для синтеза сплавов и селективного электроосаждения электроотрицательных элементов из числа редкоземельных металлов, лантанидов и актинидов [1-3]. При этом источниками вышеперечисленных элементов могут являться как соли, так и оксиды [3]. В настоящей работе получены новые экспериментальные данные относительно закономерностей катодного процесса в расплаве LiF-CaF<sub>2</sub> с добавками AlF<sub>3</sub> и ScF<sub>3</sub>, которые могут быть полезны при определении параметров электрорафинирования алюминия и получения сплавов Al-Sc.

**Методика измерений.** Расплавы для проведения измерений готовили путем сплавления предварительно очищенных от примесей индивидуальных фторидов LiF, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub> и ScF<sub>3</sub>. Непосредственно перед измерениями в стеклоуглеродном тигле плавил смесь LiF-CaF<sub>2</sub>, после чего в нее добавляли необходимое количество добавки AlF<sub>3</sub> или ScF<sub>3</sub>. Электрохимические измерения проводили в атмосфере аргона при 800°C методом квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). В качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама, противоэлектродом служил графит. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно алюминиевого электрода [4]. Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной ( $\pm 2$  °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

**Результаты и обсуждение.** На рисунке 1 приведены вольтамперные зависимости, иллюстрирующие параметры индивидуального электровосстановления ионов скандия и алюминия из расплавов LiF-CaF<sub>2</sub>-ScF<sub>3</sub> и LiF-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>. Восстановление ионов скандия и алюминия наблюдается при потенциалах отрицательнее -0.4 и 0 В относительно потенциала алюминиевого электрода, соответственно. Отрицательнее -0.6 В начинается процесс разложения LiF. Для расплава LiF-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> на полученных зависимостях также отмечается фоновый ток при потенциале положительнее 0 В, который обусловлен электровосстановлением ионов алюминия с

деполяризацией ввиду образования интерметаллидных соединений Al-W.

Повышение частоты реверса потенциала (скорости развертки потенциала) приводит к повышению суммарного токового сигнала, при этом потенциал пика не меняется. Такая ситуация характерна для электрохимически обратимых процессов, контролируемых доставкой электроактивных ионов к катоду.

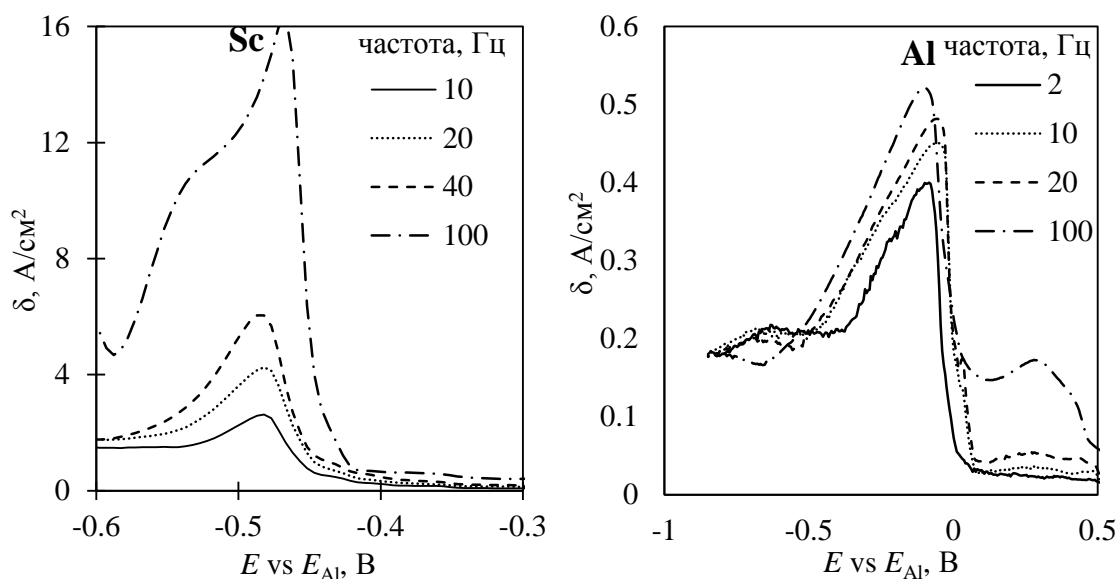


Рисунок 1 – Вольт-амперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на вольфраме в расплаве LiF-CaF<sub>2</sub> с добавками (мол.%) 1.90ScF<sub>3</sub> и 0.75AlF<sub>3</sub> при 800°C и разной частоте реверса потенциала

На рисунке 2 приведены вольтамперные зависимости, полученные на вольфрамовом электроде в расплаве LiF-CaF<sub>2</sub> с добавками по 0.73 мол.% AlF<sub>3</sub> и ScF<sub>3</sub> при температуре 800°C. На них можно зафиксировать четкий пик электровосстановления/окисления ионов алюминия **Al** при потенциале около -0.05 В, волну совместного электровосстановления/окисления ионов алюминия и скандия **Al+Sc** при потенциале - 0.45 В, пик электровосстановления/окисления ионов скандия **Sc** при потенциале - 0.55 В, а также волны, связанные с выделением лития **Li**, либо его сплава с алюминием и скандием в области потенциалов отрицательнее -0.7 В. Повышение частоты реверса потенциала приводит к росту суммарного токового сигнала, при этом потенциалов вышеуказанных пиков и волн не меняются.



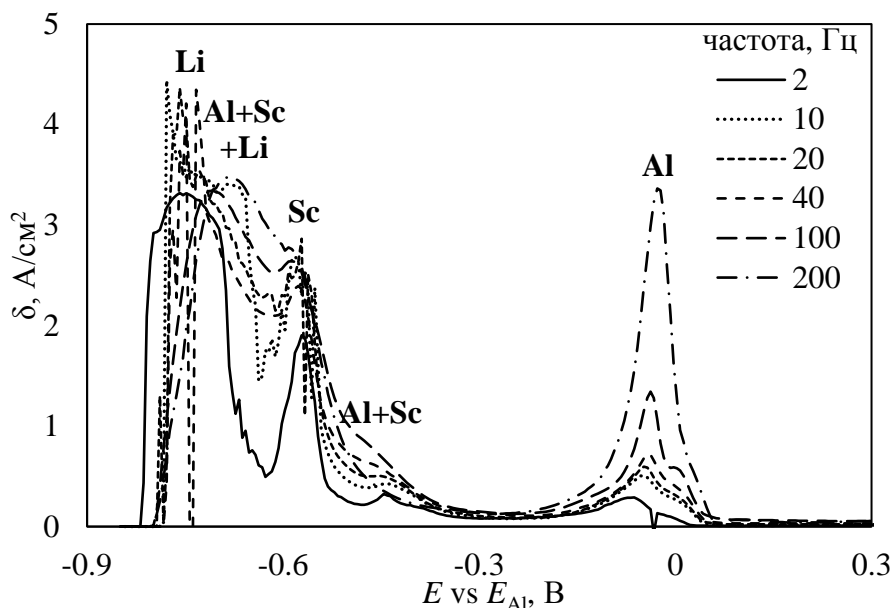


Рисунок 2 – Вольт-амперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на вольфраме в расплаве LiF-CaF<sub>2</sub> с 0.75 мол.% AlF<sub>3</sub> и 0.75 мол.% ScF<sub>3</sub> при 800°C и разной частоте реверса потенциала

Дальнейшая работа будет направлена на подтверждение сделанных предположений относительно катодных процессов в расплаве LiF-CaF<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub>-ScF<sub>3</sub> и уточнение возможности селективного электровосстановления алюминия в присутствии ионов электроотрицательного элемента.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Kawaguchi, K. Electrochemical formation of Nd-Fe alloys in molten LiF-CaF<sub>2</sub>-NdF<sub>3</sub> / K. Kawaguchi, T. Nohira // J. Electrochemical Society. – 2021. – V. 168. – P. 082503.
- 2 Claquesin, J. Electrochemical behavior of plutonium fluoride species in LiF-CaF<sub>2</sub> eutectic melt / J. Claquesin, O. Lemoine, M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot, G. Bourges // Electrochimica Acta. – 2019. – V. 301. – P. 80-86.
- 3 Chen, Z. Electrochemical deposition of neodymium in LiF-CaF<sub>2</sub> from Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assisted by AlF<sub>3</sub> / Z. Chen, Ch. She, H. Zheng, W. Huang, T. Zhu, F. Jiang, Y. Gong, Q. Li // Electrochimica Acta. – 2018. – V. 261. – P. 289-295.
- 4 Суздальцев, А.В. Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700 - 960°C / А.В. Суздальцев, А.П. Храмов, Ю.П. Зайков // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. – № 12. – С. 1264.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НАНОКЛАСТЕРОВ  
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ  
ВОЗДЕЙСТВИИ НА КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ**

Коллоидные системы наночастиц, а также наноструктуры благородных металлов на их основе, например, Ag, Au и их соединения находят обширное применение в различных областях науки и техники, особенно в наноэлектронике и нанофотонике.

Коллоидные системы наночастиц благородных металлов (Ag, Au) формировались за счет воздействия лазерного излучения умеренной интенсивности (до  $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>) на длине волны 1,06 мкм на объемные мишени (состав: Au– 99,9%, Ag-99,9%), помещенные в жидкие среды. Для осаждения нанокластеров из раствора на подложку нами применялся метод термодиффузного осаждения на стекло вещества из коллоидного раствора, полученного путем интенсивного перемешивания наночастиц благородных металлов (состава Ag, Au, и/или смеси Ag/Au, со средним размером 100 нм) с глицерином[1]. После лазерного воздействия коллоидные системы исследовались с использованием анализатора размеров частиц по динамическому рассеянию света – Horiba LB-550. Осажденные на подложку наноструктуры исследовались с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D и зондовой нанолаборатории Интегра-Аура. Проведенные исследования показали их фрактальный и диффузионный характер, которым был обусловлен выбор приближения для моделирования.

Для описания модели процесса формирования нанокластеров при лазерном воздействии на коллоидные системы рассматривались два процесса: агрегация наночастиц из раствора в кластеры и их дальнейшее осаждение с последующим формированием кластерных структур.

Моделирование процесса образования кластеров проводилось в рамках приближения диффузионно-ограниченной агрегации (DLA)[2], позволяющей описывать агрегаты как в самой коллоидной системе, так и их осажденные системы.

В общем случае алгоритм формирования структур DLA реализуется как броуновское движение частицы по расчётной области с расположенной в ней структурой-зародышем, с последующим прилипанием с заданной вероятностью, называемой вероятностью

прилипания. Различные модификации общего случая DLA позволяют учитывать тепловые процессы, протекающие во время агрегации в коллоидных системах. Модель DLA и ее модификации с учетом дополнительных факторов могут быть реализованы с использованием техники клеточного автомата с окрестностями Неймана или Мура [3]. Так использование окрестности Неймана позволяет получать образцы с неоднородной структурой, а окрестности Мура – хорошо заполненные, однородные образцы.

Начальное распределение структур-зародышей, характер расчетной области, как и вероятность прилипания  $s$ , оказывают влияние на форму агрегатов. Так на рис.1 приведены 3d модельные изображения DLA кластеров в относительных единицах на основе клеточного автомата в окрестности фон Неймана. Системы кластеров формировались в сфере в центре расчетной области для случая  $s < 1$  (рис. 1а) и  $s < 0.1$  (рис. 1б), а также в случае агрегации от точки в центре (рис. 1в и 1г).

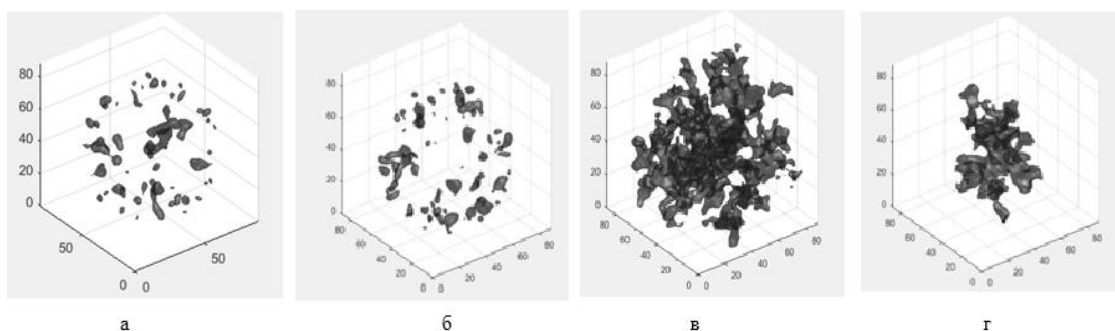


Рис 1. DLA кластеры: зародыш в сфере в центре, в рамках которой формируется агрегат  $s < 1$  (а),  $s < 0.1$  (б), зародыш в центре, агрегат формируется во всей расчетной области  $s < 1$  (в),  $s < 0.1$  (г).

На рис.2 приведено модельное изображение системы дендритных нанокластеров в относительных единицах, осажденных из коллоидного раствора на подложку. Оно формировалась на основе модели DLA, когда в качестве структуры-зародыша выбиралась горизонтальная плоскость, а значение  $s$  составляло величину 1 (рис. 2а). Так же рассматривался случай зависимости  $s$  от текущей максимальной высоты структуры (рис. 2б) в сторону увеличения.

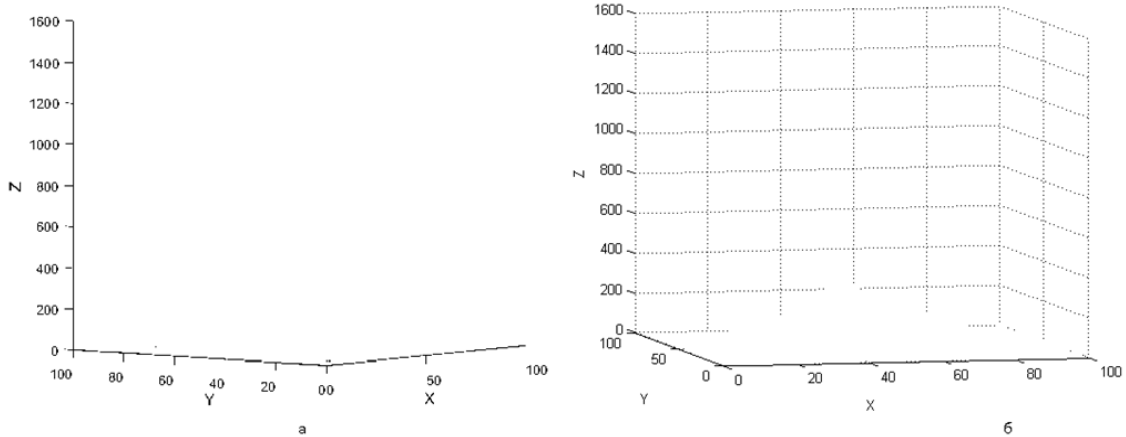


Рис 2. DLA структура кластеров, осажденных на поверхность:  
 $s=1(a)$ ,  $s$  – зависит от текущей максимальной высоты структуры.

Проведенное сравнение результатов моделирования и эксперимента показало удовлетворительную степень, что говорит о достаточно хорошей степени адекватности предложенного моделирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов, А.А., Аракелян, С.М., Бухаров, Д.Н., Кутровская, С.В., Кучерик, А.О., Осипов, А.В., Прокошев, В.Г., Ширкин, Л.А. Лазерный синтез микро- наночастиц в жидких средах/ А.А. Антипов, С.М. Аракелян, Д.Н. Бухаров, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик, А.В. Осипов, В.Г. Прокошев, Л.А. Ширкин// Химическая физика и мезоскопия. –2012. –Т. 14, № 3. –С. 401-407.
2. Mroczka, J., Woźniak, M., Onofri, F.R.A. Algorithms and methods for analysis of the optical structure factor of fractal aggregates / J. Mroczka, M. Woźniak, F.R.A. Onofri //Metrol. Meas. Syst.. – 2012 . – Vol. XIX, № 3. – PP. 459-470.
3. Лобанов, А.И. Модели клеточных автоматов/ А.И. Лобанов // Компьютерные исследования моделирование. – 2010. –№ 3. – С. 273–293.

## **СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА С КАЛИЕВОЙ ШПИНЕЛЬЮ $\text{KMn}_2\text{O}_4$ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Синтез новых функциональных гибридных наноматериалов на основе различных аллотропных модификаций углерода, в основном в виде  $sp^2$ -гибридизированного углерода является важной задачей современного материаловедения. Большую популярность в настоящее время получил попытки синтезировать гибридный композиционный материал на основе графена или его оксида с диоксидом марганца, либо марганцевой шпинелью [1]. В настоящее время рассматриваются два основных возможных применения марганцевых шпинелей и их композитов с углеродом: в качестве катодных материалов химических источников тока и суперконденсаторов [2] либо в качестве адсорбентов ионов загрязняющих токсичных поливалентных катионов металлов [3], а также выделения лития из отработанных растворов [4]. Целью настоящего исследования был синтез и аттестация нанокompозитов «наноуглерод- диоксид марганца или марганцевая шпинель» при прямом химическом восстановлении и осаждении на поверхности иерархически структурированных углеродных пленок и коммерческого графена при взаимодействии с водным раствором перманганата калия в нейтральной среде.

### **Эксперимент**

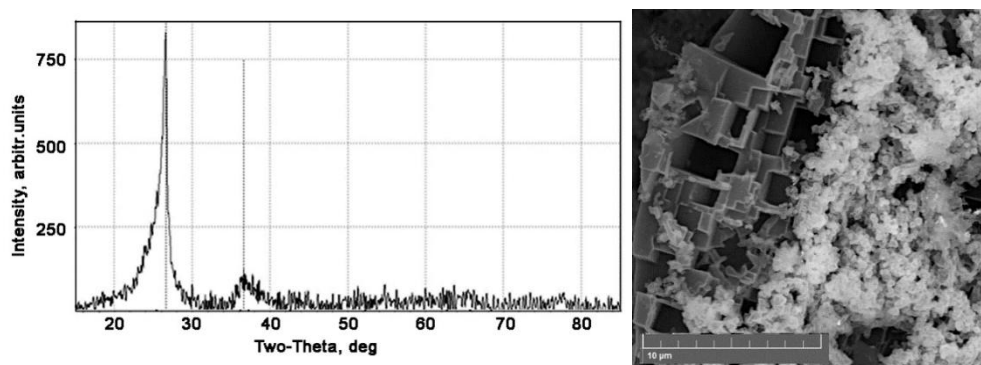
Углеродная иерархически структурированная пленка была синтезирована при взаимодействии Д-глюкозы в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов на поверхности жидкого металлического алюминия при температурах 700-750 °С. Подробно синтез описан в нашей предыдущей работе [5]. Иерархически структурированную углеродную пленку (ИСУП) промывали 10% раствором HCl для удаления следов второго продукта взаимодействия нано- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц до 30 нм, затем промывали водой до достижения промывочным раствором рН 7.

Восстановительные и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов – ИСУП и графена были исследованы в статическом режиме при комнатной температуре и в сушильном шкафу при температуре 60°C. Были подготовлены водные растворы 0.01 М  $\text{KMnO}_4$  рН=7. Навески ИСУП количествах 0.02; 0.05; 0.08 и 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата калия.

Немедленно после синтеза и адсорбции ионов марганца углеродные пленки исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии, Рамановской спектроскопии, методом ВЕТ, методом рентгеновской дифракции. Концентрацию марганца и калия в растворе до и после восстановления и сорбции определяли при помощи оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

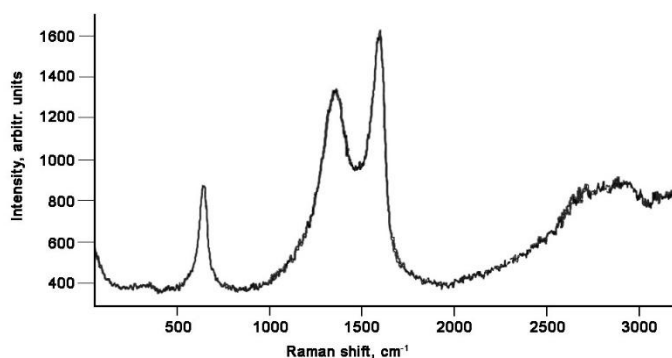
### Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа. Единственным продуктом взаимодействия ИСУП с перманганатом калия в нейтральной среде является манганит калия  $\text{KMn}_2\text{O}_4$ .



Микрофотографии с разной степенью увеличения ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата калия в нейтральной среде представлены на рисунке. Достаточно необычным является тот факт, что кристаллы манганита калия высаживаются только на одной-развитой стороне иерархически структурированной пленки, что говорит о разной реакционной способности сторон с разной структурой и морфологией. Практически вся развитая сторона пленки занята кристаллами манганита калия, в то время как на гладкой стороне они вообще не высаживаются. При малом увеличении можно сделать вывод об образовании достаточно крупных кристаллов манганита калия – до 1 мкм. Однако при большем увеличении становится очевидным, что эти маленькие кристаллы, в свою очередь, состоят из большого числа пластинчатых нанокристалликов длиной порядка 100 нм и толщиной 10 нм.

Рамановский спектр композита «ИСУП -  $\text{KMn}_2\text{O}_4$ » также имеет вид, аналогичный спектру иерархически структурированной углеродной пленки. Но помимо характерных для такого углерода пиков, на спектре имеется пик на  $640\text{ см}^{-1}$ , который определяет образование манганита.



Удельная поверхность композита «графен-диоксид марганца» уменьшается более, чем в три раза и составляет 45.2 м<sup>2</sup>/г, в то время как удельная поверхность композита ИСУП-марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до 306.5 м<sup>2</sup>/г. Такое небольшое изменение удельной поверхности при осаждении калиево-марганцевой шпинели на поверхность иерархически структурированной углеродной пленки также явно свидетельствует об образовании шпинели в виде нанокристаллов.

Большая удельная поверхность нанокompозитов на основе углерода и диоксида марганца, либо калиево-марганцевой шпинели, их высокая реакционная способность будут впоследствии исследована с точки зрения применения их в качестве катодов химических источников тока, либо для очистки сточных вод от органических и неорганических примесей.

### **Выводы**

Иерархически структурированные углеродные пленки, синтезированные из глюкозы на расплавленном металлическом катализаторе под слоем расплавленных солей показали высокую восстановительную и адсорбционную активность при взаимодействии с раствором перманганата калия в нейтральной среде при температурах 20 и 60°С. Показано, что повышение температуры с 20 до 60 °С позволяют в 150 раз увеличить скорость восстановления и адсорбции семивалентного марганца на углеродных наноматериалах, однако, продукты взаимодействия не зависят от увеличения температуры. При взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки с  $\text{KMn}_2\text{O}_4$  на развитой стороне пленки формируются нанокристаллы калиевой шпинели длиной до 100 нм и толщиной до 10 нм. При этом на гладкой стороне пленки не образуются кристаллы манганита, что говорит о разной реакционной способности сторон пленки ИСУП с разной структурой и морфологией. Удельная поверхность композита ИСУП-марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до 306.5 м<sup>2</sup>/г.

### **Благодарности.**

Работа выполнена в ИВТЭ УрО РАН по стипендии Президента РФ СП-6070.2021.1 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Состав вещества”.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. N. Kumar., J. R. Rodriguez, V. G. Pol, A. Sen, Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery// Applied Surface Science 463 (2019) 132–140.
2. L. Chen, W.Zhai, L. Chen, D. Li, X. Ma, Q. Ai, X.Xu et al. Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors//Journal of Power Sources 392 (2018) 116–122.
3. H. Basu, Sh. Singh, M. Venkatesh, M. V. Pimple, R.K. Singhal, Graphene oxide- $\text{MnO}_2$ -goethite microsphere impregnated alginate: A novel hybrid nanosorbent for As (III) and As (V) removal from groundwater //Journal of Water Process Engineering 42 (2021) 102129.
4. Y.Mu, Ch.Zhang, W.Zhang, Y. Wang, Electrochemical lithium recovery from brine with high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio using mesoporous  $\lambda\text{-MnO}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  modified 3D graphite felt electrodes//Desalination 511 (2021) 115112.
5. V.A. Yolshina, L.A. Yolshina, V.A. Elterman, E.G. Vovkotrub, A.A. Shatunova, V.I. Pryakhina, N.A. Khlebnikov, N.V. Tarakina. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films// Materials and Design 135 (2017) 343–352.



УДК 678.01:541.68

Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В., Кахраманов Н.Т.  
(Институт Полимерных Материалов НАНА, г. Сумгайыт)

## **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И АЛЮМИНИЯ**

По мере совершенствования техники и технологии в различных отраслях промышленности все более остро встает проблема получения новых типов полимерных материалов, обладающих специфическими конструкционными свойствами. В этой связи, значительно возросли исследования по модификации структуры выпускаемых в промышленности полиолефинов, путем введения в их состав наполнителей, стабилизаторов, структурообразователей, пластификаторов, компатибилизаторов, смешения полимера с полимером, физического и химического сшивания и т.д., открывающие новые перспективные возможности получения конструкционных материалов с заранее заданными свойствами. Однако, все попытки, направленные на использование инородных веществ в составе полиолефинов, как правило, способствовали необходимости решения проблемы технологической совместимости компонентов смеси. Отсутствие достаточной технологической совместимости между неполярным полиолефином и полярными компонентами всегда сопровождалось закономерным ухудшением свойств или незначительным их возрастанием. Это обстоятельство особенно отчетливо проявлялось при использовании металлических порошкообразных наполнителей.

В связи с этим, в данной работе основное внимание акцентируется на использовании полярных полимерных компатибилизаторов, способных улучшить технологическую совместимость и свойства металлонаполненных композитных материалов.

В качестве исходных компонентов смеси использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) характеризующийся следующими свойствами - разрушающее напряжение – 10.1МПа, модуль упругости на изгиб- 196 МПа, плотность – 927кг/м<sup>3</sup>, относительное удлинение-720%, теплостойкость-85°С, температура плавления – 106°С, ПТР=1.9г/10мин., степень кристалличности 57%.

Компатибилизатор - функционализированный 5.7%масс. малеиновым ангидридом полиэтилен – ПЭМА.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру (Ал) размером частиц 80нм.

Смеси на основе ПЭНП, алюминиевой пудры и ПЭМА готовили на горячих вальцах при температуре 150°С путем введения наполнителя в расплав полимера в течении 10 минут. В начале вводили ПЭМА в состав ПЭНП, а затем наполнитель.

Совершенно очевидно, что при исследовании металлонаполненных полимерных систем необходимо было, прежде всего, исходить из понятия о том, что «подобное растворяется в подобном». С этой целью для придания полиолефину полярности, в качестве компатибилизатора использовали ПЭМА. Важно было выяснить, как в зависимости от типа полиолефина, компатибилизатора и концентрации мелкодисперсного порошка алюминия изменяются основные физико-механические свойства композитов. С этой целью приводятся результаты исследования влияния концентрации алюминия и компатибилизатора на разрушающее напряжение, относительное удлинение, модуль упругости на изгиб, теплостойкость и ПТР композитов на основе ПЭНП.

В таблице-1 приводятся экспериментальные данные по физико-механическим свойствам композитов на основе ПЭНП и алюминия. Сопоставляя данные в этой таблице можно установить, что с увеличением концентрации алюминия от 0.5 до 30%масс. (образцы -1-6) наблюдается закономерное увеличение разрушающего напряжения и модуля упругости на изгиб композитов, а относительное удлинение заметно ухудшается. В то же время, введение алюминия в состав композиции ПЭНП+ПЭМА также сопровождается возрастанием разрушающего напряжения и прочности на изгиб. Различие заключается лишь в том, что значения разрушающего напряжения, прочности на изгиб и относительного удлинения у композитов, содержащих компатибилизатор ПЭМА несколько выше, чем у немодифицированных образцов (1-6).

Сам факт возрастания разрушающего напряжения у композитов однозначно свидетельствует в пользу того, что алюминий, как наполнитель является усилителем ПЭНП. Известно, что в расплаве полимерной матрицы существуют одновременно гомогенные и гетерогенные центры зародышеобразования. Гомогенные центры образуются в результате взаимной ориентации макроцепей в расплаве, а гетерогенные – в процессе ориентации макроцепей на развитой поверхности частиц наполнителя [1, 2]. Есть основание полагать, что в результате такого ориентационного эффекта прочность

адгезионной связи будет усиливаться в присутствии ПЭМА. Иными словами, увеличение полярности полиэтилена в присутствии ПЭМА

Таблица-1. Влияние концентрации алюминия на свойства композитов на основе ПЭНП+Ал и ПЭНП+Ал+ПЭМА

№	Состав композита	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Модуль упругости на изгиб, МПа	ПТР, г/10мин.
1	ПЭНП+0.5%Ал	10.5	510	209	1.95
2	ПЭНП+1.0%Ал	11.0	420	225	1.83
3	ПЭНП+5.0%Ал	12.1	110	243	1.52
4	ПЭНП+10%Ал	12.3	35	266	1.32
5	ПЭНП+20%Ал	13.9	25	287	1.06
6	ПЭНП+30%Ал	14.2	20	298	0.85
7	ПЭНП+0.5%Ал+1.0%ПЭМА	10.6	465	234	1.82
8	ПЭНП+1.0%Ал+1.0%ПЭМА	11.5	545	247	1.64
9	ПЭНП+5.0%Ал+1.0%ПЭМА	11.7	145	276	1.25
10	ПЭНП+10%Ал+2.0%ПЭМА	13.3	65	305	1.02
11	ПЭНП+20%Ал+2.0%ПЭМА	14.5	35	328	0.74
12	ПЭНП+30%Ал+2.0%ПЭМА	16.2	35	345	0.48

*Ал- алюминий*

будет безусловным образом сказываться на увеличении адгезионной связи макроцепи на поверхности частиц алюминия. Образованные в расплаве композита центры зародышеобразования, в процессе охлаждения становятся центрами кристаллизации [2]. Таким образом, если часть алюминия участвуют в создании центров зародышеобразования, то другая ее часть в процессе охлаждения и роста кристаллов вытесняется в межсферолитное пространство (аморфную область), блокируя конформационную подвижность «проходных» цепей [2-4]. Последнее обстоятельство безусловным образом сказывается на увеличении жесткости и хрупкости образцов, сопровождающееся соответственно снижением относительного удлинения композитов в процессе одноосного растяжения.

Было установлено также, что во всех образцах с увеличением концентрации алюминия наблюдается общая тенденция к уменьшению ПТР композитов, что может быть интерпретировано возрастанием вязкости расплава. Возрастание вязкости расплава наполненных композитов можно связать с образованием на поверхности частиц алюминия «переходного монослоя», которая еще более усиливается в присутствии ПЭМА. Подтверждением сказанному являются сравнительно низкие значения ПТР у образцов 7-14, содержащих ПЭМА.

Вместе с тем, установлено, что с увеличением концентрации алюминия в составе ПЭНП от 0.5 до 30%масс. наблюдается повышение температуры плавления композитов от 101 до 103°C, а теплостойкость композитов возрастает от 86 до 92°C. У алюминийсодержащих композитов ПЭНП, содержащих ПЭМА теплостойкость изменяется соответственно от 88 до 97°C. Все эти факты однозначно подтверждают наше предположение об увеличении адгезионной прочности связи ПЭМА на поверхности частиц алюминия.

На основании вышеизложенного можно прийти к выводу о том, что металлонаполненные композиты на основе ПЭНП, алюминия и компатибилизатора - ПЭМА оказывают существенное влияние на физико-механические свойства композитов на их основе.

Показано, что введение ПЭМА в состав композита ПЭНП+Ал приводит к заметному повышению разрушающего напряжения, что интерпретируется улучшением процесса ориентации макроцепей полимерной матрицы и ПЭМА на поверхности частиц алюминия и повышением адгезионного взаимодействия между ними.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кахраманов, Н.Т. Физико-механические свойства композитов на основе везувиана и сополимера этилена с бутиленом. / Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, Н.С. Косева, Р.Ш. Гаджиева // Перспективные материалы. –2019. –№3. –С.47-53.
2. Kakhramanov, N.T. Influence of the aluminum powder concentration on the mechanism and kinetic regularities of the crystallization of composites based on low density polyethylene / N.T. Kakhramanov, Kh.V. Allakhverdieva, M.I.Abdullin, F.A. Mustafayeva // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.. –2020. –V. 63, –№ 2. –P.77-83.
3. Атлуханова, Л.Б. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокомпозитов: фрактальная модель / Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов, И.В. Долбин // Материаловедение. –2019. –№7. –С.19-22.
4. Симонов-Емельянов, И.Д. Параметры решетки и структуры дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом свойств / Симонов-Емельянов И.Д. // Конструкции из композиционных материалов. –2019. –№3. –С. 37-46.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНФОРМАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ 2D NOESY в СКСО<sub>2</sub> И ДМСО

Модификация лекарственных веществ с точки зрения размера частиц и морфологии улучшают их растворимость и биодоступность. В фармацевтической промышленности существует ряд методов микронизации с применением сверхкритических флюидов: SAS, RESS, GAS, PGSS и др. В последнее время наиболее перспективными соединениями, используемыми в качестве растворителя или антирастворителя в данных процессах, являются сверхкритическому диоксиду углерода (скСО<sub>2</sub>). Из-за ряда свойств, таких как: низкая вязкость, умеренные критические параметры состояния, нетоксичность и др. скСО<sub>2</sub> является привлекательным для исследователей [1]. Определение конформации молекулы в растворе СКФ является актуальной задачей при проведении процессов микронизации с контролем конформационно-определяемого полиморфизма.

В данной работе в качестве объекта исследования был использован представитель фармакологической группы фенаматов – мефенамовая кислота (МК) (см. рис. 1).

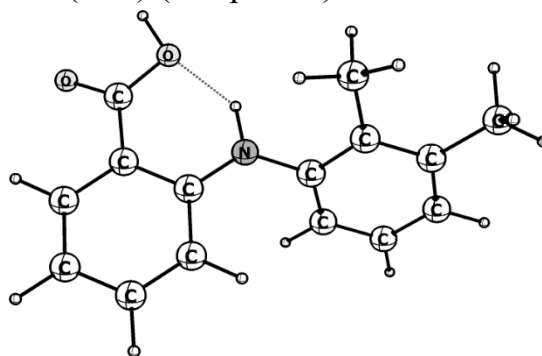


Рис 1. Структурная формула молекулы мефенамовой кислоты (МК)

Объект исследования является нестероидным противовоспалительным препаратом (НПВП) и обладает обезболивающим и жаропонижающим действием. До недавнего времени МК активно применялась для купирования легкой и умеренной боли [2].

В качестве основного метода, для получения спектральной информации об объекте исследования была выбрана спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), а именно подход на основе ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY). В сочетании с квантово-химическими расчетами, которые были применены для получения вероятных конформеров МК, спектроскопия ЯМР позволила с высокой точностью определить значения межпротонных расстояний в структуре молекулы связанных с изменением конформационного состояния. Полученные данные позволили рассчитать соотношения долей групп конформеров МК в ДМСО-дб (при 25 °С и 0.1 МПа) и в смешанном растворителе  $\text{scCO}_2 + \text{ДМСО}$ . Использование ДМСО в системе в качестве соразтворителя целесообразно и имитирует начальный этап процесса микронизации GAS [3].

На рисунке 2 приведены результаты расчета долей групп конформеров молекулы МК.

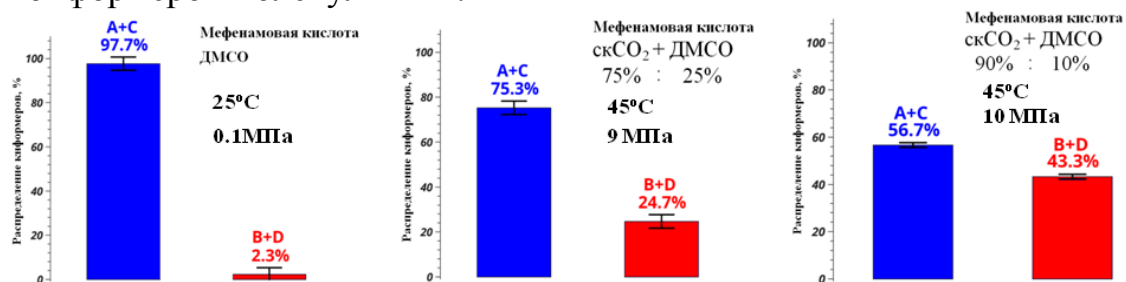


Рис 2. Диаграммы распределения конформеров для раствора ТФА в ДМСО-дб (слева), в  $\text{scCO}_2 + \text{ДМСО}$  в соотношении 75% : 25% (в центре) и в  $\text{scCO}_2 + \text{ДМСО}$  в соотношении 90% : 10% (справа) на основе экспериментальных данных 2D NOESY.

Работа выполнена с целью проверки возможности использования данного подхода для мониторинга и контроля конформационного полиморфизма при проведении процессов микронизации с использованием сверхкритических флюидных технологий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-23-00793).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Saadati Ardestani N., Amani M., Moharrery L. Chem. Eng. Res. Des. 2020. Vol. 159. P. 529.
2. Abdul Mudalip S. K., Abu Bakar M. R., Jamal P., Adam F. J. Chem. Eng. Data 2013. Vol. 58. No. 12. P. 3447.
3. Dehghani F., Foster N. R. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. No. 4-5. P. 363.

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ВЕРОЯТНОСТЬ  
РАЗРУШЕНИЯ ПЛЕНОК  $\text{SiO}_2$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
КИСЛОГО ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА В  
ПРОЦЕССЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА**

Получение кремний содержащих наноструктурированных материалов при помощи золь-гель синтеза, применяется в различных областях, начиная от фундаментальных исследований и заканчивая практическим применением. Золь-гель синтез включает реакции гидролиза органосилана, например, тетраэтоксисилана (ТЭОС), поликонденсацию продуктов гидролиза ТЭОС с образованием коллоидного золя и реакции агрегации между коллоидами с образованием гелевой сетки кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) с растворителем, заполняющим поры. Из-за огромного количества технологических параметров золь-гель синтез очень универсален, и поэтому химические свойства и структуру получаемых материалов можно контролировать, регулируя pH, температуру, молярное соотношение ТЭОС:воды, количество растворителя и т.д. Известно что, структура получаемых материалов существенно зависят от содержания воды лишь в кислой среде, в то время как содержание воды не оказывает заметного влияния в нейтральной или щелочной среде [1].

В настоящей работе на основании кинетической модели показано влияние содержания воды в реакционной смеси на состав и свойства пленок  $\text{SiO}_2$ , полученных в процессе гидролиза тетраэтоксисилана в кислой среде.

В работе [2], исследовали влияние соотношения компонентов реакционной смеси 1:k:4:0.1 (TEOS:H<sub>2</sub>O:EtOH:HCl) на вероятность растрескивания и отслоения пленок  $\text{SiO}_2$ , нанесенных на стеклянные подложки. Параметр k изменялся в диапазоне значений от 8 до 15. Синтез проводили при комнатной температуре. После синтеза в течении 5 часов продолжали перемешивание, с последующим гелированием через 23-28 часов.

В работе [3] отмечено, снижение степени разрушения пленки при увеличении мольного содержания воды в реакционной смеси, как показано на рисунке 1.

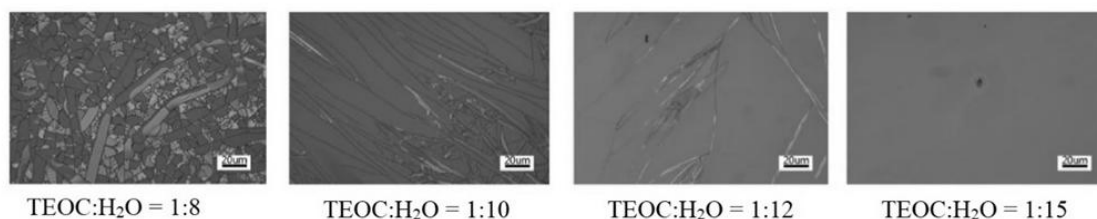


Рисунок 1 – Морфология поверхности пленок  $\text{SiO}_2$ , полученных золь-гель синтезом, при различном содержании  $\text{H}_2\text{O}$  [1].

Используя кинетическую модель гидролиза ТЭОС в кислой среде на основе данных работ [4, 5], нами было установлено, что при увеличении содержания воды в реакционной смеси процесс гидролиза протекает быстрее, время достижения максимальной концентрации  $\text{Si}(\text{OH})_4$  возрастает более чем в полтора раза, что способствует началу конденсации и более быстрому протеканию процесса гелирования.

Таблица 1 – Параметры процесса согласно соотношениям компонентов смеси по данным работы [2]

Мольное соотношение компонентов $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{HCl}$	1:8:4:0,1	1:10:4:0,1	1:12:4:0,1	1:15:4:0,1
$\omega(\text{EtOH})$ , %	34,20	31,97	30,10	27,66
pH*	0,68	0,73	0,76	0,85
Время достижения максимальной концентрации $\text{Si}(\text{OH})_4$ , мин	126	106	92	77
Относительная концентрация TEOS по окончании синтеза	0,056	0,023	0,009	0,002
Относительная концентрация $\text{Si}(\text{OH})_4$ по окончании синтеза	0,226	0,202	0,181	0,156
Относительная концентрация полимеризованных $\text{Si}(\text{OH})_4$ по окончании синтеза	0,327	0,366	0,389	0,406

\* pH водно-спиртовой смеси определялся по методике [3].



Из данных таблицы 1 следует, снижение степени конверсии первой стадии гидролиза ТЕОС с увеличением мольного содержания воды, при этом максимум относительных концентраций увеличивается с 0,36 до 0,46 и сдвигается в область меньших конверсий. Дальнейшее увеличение содержания воды способствует быстрому протеканию процесса гидролиза, при этом конверсия уменьшится, а содержание  $\text{Si}(\text{OH})_4$  возрастет. Рост содержания  $\text{Si}(\text{OH})_4$  раньше запустит процесс конденсации и ускорит гелирование раствора.

Таким образом, полученная модель подтверждает, что процесс полного гидролиза ТЕОС и последующий за ним процесс гелирования при соотношении компонентов  $\text{TEOS}:\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}:\text{HCl} = 1:15:4:0,1$  происходит быстрее, чем при более низком содержании воды в смеси. При увеличении содержания воды в реакционной смеси возрастает выход конечного продукта гидролиза  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , что позволяет получать нерастрескивающиеся пленки диоксида кремния.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Issa, A. Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review / A. Issa, A. S. Luyt // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11, №3. P. 1-41.
2. Hao, S. Research on cracking of  $\text{SiO}_2$  nanofilms prepared by the sol-gel method / S. Hao, T. Lin, S. Ning, Y. Qi, Z. Deng, Y. Wang // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – Vol. 91, №4. – P. 181–187.
3. Cihlar, J. Hydrolysis and polycondensation of ethyl silicates 1, Effect of pH and catalyst on the hydrolysis and polycondensation of tetraethoxysilane (TEOS) / J. Cihlar // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1993. – Vol. 70, № 3. – P. 239-251.
4. Echeverría, J.C. Kinetics of the acid-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) by  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy and mathematical modeling / J.C. Echeverría, P. Moriones, G. Arzamendi, J. J. Garrido, M. J. Gil, A. Cornejo, V. Martínez-Merino // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2018. – Vol. 86. – P. 316 – 328.
5. Fyfe, C. A. Quantitative kinetic analysis by high-resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy of the initial stages in the sol-gel formation of silica gel from tetraethoxysilane / C. A. Fyfe, P. P. Aroca // *Chemistry of Materials*. – 1995. – Vol. 7. – P. 1800 – 1806.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ ЭПОКСИУРЕТАНОВОЙ СМОЛЫ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗЫ

**Аннотация.** Данная статья посвящена способу получения водных эмульсий эпоксиуретановой смолы. Применена гидроксипропилметилцеллюлоза в качестве эмульгатора воды и эпоксиуретановой смолы. Исследованы эмульгирующие свойства гидроксипропилметилцеллюлозы. Составлены диаграммы зависимости жизнеспособности эмульсионной системы от концентраций гидроксипропилметилцеллюлозы.

**Ключевые слова:** водно-эмульсионная система, эпоксиуретановая смола, плёнкообразователь, гидроксипропилметилцеллюлоза, жизнеспособность эмульсии.

Эмульсионные краски – особая категория красок, отдельная от [масляных](#), [эмалевых](#) и клеевых. Они представляют собой эмульсию, т.е. взвесь мельчайших частичек пластмассы в массе воды. Смесь наносится на поверхность, и после испарения воды образуется крепкая эластичная пленка. [1, 2].

Водоэмульсионными красками обрабатывают загрунтованный металл, дерево, картон и даже свеженанесенную штукатурку. После высыхания получается матовое прочное красочное покрытие. Высыхание происходит достаточно быстро. В основу краски можно добавлять [окрашивающие пигменты](#), получая таким образом краску нужного цвета. Водоэмульсионные краски можно наносить на поверхности, ранее покрытые эмалевыми, масляными и клеевыми красками [3].

Возросшие требования к охране окружающей среды и усиление контроля за газовыми выбросами промышленных предприятий обусловили необходимость изменения ассортимента лакокрасочной продукции с целью расширения выпуска экономичных и менее вредных в экологическом отношении лакокрасочных материалов. К ним относятся, в частности, пленкообразующие системы на водной основе [4, 5].

В настоящее время доля лакокрасочных материалов на водной основе в общем выпуске лакокрасочной продукции некоторых

промышленно развитых стран составляет 20-30%. В традиционных лакокрасочных материалах около 50% от массы материала составляют органические растворители, которые безвозвратно теряются при получении покрытий. Токсичность большинства из них и пожаро- и взрывоопасность обуславливают необходимость устройства мощных вентиляционных систем в окрасочных цехах и дополнительных установок для очистки газовых выбросов в окружающую среду [6].

Одним из способов решения проблемы исключения органических растворителей из рецептур лакокрасочных материалов является создание водных пленкообразующих систем.

Водные пленкообразующие системы эмульсионного типа сравнительно мало стабильны и не морозостойки, что дает возможность применять их только в теплое время года. Однако перечисленные недостатки не снижают ценности этих лакокрасочных материалов, тем более что во многих странах проводятся интенсивные научные исследования с целью устранения этих недостатков и расширения областей применения лакокрасочных материалов на водной основе [7].

Успехи в области эмульсионной полимеризации и исследований коллоидно-химических свойств полимерных дисперсий и механизма пленкообразования позволили значительно расширить как ассортимент, так и области применения водоэмульсионных лакокрасочных материалов. В технологии вододисперсионных пленкообразователей широко используют латексы гомо- и сополимеров винилацетата, винилхлорида, этилена, акрилатов, стирола и некоторых других мономеров. Такие водные дисперсии полимеров называют синтетическими [8].

На сегодняшний день на научно-технической базе ташкентского научно-исследовательского института химической технологии разработан способ получения олигомеров, содержащих уретановых групп, исключаящий ди или полиизоцианатов в качестве основного сырья для получения уретановых групп [9, 10]. Этот способ особо отмечается тем, что он является экологически безвредным и безопасным для человеческой жизни. Изоцианаты с точки зрения токсичности выделяются высокой угрозой для людей, работающих с ними.

Целью проведения данного исследования является изучения эмульгирующих свойств гидроксипропилметилцелюлозы для создания эмульсионной системы эпоксиуретановой смолы, полученной на базе ташкентского научно-исследовательского института химической технологии.

Одним из основных факторов водно-эмульсионных систем является жизнеспособность созданной эмульсии, то есть эта тот период времени после которого происходит разрушения эмульсионной системы. При разрушении эмульсии происходит разделение системы на две фазы – вода и пленкообразователь. В таблице 1 приведены полученные данные по исследованию жизнеспособность эмульсии с эмульгатором ГПМЦ.

Таблица 1. Жизнеспособность эмульсии с эмульгатором ГПМЦ

Эмульгатор	Концентрация эмульгатора, %	Жизнеспособность эмульсии, час
ГПМЦ	0	4
ГПМЦ	0,25	98
ГПМЦ	0,50	224
ГПМЦ	0,75	332
ГПМЦ	1,00	516
ГПМЦ	1,25	618
ГПМЦ	1,50	611

*Примечание: ГПМЦ – гидроксипропилметилцеллюлоза*

Для исследования влияния ГПМЦ на эмульсионные системы в качестве эмульгатора, по данным таблицы 1 составлена диаграмма зависимости жизнеспособности эмульсии от концентрации эмульгатора (рисунок 1).

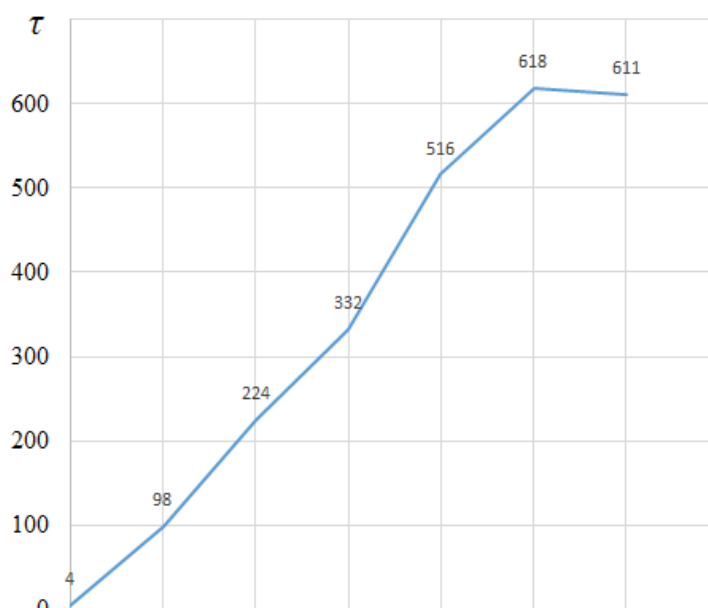


Рисунок 1. Диаграмма зависимости жизнеспособности эмульсии –  $\tau$  (час) от концентрации эмульгатора –  $C$  (%)

Диаграмма показывает, что с увеличением концентрации ГПМЦ увеличивается длительность жизнеспособности эмульсионной системы. Самый высокий временной период (618 часов от начала получения эмульсии до начала процесса ее разрушения) стойкости эмульсионной системы получен при концентрации ГПМЦ 1,25 %. Продолжение увеличения концентрации ГПМЦ привело к снижению показателя жизнеспособности эмульсионной системы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Krithika D., Philip L. Treatment of wastewater from water based paint industries using submerged attached growth reactor //International Biodeterioration & Biodegradation. – 2016. – Т. 107. – С. 31-41.
2. Lavrov N. A., Kiyomov S. N., Kryzhanovsky V. K. Properties of filled epoxy polymers //Plasticheskie massy. – 2019. – №. 1-2. – С. 37-39.
3. Михайлов Б. Н. Исследование наномодифицированных водоэмульсионных красок //Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – №. 2 (13). – С. 87-96.
4. Lundov M. D. et al. Emission of isothiazolinones from water-based paints //Environmental science & technology. – 2014. – Т. 48. – №. 12. – С. 6989-6994.
5. Jalilov A. T., Tillayev A. T., Kiyomov S. N. Materials for friction units based on urethan-epoxy bicomponent systems //Scientific Bulletin of Namangan State University. – 2020. – Т. 2. – №. 7. – С. 42-46.
6. Zhou X. et al. Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: a review //Journal of Materials Science & Technology. – 2015. – Т. 31. – №. 7. – С. 708-722.
7. Vash R. Pigment wetting and dispersing additives for water-based coatings and inks //Surface Phenomena and Additives in Water-Based Coatings and Printing Technology. – Springer, Boston, MA, 1991. – С. 139-149.
8. Li J. et al. Water-based rust converter and its polymer composites for surface anticorrosion //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – Т. 537. – С. 334-342.
9. Джалилов А. Т., Киёмов Ш. Н. Уретан-эпоксидные терморезистивные полимерные системы в качестве антифрикционного материала //Буллатовские чтения. – 2020. – Т. 5. – С. 76-78.
10. Киёмов Ш. Н., Джалилов А. Т. Адгезия эпоксиуретанового полимера по металлу //Universum: технические науки. – 2020. – №. 9-2 (78). – С. 78-80.

Д.В. Сапсалёв<sup>1</sup>, Г.Б. Мельникова<sup>2</sup>, Д.А. Котов<sup>3</sup>,  
Т.Н. Толстая<sup>2</sup>, А.В. Аксючиц<sup>3</sup>, С.А. Чижик<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь

## ДВУХСЛОЙНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

**Введение.** Применение полимерных материалов в науке и технике позволяет решать многие проблемы современности. Среди областей практических приложений полимеров отметим создание на их основе активных элементов химических сенсорных систем, что актуально в связи с возросшим антропогенным воздействием на окружающую среду [1].

Несмотря на явные преимущества применения полимеров при создании датчиков (возможность изменения свойств в достаточно широких пределах, химическая и термическая устойчивость), существует необходимость в разработке новых материалов с целью улучшения эксплуатационных характеристик (селективность, время отклика, пределы обнаружения) конструируемых устройств. Среди используемых методов решения данной задачи следует выделить функционализацию полимеров наночастицами [2]. Такой подход относительно прост в исполнении, не требует особых условий или специального аппаратного оформления; различные варианты его реализации позволяют проводить модифицирование свойств как поверхности полимерного материала, так и его объема.

**Цель работы:** изучение структуры и гидрофильных характеристик двухслойных покрытий на основе ПММА с функционализированными наночастицами кремния.

**Материалы и методы.** Модифицируемые покрытия представляли собой полимерные монослои на основе ПММА с наночастицами диоксида кремния, сформированные по технологии Ленгмюра – Блоджетт (ЛБ) способом горизонтального осаждения (установка «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями», институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь) на предварительно гидрофилизированных кремниевых

подложках (ориентация 111, линейные размеры: 1,5×1,5 см). Формирование монослоев ПММА (Sigma-Aldrich,  $M_r \sim 10000$ ) осуществляли из раствора полимера в хлороформе с концентрацией 1 мг/мл при поверхностном давлении выделения 25 мН/м.

Для получения материалов с более развитой поверхностью в состав полимерных покрытий вводили наночастицы диоксида кремния (нч  $\text{SiO}_2$ ) согласно методике, описанной в работе [3]. В результате были сформированы монослойные пленки составов ПММА и ПММА +  $\text{SiO}_2$  (41,7, 83,3, 167 моль нч  $\text{SiO}_2$  на 1 моль полимера).

Затем поверхность полимерных покрытий обрабатывали низкотемпературной плазмой диэлектрического барьерного разряда (ПДБР) с целью ее дополнительной активации и очистки. Обработку низкотемпературной ПДБР проводили на протяжении 30 сек, мощность источника плазмы составляла 10–30 Вт, расстояние от источника до образца равнялось 20 мм.

Формирование слоя наночастиц кремния, функционализированных 3-аминопропил (3-оксобутановой кислотой) осуществляли из их раствора в диметилформамиде (2,5 % масс.,  $d = 15$  нм, Sigma-Aldrich) методом спин-коатинга. Для его реализации аликвоту раствора функц. нч Si объемом 7 мкл прикапывали на подложки, вращающиеся со скоростью 3200 об/мин, вращение не прекращали в течение 2 мин для удаления растворителя.

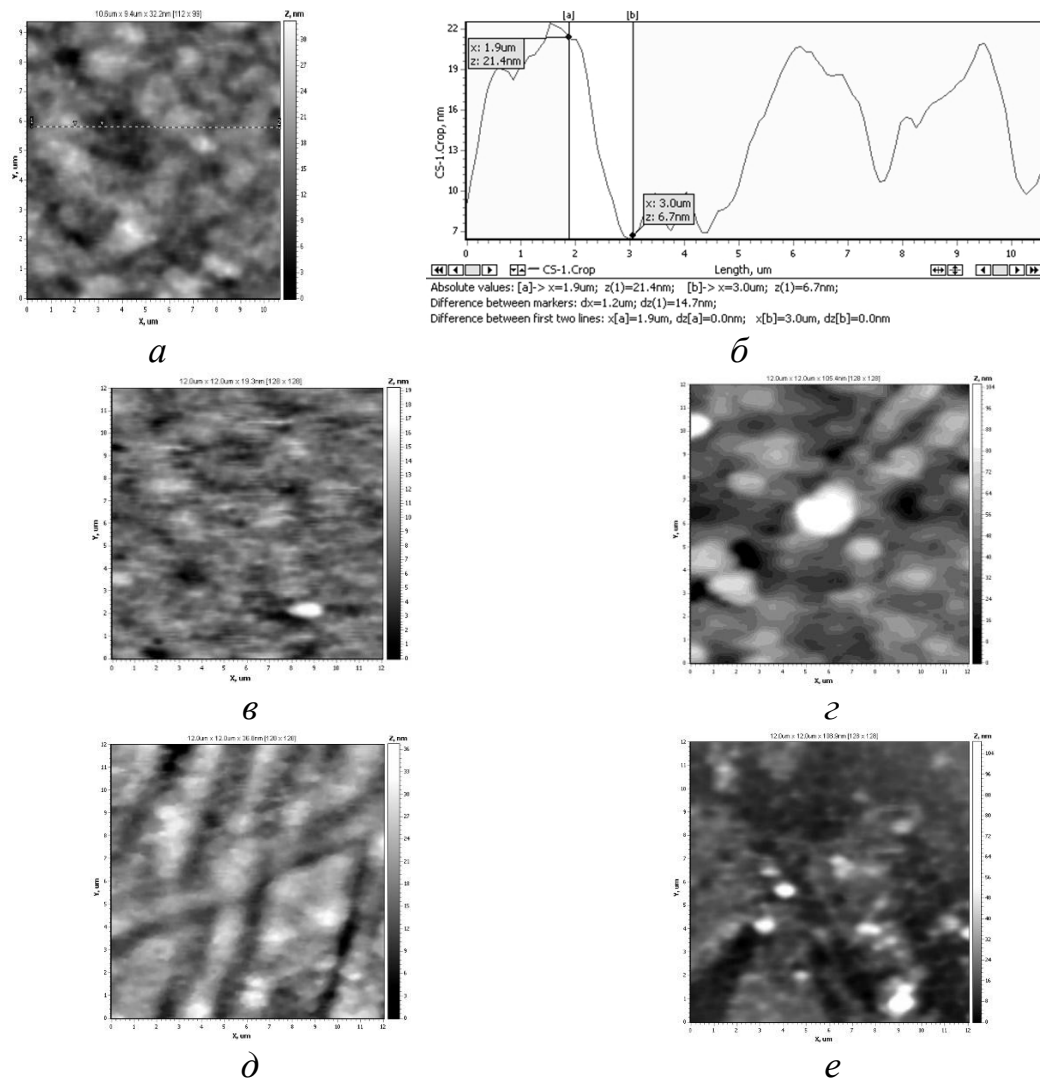
Структуру поверхности полученных образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке NT-206 с использованием кремниевых кантилеверов NSC11A (“Mickromasch”, Эстония). Гидрофильные свойства поверхности оценивали методом лежащей капли на установке DSA 100E (KRUSS, Германия).

**Обсуждение результатов и выводы.** Согласно данным АСМ-структуры, толщина сформированного слоя функционализированных наночастиц составила порядка 15 нм, что соответствует характеристическим размерам наночастиц (рис. 1, а, б).

В результате модифицирования функционализированными наночастицами пленок ПММА и ПММА +  $\text{SiO}_2$  на кремнии, поверхность приобретает гидрофильные свойства. Значения краевого угла смачивания (КУС) лежат в диапазоне 14–20° (рис. 2), что свидетельствует об образовании плотного слоя (рис. 1, а–е).

Морфология поверхности сформированного слоя функц. нч зависит от структуры поверхности пленок ПММА и содержания наночастиц диоксида кремния в первом слое (рис. 1), что влияет и на значения КУС: для покрытий, содержащих 41,7 и 83,3 моль

наночастиц на 1 моль ПММА характерны более низкие значения КУС после модификации, что обусловлено увеличением полярной составляющей удельной поверхностной энергии пленок.



*a* – Si; *б* – профиль поверхности; *в* – Si / ПММА;  
*г* – Si / (ПММА + 41,7 моль SiO<sub>2</sub>); *д* – Si / (ПММА + 83,3 моль SiO<sub>2</sub>);  
*е* – Si / (ПММА + 167 моль SiO<sub>2</sub>)

Рис. 1. Структура слоя функционализированных наночастиц, сформированных на поверхности кремния (*a*) и покрытий ПММА (*в*); ПММА + SiO<sub>2</sub> (*г–е*) на кремниевых подложках

Рост величины КУС для двухслойных образцов [Si / (ПММА + 167 моль нч SiO<sub>2</sub>) / функц. нч] связан с увеличением числа и размеров конгломератов, ростом значений шероховатости в пленке ПММА, что служит причиной формирования неоднородностей в покрытии из функционализированных наночастиц.



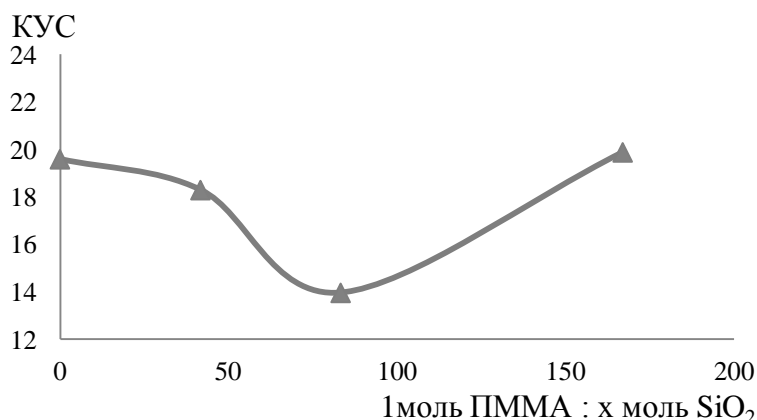


Рис. 2. Значения КУС функционализированных покрытий ПММА с различным содержанием наночастиц SiO<sub>2</sub>

Таким образом, функционализация поверхности покрытий ПММА и ПММА + SiO<sub>2</sub> наночастицами кремний–3-аминопропил (3-оксобутановая кислота) приводит к формированию плотных двухслойных материалов с выраженными гидрофильными свойствами, что актуально при решении задачи конструирования активных элементов химических сенсорных систем анализа водных сред. Полученные материалы могут быть использованы при анализе содержания тяжелых металлов в питьевых и сточных водах.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований на 2021–2025 гг. "Энергетические и ядерные процессы и технологии", подпрограммы "Энергетические процессы и технологии" (задание 2.25).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин, С.Б. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин // Российский Химический Журнал. – 2008. – Т. 52, № 2. – С. 7–16.
2. Soni, G. Optical properties of PMMA/ZnO/SiO<sub>2</sub> composite thin film / G. Soni, N. Gouttam, P. Soni // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 30, Part 1. – P. 35–38.
3. Сапсалёв Д.В. Структура и свойства композиционных пленок Ленгмюра – Блоджетт на основе полиметилметакрилата с наночастицами диоксида кремния / Д.В. Сапсалёв, Г.Б. Мельникова, С.А. Чижик [и др.] // Пленки и покрытия–2021: труды 15-й Международной конференции, Санкт-Петербург, 18 мая – 20 мая 2021 г.; редкол. В.Г. Кузнецов [и др.]. СПб: Изд-во ООО "РПК АМИГО-ПРИНТ", 2021. – 436 с.

УДК 678.742

Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Иншакова К.А., Ущехо И.С.  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

## **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ФОРМЫ НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СВМПЭ**

Расширение возможностей способов переработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) является на данный момент актуальной проблемой. Обладающий чрезвычайно высокой износостойкостью, СВМПЭ представляет интерес для использования в качестве материала для облицовки рабочих элементов погрузочной техники, электронепроницаемость позволяет использовать его в качестве изолирующих оболочек для кабелей, высокая морозостойкость допускает длительное применение при экстремально отрицательных температурах. Рынок производства СВМПЭ динамично развивается. Спрос на композиционные материалы на его основе в изделиях технического назначения ежегодно увеличивается на 14-15%.

Однако, неспособность к течению, приводит к тому, что переработать СВМПЭ высокопроизводительным методом экструзии невозможно.

Создание на основе СВМПЭ сополимеров позволяет в определенной степени решить эту проблему. Так, сополимер СВМПЭ с октенowymi углеводородами – Kompplen SE 2500 (молекулярная масса 2,46 млн г/моль) может быть переработан в изделия всеми технологиями, которые используются сегодня для переработки полимеров [1]. Однако, текучесть данного сополимера также находится на низком уровне. Несмотря на то, что создание сополимера позволяет расширить возможности переработки СВМПЭ, свойства компаунда снижены по сравнению с чистым СВМПЭ.

Для направленного регулирования свойств сополимера Kompplen SE 2500 был выбран метод введения наномодификаторов: органобентонит (ОБ) и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ). Наноматериалы на основе органобентонитов обладают повышенными тепло- и термостойкостью, высокой прочностью при низком содержании модификатора [2]. Вторым типом используемого наномодификатора являются многослойные углеродные нанотрубки, введение которых в СВМПЭ позволяет повысить деформационно-прочностные и реологические свойства, а также уменьшить коэффициент трения и увеличить износостойкость полимера [2].

Одной из важнейших проблем получения композиционных материалов, модифицированных наноразмерными частицами, является достижение эффективного распределения наночастиц в полимерной матрице. Для этих целей была разработана специальная методика. Агрегаты наномодификаторов (органобентонит и многослойные углеродные нанотрубки), в виде предварительно приготовленной суспензии в диоктилфталате, были подвергнуты интенсивному ультразвуковому воздействию в диспергаторе. Обработанная таким образом суспензия была использована для получения суперконцентрата, который дозированно вводили в сополимер Kompplen SE 2500 с последующим смешением в двухшнековом экструдере при температуре 220°C. Для дальнейших исследований методом прямого прессования были сформованы пластины с последующей вырубкой образцов согласно ГОСТ 11262-2017

В результате проведенных исследований были получены результаты, демонстрирующие влияние наномодификаторов на исходный сополимер (таблица 1).

Таблица 1 – свойства полученных материалов.

Материал	ПТР, г/10 мин.	$\sigma$ , МПа	Относительное удлинение, %	$T_g$ , °C
Kompplen SE 2500	0,23	8,7	127	143
Kompplen SE 2500+0,1% МУНТ	0,28	8,88	348	135
Kompplen SE 2500+0,1% ОБ	0,93	8,01	108	136

Сравнительный анализ результатов исследования показывает, что введение наномодификатора органобентонита в количестве 0,1 масс. % приводит к резкому увеличению текучести сополимера практически в 3 раза. Замена слоистого силиката на углеродные нанотрубки (изменение химической природы и формы наномодификатора при одном и том же его содержании) не оказывает заметного влияния на текучесть сополимера (рис. 1).

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на капиллярном вискозиметре постоянных напряжений сдвига типа ИИРТ-М.

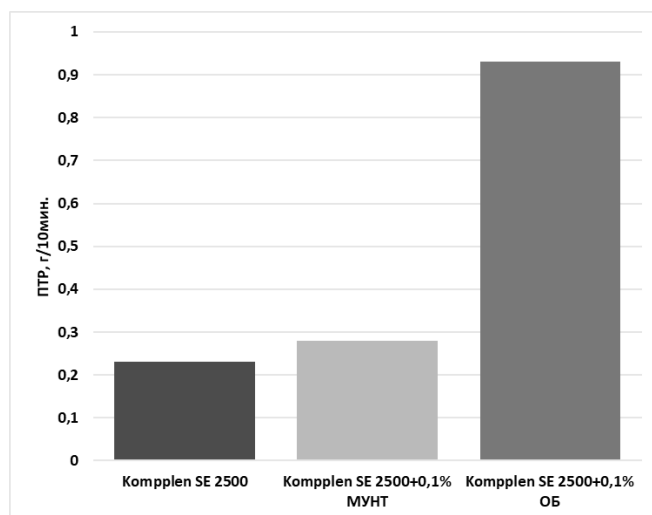


Рис 1. Гистограмма текучести исследуемых композиций.

Сравнительный анализ данных, полученных при исследовании деформационно прочностных свойств полученных материалов показывает (рис. 2), что модификация сополимера СВМПЭ нанодисперсными наполнителями не оказывает существенного влияния на предел текучести при растяжении ( $\sigma$ ), но значительно увеличивает относительное удлинение при содержании углеродных нанотрубок 0,1 масс. %.

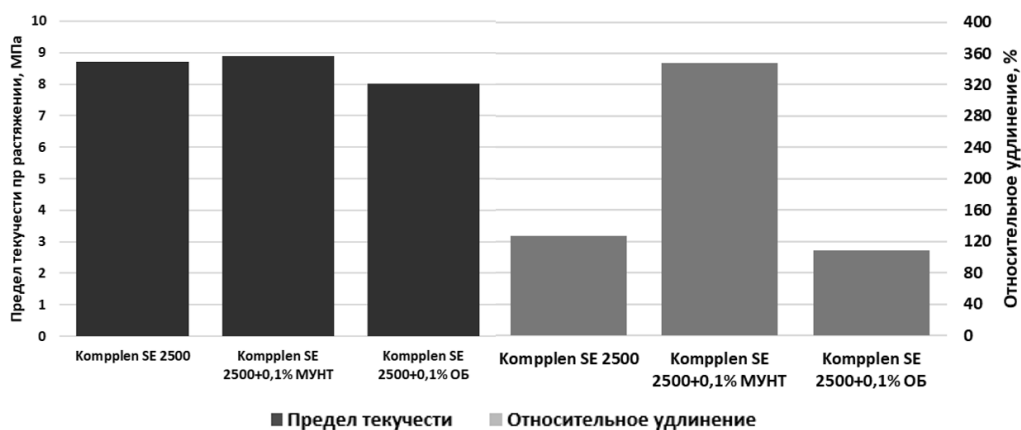


Рис. 2 Гистограмма значений предела текучести при растяжении и относительного удлинения исследуемых композиций.

Другим результатом модификации сополимера является некоторое снижение температуры текучести со 146 до 142,8 $^{\circ}$ C (рис. 3). Это связано, по-видимому, с увеличением общей структурной подвижности в сополимере при повышенных температурах в присутствии наномодификатора.

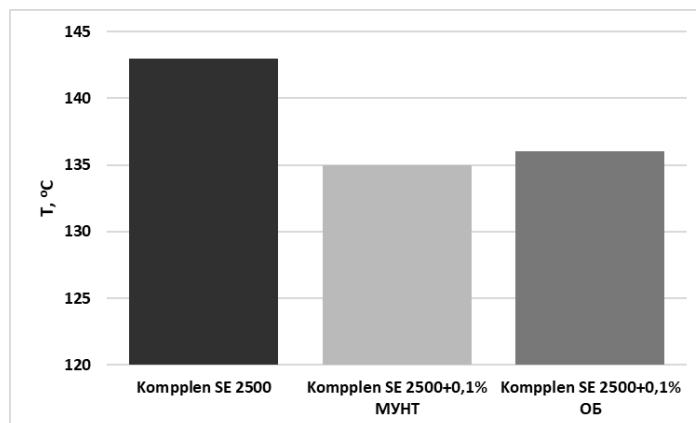


Рис. 3 Гистограмма температур текучести исходного и модифицированного сополимеров.

В результате проведенных исследований установлено, что наномодификация сополимера СВМПЭ сопровождается увеличением его текучести и относительного удлинения, а также позволяет несколько уменьшить температуру его переработки. Таким образом, введение наномодификаторов различной природы и формы позволяет получить на основе СВМПЭ материалы с улучшенными технологическими и деформационно-прочностными характеристиками.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кладовщикова О.И., Климашева Е.И., Тихонов Н.Н., Романченко Е.А. Новые материалы на основе сополимера сверхвысокомолекулярного полиэтилена для труб/Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – XXXI, №11. – С. 49–51.
2. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Будницкий Ю.М., Ней Зо Лин, Осипчик В.С. Нанокompозиты на основе полиолефинов/Пластические массы. – № 3-4. – С. 9–12.
3. Куликовская К. А., Водяков В. Н. Влияние сверхмалых концентраций углеродных нанотрубок на упруго-прочностные, реологические и трибологические характеристики сверхвысокомолекулярного полиэтилена/Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22, №2.– С. 75–78.

## СИНТЕЗ ИТТРИЙ-ЖЕЛЕЗИСТОГО ГРАНАТА РАСТВОРНЫМ ГОРЕНИЕМ: ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРА

Благодаря своим магнитным, электрическим и оптическим свойствам нанокристаллический иттрий-железистый гранат ( $Y_3Fe_5O_{12}$ , YIG) представляет особый интерес для различных практических применений, включая микроволновую технику, циркуляторы, спинтроннику, изоляторы и др. Поэтому изучение особенностей формирования YIG позволяет определить наиболее важные факторы, позволяющие получить соответствующие наночастицы с заданными функциональными свойствами. Поэтому исследование этого вопроса является не только фундаментальной, но и практической задачей.

В данной работе методом растворного горения с использованием глицина в качестве топлива и нитратов иттрия и железа(III) в качестве окислителей со соотношением G/N = 2,0 был синтезирован аморфный предшественник YIG, который затем был исследован методами синхронного термического анализа (ДТА-ТГА) и порошковой рентгеновской дифрактометрии.

В соответствии с результатами ДТА, при термической обработке продукта горения протекает ряд физико-химических процессов, в том числе окисление непрореагировавших остатков глицина ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ), разложение карбонатов производных ( $\sim 750^\circ\text{C}$ ) и образование YIG ( $\sim 770^\circ\text{C}$ ), о чём свидетельствует экзотермический эффект. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифрактометрии, согласно которым аморфный продукт горения после обработки при температуре  $770^\circ\text{C}$  в течение 4 часов превращается в однофазный кубический  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Средний размер кристаллитов YIG, определённый по уширению рентгеновских линий, составляет 53 нм.

На основании проведённого исследования можно сделать вывод, что однофазный нанокристаллический YIG может быть успешно получен при термической обработке аморфных продуктов глицин-нитратного горения. Повышение температуры и продолжительности синтеза открывает возможность для синтеза нанокристаллического YIG с контролируемыми размерами выше 50 нм.

УДК 546.281:544.72.05

В.М. Акулова<sup>1</sup>, А.Е. Соломянский<sup>1</sup>, Г.Б. Мельникова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
Минск, Беларусь

## ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА

В последние годы сохраняется устойчивый интерес к химии и технологии получения кремнийорганических соединений, в частности, органогалоген- и алкоксисиланов [1, 2]. Покрытия на основе алкилалкоксисиланов улучшают гидрофобные свойства материалов из стали, алюминия и текстиля, расширяя область их применения в промышленности [2, 3].

Цель работы – получение методом центрифугирования гидрофобных покрытий на основе гидролизованного гексадецилтриметоксисилана (ГЕМС) для увеличения гидрофобности и износоустойчивости кремниевых поверхностей.

Гидролиз ГЕМС (Sigma-Aldrich, степень чистоты  $\geq 85,0\%$ ) осуществляли в гексане в присутствии концентрированной соляной кислоты. Затем гидролизованный ГЕМС сушили и растворяли в тетрагидрофуране.

Покрытия на основе гидролизованного ГЕМС формировали методом центрифугирования «spin coating» [4] на кремниевых пластинах размером 1,0x1,5 см. Раствор гидрофобизатора наносили на подложки, вращающиеся со скоростью 1800 и 4200 об/мин в течение 30 с при помощи высокоскоростной центрифуги ЦС01 (НПО «Центр», Беларусь).

Трибоиспытания покрытий проводили на трибометре возвратно-поступательного типа (ИММС им. В.А. Белого НАН Беларуси), при следующих условиях: приложенная нагрузка – 1,0 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3,0 мм (сталь 95Х18), длина хода индентора – 3,0 мм, его линейная скорость – 4,0 мм/с. Тестирование образцов прекращали при достижении значений коэффициента трения ( $k_f$ )  $\sim 0,4$  [5].

Морфологию и шероховатость образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Nanoscope III D (Veeco Instrument, США). Условия сканирования: скорость – 3–5 Гц; стандартный кремниевый кантилевер с жесткостью 0,12 Н/м. Разрешение получаемых изображений составляло  $512 \times 512$  точек.

Толщину покрытий оценивали через дефект в их структуре, искусственно созданный индентором.

Краевой угол смачивания (КУС) покрытий измеряли методом «неподвижной» капли дистиллированной воды объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Kruss, Германия).

Нанесение на кремниевые подложки методом центрифугирования покрытий на основе олигомеров ГЕМС позволяет повысить КУС поверхностей водой с  $5,0^\circ$  до  $104,6 \pm 1,3^\circ$  (табл.1). Увеличение КУС связано с понижением свободной поверхностной энергии обработанной гидролизированным ГЕМС кремниевой поверхности [3]. Толщина полученных покрытий обратно пропорциональна скорости их получения. Покрытие, полученное при большей скорости вращения, является более плотным и однородным по сравнению с тем, что сформировано при меньшей скорости, что подтверждается значениями КУС и шероховатости.

Таблица 1 – Характеристика покрытий на основе олигомеров ГЕМС

Скорость вращения при получении покрытия, об/мин	Толщина покрытия, нм	$R_a$ , нм	$R_z$ , нм	КУС, °
1800	$176,1 \pm 38,0$	5,3	15,8	$100,2 \pm 3,5$
4200	$76,4 \pm 19,6$	3,3	10,0	$104,6 \pm 1,3$

Наличие на кремниевой поверхности покрытия гидролизованного ГЕМС также снижает её значение  $k_f$  с 0,25 до 0,07 (рис. 1).

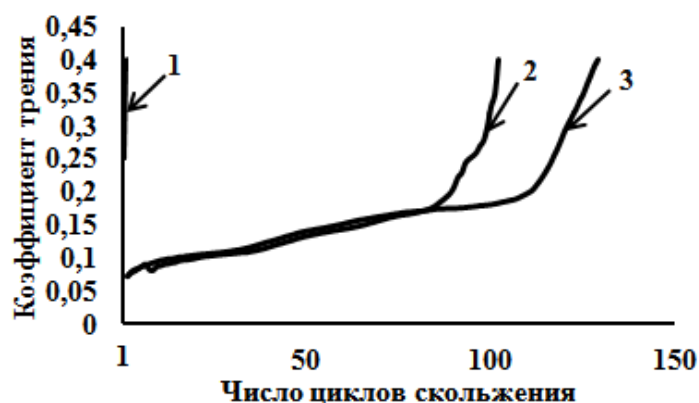


Рис 1. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: кремниевая поверхность (1); покрытия олигомеров ГЕМС, полученные при скоростях вращения 1800 (2) и 4200 об/мин (3).



Увеличение  $k_f$  до  $\sim 0,4$  наблюдается после  $129,0 \pm 15,0$  и  $102,0 \pm 15,0$  циклов скольжения в результате трибоиспытаний образцов сформированных при 1800 и 4200 об/мин соответственно, что обусловлено большим количеством олигомеров ГЕМС в узле трения в случае покрытия с большей толщиной [5].

Показана возможность получения методом центрифугирования гидрофобных покрытий на кремниевых поверхностях с использованием гидролизованного гексадецилтриметоксисилана. Такие покрытия могут быть использованы в качестве защитных в узлах трения микроэлектромеханических устройств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зиновьева, Т.В. Гидрофобные покрытия на основе 3-аминоэтиламинопропилтриметоксисилана / Т.В. Зиновьева // Инновации. Наука. Образование. – 2013. – № 35. – С. 153–161.
2. Super-hydrophobicity and corrosion resistance of laser surface textured AISI 304 stainless steel decorated with Hexadecyltrimethoxysilane (HDTMS) / L. Zhang [et. al.] // Optics & Laser Technology. – 2020. – Vol. 127. – P. 1–10.
3. Баранов, О.В. Гидрофобные покрытия на основе октилтриэтоксисилоксана / О.В. Баранов, Л.Г. Комарова, С.С. Голубков // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 6. – С. 1165–1168.
4. Nisticò, R. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings / R. Nisticò, D. Scaroni, G. Magnacca // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 248. – P. 18–29.
5. Akulova, V.M. Formation and tribological properties of octacosanoic acid monomolecular Langmuir–Blodgett films / V.M. Akulova, A.E. Salamianski, I.G. Chishankov, V.E. Agabekov // Soft Materials. – 2021. – P. 1–18.

УДК 678.046.2

Гасымова Г.Ш., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б.,  
Тагиева А.Л., Агаева Ф.А.  
Институт Полимерных Материалов НАНА, Сумгайыт, Азербайджан

## **ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БЛОК СОПОЛИМЕРА ПОЛИПРОПИЛЕНА И ГРАФИТА**

Хотя полиолефины в достаточном количестве выпускаются в мире и имеют широкий диапазон свойств, однако их ассортимент не всегда удовлетворяет неуклонно повышающимся требованиям к переработке пластических масс [1-3]. Так, введение современных дисперсных и волокнистых наполнителей в полиолефины, особенно наночастиц на основе минеральных веществ, не до конца изучено [4, 5].

Метод термомеханических исследований является одним из информативных методов анализа изменения физического состояния нанокompозитов в зависимости от концентрации, размера частиц наполнителя и температуры среды. В связи с этим были проведены термомеханические исследования нанокompозитов на основе полиолефина и минерального наполнителя.

Из числа полиолефинов в качестве основного объекта исследования нами был использован блок-сополимер полипропилена. Этот полимер относится к числу наименее изученных, в связи с чем интерес к этому материалу с каждым годом возрастает. Блок-сополимер полипропилена марки Torilene® HB240P имеет следующие свойства: плотность –  $900 \text{ кг/м}^3$ , прочность при растяжении –  $320 \text{ кг/см}^2$ , индекс текучести расплава –  $0.3 \text{ г/10мин}$  ( $230^\circ\text{C}/2.16 \text{ кг}$ ).

А в качестве нанодисперсного наполнителя был использован графит. Графит – это одна из модификаций угля, которая легко поддается обработке. Кристаллическая решетка графита состоит из большого количества слоев, которые имеют различное расположение относительно друг друга.

В данной работе термомеханические исследования нанокompозитов на основе блок сополимера полипропилена были проведены в зависимости от концентрации, размера частиц графита и температуры среды.

В данном случае рассматриваемые нанокompозиты относятся к категории полукристаллических наполненных полимеров, которые характеризуются областью твердого и вязко-текучего физического состояния. На рисунке 1 приводятся результаты исследования

влияния концентрации графита на характер изменения физического состояния нанокompозитов. Анализируя кривые на этом рисунке можно установить, что по мере увеличения концентрации наночастиц наблюдается закономерное изменение термомеханической зависимости в направлении растяжения области вязкотекучего состояния. Увеличение концентрации графита приводит повышению температуры размягчения образцов. Это обстоятельство однозначно свидетельствует о сильной адгезионной связи, существующей в зоне контакта полимер-наполнитель.

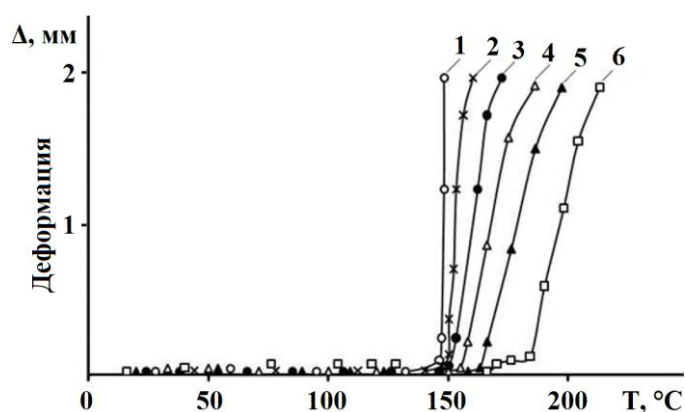


Рис 1. Термомеханические кривые нанокompозитов на основе БЭП с различной концентрацией графита (%масс.) и размером частиц 20-110 нм: ○ – исходный БЭП (1), × – 1.0 (2), ● – 5.0 (3), Δ – 10.0 (4), ▲ – 20.0 (5), □ – 30.0 (6)

Для сопоставительного анализа на рисунке 2 приведены термомеханические кривые зависимости деформации от температуры для композитов БЭП с размером частиц графита, равном 1500-3200 нм.

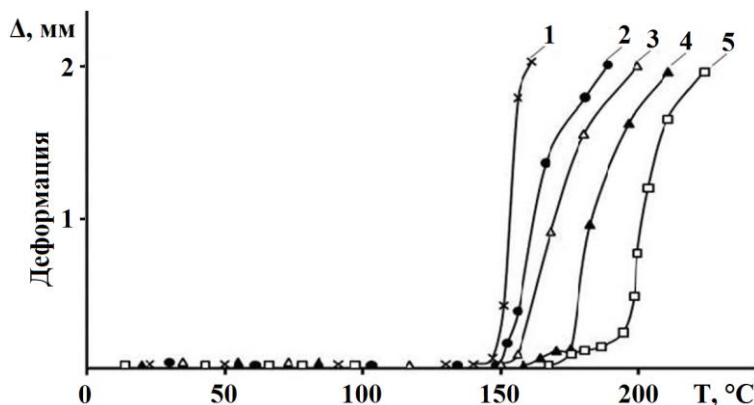


Рис 2. Термомеханические кривые композитов на основе БЭП с различной концентрацией графита (%масс.) и размером частиц 1500-3200 нм: × – 1.0 (1), ● – 5.0 (2), Δ – 10 (3), ▲ – 20 (4), □ – 30 (5)

Как видно из этого рисунка, с увеличением концентрации графита наблюдается закономерное растяжение области вязкотекучего состояния. Полученные результаты исследования показывают что независимо от размера частиц механизм процесса размягчения и перехода из твердого в вязкотекучее состояние практически не отличаются.

Становится очевидным, что при разработке композитного материала первостепенное значение приобретает правильный подбор соотношения компонентов, при котором достигается наибольший эффект в целенаправленном улучшении каких-то конкретных свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Malik, M.I. Characterization of polyolefins / M.I. Malik, H. Pasch // *Molecular Characterization of Polymers*. – 2021. – V. 5. – P. 173–222.
2. Kiran, M. Review-effect of fillers on mechanical properties of polymer matrix composites / M. Kiran, H. Govindaraju, T. Jayaraju, N. Kumar // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – V. 5, No. 10. – P. 22421–22424.
3. Haveriku, S. Optimization of the mechanical properties of polyolefin composites loaded with mineral fillers for flame retardant cables / S. Haveriku, M. Meucci, M. Badalassi, C. Cardelli, G. Ruggeri, A. Pucci // *Micro*. – 2021. – V. 1, No. 1. – P. 102–119.
4. Jeevanandam, J. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations / J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah // *Beilstein journal of nanotechnology*. – 2018. – V. 9. – P. 1050–1074.
5. Supova, M. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review / M. Supova, G.S. Martynkova, K. Barabaszova // *Science of Advanced Materials*. – 2011. – V. 3, No. 1. – P. 1-25.

## **ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И БЕНТОНИТА**

На сегодня нет такой отрасли промышленности и техники, где не использовались бы полимерные материалы. Достаточно хорошее сочетание необходимых физико-механических характеристик с высокопроизводительной технологией их переработки в различные виды изделий их выгодно отличают от традиционных цветных и черных металлов. Подобного преимущества удалось достигнуть благодаря применению различных методов модификации структуры и свойств полимеров путем введения в их состав различных минеральных наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, структурообразователей, приготовления смесей совместимых и несовместимых полимеров и т.д. Большое внимание стало уделяться применению минеральных наполнителей наноразмерного уровня. В этом случае открывались новые возможности значительного улучшения свойств нанокompозитов при небольших количествах наполнителя. При этом, немаловажное значение стали приобретать исследования направленные на изучение термомеханических свойств нанокompозитов, по которым представляется возможным получить достаточно полную информацию о закономерности изменения деформации от температуры в трех состояниях, твердом, высокоэластическом и вязко-текучем состояниях [1].

В связи с этим, представлялось интересным исследовать влияние полифункциональности полимерной матрицы, концентрации наполнителя и процесса аппретирования их наночастиц на закономерность изменения деформации от температуры.

Термомеханические свойства определяли на приборе Канавца в соответствии с ГОСТ 32618.1-2014 (ISO 11359-1:1999). Деформация измерялась при последовательно изменяющихся температурах (Т).

Следует отметить, также, что до сих пор остаются открытыми проблемы, связанные с установлением влияния функциональности полимерной матрицы и процесса аппретирования наночастиц наполнителя на закономерность изменения термомеханических кривых [2]. Поэтому, в данной работе термомеханические исследования проводились в три этапа: исследовали образцы нанокompозитов на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и

бентонита, графтсополимера полиэтилена с метакриловой кислотой (ПЭМАК) и бентонита, а также, ПЭМАК и аппретированного силанами бентонита.

На рис.1 приводятся термомеханические кривые нанокompозитов на основе ПЭВП и бентонита. Сопоставляя

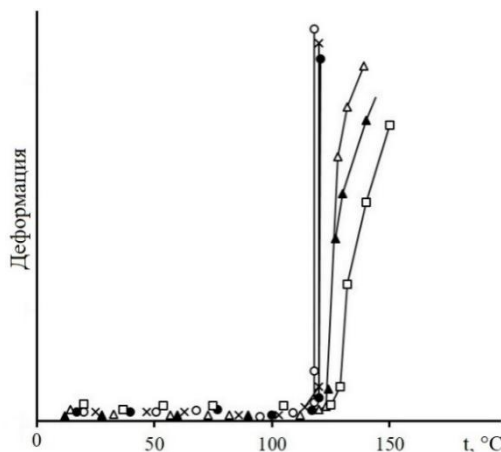


Рис.1. Влияние концентрации бентонита на термомеханические свойства нанокompозитов на основе ПЭВП: ○—исх. ПЭВП, ×— 0,5% бентонит, ●—1,0% бентонит, Δ—5% бентонит, ▲—10% бентонит, □— 20% бентонит.

термомеханические кривые на этом рисунке можно установить, что с увеличением концентрации бентонита от 0.5 до 30%масс. наблюдается заметное изменение области фазового перехода из твердого состояние в вязкотекучее. Характерно, что у исходного ПЭВП и нанокompозитов с содержанием бентонита 0.5 и 1.0%масс. закономерность изменения термомеханических кривых практически не претерпевает каких-либо заметных изменений. При концентрации бентонита 5%масс. и выше наблюдается некоторое возрастание температуры размягчения образцов. Повышение концентрации бентонита в таком порядке – 0.5, 1.0, 5.0, 10, 20%масс. температура начала размягчения образца соответственно изменяется в следующей последовательности: исходный ПЭВП – 119°C, нанокompозитов 120, 121, 123, 123, 124°C. При этом, температура плавления образцов изменяется только у образцов содержащих 10 и 20%масс. бентонита. Если для исходного ПЭВП температура плавления составляет 131°C, то для нанокompозитов с 10 и 20%масс. содержанием бентонита она становится равным 134°C. Такое повышение температуры размягчения и плавления полимерного композита, прежде всего, свидетельствует о сложности физико-химических процессов,

протекающих на границе раздела частицы минерала и полимерной матрицы. Анализируя кривые на этом рисунке можно заметить также, что в области вязкотекучего состояния, обнаруживаются большие различия в закономерности их изменения. Чем больше концентрация бентонита, тем шире становится область вязкотекучего состояния. Этот факт интерпретируется тем, что повышение концентрации минерального наполнителя в составе ПЭВП сопровождается повышением вязкости нанокompозита, затрудняющей его деформацию даже в области вязкотекучего состояния [3, 4].

Предстояло установить роль полярности полимерной матрицы, т.е. процесса функционализации ПЭВП с образованием ПЭМАК на характер изменения термомеханических кривых нанокompозитов. Для этого на рис.2 представлены термомеханические кривые зависимости, которые от данных на рис.1 отличаются только тем, что в качестве полимерной матрицы используется ПЭМАК с температурой

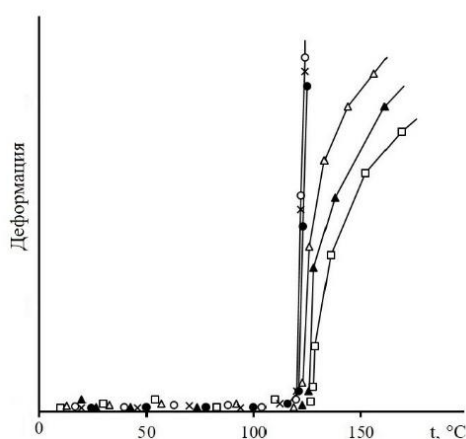


Рис.2. Влияние концентрации бентонита на термомеханические свойства нанокompозитов на основе ПЭМАК: ○—исх. ПЭМАК, ×—0,5% бентонит, ●—1,0% бентонит, Δ—5% бентонит, ▲—10% бентонит, □—20% бентонит

размягчения при 120°C. Как видно из этого рисунка, по мере увеличения концентрации бентонита от 0.5 до 20% масс. и в данном случае наблюдается некоторое возрастание температуры размягчения нанокompозитов. Так, например, по мере повышения содержания бентонита в пределах 0.5, 1.0, 5.0, 10 и 20% масс. температура размягчения нанокompозитов изменяется в следующей последовательности: 120, 121, 123, 125, 126°C, т.е. имеют значения несколько выше, чем у нанокompозитов на основе ПЭВП. Наряду с этим, в области вязкотекучего состояния термомеханические кривые охватывают более широкий диапазон температуры, что однозначно

свидетельствовало о заметном росте вязкости расплава нанокompозитных материалов. Так, например, если у нанокompозитов на основе ПЭВП с 10 %масс. Содержанием бентонита значение ПТР=9.2г/10мин., то у образцов на основе ПЭМАК с таким же содержанием бентонита оно составляет 8.2 г/10мин. Интерпретируется это тем, что сам ПЭМАК по отношению к исходному ПЭВП имеет относительно низкие значения ПТР. Наряду с этим, полярность ПЭМАК обеспечивает относительно хорошую совместимость с частицами бентонита, что выражается в основном на улучшении физико-механических характеристик нанокompозитов.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно констатировать, что полярность исходной полимерной матрицы, оказывает заметное влияние на термомеханические и теплофизические характеристики нанокompозитов ПЭВП и бентонита. Аппретирование наночастиц бентонита кремнийорганическим соединением АГМ-9 позволил существенным образом повысить теплостойкость композитных материалов на основе ПЭМАК. В результате формирования ковалентных связей между аппретом и бентонитом, а также, аппретом и ПЭМАК были получены сшитые минерально-полимерные гибриды нанокompозитов.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кахраманов, Н.Т. Наноструктурированные композиты и полимерное материаловедение / Н.Т. Кахраманов, А.Г. Азизов, В.С. Осипчик, У.М. Мамедли // Пластические массы. –2016. –№1-2. –С.49-57.
2. Петухова, М.Д. Исследование свойств полимер-неорганических гибридных композитов / М.Д. Петухова, М.П. Езерницкая, К.С. Пиминова, Т.П. Кравченко // Пластические массы. –2018. –№3-4. –С. 3-9.
3. Атлуханова, Л.Б. Взаимосвязь структуры нанонаполнителя и свойств полимерных нанокompозитов: фрактальная модель / Л.Б. Атлуханова, Г.В. Козлов, И.В. Долбин // Материаловедение. –2019. –№7. –С.19-22.
4. Kakhramanov, N.T. About mechanism of dressing of surface of mineral fillers of plastics. Problems and their solutions / N.T. Kakhramanov, R.V. Kurbanova, Y.N. Kakhramanly, G.M. Mammadova // Processes of petrochemistry and oil refining. –2018. –№4. – P. 389-396.



**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА  
ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ТЕРМОЗОЛЫ БЫТОВЫХ  
ОТХОДОВ**

По мере расширения областей применения промышленных полимерных материалов в различных областях машиностроения, судостроения, авиастроения, военной и космической техники и т.д. все острее возникала проблема улучшения их качества и эксплуатационных характеристик [1]. Предпринимались различные приемы модификации их структуры и свойств путем введения минеральных и полимерных наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, агентов смазки, смешения полимера с полимером, химического сшивания и т.д. Совершенно очевидно, что для синтеза полимерных материалов с заданными свойствами для различных технических направлений не всегда представляется целесообразным и эффективным. Поэтому, целенаправленное изменение свойств полимерам придается крупнотоннажным полимерам уже непосредственно в процессе их переработки. Тут возникает не только проблема получения полимерного материала нужного качества, но и проблема снижения ее себестоимости. В этом отношении использование отходов производств в качестве модификатора промышленных полимеров всегда было в центре внимания специалистов в области переработки и применения композитных материалов [2]. Рассматриваемая проблема приобретает еще большую актуальность, если в качестве наполнителя используются наноразмерные частицы термозолы. Эта проблема относительно новая и малоизученная.

С этой целью в данной работе основное внимание уделяется изучению комплекса физико-механических и технологических характеристик нанокompозитных материалов на основе полиэтилена высокой плотности и термозолы бытовых отходов.

В качестве объекта исследований использовали промышленные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), а также термозолу бытовых отходов. В качестве наполнителя использовали термозолу бытовых отходов, полученный при 1200°C в термopечи Балаханского мусороперерабатывающего завода г.Баку [3].

Наночастицы термозолы получали на аналитическом приборе А-11 при скорости вращения ротора 30000 об/мин.

Размер частиц термозолы определяли с помощью прибора STA RT1600 Linseiz (Германия), он составлял 75-110 нм, 300-500нм, 1200-2000нм. Из полученных 3-х помолов наночастицами являлись образцы термозолы, имеющие размеры - 75-110 нм.

Композиты на основе ПЭВП и термозолы получали путем смешения на вальцах при температуре 160-170°C. После расплавления ПЭВП на вальцах в течении 8 мин. термозолу вводили по частям. На основе полученного полимерного композита прессовали пластины толщиной 2мм при температуре 190°C, время выдержки под давлением 30 мин. Под давлением 90 МПа снижали температуру прессованной пластины до 90°C.

В таблице-1 приводятся результаты исследования влияния концентрации термозолы и размера их частиц на характер изменения свойств. Сопоставляя данные представленные в этой таблице можно установить, что размер частиц наполнителя оказывает существенное влияние на физико-механические свойства. Из сопоставительного анализа представленных данных можно заметить, что сравнительно высокими значениями прочности и теплостойкости характеризуются образцы, полученные на основе наночастиц термозолы с размером 75-110нм. Характерно, что с увеличением размера частиц наполнителя намечается общая тенденция к ухудшению свойств композитов. При этом, наиболее чувствительными к изменению концентрации и размера частиц термозолы являются такие показатели, как относительное удлинение, разрушающее напряжение и теплостойкость.

Известно, что введение частиц наполнителя в состав полимерной матрицы всегда сопровождается формированием гетерогенных центров зародышеобразования, которые, как правило, оказывают ощутимое влияние не только на механизм процесса кристаллизации, но и на размер сферолитных образований [4]. В расплаве полимерной матрицы в отсутствии наполнителя в основном образуются гомогенные центры зародышеобразования, представляющие собой скопление ориентированных друг к другу макроsegmentов. Прочность связей между ориентированными макроsegmentами ПЭВП в основном зависит от ван-дер-ваальсовского взаимодействия. Поэтому, эти структуры в расплаве менее устойчивы к термомеханическому воздействию, в связи с чем, процесс их распада и восстановления основана на установлении термодинамического равновесного состояния. Введение частиц

Таблица-1. Влияние концентрации и размера частиц термозолы на основные физико-механические свойства композитных материалов на основе ПЭВП.

№ №	Состав композитов на основе ПЭВП+термозола (тз)	Размер частиц термозолы нм	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Показатель текучести расплава, г/10мин	Теплостойкость по Вика С°
1	ПЭВП	-	31.4	475	1.25	124
2	95ПЭВП+5тз	75-110	36.7	125	1.54	125
3	90ПЭВП+10тз		33.2	85	1.46	128
4	80ПЭВП+20тз		26.3	45	1.33	130
5	70ПЭВП+30тз		23.5	35	1.01	130
6	60ПЭВП+40тз		21.7	30	0.82	135
7	95ПЭВП+5тз		300-500	31.3	95	1.42
8	90ПЭВП+10тз	32.7		65	1.05	126
9	80ПЭВП+20тз	25.1		30	0.93	128
10	70ПЭВП+30тз	22.0		25	0.97	129
11	60ПЭВП+40тз	19.1		20	0.68	131
12	95ПЭВП+5тз	1200-2000	28.8	55	1.45	125
13	90ПЭВП+10тз		28.4	35	0.94	126
14	80ПЭВП+20тз		23.3	20	0.88	126
15	70ПЭВП+30тз		19.6	20	0.87	127
16	60ПЭВП+40тз		17.2	15	0.55	128

наполнителя способствует адсорбции макроцепей на их поверхности с дополнительным образованием гетерогенных структурных единиц-зародышей кристаллизации. Таким образом, в наполненных системах одновременно формируются гомогенные и гетерогенные центры зародышеобразования. И, чем больше развита поверхность частиц и больше их концентрация, тем выше вероятность ориентации на них макросегментов. В данном случае прочность физической связи макросегментов с частицами основана не только на ван-дер-ваальсовской, но и адгезионной связи. Поэтому, гетерогенные структуры более устойчивы к термическому воздействию, т.е. с большей вероятностью способны формировать стабильные микрокристаллические образования. По мере снижения температуры и отверждения расплава на этих центрах происходит кристаллизация макросегментов с образованием мелкосферолитных надмолекулярных структур, которые всегда способствуют повышению прочности образцов. Однако, концентрация и размер частиц наполнителя оказывает неоднозначное влияние на свойства композитов. Как видно из таблицы-1, если наибольшее значение разрушающего напряжения для нанокompозитов проявляется при концентрации 5.0%масс., то у композитов с относительно крупными размерами частиц

максимальная прочность образуется у образцов с содержанием термозолы до 10%масс.включительно. В 1г наноразмерной термозолы содержится значительно большее число частиц, чем в 1г обычного дисперсного наполнителя. Именно поэтому, введение минимального количества (5.0%масс.) наноразмерной термозолы оказывается достаточной для существенного роста прочности нанокompозита.

Следует отметить, что в отличие от наночастиц введение 10%масс. дисперсных частиц термозолы в состав ПЭВП приводит к некоторому снижению текучести расплава. Все эти обстоятельства имеют важные значения, так как позволяют утверждать о том, что термозола в отличие от других минералов способствует сохранению текучести расплава композитов даже при ее 40%масс. содержании в ПЭВП. Другими словами, полученные полимерные композитные материалы представляется возможным перерабатывать стандартными методами литья под давлением и экструзии.

Таким образом, можно констатировать, что из числа наполненных термозолой композитов нанокompозиты обладают сравнительно лучшими физико-механическими и технологическими характеристиками. Даже при высоких концентрациях наполнителя композиты сохраняют способность перерабатываться на стандартных оборудованьях.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ошман В.Г. Принципы создания композиционных материалов. М.: Химия. –1990. –240 с.
2. Симонов-Емельянов, И.Д. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров / И.Д. Симонов-Емельянов, В.Н. Кулезнев, Л.З. Трофимичева // Пластические массы. –1989. –№1. –С.19-22.
3. Kakhramanov, N.T. Crystallization regularities of a high and low density polyethylene blend and composite materials on its basis / N.T. Kakhramanov, F.A. Mustafayeva, N.S. Koseva // International scientific journal “Material science”. –2019. №3. –P.96-98.
4. Петрюк, И.П. Влияние параметров дисперсной структуры на содержание межфазного слоя в наполненных полимерах / И.П. Петрюк // Пластические массы. –2014. –№5-6. –С.7-9.

## **ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ РАНДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНА, БУТАДИЕН- НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И КАОЛИНА**

С целью улучшения смешиваемости и технологической совместимости СКН с РПП использовали компатибилизатор, представляющий собой привитой сополимер ПП с метакриловой кислотой – (ППМАК). Синтез ППМАК проводили в 5%масс. растворе ПП в ксилоле при температуре 125-130°C в течение 2-х часов. В процессе комплексно-радикальной привитой сополимеризации ПП с метакриловой кислотой использовали иницирующую систему перекись-амин. Для испытания был отобран компатибилизатор ППМАК, в котором содержание привитого МАК составляло 19%масс. Смешение полимерных смесей осуществляли на фрикционных вальцах при температуре 170°C. После расплавления РПП вводили компатибилизатор ППМАК в количестве 5%масс. После этого в этот расплав вводили СКН и каолин. Для проведения исследований в этом направлении в качестве композиционных материалов были использованы полимерные смеси РПП с 40%масс. содержанием СКН различных марок. Эти композиции использовали в качестве полимерной матрицы для получения на их основе нанокмпозитов. При этом в качестве наполнителя использовали каолин. Результаты исследования влияния концентрации каолина на свойства полимерных смесей на основе РПП+СКН сведены в таблицу-1. Следует при этом отметить, что в полимерных смесях, содержащих СКН-18 и СКН-26 концентрация ППМАК в смеси составляла 5%масс, а в образцах, где в качестве эластомерного компонента использовали СКН-40 концентрация ППМАК составляла 7%масс. Повышение концентрации ППМАК в полимерной смеси РПП+СКН-40 связано с тем, что с увеличением концентрации нитрильных групп в макроцепях СКН и соответственно полярности эластомера требуется сравнительно большее количество компатибилизатора для поддержания их технологической совместимости с РПП. Анализируя экспериментальные данные, приведенные в таблице-1, можно установить, что введение даже небольшого количества наночастиц каолина приводит к заметному улучшению физико-механических

Таблица-1. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе смеси РПП+40%масс.СКН в присутствии 5-7%масс. ППМАК и наночастиц каолина.

№	Состав композиции, %масс.	Разрушающее напряжение $\sigma_p$ , МПа	Предел текучести при растяжении $\sigma_T$ , МПа	Относительное удлинение, %	ПТР г/10мин	Теплостойкость, °С
1	РПП	28.5	30.2	255	1.78	131
2	РПП+СКН-18	11.3	11.3	35	0.61	85
3	РПП+СКН-18+0.2К	12.1	12.1	50	0.75	85
4	РПП+СКН-18+0.5К	13.2	13.2	55	0.87	85
5	РПП+СКН-18+1.0К	14.5	14.5	65	1.22	86
6	РПП+СКН-18+3.0К	15.9	15.9	50	1.91	87
7	РПП+СКН-18+5.0К	16.2	16.2	40	2.67	88
8	РПП+СКН-18+10.0К	14.3	14.3	30	3.60	89
9	РПП+СКН-26	10.9	10.9	35	0.57	88
10	РПП+СКН-26+0.2К	11.5	11.5	45	0.73	88
11	РПП+СКН-26+0.5К	12.6	12.6	55	0.90	89
12	РПП+СКН-26+1.0К	13.8	13.8	55	1.35	89
13	РПП+СКН-26+3.0К	15.7	15.7	60	1.89	90
14	РПП+СКН-26+5.0К	16.6	16.6	60	2.98	90
15	РПП+СКН-26+10.0К	15.5	15.5	35	3.42	91
16	РПП+СКН-40	10.1	10.1	25	0.54	92
17	РПП+СКН-40+0.2К	11.3	11.3	35	0.66	92
18	РПП+СКН-40+0.5К	12.2	12.2	55	0.91	93
19	РПП+СКН-40+1.0К	13.2	13.2	65	1.22	93
20	РПП+СКН-40+3.0К	14.6	14.6	65	1.57	94
21	РПП+СКН-40+5.0К	15.3	15.3	45	2.54	94
22	РПП+СКН-40+10.0К	14.4	14.4	30	3.12	95

каолин –К

характеристик нанокомпозитов. Введение до 3.0%масс. каолина включительно сопровождается тем, что его наночастицы оказывают такое же действие на полимерную матрицу, как известные структурообразователи [1,2]. Это объясняется, во-первых, тем, что наночастицы имеют более развитую поверхность для контакта с макроцепями полимерной матрицы, в результате которого усиливаются ориентационные эффекты в межфазной области. Последнее обстоятельство способствует тому, что образуются дополнительные гетерогенные центры зародышеобразования, способствующие формированию мелкосферолитных кристаллических образований. Во-вторых, наличие компатибилизатора способствует повышению в целом полярности полимерной матрицы, что однозначно сказывается на улучшении адгезионного контакта в граничной зоне полимер-наполнитель.

Из полученных данных можно констатировать, что при 40%масс. содержании СКН в составе композиции РПП разрушающее напряжение и предел текучести при растяжении равны между собой.

Этот факт имеет важное значение, так как свидетельствует о том, что в рассматриваемых образцах пластическая деформация сменилась на высокоэластическую, характерную для резин. Структурообразующее действие наночастиц каолина в рассматриваемых нанокompозитах проявляется, также, в некотором возрастании их относительного удлинения. Сравнительно лучшими прочностными свойствами обладают нанокompозиты на основе смеси РПП+СКН-26. Другим важным моментом является повышение теплостойкости нанокompозитов с ростом концентрации каолина в их составе. Полученные данные в целом подтверждают мнение о том, что каолин является усилителем композитных материалов на основе РПП+СКН.

Если обратить внимание на характер изменения ПТР образцов, то можно заметить, что с ростом концентрации каолина наблюдается закономерное возрастание величины этого показателя. Интерпретируется это тем, что природный каолин имеет слоистую структуру из пластинок. Поэтому, мы не исключаем, что в результате смешения и термомеханического воздействия на расплав полимерного композита происходит интеркаляция макроцепей в межслоевое пространство с последующим распадом слоев, т.е. «эксфолированием» их на более мелкие [3]. Это обстоятельство, собственно, и предопределяет сравнительно высокую текучесть нанокompозитов. Но, мы не исключаем также, что в межслоевом пространстве каолина возможно наличие полярных жидкостей (глицерина), обменных катионов или анионов, или поверхностно-активных веществ, которые после распада слоевых структур на более мелкие способны мигрировать в полимерную матрицу. Последнее обстоятельство способствует тому, что эти полярные жидкости подобно агентам смазки способствуют существенному улучшению ПТР нанокompозитов [3]. Сопоставляя данные в таблице можно заметить, что по мере перехода от СКН-18 до СКН-40 наблюдается некоторое снижение ПТР нанокompозитов. Связано это с тем, что с увеличением концентрации нитрильных групп в составе СКН наблюдается ожидаемое повышение вязкости каучукового компонента. Это обстоятельство соответственно оказывало влияние на некоторое уменьшение ПТР рассматриваемых нанокompозитов.

Сама идея наполненных эластопластов предопределяла возможность получения относительно упрочненных композитных материалов. Но, однако, для придания нанокompозитам явно выраженных свойств резин необходимо было рассмотреть влияние типа и концентрации сшивающих агентов на закономерность процесса формирования пространственной структуры и изменение основные

физико-механические свойств вулканизатов. В качестве сшивающего агента использовали пероксид дикумила (ПД) и серу. Объектом исследования являлся наноккомпозит на основе смеси РПП+40%масс.СКН+5.0%масс.каолин. Выбор такой композиции был обусловлен тем, что при 40%масс.СКН композиция проявляла свойства эластопласта, а при 5.0%масс. содержании каолина отмечалось наибольшее значение разрушающего напряжения при сохранении на удовлетворительном уровне теплостойкости и ПТР наноккомпозита.

Таким образом, установлено, что при концентрации СКН (СКН-18, СКН-26 и СКН-40) в составе РПП равном 40%масс. композиции начинают проявлять свойства эластопластов, которые обладают свойствами резин, а перерабатываются, как термопласты. Дается механизм компатибилизации несовместимых полимерных смесей в граничной области, согласно которому в межфазной области привитые цепи МАК встраиваются в область содержащую СКН, а основная цепь ПП в область РПП. Введение наночастиц каолина в состав композиции РПП+40%масс.СКН+5%масс.ППМАК способствовало улучшению их прочностных характеристик, ПТР и теплостойкости.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Слепцова, С.А. Структура и триботехнические свойства политетрафторэтилена, модифицированного слоистыми силикатами / С.А. Слепцова, Е.С. Афанасьева, В.П. Григорьева // Трение и износ. –2009. –Т. 30, –№ 6. –С. 587-593.
2. Кахраманов, Н.Т. Реологические свойства наноккомпозитов на основе линейного полиэтилена низкой плотности и везувиана / Н.Т. Кахраманов, И.В. Байрамова, С.С. Песецкий, Н.Б. Арзуманова, Р.В. Курбанова // Пластические массы. –2018. –№ 9-10. –С.52-55.
3. Заикин, А.Е. Морфология смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука перекисной вулканизации / А.Е. Заикин, Г.Б. Бобров // Химия, технология и использование полимеров. –2013. –№2. –С.122-125.



## **ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕТАЛЛОВ**

С целью улучшения эксплуатационных характеристик промышленных полиолефинов предпринимаются различные методы модификации их структуры, способствующие получению на их основе композитных материалов с заранее заданным комплексом свойств [1]. Одним из эффективных приемов модификации свойств является введение в состав полиолефинов различных типов наполнителей. В качестве наполнителя используются минеральные наполнители, которые различаются своей дисперсностью. За последние годы значительный интерес вызывают полимерные нанокompозиты, полученные с использованием наночастиц наполнителя. Эффективность их использования выражается в том, что в результате введения минимального количества наночастиц представляется возможным существенно улучшить физико-механические свойства нанокompозитов. В этой связи следует отметить, что в литературе в ряде случаев приводятся противоречивые сведения относительно свойств нанокompозитов. Многие авторы интерпретируют это обстоятельство недостаточной изученностью поведения наночастиц в полукристаллических полимерах, а также трудностью их равномерного диспергирования в кристаллизующихся матрицах [2]. Поэтому, все попытки направленные на изучение проблем связанных с использованием наночастиц всегда остаются в поле зрения ведущих ученых мира.

В данной работе основное внимание акцентируется на изучении влияния концентрации наночастиц технического углерода (ТУ) на адгезионные характеристики нанокompозитов на основе термопластичных полиолефинов. Интерес к этому исследованию обусловлен тем, что введение незначительного количества наночастиц ТУ в состав полиолефинов в присутствии компатибилизатора позволяет получить нанокompозиты с высокими значениями адгезионной прочности оцениваемой методом сопротивления отслаиванию металлической фольги от поверхности адгезива.

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен низкой плотности ПЭНП, который характеризуется следующими

свойствами: разрушающее напряжение 13.1 МПа, прочность на изгиб 16.2 МПа, относительное удлинение 720%, теплостойкость по Вика 85°C, температура плавления – 101°C, степень кристалличности 59%, плотность 931 кг/м<sup>3</sup>, ПТР равен 6.9 г/10 минут при температуре 190°C и нагрузке 5.0 кг.

Компатибилизатор - функционализированный малеиновым ангидридом (МА) ПЭВП – Exxelor PO1040 (ПЭМА-2). Степень прививки МА составляет 7% масс.

Технический углерод (ТУ) марки Printex XE 2B производится в США в фирме “Orion Engineered Carbons” в виде наночастиц размером 18-20 нм и представляет собой высокоструктурированную аморфную газовую сажу.

При исследовании сопротивления отслаиванию в системе адгезив-субстрат испытание осуществляли таким образом, чтобы толщина пластинки полимерного материала была в пределах 1.6-1.8 мм. В качестве субстрата использовали медную и алюминиевую фольгу с рифленой поверхностью. Испытание проводили на разрывной машине, предназначенной для испытания пластмасс на прочность при растяжении. Для этого приспособление для испытания устанавливали в нижнем зажиме испытательной машины, свободный конец фольги закрепляли в верхнем зажиме. В процессе перемещения подвижной траверсы фольгу вытягивали с поверхности полимерной пластинки с постоянной скоростью 100 мм/мин. Нагрузку фиксировали на участке образца длиной не менее 115 мм.

Совершенно очевидно, что как и большинство наполнителей ТУ также не обладает достаточно хорошей технологической совместимостью с полиолефинами [3]. В связи с этим, в качестве совместителя или компатибилизатора нами были использованы малеинизированные сополимеры ПЭВП – ПЭМА-2. В задачу исследования входило не только добиться повышения полярности полимерной матрицы, но и обеспечение равномерного диспергирования наночастиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. Последнее достигалось за счет интенсивного перемешивания на горячих вальцах.

Следует отметить, что одним из эффективных приемов регулирования адгезионной прочности является повышение полярности полимерной матрицы за счет введения в ее состав ПЭМА-2. В этом случае представляется возможным значительно снизить остаточные напряжения в зоне контакта адгезив-субстрат, улучшить смачивание полимерного связующего с наночастицами ТУ и поверхностью субстрата (алюминиевой фольги).

На рис.1 приводятся результаты исследования влияния концентрации ТУ на величину сопротивления отслаиванию.

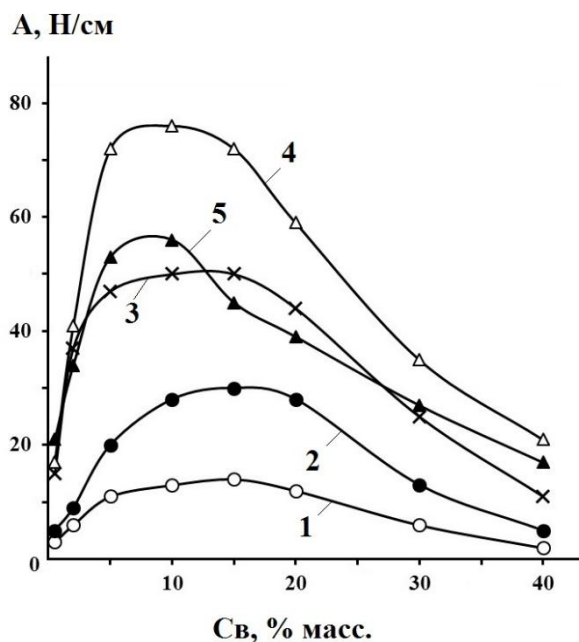


Рис.1. Влияние концентрации наночастиц ТУ на сопротивление отслаиванию нанокомпозитов на основе ПЭНП (1), ПЭНП+ПЭМА-2 (2), ПЭМА-2 (3), ПЭНП+ПЭМА-2+5.0%масс.Ал (4), ПЭНП+ПЭМА-2+5.0%масс.Сu (5) от поверхности алюминиевой фольги.

Анализируя эти кривые можно заметить, что введение ПЭМА-2 и ТУ в состав ПЭНП (кривая-2) приводит к существенному улучшению сопротивления отслаиванию нанокомпозитов. Обусловлено это тем, что введение ПЭМА-2 в состав ПЭНП способствует повышению ее полярности, которая, как известно, приводит к закономерному улучшению адгезионной прочности. Из сопоставительного анализа кривых на этом рисунке можно заметить, что все они проходит через максимум в пределах 5.0-15%масс. содержания ТУ. Появление максимума на кривых свидетельствует о том, что в зоне адгезионного контакта, помимо полярности адгезива, существенную роль начинает приобретать эффект структурообразования, инициированный частицами ТУ. Наночастицы ТУ легко проникают в пустоты в микрорельефной рифленой поверхности алюминиевой или медной фольги, способствуя, тем самым, формированию мелкосферлитной надмолекулярной структуры вязкость его расплава.

Следует обратить внимание и на тот факт, что при введении ТУ непосредственно в состав компатибилизатора – ПЭМА-2 (кривая-3) наблюдается резкий скачок в возрастании величины сопротивления отслаиванию. Обусловлено это тем, что ПЭМА характеризуется относительно большим содержанием полярных групп, способствующих заметному росту сопротивления отслаиванию. Таким образом, при анализе адгезионных свойств нанокompозитов полярность адгезива и микрореологические процессы, имеющие место в зоне контакта адгезив-субстрат, играют основополагающую роль в изменении величины сопротивления отслаиванию.

Согласно данным представленным на рис.1, дополнительно в состав функционализированного нанокompозита ПЭНП+ПЭМА-2+5.0%масс.ТУ вводится 5.0%масс.Ал (кривая-4) и 5.0%масс.медь (кривая-5). Анализируя эти кривые можно установить, что введение металла приводит к заметному возрастанию сопротивления отслаиванию от поверхности алюминиевой фольги. Особенно отчетливо это проявляется на образцах, содержащих 5.0%масс. наночастиц Ал (кривая-4). Установлено, что, если в качестве субстрата и металлического наполнителя используется один и тот же металл, то тогда прочность адгезионных сил в зоне контакта существенно возрастает. Иными словами, когда есть сродство между компонентом смеси и поверхностью металлической фольги, то это в обязательном порядке сказывается на резком возрастании сопротивления отслаиванию. Подтверждением сказанному являются результаты исследования величины этого показателя в нанокompозитах, где в качестве металлического наполнителя используются наночастицы меди (кривая-5). Сопоставляя данные, приведенные на этой кривой можно установить, что медьсодержащие нанокompозиты характеризуются сравнительно низкими значениями сопротивления отслаиванию от поверхности алюминиевой фольги.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Д. Нвабумбы, Т. Кю. Композиты на основе полиолефинов. СПб: ИЛ. «Научные основы и технологии». –2014. –744с.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, –1974. –392 С.
3. Козлов, Г.В. Перенос механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в дисперсно-наполненных нанокompозитах / Г.В. Козлов, И.В. Долбин // Материаловедение. –2018. –№8. –С. 23-27.

## **МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В ПИЩЕВЫХ СИСТЕМАХ**

Антиоксиданты (АО) поступают в организм человека с пищей весьма длительное время, практически в течение всей жизни, поэтому особенно нежелательны негативные воздействия их избыточных количеств. Недостаточные концентрации АО не обеспечивают сохранения высокого качества сырья и продукции.

Эти обстоятельства определяют необходимость контроля содержания АО в различных видах пищевого сырья, готовых продуктах и напитках. Только при наличии достаточно простых, чувствительных и надежных методов определения этих добавок и четко организованной системы контроля возможно производство высококачественной пищевой продукции.

Основными методами определения полифенолов благодаря наличию в их структуре легко окисляющихся гидроксильных, а также хромофорных групп являются спектроскопические, хроматографические, электрохимические и химические.

Однако, основными методами анализа реальных объектов, содержащих полифенольные соединения, являются хроматографические и химические. Значительно меньшее число работ посвящено определению полифенолов спектроскопическими методами [1].

Наиболее распространенным методом определения полифенолов в растительных и биологических объектах является обращенно-фазовая высокоэффективная жидкостная хроматография (ОФ-ВЭЖХ) с ультрафиолетовым или электрохимическим детектированием (ЭД).

В последние годы для идентификации фенолов, присутствующих в растительном сырье и продуктах питания, в основном используют метод ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием или сочетание диодно-матричного и масс-спектрометрического детектирования с различными источниками ионизации. Последний метод особенно ценен при изучении ацилированных флавоноидных гликозидов, содержащихся в растениях, овощах, фруктах в малых количествах.

Хроматография с амперометрическим детектированием применяется для оценки антиоксидантной активности продуктов питания, напитков и лекарств. Большинство природных биологически активных фенолов способны окисляться на электроде, поэтому для их определения удобно использовать амперометрический детектор. Он позволяет устанавливать присутствие неизвестных соединений в сложных природных источниках фенолов, тогда как с помощью классических химических методов можно оценить лишь общую антиоксидантную активность образца или активность известного соединения [2].

Адсорбционную тонкослойную хроматографию (ТСХ) используют для качественного и количественного определения индивидуальных катехинов. Как правило, в качестве неподвижной фазы используют силикагель.

Все полифенольные соединения принадлежат к высоко электродноактивным веществам, которые могут быть легко окислены из-за присутствия большого числа гидроксильных групп в их молекулах. Благодаря этому свойству они легко окисляются на электродах, в связи с чем электрохимические методы широко применяются для их определения [3].

Амперометрический метод, позволяющий определять содержание всех антиоксидантов в пробе, был успешно применен для установления содержания природных АО в пищевых продуктах, БАДах и винах.

В настоящее время метод капиллярного электрофореза используют как дополнительный к высокоэффективной жидкостной хроматографии при разделении и определении фенолов. Одним из распространенных способов обнаружения фенолов является кулонометрическое детектирование. В таком случае, в отличие от амперометрического определения, исследуемые соединения полностью окисляются [4].

В основе спектроскопических методов лежат реакции получения хромофоров (метод Фолина-Кокто, применение  $\text{HCl-BuOH}$ , ванилина и др.).

Однако данные методы не дают информации о количестве и структуре индивидуальных соединений. Среди существующих спектрофотометрических методов определения структурно схожих флавонолов на основе реакции окисления-восстановления следует выделить метод Фолина-Дениса, основанный на образовании голубых продуктов окисления фенольных соединений вольфрамовой кислотой в щелочной среде. Однако этот метод позволяет определять только

сумму флавонолов и при использовании рекомендованных в методике соотношений компонентов реакции часто выпадает осадок, который приводит к получению заниженных результатов. Полифенолы имеют полосы поглощения в УФ-области, которые используют для определения их общего содержания.

Удобным и простым методом определения танинов является спектрофотометрический метод Фолина-Чокальтеу, основанный на окислительно-восстановительной реакции, в ходе которой восстанавливается фосфорно-молибденовая кислота. Определению танинов этим способом мешают присутствующие в настое восстанавливающие сахара, аскорбиновая кислота, белки и аминокислоты (цистеин и тирозин).

В последнее время нашли применение сорбционно-спектроскопические методы определения полифенольных соединений. Так разработаны методики твердофазного люминесцентного определения флавоноидов (кверцетина, рутина, морина) в растительном сырье и фармацевтических препаратах.

Известны методики для сорбционно-люминесцентного определения производных фенолкарбоновых кислот – пропилгаллата в пищевых и косметических маслах и хлорогеновой кислоты в зернах кофе. Экспрессное твердофазное определение суммы полифенольных соединений в лекарственном растительном сырье является наиболее актуальной задачей в пищевой и фармацевтической промышленности [5].

Для анализа объектов со сложной матрицей целесообразно применять хроматографические и электрохимические методы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Roginsky, V. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food / V. Roginsky, E.A. Lissi // *Food Chemistry*. – 2005. – Vol. 92. – P. 235 – 254.
2. Иванкин, А.Н. Об экологической безопасности пищевых продуктов [Текст] / А.Н. Иванкин, А.Д. Неклюдов, А.В. Бердутина // *Экологические системы и приборы*. – 2001. – № 8. – С. 39 – 44.
3. Фильчакова, Н.Н. Проблемы безопасности пищевых продуктов [Текст] / Н.Н. Фильчакова, С.А. Фильчакова, Ю.Н. Тамбовцев // *Экологические системы и приборы*. – 2001. – № 8. – С. 37 – 39.
4. Будников, Г.К. Антиоксиданты как объекты биоаналитической химии [Текст] / Г.К. Будников, Г.К. Зиятдинова // *Журнал аналитической химии*. – 2005. – Т. 60. – № 7. – С. 678 – 691.
5. Яшин, А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках [Текст] // *Российский химический журнал*. – 2008. – Т. LII. – № 2. – С. 130 – 135.

**АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ДУШИЦЫ**

В настоящее время возрастает потребность в поиске новых растений, продукты переработки которых проявляют антиоксидантную активность. Установлена прямая связь между содержанием свободных радикалов и возникновением наиболее опасных заболеваний, таких как сердечно-сосудистые и онкологические заболевания, болезни Альцгеймера и Паркинсона, диабет и др. Для профилактики таких заболеваний широко используются вещества, обладающие антиоксидантной активностью. Среди природных антиоксидантов ведущую роль играют полифенольные соединения.

Особый интерес для выделения биологически активных соединений вызывают растения семейства *Lamiaceae*, экстракты которых содержат комплекс веществ, обладающих антиоксидантным эффектом.

Существует множество методов, позволяющих количественно определить содержание суммы веществ, проявляющих антиоксидантную активность. К ним относятся электрохимические методы (амперометрия, потенциометрия, вольтамерометрия, кулонометрия), хроматографические методы (высокоэффективная жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография, капиллярный электрофорез) и спектральные методы. Наиболее удобными и доступными являются спектрофотометрические методики определения суммарного содержания соединений, проявляющих антиоксидантную активность без их предварительного разделения.

Целью настоящей работы являлось спектрофотометрическое определение общего содержания полифенольных соединений в экстрактах растений душицы обыкновенной (*Origanum vulgare L.*), различающихся окраской венчика.

Объектами исследования являлись этанольные экстракты из воздушно-сухого сырья *Origanum vulgare L.* новых сортов 'Завіруха', 'Розовая фея' и 'Аksamit' из коллекции пряно-ароматических и лекарственных растений Ботанического сада Белорусской государственной сельскохозяйственной академии (УО «БГСХА»). Сорта душицы 'Завіруха', 'Розовая фея' и 'Аksamit' были зарегистрированы в качестве новых перспективных сортов в Государственном реестре сортов Республики Беларусь.



Для количественного определения полифенольных соединений в качестве фотометрического реагента использовали 18-молибдендифосфатный гетерокомплекс структуры Доусона (18-МФК). Сумму полифенольных соединений определяли методом градуировочного графика в расчете на стандартное вещество – рутин. Для получения спиртовых экстрактов навеску измельченного растительного сырья (~1 г) помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником, добавляли 30 мл 70%-ного этанола и содержимое нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Экстракцию проводили дважды. После отделения нерастворимого остатка фильтрованием полученный экстракт помещали в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, охлаждали и доводили объем до метки 70%-ным этанолом. Перед проведением фотометрических измерений антиоксидантной активности полученный экстракт разбавляли в 10 раз. Для измерения оптической плотности экстрактов растений и стандартных растворов рутин аликвоту исследуемого раствора помещали в мерную колбу вместимостью 25,0 мл, вносили 0,8 мл раствора 18-МФК с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 5 мл фосфатного буферного раствора с рН 7,4 и доводили объем до метки дистиллированной водой.

Оптическую плотность измеряли через 15 минут при 820 нм на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ в стеклянной кювете с толщиной слоя 1 см относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме анализируемого.

Для построения градуировочного графика использовали стандартные растворы рутина с концентрациями в интервале  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

Таблица – Антиоксидантная активность экстрактов душицы

Сорт	Окраска венчика	Содержание полифенольных соединений, мг/г
‘Завіруха’	белая	315,59
‘Розовая фея’	розовая	224,60
‘Аксаміт’	пурпурная	374,16

Таким образом, экстракт душицы сорта ‘Аксаміт’ проявляет более высокую антиоксидантную активность по сравнению с экстрактом сортов ‘Завіруха’ и ‘Розовая фея’.

## **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕЦИКЛИНГА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

В настоящее время весьма распространенным методом переработки вышедших из употребления изделий из полиэтилентерефталата (ПЭТ) является метанолиз с получением диметилтерефталата. Продукты расщепления можно использовать снова как сырье для проведения процесса поликонденсации ПЭТ, однако имеющиеся в этих продуктах примеси позволяют использовать полученный полимер, в основном, для изготовления легкоплавких и растворимых клеев. Поэтому весьма перспективным способом переработки ПЭТ может стать вовлечение его в рециклинг, используя в качестве добавки к первичному ПЭТ. Целью данной работы стало получение композиции, состоящей из первичного и вторичного ПЭТ, полученного на основе использованной тары, и создание на её основе материала с удовлетворительными эксплуатационными характеристиками.

В работе использовали первичный ПЭТ производства компании СИБУР и вторичный ПЭТ, полученный из использованной пластиковой тары. Моделирование процесса переработки полимерных материалов и получение композитов, осуществляли в расплаве на лабораторной станции "PlastographEC" (Brabender, Германия) в течение 15 мин при нагрузке 200 Н. Температура в камере смешения варьировалась от 250 до 270°C. Скорость вращения роторов – от 10 до 50 об/мин. Образцы материала в виде пластин толщиной 1 мм получали прессованием на прессе AutoMH-NE (Carver, США) при 250°C и выдержке под давлением 5000 кгс в течение 3 мин. Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли на разрывной машине Shimadzu AGS-X (Shimadzu, Япония). Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на экструзионном пластометре mi2.2 (Göttfert, ФРГ) при 250°C и массе груза 2.16 кг.

Традиционная схема получения полимерных материалов из вторичного полимерного сырья из бывших в употреблении изделий включает в себя следующие стадии: предварительная сортировка и очистка, измельчение, отмывка, сушка и переработка. При этом именно стадия переработки характеризуется наиболее интенсивным

механическим и термическим воздействием на материал, что может способствовать протеканию процессов термоокислительной деструкции, и, как следствие, ухудшать эксплуатационные характеристики. Поэтому первоначальным этапом работы стала оценка влияния стадии переработки на свойства формируемого материала на основе анализа данных ПТР.

Необходимо отметить следующее. Во-первых, прохождение стадии переработки полимеров на пластографе однозначно сопровождается увеличением значений ПТР как первичного, так и вторичного ПЭТ, что свидетельствует о протекании деструктивных процессов. Во-вторых, с увеличением частоты вращения шнеков в процессе переработки образцов ПЭТ, также происходит увеличение значений ПТР, особенно при превышении частоты вращения роторов свыше 40 оборотов в минуту. В-третьих, чем выше температура в камере смешения, тем интенсивнее происходит увеличение значений ПТР.

Таким образом, с точки зрения переработки полимера наиболее щадящими условиями пластикации ПЭТ является температура 250°C (температура плавления кристаллической фазы ПЭТ) и скорость вращения шнеков не больше 20 оборотов в минуту. Именно при этих условиях расплав полимера характеризуется стабильными реологическими показателями, в связи с чем, дальнейшее получение композитов на основе смесей первичного и вторичного ПЭТ проводилось именно при этих условиях.

Реологические (ПТР) показатели полученных композитов, изменяются не аддитивно, что, скорее всего, свидетельствует об имеющем место повышенном взаимодействии между компонентами смеси, вследствие их сродства друг к другу. В свою очередь, взаимодействие компонентов находит свое закономерное отражение на значениях физико-механических показателей полимерной композиции. Для смесевой композиции только добавление вторичного ПЭТ более 40% приводит к резкому падению модуля упругости, значений напряжения при разрыве и относительного удлинения при разрыве. При содержании вторичного ПЭТ 10-40%, основные физико-механические показатели остаются на уровне первичного полимера.

Таким образом, реальным способом утилизации тары из ПЭТ, ценного полимерного сырья, является ее совместная переработка по типовой технологической схеме с первичным полимером. На базе этого материала, можно создавать композиционные материалы, по своим свойствам относящиеся к конструкционным пластмассам общетехнического назначения.

## **ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА НА КОНФОРМАЦИОННОЕ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ**

На сегодняшний день внимание исследователей направлено на разработку различных материалов для биомедицины. В качестве перспективной основы таких материалов целесообразно использовать полимеры, среди которых наибольший интерес в первую очередь вызывают полисахариды, такие как натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Но при создании материалов на основе КМЦ необходимо учитывать, что в растворе этот полимер представляет собой полиэлектролит, свойства которого отличаются от свойств неионогенных полимеров. Например, конформационное состояние полиэлектролитов помимо температуры, химической природы полимера и растворителя, в значительной мере определяется химической природой и концентрацией низкомолекулярных электролитов, которые могут присутствовать в растворе. Поскольку лекарственные вещества, используемые в процессе создания материалов для биомедицины, достаточно часто представляют собой низкомолекулярные соли, полиэлектролитная природа полимера может сказаться на его конформационном и надмолекулярном состоянии, и как следствие, на свойствах материалов, получаемых из растворов. Судить о конформационном и надмолекулярном состоянии полимеров в растворе возможно по его вязкостным или реологическим характеристикам.

Целью данной работы стало установление влияния лекарственных веществ на конформационное и надмолекулярное состояние КМЦ в растворе. В качестве лекарственных веществ использовали сульфат амикацина и диоксидин.

Введение лекарственных веществ электролитной природы существенным образом сказывается и на конформационном, и надмолекулярном состоянии полимера в растворе. Так, добавление сульфата амикацина в раствор КМЦ приводит к более значительному падению характеристической вязкости, что свидетельствует об изменении конформационного состояния полимера в растворе, и более выраженному росту степени агрегированности полимера в растворе, что говорит об изменении надмолекулярного состояния полимера, по сравнению с раствором индивидуального полимера. При

этом чем больше в количественном отношении введено лекарства, тем сильнее наблюдаемый эффект.

Более того, природа лекарственного вещества сказывается и на значениях динамической (комплексной) вязкости и энергии активации. Введение лекарств низкомолекулярных электролитов приводит к более раннему формированию сетки зацеплений, которая кроме этого, характеризуется и большей прочностью.

Изменения претерпевают и значения модуля накоплений и потерь. Во-первых, значения модуля накоплений и потерь больше, чем в отсутствие лекарственных веществ. Во-вторых, переход в гелеобразное состояние, при котором имеет место потеря раствором способности к течению, происходит при меньших концентрациях.

Введение же диоксида, который представляет собой неэлектролит, не приводит к дополнительному изменению значений текущей характеристической вязкости и степени агрегированности полимера в растворе по сравнению с раствором индивидуального полимера соответствующей концентрации.

Таким образом, вследствие того, что КМЦ представляет собой полиэлектролит, добавление лекарственных препаратов, представляющих собой низкомолекулярные электролиты, к раствору полимера в широком концентрационном диапазоне, сопровождается изменениями в конформационном и надмолекулярном состоянии полимера. Можно утверждать, что лекарственное вещество фактически является модификатором полимерной матрицы, что не может ни сказаться на некоторых свойствах материалов, сформированных из растворов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА СУЛЬФАНИЛАМИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Одним из самых значимых факторов, определяющих активность лекарственных веществ, является полиморфизм. Полиморфные изменения могут явиться причиной быстрой инактивации лекарственных веществ, а также смены физических показателей готовых лекарственных средств и химической несовместимости ингредиентов в лекарственной форме.

В качестве объекта исследования были выбраны препараты, которые содержат сульфаниламид в качестве активного вещества. Количественное определение сульфаниламида проводили методом нитритометрии [1]. Процесс протекает по схеме:

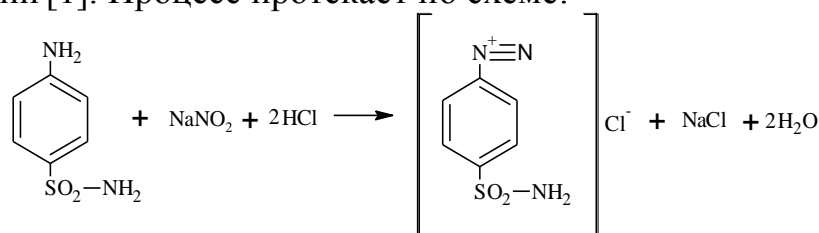


Таблица 1 – Результаты количественного определения стрептоцида

Методы исследования	Объекты исследования							
	Стрептоцид ООО «Люми»		Стрептоцид ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»		Стрептоцид ЗАО «ФП Мелиген»		Стрептоцид растворимый АО «Нижфарм»	
	$m_{\text{теор}}$ , Г	$m_{\text{пр}}$ , Г	$m_{\text{теор}}$ , Г	$m_{\text{пр}}$ , Г	$m_{\text{теор}}$ , Г	$m_{\text{пр}}$ , Г	$m_{\text{теор}}$ , Г	$m_{\text{пр}}$ , Г
Нитритометрия	0,250	0,246 $\pm 0,004$	0,250	0,246 $\pm 0,004$	0,250	0,244 $\pm 0,004$	0,250	0,248 $\pm 0,006$

Количество активного вещества в порошке получено из расчета, что на 1 мл 0,095 н раствора  $\text{NaNO}_2$  приходится 16,359 мг сульфаниламида. Количество активного вещества в линименте получено из расчета, что на 1 мл 0,095 н раствора  $\text{NaNO}_2$  приходится

27,36 мг сульфаниламида натрия. Фальсифицированных препаратов среди исследуемых образцов не обнаружено.

Для исследования полиморфизма сульфаниламида применялась ИК-спектроскопия. ИК-спектроскопический анализ проводился на спектрофотометре ALPHA (Bruker) в области 400-4000  $\text{см}^{-1}$ . Путем сравнения полученных ИК-спектров с ИК-спектром стандартного образца был произведено соотнесение полос поглощения функциональных групп.

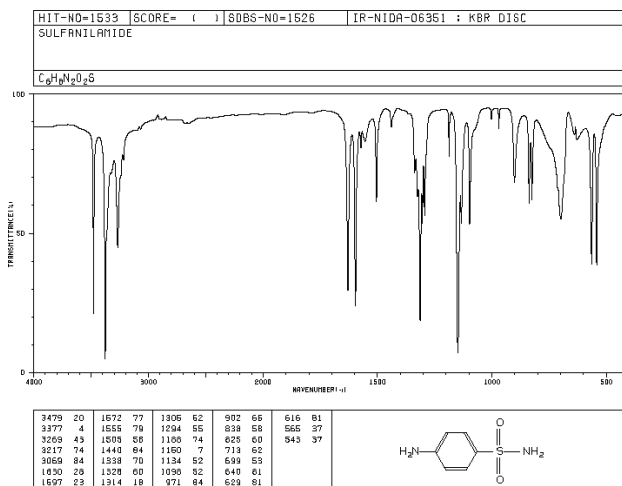


Рис. 1: Стандартный ИК-спектр сульфаниламида

В полученных ИК-спектрах можно выделить характеристические полосы поглощения: валентные колебания  $-\text{NH}_2$  амидной группы  $3500\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$  и деформационные колебания  $1630\text{-}1510 \text{ см}^{-1}$ ; валентные колебания  $-\text{Ar-NH}_2$  аминогруппы  $1340\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$  и деформационные колебания  $900\text{-}650 \text{ см}^{-1}$ ; ассиметричные и симметричные валентные колебания  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  сульфамидной группы  $1370\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ ,  $1180\text{-}1140 \text{ см}^{-1}$ ; валентные колебания ароматического кольца  $3080\text{-}3030 \text{ см}^{-1}$ ,  $1525\text{-}1475 \text{ см}^{-1}$  и деформационные колебания  $1225\text{-}1175 \text{ см}^{-1}$ ,  $1125\text{-}1090 \text{ см}^{-1}$ ,  $860\text{-}800 \text{ см}^{-1}$  [2].

Смещение полос поглощения наблюдались в деформационных колебаниях амидной группы на 23 единицы в сторону больших волновых чисел, деформационных колебаниях аминогруппы 9-8 единиц в сторону меньших и в валентных колебаниях сульфамидной группы на 13 единиц в сторону меньших.

Были получены кристаллы лекарственных веществ различных модификаций и форм в результате перекристаллизации сульфаниламида из воды и этилового спирта. Готовили растворы сульфаниламида в указанных растворителях вблизи их температуры

кипения (60–100°C), так как вблизи точки кипения раствора растворимость вещества резко повышается, что увеличивает выход продукта кристаллизации, и затем быстро охлаждали растворы до температуры 20°C. Для растворения при нагревании 1 г стрептоцида в воде необходимо 170 мл растворителя, в спирте – 35 мл [3].

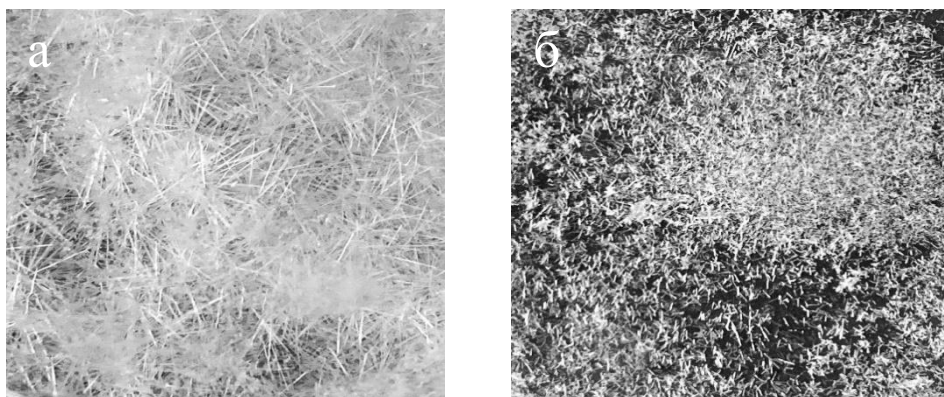


Рис 2. Полиморфные модификации сульфаниламида: ромбическая (а), моноклинная (б).

Кристаллы сульфаниламида, полученные при охлаждении его горячего водного раствора, представляют собой ромбическую  $\alpha$ -форму. При этом кристаллы субстанции имеют форму игл или тонких пластин, которые также можно принять за игольчатые. Кристаллы, полученные при охлаждении горячего раствора в этаноле, представляют собой моноклинную  $\beta$ -форму. При этом кристаллы субстанции имеют форму призм или пластин.

Полученные полиморфные модификации анализировали ИК-спектроскопией. Наблюдалось смещение в валентных колебаниях амидной группы на 7-11 единиц, в деформационных колебаниях амидной группы на 23-25 единицы в сторону больших волновых чисел, деформационных колебаниях аминогруппы 4-27 единиц в сторону меньших и в валентных колебаниях сульфамидной группы на 8-13 единиц в сторону меньших.

В результате измельчения и перетирания в агатовой ступке с КВт, перекристаллизации и сушки наблюдались полиморфные переходы сульфаниламида. Полиморфные формы различаются площадью поверхности, растворимостью в воде, прессуемостью, а также терапевтическими свойствами.

Различия кристаллов ( $\alpha$ ) и ( $\beta$ ) определяются различным типом кристаллической упаковки. Плотная упаковка кристалла ( $\beta$ ) обусловлена развитой трехмерной системой водородных связей, в образовании которых участвуют три из четырех связей N-H. В



структуре ( $\alpha$ ) тип упаковки и межмолекулярные контакты N. . .O определяет слоевую упаковку молекул в кристалле.

В результате чего полиморфизм фармацевтических субстанций, как фазовая неоднородность, обуславливает их термодинамическую нестабильность, следовательно, изменение их химического потенциала. Это приводит к тому, что биологическая доступность лекарственного препарата изменяется, что может привести к разной степени выраженности терапевтического эффекта.

Полиморфные формы стрептоцида  $\alpha$  и  $\beta$  модификации имеют различные фармакокинетические показатели, что необходимо учитывать в технологии производства сульфаниламидных препаратов в плане сохранения стабильности исходной кристаллической структуры субстанции [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров, А.Ю. Анализ лекарственных веществ, производных амидов бензолсульфокислоты / А.Ю. Петров, А.В. Зырянов В.А. // Учебно-методическое пособие для фармацевтической химии. – 2015 г. – 159 с.

2. Казицына Л.А. Применение ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская // Учебное пособие для вузов. – 1971 г. – 264 с.

3. Василькин Д.А. Фармакотерапевтическая эффективность лекарственных веществ во взаимосвязи с их полиморфизмом как фармацевтическим фактором / Д.А. Василькин, Л.А. Поцелуева // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2010 г. – Сер.11, вып. 1. – С. 166-174.

4. Селезнев Н.Г. Биофармацевтические аспекты полиморфизма сульфаниламида в лекарственных формах / Н.Г. Селезнев, Н.Б. Леонидов // Наука молодых. – 2016 г. – С. 89-93.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПОДЛИННОСТИ АСПИРИНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Одна из серьёзных проблем современного здравоохранения в настоящее время – контроль качества лекарственных препаратов. Несоответствие заявленного и фактического количества активного вещества в выпускаемых формах могут повлечь за собой серьёзные последствия при лечении болезней.

Среди лекарственных средств, наиболее часто выявляющихся как фальсифицированные, можно отметить лекарственные препараты, обладающие антибактериальным; спазмолитическим действием, а также нестероидные противовоспалительные средства [1].

Сегодня уже чрезвычайно сложным представляется определение фальсификата лишь методом визуальной оценки, а также простыми тестами на распад или только с помощью простых цветных реакций, которые позволяют выявить лишь грубые подделки. В последнее время отмечается все более высокий уровень изготовления фальсифицированных лекарств, и часто даже специалисту сложно только по внешним признакам упаковки и самого препарата (например, внешний вид таблеток) отличить подделку от оригинала [2].

В связи с этим необходима реализация схемы оценки препаратов, которая позволит выявлять фальсификаты с достаточно высокой степенью достоверности при минимальных затратах времени и средств.

В качестве объекта исследования были выбраны таблетки аспирина, содержащие ацетилсалициловую кислоту в качестве активного вещества, и спиртовой раствор салициловой кислоты различных производителей (АО «ПФК Обновление», Россия; ОАО «Фармстандарт-Лексредства», Россия; «Байер Биттерфельд ГмбХ», Германия; «ФП Оболенское», Россия; ОАО «Ивановская фармацевтическая фабрика», Россия; ООО «Тульская фармацевтическая фабрика», Россия; ЗАО «Ярославская фармацевтическая фабрика», Россия; ООО «Гиппократ», Россия).

Количественное определение ацетилсалициловой и салициловой кислот проводили методами алкалометрического и бромометрического титрования [3, 4].

**Алкалиметрическое определение ацетилсалициловой кислоты.** Около 0,1 г (точная навеска) субстанции растворяли в 15 мл спирта 96 %, прибавляли 10 мл воды и титровали 0,1 н. раствором натрия гидроксида до появления розового окрашивания (индикатор – 0,1 мл 1 % раствора фенолфталеина). 1 мл 0,1 н. раствора натрия гидроксида соответствовало 18,02 мг ацетилсалициловой кислоты.

**Бромометрическое определение ацетилсалициловой кислоты.** Ацетилсалициловая кислота с избытком брома образует трибромфенол; избыток брома определяли йодометрически.

К 25 мл 0,01-молярного раствора ацетилсалициловой кислоты в склянке с притертой пробкой прибавляли 25 мл 0,1 н. раствора бромата калия, 1 г бромида калия и 5 мл 4 н. раствора соляной кислоты. Через 5-10 минут прибавляли 5 мл раствора йодида калия и через 5 минут титровали свободный йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования прибавляли крахмал и сильно взбалтывали для перевода адсорбированного йода в раствор. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствовало 27,95 мг ацетилсалициловой кислоты.

Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты количественного определения ацетилсалициловой кислоты

Метод количественного определения	Исследуемые образцы							
	АО «ПФК Обновление»		ОАО «Фармстандарт-Лексредства»		«Байер Биттерфельд ГмбХ»		«ФП Оболенское»	
	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг
Алкалиметрический анализ	500,00	486,54	500,00	499,04	300,00	296,62	50,00	49,66
Бромометрический анализ	500,00	486,33	500,00	498,38	300,00	296,27	50,00	49,42

**Алкалиметрическое определение салициловой кислоты.** Около 0,12 г субстанции растворяли в 30 мл спирта 96 %, прибавляют 20 мл воды и титровали 0,1 н. раствором натрия гидроксида (индикатор – 0,1 мл 0,1 % раствора фенолового красного) до появления красновато-фиолетовой окраски. 1 мл 0,1 н. раствора натрия гидроксида соответствовало 13,81 мг салициловой кислоты.

**Бромометрическое определение салициловой кислоты.** К 25 мл приблизительно 0,01-молярного раствора салициловой кислоты в склянке с притертой пробкой прибавляли 25 мл 0,1 н. раствора бромата калия, 1 г бромида калия и 5 мл 4 н. раствора соляной кислоты. Через 5-10 минут прибавляли 5 мл раствора йодида калия и

через 5 минут титровали свободный йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования прибавляли крахмал и сильно взбалтывали для перевода адсорбированного йода в раствор. 1 мл 0,1 н. раствора бромата калия соответствовало 2,3 мг салициловой кислоты.

Результаты исследования приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты количественного определения салициловой кислоты

Метод количественного определения	Исследуемые образцы							
	ОАО «Ивановская фармацевтическая фабрика»		ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»		ЗАО «Ярославская фармацевтическая фабрика»		ООО «Гиппократ»	
	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг	Теор. масса, мг	Практич. масса, мг
Алкалиметрический анализ	800,00	799,88	800,00	795,46	800,00	794,35	800,00	795,24
Брометрический анализ	800,00	799,48	800,00	795,80	800,00	794,88	800,00	795,34

В результате проведенного анализа исследуемых образцов, содержащих ацетилсалициловую и салициловую кислоты, можно сделать вывод о соответствии заявленного и фактического количества активного вещества в одном образце от разных производителей, что подтверждает подлинность данных препаратов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Арзамасцев А.П. Выявление фальсифицированных лекарственных средств с использованием современных аналитических методов / А.П. Арзамасцев, В.Л. Дорофеев // Химико – фармацевтический журнал. – 2004. - № 3 – С. 48–51.
2. Буданцев Л.А. Разработка методик анализа для выявления фальсифицированных лекарственных средств / Л.А. Буданцев. - М.: Наука, 2011.- 182 с.
3. Государственная фармакопея XIV. Ацетилсалициловая кислота. – М: МЗ РФ, 2018. – С.3413.  
Государственная фармакопея XIV. Салициловая кислота. – М: МЗ РФ, 2018. – С.4768.

## **АНАЛИЗ СТЕАРАТОВ II-A ПОДГРУППЫ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ**

Панкреатин компенсирует недостаточную активность собственных ферментов, способствует улучшению процесса пищеварения. Выпускается под разными торговыми наименованиями: «Биофесталь», «Нормозим», «Ферестал», «Фестал», «Энзистал», «Панкреофлат», «Биозим», «Вестал», «Гастенорм», «Креон», «Мезим», «Микразим», «Панзим», «Панкреатин-Белмед», «Панзинорм», «Панкреазим», «Панкрелипаза», «Панкреноорм», «Панцитрат», «Пензитал», «Уни-Фестал», «Энзибене», «Эрмиталь», «Эвэнзим».

Федеральная служба по надзору в сфере здравоохранения РФ письмом от 13 октября 2021 г. отмечает, что под разными торговыми названиями одного препарата может производиться фальсифицикат, например, установлено, что препарат «Креон® серии 58890, на вторичных упаковках которого указан производитель «Эбботт Лэбораториз ГмбХ, Германия» имеет признаки фальсификации [1].

В Базах лекарственных средств, изъятых из обращения [2], присутствует «Панкреатин» ОАО «ТЮМЕНСКИЙ ХИМИКО-ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ЗАВОД», ОАО «ИРБИТСКИЙ ХИМФАРМЗАВОД», ЗАО «ФАРМПРОЕКТ» и др.

МЕЗИМ® ФОРТЕ также неизменно входит в топ-3 безрецептурных лекарственных средств по объему розничной реализации [3].

Фальсификация препаратов, пользующихся массовым спросом, создает угрозу для жизни и здоровья населения. Это требует проведения эффективного анализа популярных лекарственных средств.

Целью данной работы является количественное определение стеаратов элементов II-A подгруппы таких лекарственных средств как мезим и панкреатин и сопоставление полученных данных с информацией о составе таблеток, предоставленной производителем в инструкции к препарату.

Магния стеарат, входящий в состав мезима, широко применяется в качестве антифрикционного (смазывающего) вещества при производстве таблеток. Благодаря своей гидрофобной природе

магния стеарат уменьшает трение между таблеткой и стенкой матрицы во время выталкивания в процессе прессования.

Представленный на фармацевтическом рынке магния стеарат является смесью солей магния стеариновой и пальмитиновой кислот (содержание стеариновой кислоты – не менее 40%; содержание суммы стеариновой и пальмитиновой кислот – не менее 90%) [4].

Стеарат кальция, содержащийся в панкреатине, является вспомогательным веществом. В производстве таблеток используется как лубрикант, скользящее вещество, облегчающее выталкивание таблетки из матрицы. Кальция стеарат обладает антиадгезионным действием: предотвращает налипание массы на пуансоны, смазывает, улучшает сыпучесть таблетлируемых смесей. Предотвращает слипание веществ в капсуле. Позволяет совмещать тяжело совместимые компоненты лекарства, создает устойчивую форму и консистенцию, выступает консервантом и продлевает срок годности препарата. Используется при производстве лечебной косметики как эмульгатор, загуститель и формообразователь. Является компонентом многих БАД (биологические активные добавки) [5].

Стеараты магния и кальция при попадании в ЖКТ вступают в реакцию с желудочным соком. Под воздействием соляной кислоты вещества распадаются и образуется стеариновая кислота. В чистом виде стеараты всасываются в организме в очень малом количестве.

Вред может нанести только очень большая порция вещества. В сутки допускается употреблять не более 2,5 г добавки на 1 кг массы тела. При систематическом превышении этой дозы может наступить нарушение работы щитовидной железы. Поэтому, несмотря на то, что стеараты магния и кальция только вспомогательные вещества в лекарственных препаратах, процент их содержания не должен превышать установленные нормы.

Для анализа были взяты препараты: МЕЗИМ® ФОРТЕ 10000 немецкого производителя Берлин-Хеми АГ и ПАНКРЕАТИН отечественной фирмы ПАО «Биосинтез».

Для проведения анализа лекарственного средства брали измельченную навеску 8 таблеток и сжигали в муфельной печи до полного сгорания органических соединений, в том числе стеаратов кальция и магния. Зольный остаток растворяли в концентрированной азотной кислоте, фильтруя не растворившиеся соединения. Полученный раствор, содержащий ионы кальция (магния), исследовали методом комплексонометрического титрования.

В качестве комплексонометрического титранта были использованы созданные на кафедре неорганической и аналитической

химии ТвГУ экологически безопасные комплексоны, производные дикарбоновых аминокислот [6-8].

Анализ показал, что содержание стеарата магния в 1 таблетке мезима составляет 1,867 мг, содержание стеарата кальция в 1 таблетке панкреатина – 3,120 мг. Это полностью соответствует данным состава, представленного в инструкции к препарату.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. РОСЗДРАВНАДЗОР [Электронный ресурс] // Медарго: информационный портал. URL: <https://www.medargo.ru/rzn.php?letter=43036> (дата обращения: 23.02.2022)
2. База лекарственных средств, изъятых из обращения [Электронный ресурс] // Территориальный центр контроля качества: электронная база данных. URL: [http://www.omdrug.ru/info/drug\\_base/index.php?&page=1&page=246&page=251](http://www.omdrug.ru/info/drug_base/index.php?&page=1&page=246&page=251) (дата обращения: 23.02.2022)
3. Мезим Форте [Электронный ресурс] // ФармацевтПрактик: электронный журнал. URL: <https://fp.com.ua/articles/mezim-vsegda-nezamenim/> (дата обращения: 23.02.2022)
4. Леонтьев, В.Н. Показатели качества магния стеарата для оценки его антифрикционных свойств / В.Н. Леонтьев, О.И. Лазовская // Вестник фармации. – 2021. – №1. – С. 42-47.
5. Кальция стеарат [Электронный ресурс] // ФармВИА: фармацевтический справочник. URL: <https://pharmvia.ru/kalciya-stearat-bp> (дата обращения: 25.02.2022).
6. Loginova E. S., Nikol'skii V. M., Tolkacheva L. N., Lukryanova N. I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin, 2016, Vol. 65, No. 9, P. 2206-2210, DOI: 10.1007/S11172-016-1569-7
7. Loginova E.S., Nikol'skii V. M. Biodegradable Chelating Agents. Effect of OI Isomerism on the Physicochemical Characteristics // Russian Journal of Physical pticaChemistry B, 2017, Vol. 11, No. 4, P. 708-713, DOI: 10.1134/S1990793117040200
8. E.S. Biberina, V.M. Nikol'skii and M.A. Feofanova, Specific properties of 3d-metal complexes with optical isomers of complexones derived from dicarboxylic amino acids // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2020, Vol. 69, No. 10, P. 1916—1922. doi.org/10.1007/s11172-020-2978-1

## АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ЛАМИНАРИИ

Человечество всегда стремилось найти продукты и средства, способные продлить молодость, долголетие. Одним из источников здоровья, ценнейшим кладом полезных натуральных компонентов считаются бурые водоросли (морская капуста), такие как фукус, ламинария. В России морская капуста растет на Дальнем Востоке. В частности, Охотское море считается одной из богатейших плантаций морской капусты во всем мире. В странах Востока эту уникальную водоросль выращивают в искусственных условиях.

Морская капуста имеет уникальный сбалансированный состав и содержит важнейшие для организма витамины, минералы, микроэлементы. Среди них важнейшим считается йод. Благодаря его биологическому происхождению йод из морской капусты эффективно усваивается организмом. Это отличная добавка для профилактики и лечения проблем щитовидной железы. Важно отметить, что при поступлении в организм йод утилизируется не только щитовидной железой. Клетки иммунной системы так же используют этот элемент. Например, фагоциты осуществляют своё бактерицидное действие с помощью йодидов и оксийодидов. Выявленные при йододефиците изменения ряда показателей иммунной системы могут служить факторами модифицирующими нормальный иммунный ответ [1]. Йод из морской капусты улучшает пищеварение, обменные процессы, делает крепким иммунитет. Этот химический элемент очень востребован человеком, однако, его избыточное поступление в организм чревато негативными последствиями. Если другие вещества (в случае переизбытка) выводятся из организма естественным путем, то с йодом этого не происходит. Он постепенно накапливается и вызывает гипотериоз (синдром снижения уровня гормонов щитовидной железы), поскольку суточная потребность человека в йоде не превышает 200 мкг, в то время как в одной чайной ложке сухого порошка из водоросли его может быть в десять раз больше (до 2000 мкг)

Чтобы морская капуста, как пищевая добавка, приносила пользу и не вызвала функционального расстройства, необходимо тщательно контролировать в ней содержание йода. Дело в том, что разные типы



морской капусты содержат разное количество йода. Например, фукус и ламинария. Обе полезны, питательны, обладают ярко выраженным омолаживающим действием. Отличаются лишь процентным содержанием в них йода (ламинария - 56,12 мкг/100 г сырья, а фукус - 65,46 мкг/100 г сырья) [2].

В нашем эксперименте содержание йода определяли в аптечной (сухой) морской капусте (российский производитель ЗАО Ст.-Медиафарм) и в магазинной морской капусте (сухой) NoriChips (российского бренда SenSoy). В результате мы получили данные: аптечная морская капуста – 247,6 мг I<sub>2</sub> на 100 г продукта; NoriChips – 216 мг I<sub>2</sub> на 100 г. Эти данные соответствуют справочным материалам: аптечная морская капуста (сухая) от 200-250 мг/100 г; магазинная морская капуста (сухая) 50-220 мг/100 г [3].

Данное исследование проводилось на основе титрования AgNO<sub>3</sub>. Навеску сухой морской капусты озоляли в муфельной печи при температуре 400°C в течении 40 минут, до появления сероватого оттенка. После взяли навеску из полученной золы, разбавляли водой и отфильтровывали. Из полученного раствора отбирали аликвоту для осуществления титрования не менее трех раз. Каждую пробу оттитровывали свежеприготовленным раствором AgNO<sub>3</sub> в присутствии индикатора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Изменение окраски индикатора при титровании на розово-желтую, свидетельствовало об окончании процесса определения. Далее вычисляем результаты анализа по формуле:

$$\Gamma(\text{мг/л}) = \frac{n \cdot K \cdot 1000}{V},$$

где n – количество AgNO<sub>3</sub> израсходованное на титрование, в мл;

K – поправочный коэффициент к титру AgNO<sub>3</sub>;  $K = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{AgNO}_3)}$

V – объём пробы, в мл.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малкина, С. М. Его величество йод / С. М. Малкина, А.В. Климушкин // Инновационная наука. – 2020. - № 1. – С. 92-93.
2. Ламинария: полезные свойства // Траволечение и питание: электронный журнал. URL: <https://poltava-krimisan.ru/pro-edu/laminariya-yaponskaya.html> (дата обращения: 23.02.2022)
3. Где очень много йода? // Медицинский справочник: электронный справочник. URL: <https://med-tutorial.ru/med-article/37-zdorove-pravilnoe-pitanie/gde-ocen-mnogo-ioda> (дата обращения (13.02.2022)

## **СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ЖИРОРАСТВОРИМОГО КРАСИТЕЛЯ СУДАН IV ВОДНЫМИ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ РАСТВОРАМИ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ TWEEN-80**

Важнейшим из свойств коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ) является способность их мицеллярных растворов к солюбилизации – растворению в мицеллах коллоидных растворов ПАВ веществ, которые нерастворимы в данном растворителе [1]. Солюбилизация имеет место только при концентрациях, превышающих критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Вещество, солюбилизированное раствором ПАВ, называют солюбилизатом, а сам ПАВ – солюбилизатором [1].

В связи с широкой применимостью неионогенного коллоидного ПАВ TWEEN-80 в пищевой (пищевая добавка E433), косметической [2] и фармацевтической [3,4] промышленности, актуальным и востребованным представляется исследование солюбилизующей способности его мицеллярных растворов.

Цель настоящей работы – изучить процесс солюбилизации жирорастворимого красителя судан IV водными мицеллярными растворами TWEEN-80.

Ранее нами было изучено мицеллообразование в водных растворах TWEEN-80 и определена его ККМ [5], составившая  $(0,69-8,2) \cdot 10^{-4}$  моль/л (0,1–1,1 г/л). Поэтому для изучения солюбилизующей способности были приготовлены водные растворы ПАВ с концентрациями 2–100 г/л, к ним добавлено по 10 мг красителя судан IV и колориметрическим методом изучены зависимости содержания красителя от времени контакта, содержания TWEEN-80 и электролита.

Для определения концентрации красителя в исследуемых системах предварительно были построены гадуировочные графики по оптическим плотностям растворов судана IV в гексане. Оптическую плотность растворов определяли на фотометре КФК-3-01 «ЗОМЗ» при помощи кювет с толщиной поглощающего слоя 5,080 и 20,065 мм. Длина волны используемого света была определена по максимуму поглощения раствора красителя с концентрацией  $5 \cdot 10^{-3}$  г/л в гексане и составила 520 нм. Количественно солюбилизацию

(соллюбилизирующую способность) характеризовали как концентрацию красителя в системе, а также при помощи молярной соллюбилизации ( $S_M$ ), представляющей собой отношение количества молей соллюбилизата ( $n_1$ ) к количеству молей соллюбилизатора ( $n_2$ ), в котором он (соллюбилизат) растворился [1].

Из градуировочных графиков следовало, что кювету с толщиной поглощающего слоя 20,065 мм можно использовать до концентраций красителя 0,006 г/л (при малых концентрациях ПАВ), а с  $l = 5,080$  мм – вплоть до концентраций 0,025 г/л. Коэффициент поглощения в законе Бугера–Ламберта–Бера составил  $\approx 140$  л/(г·см), что соответствует молярному коэффициенту поглощения в 53 200 л/(моль·см) (молярная масса судана IV  $C_{24}H_{20}N_4O$  – 380 г/моль).

Согласно результатам изучения кинетики соллюбилизации жирорастворимого красителя судан IV растворами TWEEN-80 с концентрациями 40, 60, 100 г/л, равновесие в системах устанавливается в течение 30–32 часов. При этом через 24 часа кинетические кривые молярной соллюбилизации для растворов ПАВ различных концентраций начинают совпадать, достигая значения  $S_M = 5,6$  моль судана/моль TWEEN через 30 ч после приведения в контакт 10 мг красителя и 50 мл мицеллярного раствора.

С ростом концентрации мицеллярных растворов TWEEN-80 абсолютное количество судана, соллюбилизированного 50 мл раствора ПАВ за 24 ч, закономерно увеличивалось. При этом молярная соллюбилизация с ростом концентрации раствора ПАВ, в целом, снижалась. Наибольшее значение молярной соллюбилизации наблюдалось для раствора TWEEN-80 с концентрацией 4 г/л (3,19 моль судана/моль TWEEN), а наименьшее – для концентрации ПАВ 100 г/л (1,55 моль судана/моль TWEEN). Мицеллярные растворы, насыщенные соллюбилизатором, имели яркую насыщенную окраску, что указывало на перспективность их использования для окрашивания косметической продукции [2]. Зависимость концентрации красителя от концентрации TWEEN-80 была близка к линейной, что свидетельствовало о неизменности формы мицелл в данном интервале концентраций ПАВ.

Для изучения влияния электролитов на процесс соллюбилизации в качестве модельного электролита был выбран хлорид калия KCl, насыщенный раствор которого по 0,2 мл добавляли к системе раствор TWEEN-80 – судан IV и через сутки оценивали содержание красителя. Поскольку объем добавляемого раствора KCl (0,2–1,4 мл) был невелик по сравнению с объемом изучаемой системы (50 мл), то разбавлением системы можно было пренебречь. Исходя из растворимости KCl в воде

при комнатной температуре (34 г/100 мл), рассчитывали молярную концентрацию хлорида калия в системе. Добавление электролита приводило к росту количества солюбилизированного красителя, наиболее заметному для систем, содержащих небольшое количество ПАВ (для раствора TWEEN-80 с концентрацией 2 г/л добавление 1,4 мл насыщенного раствора KCl к 50 мл привело к увеличению  $S_M$  от 2,35 до 9,28 моль судана/моль TWEEN, добавление такого же количества хлорида калия в систему, содержащую раствор ПАВ с концентрацией 100 г/л, вызывало рост молярной солюбилизации от 1,55 до 1,68 моль судана/моль TWEEN). При содержании ПАВ в системе в количествах 4–20 г/л рост солюбилизующей способности ПАВ при увеличении содержания электролита свыше 0,035 моль/л был незначительным или даже имел тенденцию к уменьшению. Таким образом, можно считать, что добавление электролита KCl в количестве 0,035 моль/л (что соответствует введению 0,4 мл насыщенного раствора KCl в 50 мл системы TWEEN-80 – судан IV) при среднем содержании ПАВ (4–20 г/л) заметно улучшает солюбилизацию жирорастворимого красителя и является оптимальным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Клындюк, А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей / А.И. Клындюк – Мн: БГТУ, 2011. 317 с.
2. Эмелло, Г.Г. Коллоидно-химические свойства технических препаратов ПАВ, используемых в косметической промышленности / Г.Г. Эмелло, Ж.В. Бондаренко, Е.В. Грукалова // Труды БГТУ. – 2012.– №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология.– С. 20–24.
3. Permeabilisation and solubilisation of soybean phosphatidylcholine bilayer vesicles, as membrane models, by polysorbate, Tween 80 / S.I. Simoes [et al.] // European Journal of Pharmaceutical Sciences.– 2005.– Vol. 26, Iss. 3–4. – P. 307–317.
4. Prieto, C. Performance of Biocompatible Surfactant Tween 80, for the Formation of Microemulsions Suitable for New Pharmaceutical Processing / C. Prieto, L. Calvo // Journal of Applied Chemistry.– 2013.– P. 930356.
5. Клындюк, Е.А. Мицеллообразование неионогенного ПАВ TWEEN–80 в водных растворах / Е.А. Клындюк, Н.С. Сахарчук, Е.А. Чижова // Мат. докл. IV Межд. науч.-техн. конф. молодых ученых «Инновационные материалы и технологии– 2021», г. Минск, 19–21 января 2021 г. – Минск: БГТУ, 2021.– С. 427–430.

Н.Я. Мокшина<sup>1</sup>, О.А. Пахомова<sup>2</sup>,  
Д.А. Нечепоренко<sup>1</sup>, И.Н. Науменко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф.  
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина

## ЭКСТРАКЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ФАРМПРЕПАРАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ

Пролин – гетероциклическая аминокислота, содержание которой увеличивается многократно при стрессовых воздействиях. Накопление пролина помогает живым организмам адаптироваться к неблагоприятным условиям, защищая от инактивации белки, ДНК, ряд ферментов и других важнейшие клеточные компоненты [1]. Пролин стал основой для создания нейролептиков нового поколения, запатентованных в России и США, которые показаны при инсультах и дисфункциях нервной системы. В настоящее время отсутствуют данные о систематических исследованиях проявления антиоксидантных свойств пролина и его роли в поддержании редокс-гомеостаза клеток, аккумулирующих пролин в высоких концентрациях. В этой связи актуализированы задачи разработки и усовершенствования методик простого, удобного и надежного определения пролина в водных объектах и фармацевтических препаратах.

Для концентрирования аминокислот при их малом содержании в объектах анализа часто используются экстракционные системы на основе водорастворимых полимеров [2,3]. Новые водорастворимые и нетоксичные гомо- и сополимеры *N*-виниламидов, прежде всего поли-*N*-винилпирролидон и поли-*N*-винилкапролактама, представляют значительный интерес благодаря возможности их применения в медицине, биотехнологии и в процессах экстракции.

Методом радикальной полимеризации в растворе изопропанола в присутствии инициатора динитрилаазо-*бис*-изомаасляной кислоты в работе синтезированы гомополимеры *N*-винилпирролидона, *N*-винилкапролактама, *N*-винилимидазола, структуры которых приведены на рис. 1. Величина характеристической вязкости  $[\eta]$  для всех полученных образцов полимеров определена вискозиметрически, средневязкостная молекулярная масса ( $M_\eta$ ) гомополимеров рассчитана с помощью уравнения Марка-Куна-Хаувинка [4]. Для поли-*N*-винилпирролидона (ПВП) масса образцов изменяется в интервале от 10000 до 94000, поли-*N*-винилкапролактама (ПВК) – от 12000 до 50000, поли-*N*-винилимидазола (ПВИ) – от 14000 до 76000.

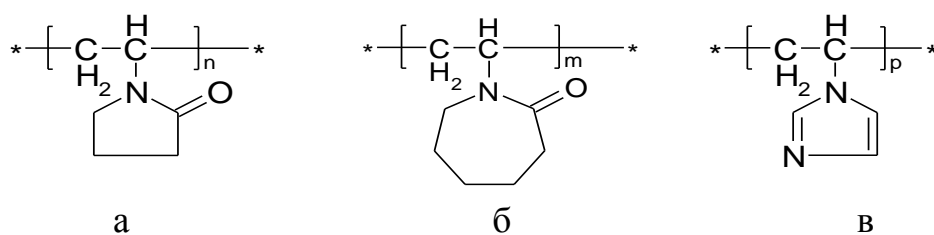


Рис. 1. Структурные формулы поли-N-винилпирролидона (а), поли-N-винилкапролактама (б), поли-N-винилимидазола (в)

Общую последовательность операций для определения аминокислоты можно представить следующей схемой: получение водного раствора анализата → введение высаливателя → добавление экстрагента → экстракционное извлечение → отделение органического слоя → расчет коэффициентов распределения и степени извлечения [3]. В качестве высаливателя применяли сульфат аммония, межфазное равновесие достигалось в течение 7-10 мин. Определение пролина в водном растворе после экстракции проводили спектрофотометрически по собственному светопоглощению при 450 нм. В табл. 1 приводятся рассчитанные коэффициенты распределения (D) и степень извлечения пролина (R, %) в системах на основе полимеров. Экстракционная способность полимеров (R, %) по отношению к пролину изменяется в ряду ПВП (78.0) → ПВК (84.1) → ПВИ (91.2). Наиболее высокие экстракционные характеристики достигаются в случае соотношения водной к органической фазе (r) 10:4. Способность поли-N-виниламидов к взаимодействию с молекулами аминокислоты обусловлена тем, что функциональные группировки полимеров, окруженные гидратной оболочкой, образуют в растворе водородные связи с молекулами пролина [2-4].

Таблица 1 – Экстракционные характеристики пролина

r	ПВП			ПVK			ПВИ		
	$M_n, 10^3$	R, %	D	$M_n, 10^3$	R, %	D	$M_n, 10^3$	R, %	D
10:2	10	67,6	32,1	12	81,3	49,1	14	86,3	75,1
	52	61,4	23,7	32	76,9	33,1	41	81,5	68,2
	94	53,5	18,5	50	72,4	28,4	76	78,3	64,3
10:4	10	78,0	29,2	12	84,1	43,7	14	91,2	92,3
	52	73,1	21,1	32	80,7	28,9	41	87,5	88,5
	94	67,2	18,4	50	75,3	23,3	76	82,2	86,4

Установленные закономерности экстракции пролина использованы для определения содержания этой аминокислоты в одноименных таблетированных фармпрепаратах. В табл. 2 приводится найденное содержание пролина в фармацевтических препаратах различных производителей (заявляемое количество 25 мг).

Таблица 2 – Содержание пролина в некоторых таблетированных препаратах (n=3, P=0,95)

Полимер	M <sub>n</sub> , 10 <sup>3</sup>	Содержание пролина, мг		
		НПК РОЗ	Vitaline	Акрихин
ПВП	10	24,7±0,3	24,6±0,3	24,5±0,2
ПВК	12	24,8±0,2	24,6±0,2	24,6±0,3
ПВИ	14	24,7±0,3	24,5±0,3	24,5±0,2

Максимальное установленное содержание пролина в фармпрепаратах составляет 24,8 мг (система на основе ПВК), в остальных случаях получены меньшие значения количества аминокислоты. Полученные результаты подтверждают эффективность применения водорастворимых полимеров в качестве экстрагентов при анализе фармацевтических препаратов на содержание пролина.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нельсон, Д. Основы биохимии Ленинджера: в 3 т. / Д. Нельсон, М. Кокс. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний. –2011.–Т.1.–694 с.
2. Мокшина, Н.Я. Экстракционные системы на основе N-винилформамида для извлечения и разделения циклических аминокислот / Н.Я. Мокшина, В.М. Шкинев, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов, Б.Я. Спиваков // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. –2020. –Т.492-493, № 1. –С. 13–17.
3. Мокшина, Н.Я. Экстракция гистидина, пролина, метионина и их смесей с применением систем на основе N-винилформамида / Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, К.Б. Ким, С.И. Нифталиев // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 1.– С. 51–58.
4. Мокшина, Н.Я. Синтез и характеристика экологически безопасных водорастворимых полимеров на основе N-виниламида /Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова, А.В.Соколова, В.П. Закусилов, И.Е. Кузнецов // Ученые записки Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия. –2021. –Т.7 (73), № 3. – С. 306–315.

В.В. Хрипушин, Н.Я. Мокшина,  
А.С. Ефимов, Н.Д. Морозов  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф.  
Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Россия

## **АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЯ ДИАМЕТРА ФЕРЕТА**

В настоящее время активно развиваются методы машинного зрения, разновидностью которых является морфологический анализ цифровых изображений. Этим методом можно установить количественные соотношения между морфологическими показателями и качеством продукции, что обуславливает актуальность исследования в качественном и количественном анализе материалов, в том числе и для применяемых в цикле 3D-печати методом селективного лазерного спекания [1].

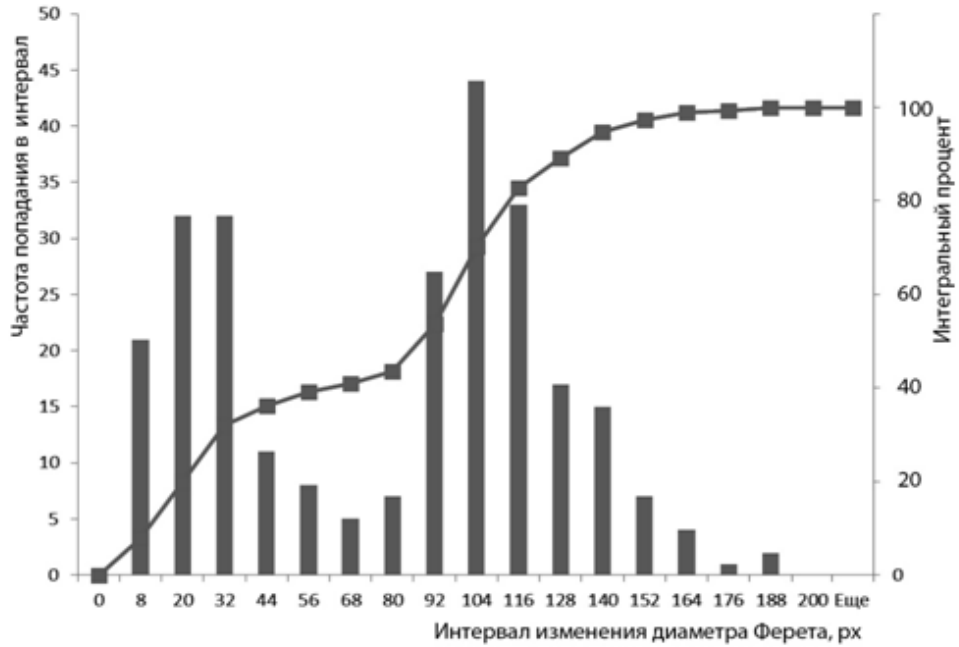
Объекты исследования – порошки из гетероцепного алифатического полимера полиамида-12 (ПА-12) двух типов: не участвовавший в печати (первичный) и прошедший через принтер, но не использованный для построения 3D-модели (вторичный). ПА-12 представляет собой линейный полимер белого цвета, получаемый полимеризацией лактама аминокислоты додекановой кислоты в присутствии воды и катализаторов. Изделия из ПА-12 работоспособны при температуре от -60 до 60 °С, кратковременно – при 120 °С, их водопоглощение не превышает 2,0%.

Первичные порошки согласно технологии, рекомендованной 3D-принтеров, включали в свой состав 80% чистого порошка ПА-12 и 20% порошка, оставшегося после первого цикла печати. Вторичные порошки состояли только из порошка для 3D-печати, оставшегося после первого цикла печати. Цифровые изображения полимерных образцов получены с использованием оптического микроскопа, снабжённого цифровой окулярной камерой. Разрешение камеры – 200 dpi, глубина цвета – TrueColor (32 bit), формат – jpg. Морфологический анализ выполнен с помощью программы ImageJ 1.45s, статистическая обработка - в среде табличного процессора Excel [2,3].

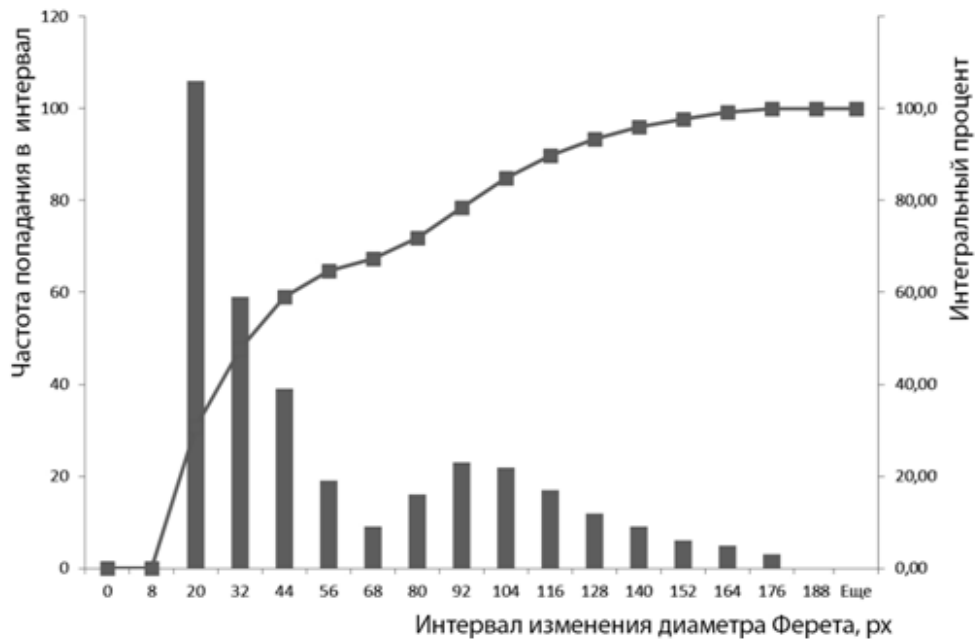
Для количественной оценки параметров изображения, наиболее чувствительных к изменениям между первичным и вторичным порошком, проведён корреляционный анализ и установлено [2], что самыми репрезентативными являются площадь частицы и расстояние между двумя параллельными касательными к контуру частицы (диаметр Ферета) [3]. Результаты показаний корреляционной матрицы



соответствуют визуальному анализу гистограмм и предоставляют количественную оценку исследуемых параметров (табл.). Значение коэффициента корреляции обратно пропорционально снижению качества вторичного порошка.



а)



б)

Рис. Гистограммы распределения диаметра Ферета частиц первичного (а) и вторичного (б) порошков

Таблица – Корреляционная матрица для выбранных параметров первичного (1) и вторичного (2) порошков

	Площадь1	Площадь2	Ферет1	Ферет2
Площадь1	1			
Площадь2	<b>0,685</b>	1		
Ферет1	0,513	0,117	1	
Ферет2	0,479	0,131	<b>0,761</b>	1

На рис. приводятся гистограммы распределения диаметра Ферета частиц первичного и вторичного порошков. Результаты расчётов согласуются с расчётами на основе сравнения площадей частиц [2]: у повторно используемого порошка выявлено увеличение доли мелкой фракции, увеличение доли частиц неправильной формы и незначительное появление ассоциированных частиц. На правом пике гистограмм распределения диаметра Ферета очень хорошо заметно уменьшение относительного содержания порошка с референтным размером, заявленным производителем.

Коэффициент корреляции между данными диаметра Ферета первичного и вторичного порошков (0,761) больше, чем коэффициент корреляции площади частиц (0,685), но его также можно использовать в качестве аналитического сигнала качества порошковой смеси: при понижении коэффициента корреляции ниже предела, определяемого экспертным путём, данный вторичный порошок применять не рекомендуется из-за высокой вероятности брака.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петрушин, С.И. [Технологии послойного синтеза изделий-прототипов методом селективного лазерного спекания порошков](#) / С.И. Петрушин, А.А. Сапрыкин, А.В. Вальтер, Н.А. Сапрыкина // [Технология машиностроения](#). –2015. – № 3. – С. 42–45.
2. Хрипушин, В.В. Оценка качества порошковых материалов для 3D-печати на основе полиамида-12 / В.В. Хрипушин, Н.Я. Мокшина, О.А. Пахомова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. –2018. – Т.84, № 5. – С.36–40.
3. Хрипушин, В.В. Влияние 3D-печати на свойства порошков на основе полиамида-12 / В.В. Хрипушин, Н.Я. Мокшина, Ю.Ф. Шутилин, М.С. Щербакова // Химическая технология. – 2020. – Т. 21, № 5. – С. 205–209.

## ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ХИРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА ЭЛЕКТРОДА ПО ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ АНАЛИТОВ

Для создания композитных энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров используется хиральный модификатор. Тип и структура модификатора служат важным фактором в формировании энантиоселективности сенсора для данного анализа [1-3]. Хиральный модификатор, за счет образования диастереомерных пар, обеспечивает разность сигналов энантиомеров. В случае твердых модификаторов, разность энергии адсорбции R- и S- энантиомеров служит параметром, связанным с энантиоселективностью хирального модификатора. Мы предлагаем способ теоретической оценки энантиоселективности хиральных модификаторов, основанный на расчете разности между энергиями адсорбции ( $\Delta E_{\text{адс}}$ ) диастереомерных ассоциатов – «Аналит-Селектор».

По данным расчета энергий адсорбции R- и S- энантиомеров ряда аналитов на циклодекстринах [4-5], одностенных углеродных нанотрубках и их кластерах показано, что величина разности энергий адсорбций энантиомеров связана с характером размещения аналита на модификаторе и соотношением размеров полости и аналита. Показано, что корреляция между экспериментальной вольтамперометрической энантиоселективностью и разностью энергий адсорбций энантиомеров на хиральном модификаторе описывается корреляционными уравнениями линейного вида. Наилучшую корреляцию обеспечивает двухпараметрическое уравнение учитывающее в качестве второго параметра линейный размерный коэффициент  $\sigma_D$  (отношение размеров аналита и полости):  $J_{\text{Эксп}} = 0.0999 \cdot \Delta E_{\text{адс}} + 0.8182 \cdot \sigma_D + 0.1377$ ,  $R^2 = 0.7087$ . Адекватность используемого подхода подтверждается сходными корреляционными зависимостями полученными для хроматографической энантиоселективности:  $J_{\text{Эксп}} = -0.0136 \cdot \Delta E_{\text{адс}} + -2.3322 \cdot \sigma_V + 4.4521$ ,  $R^2 = 0.9094$ .

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00169, <https://rscf.ru/project/21-13-00169/>*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры . г. Уфа: Изд-во БашГУ, 2018. – 188 с. ISBN 978-5-7477-4754-8.
2. Maistrenko V.N., Zil'berg R.A. Enantioselective voltammetric sensors on the basis of chiral materials // *J. Analyt. Chem.* 2020. V. 75. № 12. P. 1514.
3. Maistrenko V.N., Sidel'nikov A.V., Zil'berg R.A. Enantioselective voltammetric sensors: new solutions // *J. Analyt. Chem.* 2018. V. 73. № 1. P. 1.
4. Zilberg R.A., Maistrenko V.N., Kabirova L.R., Dubrovsky D.I. Selective voltammetric sensors based on composites of chitosan polyelectrolyte complexes with cyclodextrins for the recognition and determination of atenolol enantiomers // *Anal. Methods.* 2018. V. 10. P. 1886.
5. Zil'berg R.A., Maistrenko V.N., Yarkaeva Y.A., Dubrovskii D.I. An eantioselective voltammetric sensor system based on glassy carbon electrodes modified by polyarylenephthalide composites with  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -cyclodextrins for recognizing D- and L-tryptophans // *J. Analyt. Chem.* 2019. V. 74. P. 1245.

## **НОВАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ВАРФАРИНА**

Появление широкого круга энантиомерно чистых препаратов и необходимость их контроля в процессе производства и медико-биологического применения требуют создания экспрессных, достаточно простых аналитических методов их идентификации на фоне оптически неактивных соединений. В данном исследовании для вольтамперометрического распознавания и определения энантиомеров варфарина была разработана хиральная вольтамперометрическая сенсорная платформа на основе пастового электрода из графитированной сажи (СВРЕ), модифицированного 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислотой (РТСА). Предложенная платформа состоит из хиральных нанокластеров, образующихся на поверхности частиц Carboblack С. Такие сенсоры проявляют различную чувствительность к энантиомерам варфарина. Условия модифицирования Carboblack С РТСА были оптимизированы с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВ), электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и хроматографии. Методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ДИВ) изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсора, условия регистрации вольтамперограмм и оценена способность распознавания и определения энантиомеров варфарина в реальных образцах. Из линейной зависимости токов пиков окисления ( $I_p$ ) от корня квадратного из скорости развертки потенциала ( $v^{1/2}$ ), сделан вывод о том, что электродный процесс окисления энантиомеров варфарина на СВРЕ, модифицированном РТСА, контролируется диффузией электроактивного вещества к поверхности электрода. Линейный диапазон определяемых концентраций энантиомеров варфарина от 5 мкМ до 0.16 мМ с ПрО и ПрКО – 3.1 мкМ и 10.3 мкМ для R-варфарина, 4.0 мкМ и 13.4 мкМ для S-варфарина, соответственно. Коэффициент энантиоселективности ( $I_R / I_S$ ) составил 1.31, а разность потенциалов пика – 13 мВ, поэтому для более достоверного распознавания энантиомеров варфарина вольтамперограммы обрабатывали с использованием хемометрических методов, в

частности, метода главных компонент (МГК) [1, 2]. В отличие от классического подхода, когда из имеющегося массива экспериментальных данных учитываются только максимальные токи пиков или потенциалы, при хемометрической обработке результатов измерений рассматривается вся вольтамперометрическая кривая, то есть вся матрица экспериментальных данных. Вольтамперограммы с использованием МГК были преобразованы в точки на плоскости главных компонент (ГК), по взаимному расположению которых можно судить о схожести и различии исследуемых образцов. Результат распознавания можно считать положительным, так как 87-90% образцов были распознаны верно, а ошибки второго типа ниже 10%. Аналогичный подход был использован для вольтамперометрического распознавания энантиомеров атенолола и пропранолола [3, 4].

Полученные результаты свидетельствуют, что сенсор на основе СВРЕ /РТСА может быть применен для определения содержания энантиомеров в смеси и является эффективной хиральной платформой для распознавания энантиомеров варфарина в образцах плазмы крови и мочи человека.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K.H. Esbensen, *Multivariate analysis – in practice*, CAMO Process AS, Oslo, 2001.
2. A.L. Pomerantsev, *Chemometrics in Excel*, Wiley, New York, 2014.
3. R.A. Zilberg, V.N. Maistrenko, L.R. Kabirova, D.I. Dubrovsky, Selective voltammetric sensors based on composites of chitosan polyelectrolyte complexes with cyclodextrins for the recognition and determination of atenolol enantiomers, *Anal. Methods* 10 (2018) 1886-1894.
4. R.A. Zilberg, A.V. Sidelnikov, V.N. Maistrenko, Y.A. Yarkaeva, E.M. Khamitov, V.M. Kornilov, E.I. Maksutova, A voltammetric sensory system for recognition of propranolol enantiomers based on glassy carbon electrodes modified by polyarylenephthalide composites of melamine and cyanuric acid, *Electroanalysis* 30 (2018) 619-625.

**ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ  
АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ CU(II), CO(III), ZN(II)  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ  
АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Во многих современных фармацевтических препаратах хиральные молекулы применяются в роли активных действующих веществ. В связи с их широким использованием появляется всё больше требований к аналитическим методам, которые применяются на всех стадиях разработки и применения лекарственных препаратов. Для контроля качества лекарственных препаратов наиболее перспективным методом является вольтамперометрия. Применение сенсоров, модифицированных хиральными модификаторами позволяет энантиоселективно определять энантиомеры аналитов [1-5]. На сегодняшний день не все вещества, используемые в качестве модификаторов способны отвечать сразу всем требованиям к хиральным модификаторам (обладать низкой стоимостью, стабильностью, воспроизводимостью, быть простыми в изготовлении). В связи с этим возрастает интерес к применению комплексов переходных металлов в качестве хиральных модификаторов.

В данной работе были разработаны композитные энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе стеклоуглеродных электродов (СУЭ), модифицированных хелатными комплексами переходных металлов Cu(II), Co(III), Zn(II). Исследованы электрохимические и аналитические характеристики предложенных сенсоров на различных аналитах (Триптофан, Тирозин, Пропранолол). Изученные комплексы показали стабильность в условиях эксперимента и хорошую энантиоселективность при определении аналитов. Установлено, что энантиоселективность зависит от металла комплексообразователя и структуры самого комплекса.

Наиболее перспективным для определения энантиомеров Триптофана является сенсор, модифицированный (бис)L-фенилаланинатом меди(II) (коэффициент энантиоселективности 1.33). Установлен линейный диапазон концентраций от  $6.25 \times 10^{-7}$  до  $0.5 \times 10^{-3}$  М для L-Триптофана и от  $5 \times 10^{-6}$  до  $0.5 \times 10^{-3}$  М для D-

триптофана. Наиболее чувствителен данный сенсор к L-Триптофану. Данный сенсор является эффективной хиральной платформой для определения энантиомеров Триптофана в широком круге объектов.

Предложенный сенсор был апробирован для распознавания и определения энантиомеров Триптофана в образцах мочи и плазмы крови человека, а также в смеси энантиомеров. Статистическая оценка результатов определений методом введено–найдено свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-13-00169*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stoian I.A. A chiral electrochemical system based on L-cysteine modified gold nanoparticles for propranolol enantiodiscrimination: Electroanalysis and computational modeling / Stoian I.A., Iacob B.C., Ramalho J.P.P., Marian I.O., Chiş V., Bodoki E., Oprean R. // *Electrochim. Acta.* - 2019. - V. 326. - Article 134961.

2. Зильберг Р.А. Энантиоселективная вольтамперометрическая сенсорная система для распознавания D и L-триптофана на основе стеклоуглеродных электродов, модифицированных композитами полиариленфталида с  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -циклодекстринами / Зильберг Р.А., Майстренко В.Н., Яркаяева Ю.А., Дубровский Д.И. // *Журн. аналит. химии.* - 2019. - Т. 74, №12. - С. 941 - 952.

3. Зильберг Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Зильберг Р.А., Терес Ю.Б., Загитова Л.Р., Жигалова А.А., Ибрагимова А.А. // *Вестник Башкирского университета.* - 2021. - Т. 26, №4. - С. 877-885

4. Зильберг Р.А. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Зильберг Р. А., Каримова Г. Р., Терентьева А. С., Терес Ю. Б., Яркаяева Ю. А., Майстренко В. Н. // *Вестник Башкирского университета.* - 2021. - Т. 26, №1. - С. 84–92

5. Зильберг Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // *Аналитика и контроль.* – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 193-204. – DOI 10.15826/analitika.2021.25.3.006. – EDN YRSOSI.



Т.А. Минакова, И.Н. Служенко, В.В. Вист  
Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-  
воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина»  
(г. Воронеж)

## **ДИСТАНЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ЧЕРНОЗЕМА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ**

Измерение влажности почвы представляет большой интерес как в сельском хозяйстве, так и в военном деле и экологическом мониторинге. В сельском хозяйстве влажность почвы является одним из определяющих факторов плодородности участка земли. От неё в немалой степени зависят развитие культурных растений и итоговая урожайность посадок. В военном деле и экологическом мониторинге перспективным направлением является спектральное определение загрязнения почвы опасными веществами. В данном ключе влажность почвы – это фактор, осложняющий исследования, который необходимо учитывать.

В настоящее время существуют как контактные, так и бесконтактные методы определения влажности почвы. При этом наиболее распространенным и точным до сих пор является термостатно-весовой метод, который осуществляется в лаборатории и отличается большой длительностью по времени исследования. Существующие на сегодняшний день бесконтактные методы определения влажности достаточно дороги, поэтому практически не используются [1].

Спектроскопия диффузного отражения в видимой и ближней инфракрасной области представляет большой интерес для исследования почвы в полевых условиях, поскольку данный метод обладает хорошей чувствительностью и может быть использован при создании дистанционных зондов. Тем не менее, для решения задачи спектрального дистанционного зондирования необходимо предварительно провести лабораторные измерения спектров почв. Преимуществами метода спектроскопии диффузного отражения являются простота (в полевых условиях для дистанционного спектрального зонда не требуется подготовка образца, в лабораторных условиях единственная подготовка проб – сушка и измельчение), неразрушающий принцип работы (анализ не оказывает влияния на образец и не требует введения в почву дополнительных химических веществ) и быстрота (сканирование занимает несколько секунд, при этом один спектр содержит информацию о различных компонентах почвы) [2].

В связи с этим целью данной работы являлось определение влажности чернозёма методом спектроскопии диффузного отражения в ближнем ИК диапазоне.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы чернозёма с влажностью от 3 до 18%. Чернозём – это богатый гумусом, темноокрашенный тип почвы. В целом, почва – это сложная динамическая система, обладающая переменным химическим составом, включающим неорганические и органические вещества, взаимодействие которых создает сложный комплекс различных соединений.

Исследования образцов чернозёма проводились методом спектроскопии диффузного отражения в ближней ИК области (900 – 2100 нм). Лабораторная установка для исследования спектров отражения чернозема представляет собой волоконный спектрометр NirQuest 512 (Ocean Optics), ноутбук и интегрирующую сферу ISP-REF. Последняя помещается на образец. Источником излучения является встроенная галогеновая лампа, расположенная внутри интегрирующей сферы. Отраженный от образца свет собирается интегрирующей сферой и по входному световоду передается в спектрометр, соединённый с компьютером, который регистрирует спектры отражения чернозема.

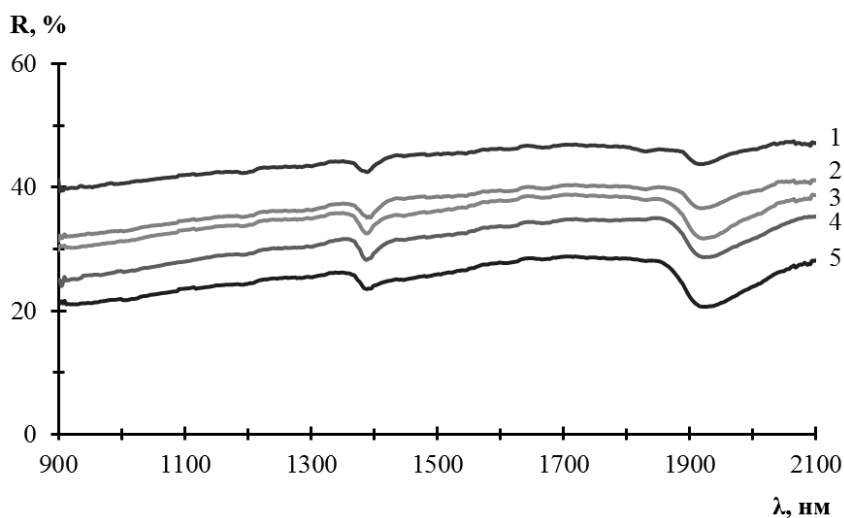


Рис. 1. Спектры отражения почвы в зависимости от её влажности: 1)  $w = 3 \%$ , 2)  $w = 9 \%$ , 3)  $w = 12 \%$ , 4)  $w = 15 \%$ , 5)  $w = 18 \%$

Анализ полученных спектров отражения (рисунок 1) чернозёма в ближней ИК области (900 – 2100 нм) показал, что при увеличении влажности почвы коэффициент отражения уменьшается. При этом

наблюдаются характерные минимумы коэффициента отражения, особенно выраженные вблизи 1400 нм и 1920 нм.

Полосы вблизи 1400 нм и 1920 нм соответствуют спектру отражения воды [3]. Согласно, литературным данным [2, 4] полоса около 1920 нм представляет собой уникальную комбинацию деформационных Н – О – Н и валентных О – Н колебаний свободной воды. В то время как полосу около 1400 нм также можно отнести к молекулярной воде, содержащейся в различных минералах в составе почвы.

Для спектрального анализа содержания воды в почве при длине волны  $\lambda = 1920$  нм перестроили полученные спектры, нормировав их на максимум отражения (рисунок 2).

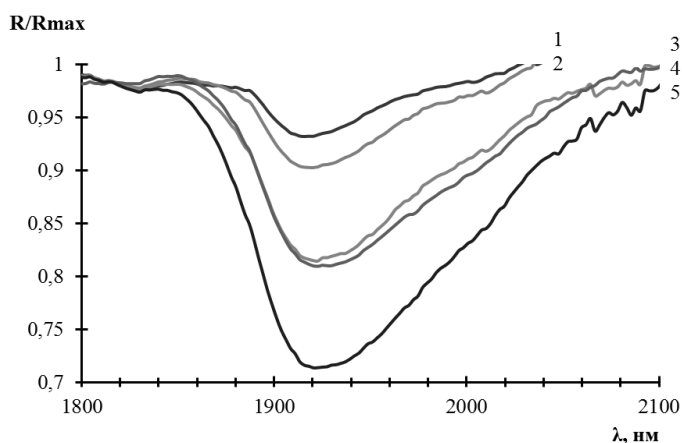


Рис. 2. Нормированные на максимум спектры отражения почвы в зависимости от её влажности: 1)  $w = 3\%$ , 2)  $w = 9\%$ , 3)  $w = 12\%$ , 4)  $w = 15\%$ , 5)  $w = 18\%$

Затем построили зависимость влажности от нормированного на максимум коэффициента отражения почвы при 1920 нм (рисунок 3).

Анализ полученной зависимости показывает, что на данной длине волны отношение коэффициента отражения  $R$  к максимальному коэффициенту отражения  $R_{\max}$  для значений влажности от 3 до 18% подчиняется линейному закону с величиной достоверности аппроксимации 0,9, что характеризует предложенную модель как хорошую. Следовательно, полученные данные можно использовать при количественном определении влажности почвы методом спектроскопии диффузного отражения в ближней ИК области.

Кроме того, полученные результаты влияния влажности на спектральные особенности почвы в ближнем ИК диапазоне могут быть в дальнейшем использованы как самостоятельный метод контроля влажности почв для нужд сельского хозяйства для

дистанционного измерения влажности почвы, а также чрезвычайно важны при разработке дистанционного зонда для определения загрязняющих веществ.

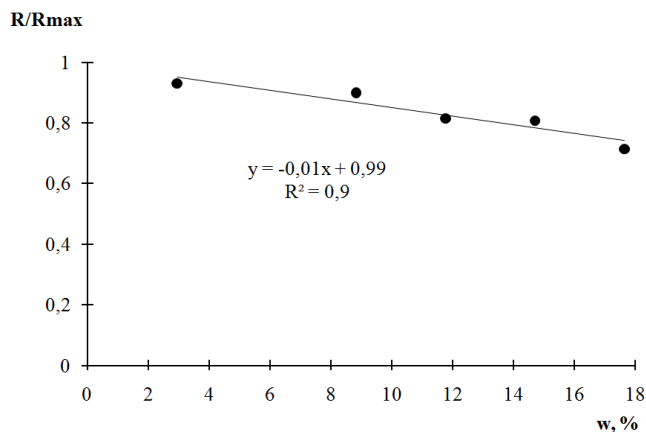


Рис. 3. Зависимость влажности от нормированного на максимум коэффициента отражения почвы при 1920 нм

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Медведева Е. С., Атоян Т. В., Киримова К. В. Исследование методов измерения влажности почвы // Молодой учёный. – 2020. – № 51. – С. 449 – 451.

2 Stenberg B., Viscarra Rossel R. A. Diffuse Reflectance Spectroscopy for High-Resolution Soil Sensing // Proximal Soil Sensing, Progress in Soil Science. Springer Science+Business Media B.V. – 2010. – P. 29 – 47.

3 Войтович И. Д. Интеллектуальные сенсоры: Учебное пособие / И. Д. Войтович, В. М. Корсунский – М.: Интернет-Университет Информационных Технологий; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – С. 397.

4 Кронберг П. Дистанционное изучение Земли: Основы и методы дистанционных исследований в геологии: Пер. с нем. – М.: Мир, 1988. – 343 с.

УДК 544.02

Белов К.В., Киселев М.Г., Крестьянинов М.А., Ходов И.А.  
ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова» РАН, Иваново, Россия

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ДОЛЕЙ КОНФОРМЕРОВ ТОЛФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА

Толфенамовая (2-[(3-хлор-2-метилфенил) амино] бензойной) кислота (ТФА) (см. рис. 1), является нестероидным противовоспалительным лекарственным веществом, обладающим конформционно-определяемым полиморфизмом. Для данного соединения известно восемь полиморфовых форм [1].

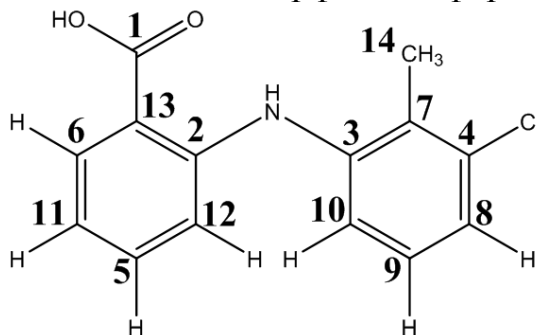


Рис 1. Структурная формула толфенамовой (2-[(3-хлор-2-метилфенил)амино]бензойной) кислоты (ТФА)

В работе [2], на примере противовоспалительного нестероидного лекарственного вещества – ибупрофена, показано, что преобладающие конформеры молекул данного соединения в насыщенном растворе напрямую определяются полиморфным состоянием твердой фазы. Таким образом, исследование данного класса лекарственных соединений является актуальной задачей фармацевтической и физической химии.

Одним из эффективных подходов к решению данного рода задач и определению соотношения долей конформеров молекул в растворах является спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и в частности подход на основе ядерного эффекта Оверхаузера (NOESY). В рамках представленной работы приведены результаты расчета долей конформеров молекул ТФА в ДМСО-д<sub>6</sub> на основе спектроскопии ядерного эффекта Оверхаузера.

Зарегистрированы 1D (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C) и 2D (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBSC, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H TOCSY, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY) ЯМР спектры. Анализ полученных экспериментальных данных позволил провести отнесение резонансных сигналов в спектрах <sup>1</sup>H (см. рис 2 – слева) и <sup>13</sup>C.

Полученная информация использовалась для отнесения кросс-пиков на двумерных картах  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY (см. рис. 2 – справа).

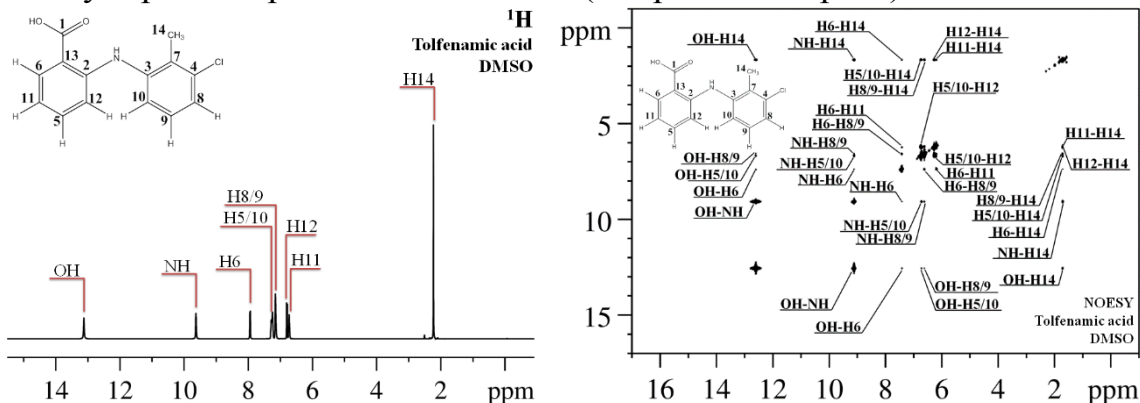


Рис 2.  $^1\text{H}$  (слева) и  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY (справа) ЯМР спектры (2-[(3-хлор-2-метилфенил)амино]бензойной) кислоты (ТФА)

Затем полученные кросс-пики анализировались количественно при помощи уравнения (1) и определялись усредненные интегральные интенсивности кросс-пиков:

$$\bar{I}(\tau_m) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{n_j} \left| \frac{a_{ij}(\tau_m)}{a_{ii}(\tau_m)} \right| + \frac{1}{n_i} \left| \frac{a_{ji}(\tau_m)}{a_{jj}(\tau_m)} \right| \right) \quad 1$$

где,  $n_j$ ,  $n_i$  – параметры, указывающие на количество протонов, входящих в состав определяемой группы,  $a_{ij}$ ,  $a_{ji}$  – параметры, определяющие интенсивность кросс-пиков в спектрах 2D NOESY,  $a_{ii}$ ,  $a_{jj}$  – параметры, определяющие интенсивность диагональных сигналов в спектрах 2D NOESY. Построены зависимости величин интенсивностей ЯЭО от времени смешивание ( $\tau_m$ ) и определены значения скоростей кросс-релаксации ( $\sigma_{\text{H12-H14}}$  и  $\sigma_{\text{H6-H11}}$ ). Уравнение (2) использовано для определения экспериментального значения расстояния H12-H14 ( $r_{\text{exp}}$ ) по данным эксперимента 2D NOESY:

$$r_{\text{exp}} = r_0 \left( \frac{\sigma_0}{\sigma_{\text{exp}}} \right)^{\frac{1}{6}} \quad 2$$

где,  $r_0$  – усредненное значение расстояния H6-H11 из полученных структур конформеров,  $\sigma_0$  – скорость кросс-релаксации для расстояния H6-H11,  $\sigma_{\text{exp}}$  – скорость кросс-релаксации для расстояния H12-H14.

Для всех наблюдаемых кросс-пиков определены значения межъядерных расстояний (до 5 Å). Затем по данным квантово-химических расчетов, в рамках теории функционала плотности (DFT) получены вероятные низкоэнергетические конформеры (А, В, С и D) ТФА. Используя полученные результаты установлены усредненные значения расстояний  $r_1$  и  $r_2$  (H12-H14) для А+С (4.84 Å) и В+D (3.15

Å), а также (Н6-Н11;  $r_0 = 2.47 \text{ Å}$ ). Для определения долей групп конформеров ТФА в растворе ДМСО использовано уравнение (3):

$$X_1 = \frac{r_2^6 (r_{\text{exp}}^6 - r_1^6)}{r_{\text{exp}}^6 (r_2^6 - r_1^6)} \quad (3)$$

где, где  $X_1$  – доля первой из анализируемых групп конформеров,  $r_1, r_2$  – значения расстояний Н12-Н14 для анализируемых групп конформеров,  $r_{\text{exp}}$  – значение усредненного расстояния Н12-Н14, полученное из эксперимента NOESY. Для второй группы доля рассчитывались согласно:  $X_2=1-X_1$

Определены соотношения долей групп конформеров молекул толфенамовой кислоты и представлены в виде диаграммы (см. рис. 3).

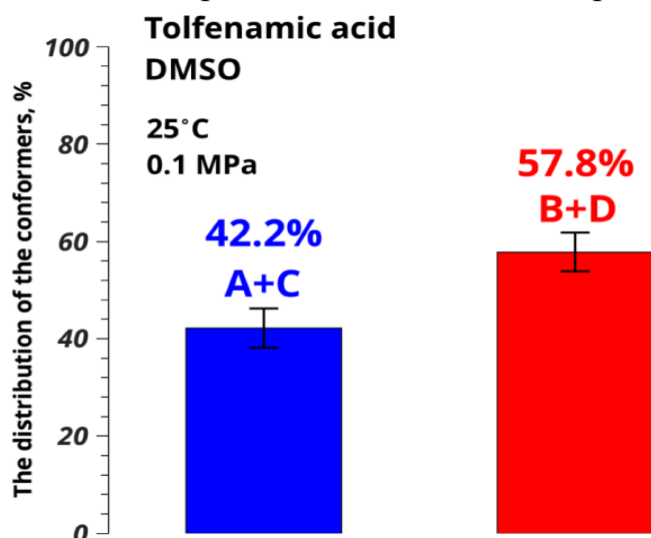


Рис 3. Диаграмма распределения конформеров для раствора ТФА в DMSO на основе экспериментальных данных 2D NOESY.

Полученные данные могут использоваться для проведения эффективного скрининга конформационного полиморфизма, а также понимания процессов нуклеации лекарственных веществ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-23-00793).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Case D.H. Successful Computationally Directed Templating of Metastable Pharmaceutical Polymorphs / Case D.H., Srirambhatla V.K., et.al. // *Crystal Growth and Design*. – 2018. 18, 9. – P. 5322-5331.
2. Khodov I.A. Determination of preferred conformations of ibuprofen in chloroform by 2D NOE spectroscopy / Khodov I.A., Efimov S.V., et.al. // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2014. 65. – P. 65-73.

**THE REQUIRED AMOUNT OF DATA FOR THE ANALYSIS OF  
THE SILVER NANOPARTICLE SIZES BY SP-ICP-MS**

Silver nanoparticles (Ag NPs) are known for their antiseptic properties. Ag NPs have a wide range of applications, for example, in medicines, cosmetics and consumer products. Regular contact of silver nanoparticles with humans determines the relevance of monitoring the characteristics of nanomaterials, including the nanoparticle size. Methods of electron microscopy, X-ray diffraction, light scattering and others have proven themselves well in the analysis of NPs, however, the requirements for a high concentration of NPs in the sample and the composition of the matrix are known. Single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (SP-ICP-MS) is a promising method for analyzing the NP sizes, which allows working with extremely low NP concentrations with satisfactory reproducibility and productivity [1, 2].

It is known that SP-ICP-MS is able to register a statistically significant number of NPs in a short measurement time [1, 2]. However, with variable concentrations, the total possible number of registered NPs for a given fixed measurement time is limited by the choice of the dwell time (which determines the total number of dwell time windows, and, in turn, depends on the size of the analyzed NPs) and the estimated calculated resolution between the signals of single NPs (necessary to comply with the requirement to register the signal from each single NP in a single dwell time window) [3]. Thus, if the dilution of the sample is correctly selected for these analysis conditions, the measured number of NPs may not be sufficient to construct a reliable particle size distribution.

The purpose of this study is to demonstrate the change in the image of the signal distribution of single NPs with increasing measurement time in the SP-ICP-MS-analysis of NP sizes.

**MATERIALS AND METHODS**

Monodisperse 100 nm Ag NPs (Sigma-Aldrich, USA) were used as a model object. The reference dispersion of Ag NPs was diluted with deionized water to an Ag NPs content of approximately 1500 particles/ml and sonicated.

Measurements were carried out on an inductively coupled plasma mass spectrometer iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific, USA) in a time resolved analysis mode. The signal was monitored at  $m/z$  107 at 15 ms dwell time, the parameters of the mass spectrometer were similar to those



described in [4]. The calculated resolution between the signals of single 100 nm Ag NPs in this work was 50 dwell time windows.

## RESULTS AND DISCUSSION

The array of signal intensities obtained in 30 minutes of data registration was divided into fragments corresponding to signal registration during 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30 minutes with the corresponding number of single dwell time windows.

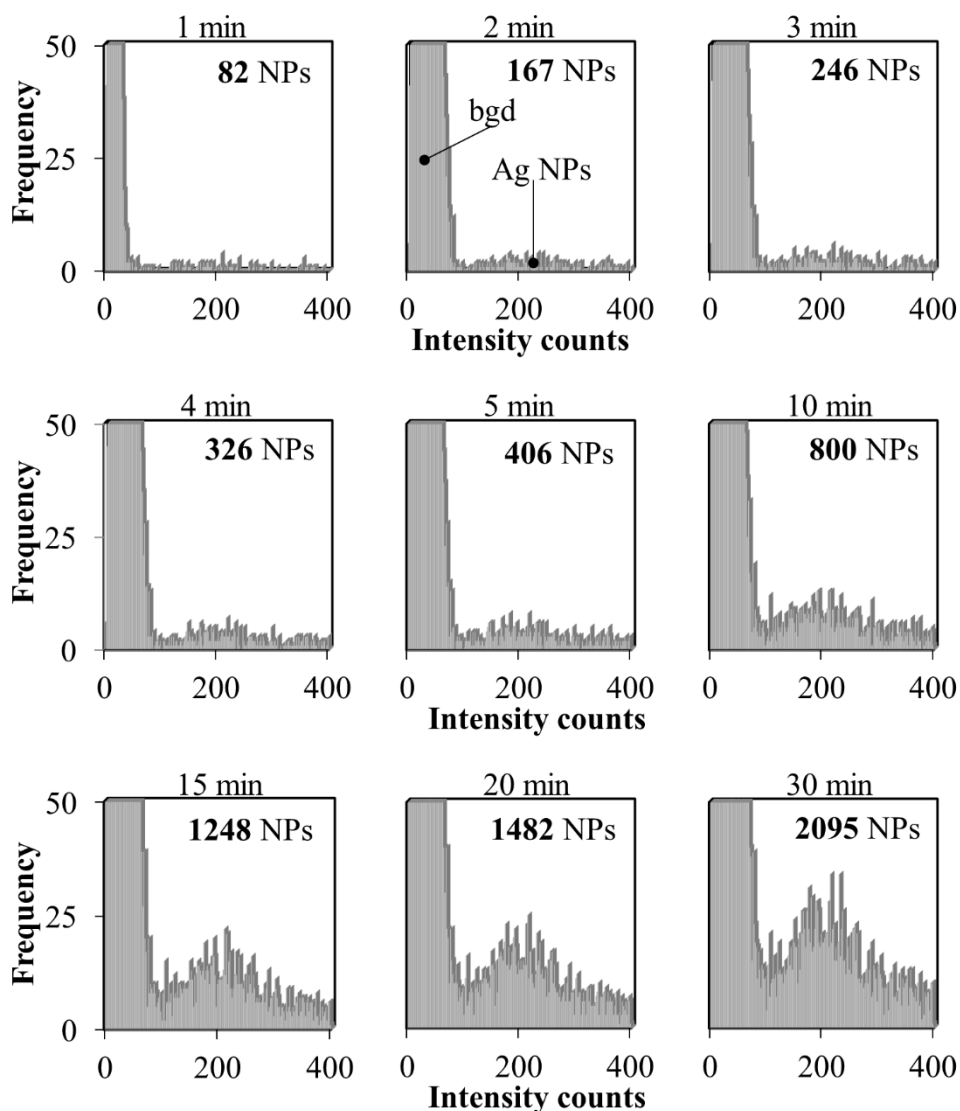


Fig. 1. Signal distributions and the number of registered 100 nm Ag NPs with a total measurement time from 1 to 30 minutes.

Fig. 1 shows the signal distributions of the 100 nm Ag NPs standard dispersion, where the left part of the distribution in each case is represented by the background signal distribution with an intensity of up to 110 counts;

then - the Ag NP signal distribution with an intensity of more than 110 counts. It should be noted that even in the case of a monodisperse standard sample, the NP signal distribution is represented by a wide range of intensities due to the peculiarities of signal registration in SP-ICP-MS, when the NP signal can be registered fragmentally (giving increased or reduced intensity).

As the measurement time increases, the change in the number of registered Ag NPs is quite proportional. The greatest change in signal frequency was observed in the range of intensities 210-220 counts, representing the most common averaged intensity of a single 100 nm Ag NPs. A noticeable maximum of the 100 nm Ag NP signal distribution was revealed when registering signals of approximately 400-500 single NPs with a total measurement time of 5 minutes or more. Up to this point, the Ag NP signal distribution was not sufficiently reliable, since the number of registered NPs was too small to obtain a real NP signal distribution.

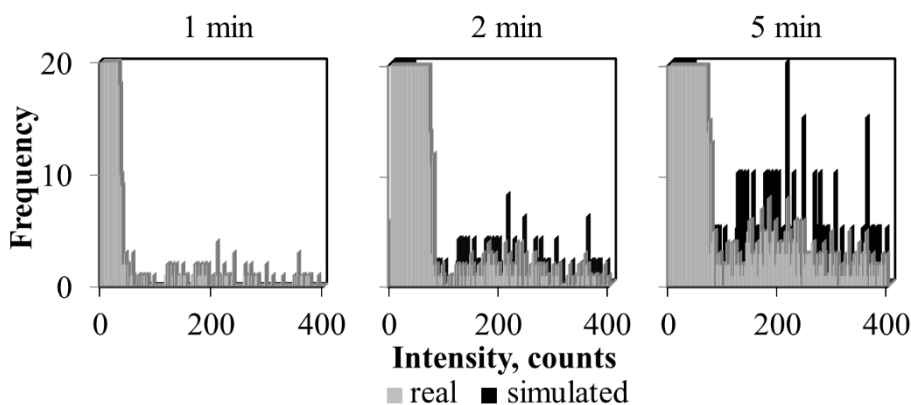


Fig. 2. Real and simulated distributions of 100 nm Ag NP signals with a total measurement time of 1, 2 and 5 minutes.

Simulation of the distribution of NP signals from a smaller data array confirmed the assumption that the distribution of 100 nm Ag NP signals with a small number of registered NPs (up to approximately 350 particles, which corresponds to 4 min of measurement in this experiment) does not objectively reflect the average signal intensity of a single 100 nm Ag NP and gives relatively overestimated frequencies in the area of nearby intensities. Fig. 2 shows a comparison of the 100 nm Ag NP signal distributions recorded during 2 and 5 minutes with the signal distributions obtained by a multiple increase in the frequencies of the signals recorded during 1 min. It is noticeable that with an increase in the measurement time, the greatest increase in frequency actually occurs in the area of the average intensity of a single 100 nm Ag NPs (210-220 counts), whereas a

multiple increase in the number of NPs for a data array that does not reflect this average intensity leads to an overestimation of the frequencies of nearby intensities.

Thus, for 100 nm Ag NPs under given conditions, the 5 minutes total measurement time allowed registering a sufficient number of NPs to determine the maximum of the signal intensity distribution corresponding to the average intensity of a single 100 nm Ag NPs.

## REFERENCES

1. Laborda, F. Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis / F. Laborda, E. Bolea, J. Jiménez-Lamana // *Anal. Chem.* – 2013. – V. 86(5). – pp. 2270–2278.

2. Mozhayeva D., Engelhard C. A Critical Review of Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – A Step Towards the Ideal Method for Nanomaterials Characterization / D. Mozhayeva, C. Engelhard // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2019. – V. 35. – pp. 1740-1783.

3. Галицкая, О.А. Продолжительность измерения в ИСП-МС в режиме детектирования одиночных частиц // *Химия в современном мире: сборник научных трудов.* – Краснодар, 2021. – с. 20-21

4. Temerdashev, Z.A. Determination of sizes of silver nanoparticles in an aqueous dispersion by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry / Z.A. Temerdashev, O.A. Galitskaya, M.A. Bolshov, K.A. Romanovskii // *J. Anal. Chem.* – 2022. – 77(1). – pp. 53–65.

5. Темердашев, З.А. Определение размеров наночастиц серебра в водных дисперсиях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования одиночных частиц / З.А.Темердашев, О.А. Галицкая, М.А. Большов, К.А. Романовский // *Журнал Аналитической Химии.* – 2022. – Т. 77, № 1. – с. 39-52.)

УДК 678.652

Г.Х. Азизова<sup>1</sup>, С.С. Машаева<sup>2</sup>, Ф.А. Амиров<sup>1</sup>, Б.А. Мамедов<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку;

<sup>2</sup>Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит)

## АНИЛИН ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Формальдегидные смолы обладают высокими термическими, механическими и электрическими свойствами. Эти свойства значительно расширяют их область применения. В качестве мономеров для получения формальдегидных смол в основном используются фенолы, замещенные фенолы, ароматические амины, полифенолы, циклогексанон, мочевины, меламин и анилин [1]. При взаимодействии этих мономеров с формалином образуются смолы для различного назначения. Формальдегидные смолы могут найти широкое применение в медицине, машиностроении, электронике, мебельной промышленности и других областях.

Для улучшения свойств анилин формальдегидных смол целесообразно вводить в их состав специальные функциональные группы. По этой причине были изучены взаимодействия анилина, олигонафтаола и формалина. В первую очередь были проведены реакции окислительной-поликонденсации нафтаола в присутствии NaOCl и синтезирован олигонафтол [2]. Затем проводили реакции в различных соотношениях анилина, нафтаола и формалина. Структуры полученных смол изучены методом ИК-спектроскопии. Цвет синтезированных смол варьирует от темно-коричневого до черного в зависимости от количества олигонафтолов.

Полученные смолы имеют более высокую молекулярную массу, чем анилин формальдегидная смола и включают в состав полисопряженные системы. Они обладают хорошими адгезионными, антикоррозионными и электропроводными свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mustata, F. The synthesis and characterization of some p-aminophenol/aniline resinic acids/formaldehydic resins / F. Mustata, I. Bicu // Mater. Plast. – 2005. – Vol. 42, No. 1 – pp. 17-21.
2. Машаева, С.С. Кинетические закономерности окислительной поликонденсации 2-нафтаола кислородом в щелочной среде / С.С. Машаева, Ч.О. Исмаилова, Н.М. Агаев, Б.А. Мамедов / Научная Конференция Посвященной 95-летию Юбилею Академика М.Ф. Нагиева. – 2003 – с.198

И.П. Трифонова, Д.Е. Румянцева, В.А. Бурмистров  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, Россия

## ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

Переход аморфных полимеров из жидкого в твердое стеклообразное состояние может быть исследован как экспериментальными, так и теоретическими методами. Релаксационные теории являются главными среди различных подходов к переходу жидкость — стекло [1]. Вблизи температуры стеклования  $T_g$  наблюдается два типа релаксации[2]:

в соответствии с законом Аррениуса

$$\tau \approx \exp(E/(kT)) \quad (1),$$

и релаксация по закону Фогеля-Фулчера-Таммана (ФФТ)

$$\tau = \tau_0 \exp(B/(T-T_0)) \quad (2).$$

Феноменологическая функция ФФТ оказывается наиболее точной при аппроксимации большинства экспериментальных кривых  $\tau \approx f(T-T_0)$ .

Уравнение (2) подразумевает, что время равновесной релаксации жидкости становится бесконечным при  $T_0$ . Это допущение нельзя проверить, потому что, если оно верно, система неизбежно выйдет из равновесия по мере приближения к  $T_0$ . Уравнение обычно не работает в режиме высокой вязкости из-за слишком больших времен релаксации.

Методом динамического механического анализа на приборе «EPLEXOR 25» фирмы «NETZSCH» получены экспериментальные зависимости тангенса угла механических потерь  $\tan \delta$  от температуры при разных частотах и определены температуры стеклования  $T_g$  композиции ПВА-Оксаль (85:15) при разных частотах (рис.1 и табл.1).

Для установления вида релаксационного процесса применена методика с использованием уравнение Фогеля-Фулчера-Таммана (2), где  $T_0$  – температура, при которой время релаксации стремится к бесконечности,  $\tau_0$  - время релаксации в высокотемпературном приближении,  $B$  – параметр, зависящий от вида материала.

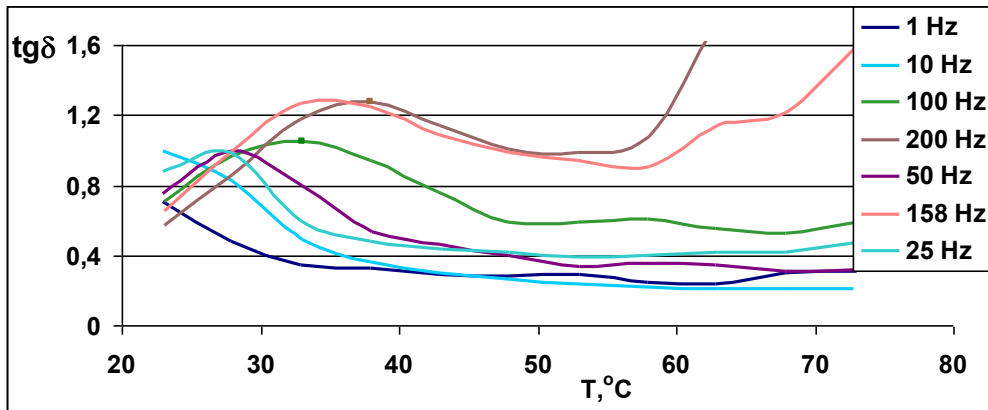


Рис.1. Зависимость  $\text{tg}\delta$  от температуры при разных частотах.

Постоянные для уравнения ФФТ определены с помощью зависимости логарифма времени релаксации  $\ln\tau_r$  от обратной температуры (рис.2). Время релаксации рассчитано по формуле  $\tau_r = (2\delta \cdot f)^{-1}$ , где  $f$  – частота для которой был зафиксирован максимум на температурных зависимостях (рис.1).

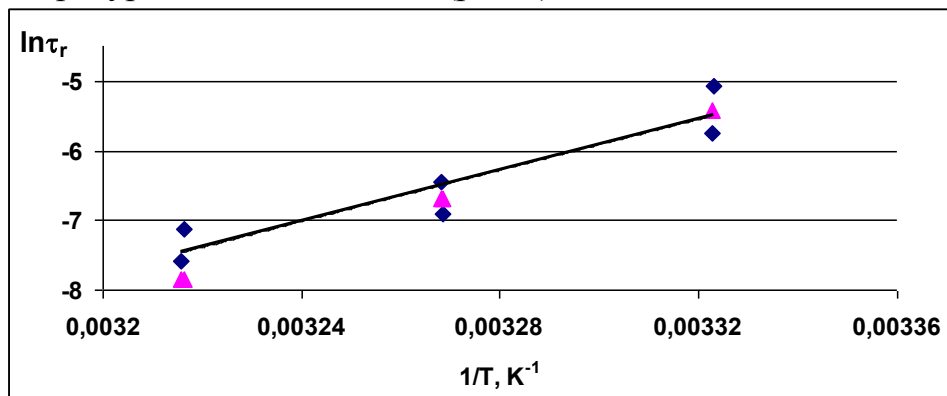


Рис. 2 Зависимости  $\ln\tau_r$  от обратной температуры: ■ – экспериментальные данные, ▲ – значения, рассчитанные по уравнению ФФТ.

Наиболее удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами достигается при следующих значениях параметров уравнения ФФТ:  $T_0 = 189,7\text{K}$ ,  $V = 3355\text{K}$ ,  $\tau_0 = 4,91 \cdot 10^{-16}\text{c}$ .

Из данных о параметрах  $V$  и  $T_0$  можно рассчитать значение доли флуктуационного объема  $f_g$ , замороженной при температуре стеклования  $T = T_g$ ,  $f_g = (T - T_0)/V$  [3].

Флуктуационный объем тесно связан с молекулярной подвижностью в аморфных средах и обусловлен критическими смещениями возбужденных кинетических единиц (атомов, групп атомов) жидкостей и аморфных сред.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения температуры стеклования для пластифицированного ПВА

Частота, Гц	Время релаксации, с	Температура стеклования, °С (эксперимент)	Температура стеклования, °С (расчет)
25	$6,34 \cdot 10^{-3}$	27,9	27,8
50	$3,19 \cdot 10^{-3}$	28,0	30,4
100	$1,59 \cdot 10^{-3}$	33,0	33,2
158,5	$1,01 \cdot 10^{-3}$	33,0	35,1
199,5	$7,98 \cdot 10^{-4}$	37,9	36,0
316,2	$5,04 \cdot 10^{-4}$	38,0	38,0

Для пластифицированного ПВА была получена величина  $f_g=0,02992$  ( для  $T_g=17^\circ\text{C}$  при частоте 1 Гц).

В работе [1] для непластифицированного поливинилацетата приведена величина  $f_g=0,028$  для  $T_g=32^\circ\text{C}$ .

В работе [1] также приведена формула по которой можно оценить температурный интервал перехода  $\delta T_g$ .

$$\frac{\delta T_g}{T_g} = \frac{f_g}{\ln(1/f_g)}.$$

Для исследованного образца пластифицированного ПВА  $\delta T_g=2,47\text{K}$ .

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № [075-15-2021-671](#))*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сандитов, Д.С. О релаксационной природе стеклования аморфных полимеров и низкомолекулярных аморфных веществ / Д.С. Сандитов, М.В. Дармаев // Физика твердого тела. – 2015. –Т. 57, вып. 8. – С. 1629-1634.
2. Dyre, J. Colloquium: The Glass Transition and Elastic Models of Glass-Forming Liquids / J. Dyre // Reviews of Modern Physics. – 2006. – V.78. – P. 953-972.
3. Сангадиев, С. Ш. Определение параметров уравнения Фогеля-Фульчера-Таммана для температурной зависимости вязкости в области перехода жидкость-стекло / С. Ш. Сангадиев, С. Б. Мункуева, Д. С. Сандитов // Вестник БГУ. Химия. Физика. – 2009. – №3. – С. 153-156.

Л.Ш. Аббасова, Б.А. Маммедов  
(Институт Полимерных Материалов НАНА, г. Сумгайыт)

## СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ АЛЛИЛСАЛИЦИЛАТА СО СТИРОЛОМ

Как известно, для получения современных конструкционных материалов большое значение имеют различные марки полистирола (ПС) и АБС полимеры (сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирол). В частности, вспененный ПС не только обладает высокой устойчивостью к воздействию масел, но и является теплоизолятором и применяется для изготовления различной упаковочной продукции для хранения фруктов, яиц, мясных и рыбных продуктов. При этом важно, чтобы полимерный материал этого типа был устойчив к бактериям и грибам. Следует отметить, что из наиболее распространенных методов создания антибактериальных полимерных материалов является включение фрагмента мономера с антибактериальными свойствами в макроцепь во время синтеза полимеров и использование антибактериальных полимеров в качестве добавок при создании полимерных композиционных материалов. Одним из важных требований при получении сополимеров этим таким полимерных материалов является то, что мономеры с антибактериальными свойствами должны быть безвредными. В то же время, элементарный антибактериальный фрагмент, вводимый в макромолекулярную цепь, не должен оказывать отрицательное влияние на основные физико-химические и физико-механические свойства полимера. В связи с этим большой интерес представляет салициловой кислоты с аллиловыми и виниловыми эфирами. Представленное сообщение посвящено обсуждению результатов изучения закономерностей реакции радикальной сополимеризации аллилсалицилатного мономера со стиролом. Целью исследования были получение антибактериального сополимера и изучение закономерностей процесса, а также состава, структуры и свойств полученного сополимера.

Осуществлена реакция бинарной сополимеризация аллилсалицилата (АллСТ) со стиролом (СТ) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) при различных исходных соотношениях АллСТ и СТ. Определены относительная активность мономеров в реакциях сополимеризации -  $r_1$  и  $r_2$  (рис.1), состав-состав, зависимости состав-



свойства. Константы сополимеризации определяли графически по уравнению Файнемана-Росса (рис. 1). Сравнение значений констант сополимеризации АллСК и стирола показывает, что радикал, образованный из мономера стирола, более склонен к присоединению к мономеру АллСТ. Параметры микроструктуры сополимеров рассчитывали на основе констант сополимеризации использованных мономеров. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Относительное количество мономеров в реакциях сополимеризации АллСТ ( $M_1$ ) и Ст ( $M_2$ ), содержание манги в сополимерах, значения констант сополимеризации и параметры микроструктуры сополимеров (масса,  $T = 75^\circ\text{C}$ , инициатор-БП-0,2%).

Количество мономеров в исходной смеси, моль %		Выход %	Количество мономерных остатков в сополимере, моль %		$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	Параметры микроструктуры сополимера		
$M_1$	$M_2$		$m_1$	$m_2$				$L_{M_1}$	$L_{M_2}$	R
10	90	9.8	1.134	98.87				1.0022	87.4	2.26
25	75	7.6	3.27	96.73				1.0067	29.8	6.50
50	50	5.4	8.78	91.22	0.02	9.6	0.192	1.02	10.6	17.21
75	25	4.2	20.15	79.85				1.06	4.2	38.02
90	10	3.1	36.34	63.66				1.18	2.07	61.60

$L_{M_1}$  - средняя длина микроблоков, состоящих из звеньев  $m_1$

$L_{M_2}$  - средняя длина блоков, состоящих из звеньев  $m_2$

Константа Хагворда-R - это количество блоков, состоящих из одного мономерного остатка, на 100 звеньев сополимера.

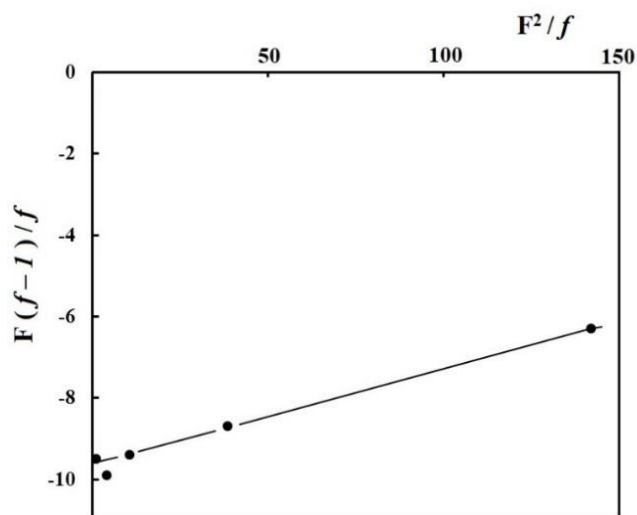


Рис.1. Зависимость  $F(f-1)/f$  от  $F^2/f$  при радикальной сополимеризации для систем АллСТ и Ст.

Как видно из таблицы, относительная активность стирола значительно выше при сополимеризации этих мономеров.

Относительная активность аллилсалицилата в реакции сополимеризации со стиролом намного меньше относительной активности стирола ( $r_1 = 0.02$ ) и вероятность образования блоков из аллилсалицилата при образовании макромолекул сополимера практически равна нулю. Рассчитаны также значения микроструктуры параметров образцов сополимера, полученных при различных соотношениях этих сомономеров. Установлено, что средняя длина блоков, формированных из мономера аллилсалицилата в макромолекулах сополимеров колеблется в пределах  $1.0022 \div 1.18$ . Это указывает на то, что макромолекулы сополимеров стирола и аллилсалицилата имеют статистическую структуру и состоят из аллилсалицилатной структурной единицы и стирольных микроблоков.

**ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF ANTIMICROBIAL  
ADDITIVE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF  
COMPOSITE MATERIAL BASED ON BLEND OF  
POLYPROPYLENE/MAGNESIUM HYDROXIDE**

The surface of polymeric materials can become a carrier of colonies of microorganisms coming both from the environment and from contact with a nutrient medium. As a result of studies conducted with various synthetic polymers, it was found that streptococci develop well on the surface of polyester, polypropylene and polyamide products [1]. One of the most significant technological breakthroughs in the polymer industry was the possibility of modifying them with substances with antimicrobial properties [2, 3].

Thermoplastic antimicrobial polymeric materials are obtained by introducing special additives into compositions.

The purpose of this investigation was to study the effect of the concentration of an antimicrobial additive – a functionalized macromonomer, temperature and shear stress on the rheological properties of composite materials.

A mixture of polypropylene (PP) and magnesium hydroxide at a ratio of 30/70 was used as an object of study, and oligopropylene ester of salicylic acid was used as an antimicrobial additive. The use of oligopropylene ester of salicylic acid as an antimicrobial additive is due to the fact that low molecular weight antimicrobial additives are gradually washed out from the surface of the product and therefore the development and use of high molecular weight antimicrobial additives is one of the promising areas.

Rheological studies of the melt of polymeric materials were carried out in accordance with the ASTM D1238 standard on a CEAST MF50 capillary rheometer (INSTRON, Italy) in the temperature range of 190–250°C and in the load range of 3.8–21.6 kg.

The influence of the concentration of oligopropylene ester of salicylic acid, temperature and shear stress on the pattern of changes in effective viscosity, shear rate was established. Figure 1 shows the rheograms of a mixture of polypropylene and magnesium hydroxide in a ratio of 30:70 and composites based on it. As can be seen from the rheograms shown in Fig. 1, at low temperatures, the flow curves are linear, and at relatively high temperatures and shear rates, a non-linear rheological

behaviour is observed. From a comparative analysis of the flow curves, it can be seen that the dependences of the shear rate on the shear stress of the initial mixture of PP/Mg(OH)<sub>2</sub> and its filled compositions are almost the same, some change is observed only at a temperature of 250°C.

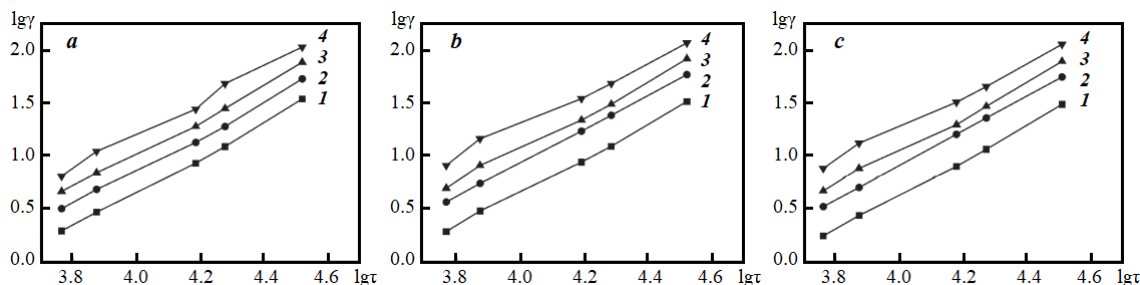


Fig. 1. Dependence of shear rate on shear stress of: a — PP/Mg(OH)<sub>2</sub> (30/70); b — PP/Mg(OH)<sub>2</sub> + 1.66 wt. % OPESA; c — PP/Mg(OH)<sub>2</sub> + 3.33 wt. % OPESA at various temperatures, °C: 1 — 190; 2 — 210; 3 — 230; 4 — 250.

The dependence of viscosity on temperature in Arrhenius coordinates is determined, according to which the “apparent” activation energy of viscous flow for the initial mixture of polypropylene and magnesium hydroxide in a ratio of 30:70 and composites based on it, filled with salicylic acid oligopropylene ester, varies accordingly in the range 40.7-42.8 and 55.6-59.9 kJ/mol. It is shown that with an increase in the concentration of oligopropylene ester of salicylic acid in the polymer mixture to 3.33 wt.%, the shear rate remains practically unchanged relative to the initial mixture of polypropylene and magnesium hydroxide (30/70).

The antimicrobial additive oligopropylene ester of salicylic acid does not affect the rheological properties of the resulting polymers in any way and meets the requirements for antimicrobial additives.

## REFERENCES

1. Munoz-Banilla, A. Bio-based polymers with antimicrobial properties towards sustainable development / A. Munoz-Banilla, C. Echeverria, A. Sonseca, M.P. Arrieta, M. Fernandez-Garcia // *Materials (Basel)*. – 2019. – V. 12, no. 4. – P. 641.
2. Olmos D., González-Benito J. Polymeric Materials with Antibacterial Activity: A Review / D. Olmos, J. González-Benito // *Polymers*. – 2021. – V. 13, no. 4. – P. 613.
3. Munoz-Banilla, A. Polymeric materials with antimicrobial activity / A. Munoz-Banilla, M. Fernandez-Garcia // *Progress Polymer Sci.* – 2012. – V. 37, no. 2. – P. 281–339.

**СИНТЕЗ 2-ПАРА-АМИНОФЕНИЛ  
ЦИКЛОПРОПИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕГО  
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ**

Одним из интенсивно развивающихся направлений высокомолекулярных соединений является разработка технологии получения новых полимерных материалов, которые могут быть использованы в медицине. Большинство медико-биологических полимеров получают методами радикальной полимеризации и совместной полимеризации. Включение элементных фрагментов с биологически активной группой на стадии синтеза макромолекулярной цепи создает в них высокую степень биологических свойств [1]. В последние годы значительно возрос интерес к полимерным материалам, содержащим биологически активные группы. Таким образом, эти виды полимеров незаменимы при производстве препаратов длительного действия в медицине, антибактериальной упаковки в пищевой промышленности и в других областях. Одним из наиболее распространенных методов получения полимеров, содержащих биологически активные группы, является включение мономеров с биологически активными группами в макромолекулярную цепь при синтезе полимеров.

Целью настоящей работы является синтезирование нового мономера пара-аминофенил циклопропилметакрилата, исследование его радикальной сополимеризации со стиролом, изучение некоторых закономерностей процесса сополимеризации.

Проведен синтез нового мономера *2-пара*-аминофенил циклопропил-метакрилата (*2-п-АФЦМ*) и исследован его радикальная сополимеризация со стиролом, изучены некоторые закономерности процесса. Определены значения констант относительной активности мономеров и рассчитаны параметры  $Q$ - $e$  по Алфрею и Прасу. Константы сополимеризации указанного соединения ( $r_1$ ) со стиролом ( $r_2$ ) рассчитанные по методу Файнмана-Росса, составляют  $r_1=0.45$ ,  $r_2=0.22$ , значения параметров  $Q$  и  $e$ :  $Q=0,023$ ,  $e=1,92$ , соответственно.

С целью выявления структуры синтезированного сополимера были проведены спектральные (ИК и ЯМР) и элементные анализы образцов. При сопоставлении ИК спектров полученного сополимера и исходных мономеров было обнаружено, что полоса поглощения характеризующее валентное колебание карбонильной группы ( $1720$

см<sup>-1</sup>) у исходного мономера было смещено на полосу поглощения 1730 см<sup>-1</sup>. Смещение максимума полосы поглощения, характеризующее группу >C=O, вероятно связано с раскрытием двойной связи, что приводит к нарушению сопряжения и перераспределению электронной плотности системы.

Полосы поглощения при 1608 см<sup>-1</sup>, 1580 см<sup>-1</sup>, 1496 см<sup>-1</sup> и 1456 см<sup>-1</sup> принадлежащие колебанию бензольного кольца, присутствуют в ИК-спектре сополимера. Полосы поглощения в области 1035-1040 см<sup>-1</sup> можно отнести к циклопропановым группам, наблюдающиеся в ИК-спектрах как исходного мономера 2-*n*-АФЦМ, так и синтезированного сополимера. Изменения в ИК спектре сополимера, а именно отсутствие полосы поглощения в областях 900-1000 см<sup>-1</sup>, 1635-1640 см<sup>-1</sup> связано с разрывом двойной связи винильной группы. В ЯМР-спектре сополимера отчетливо присутствуют резонансные сигналы, относящиеся к протонам бензольного ядра ( $\delta=6,80-7,60$  м.д) и циклопропанового кольца ( $\delta=0,25-2,65$  м.д), а протонные сигналы, относящиеся к протонам винильной группы ( $\delta=4,50-5,05$  м.д) отсутствуют в образце сополимера.

Результаты спектральных анализов показали, что сополимеризация протекает только по двойным связям винильной группы, а реакционноспособный фрагмент в боковой макроцепи остается без изменений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Salaün, J. Cyclopropane derivatives and their diverse biological activities / J. Salaün // Small Ring Compounds in Organic Synthesis VI. Topics in Current Chemistry. – 2000. – V. 207. – P. 1–67.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЫ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ПОКАЗАТЕЛИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ  
ПЛОТНОСТИ**

При разработке конструкционных изделий значительная потребность возникает на использовании полимеров, которые обладали бы достаточно высокой прочностью и имели бы при этом удовлетворительную эластичность. В этой связи, использование смесей полиэтиленов позволяет получить целую гамму полимерных материалов и изделий на их основе с различным сочетанием плотности и степени кристалличности [1, 2]. При этом немаловажное значение приобретают исследования, направленные на использование различных ингредиентов, например, сшивающих агентов или структурообразователей на характер изменения основных физико-механических и теплофизических свойств полиэтиленовых смесей. В качестве объекта исследования использовали промышленные образцы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), структурообразователь- двуокись титана ( $TiO_2$ ), агент вулканизации – сера.

Полимерные композиции на основе ПЭНП и ПЭВП получали в процессе смешения на вальцах при температуре  $170^{\circ}C$ .

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (*INSTRON, Италия*) при температуре  $190^{\circ}C$  и нагрузке - 5 кг.

Теплостойкость определяли по методу Вика в соответствии с ГОСТ 15088-83.

Температуру плавления определяли на дериватографе **Q-1500 D** фирмы **МOM** (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей.

При исследовании полимерных смесей немаловажным моментов являлось рассмотрение таких теплофизических и технологических характеристик, как теплостойкость, температура плавления и ПТР образцов. В данном случае, ПТР характеризует технологическую особенность перерабатываемости композиционных материалов. Анализируя данные, представленные в таблице можно установить, что серная вулканизация способствует некоторому возрастанию теплостойкости образцов. Характерно, что температура

плавления образцов практически не претерпевает каких-либо существенных изменений. Интерпретируется это обстоятельство тем, что температура плавления это термодинамический показатель, которая фиксирует физический процесс оплавления кристаллических образований под действием температуры. В серных вулканизатах дериватограф показывает значение температуры плавления свободных от сшивки участков кристаллических образований композиционных материалов. Различие проявляется в некотором снижении интенсивности пика плавления с ростом концентрации серы.

Таблица. Влияние концентрации серы на теплофизические и технологические показатели композиционных материалов на основе смесей ПЭВП/ПЭНП (*S- сера*).

№	Состав композиции, %масс.	Теплостойкость, °С	Температура плавления, °С	ПТР, г/10мин.
1	ПЭВП+20ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub>	132	139	5.6
2	ПЭВП+20ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +1.0 S	132	139	4.1
3	ПЭВП+20ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +3.0S	134	139	2.5
4	ПЭВП+20ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +5.0S	135	140	1.3
5	ПЭВП+50ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub>	119	132	4.9
6	ПЭВП+50ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +1.0 S	120	132	3.8
7	ПЭВП+50ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +3.0S	122	132	2.3
8	ПЭВП+50ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +5.0S	123	133	0.9
9	ПЭВП+80ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub>	105	118	4.2
10	ПЭВП+80ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +1.0 S	106	118	2.9
11	ПЭВП+80ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +3.0S	107	118	1.6
12	ПЭВП+80ПЭНП+1.0TiO <sub>2</sub> +5.0S	109	118	0.5

Серная вулканизация протекает по месту разрыва сравнительно небольшого числа двойных связей, в связи с чем, способствует формированию редкосетчатой пространственной структуры. Подтверждением сказанному являются результаты исследования ПТР композиционных материалов. Как видно из таблицы, по мере увеличения концентрации серы наблюдается закономерное снижение ПТР образцов. При этом, значения ПТР вулканизованных полимерных смесей остаются на уровне достаточном для их переработки методами литья под давлением и экструзии и получения конструкционных изделий с заданными структурой и свойствами.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно констатировать, что серная вулканизация полимерных смесей позволяет существенным образом обеспечить высокие прочностные характеристики полимерных смесей при сохранении на



удовлетворительном уровне теплофизические свойства. В результате серной вулканизации полимерных смесей наблюдается некоторое снижение ПТР образцов, сохраняя его значения на уровне достаточном для получения на их основе конструкционных материалов методами литья под давлением и экструзии.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Kakhramanov, N. Crystallization kinetics of composite materials based on polyethylene mixture with high and low density / N. Kakhramanov, F. Mustafayeva, N. Arzumanova, A. Guliev // *Inorganic Materials: Applied Research*. –2020. –Volume 11, –№ 1. –P. 127-131.
2. Arzumanova, N. Rheological properties of composites based on aluminum hydroxide and low- and high-density polyethylene blends / N. Arzumanova, F.A. Mustafayeva, N. Kakhramanov // *Inorganic Materials: Applied Research*. –2020. –Volume 11, –№ 2. –P. 429-434.

## **ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА СЕНСОРОВ ПЬЕЗОВЕСОВ ДЛЯ АНАЛИЗА БЕНЗИНОВ С РАЗНЫМ ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ**

Химический состав автомобильных бензинов определяет их свойства: химическую стабильность и октановое число (ОЧ). Стабильность бензинов зависит от присутствия в них непредельных углеводородов. Высокие ОЧ каталитических бензинов обусловлены наличием значительного количества изоалканов в легких фракциях и ароматических углеводородов в высших фракциях и характеризуют детонационную стойкость топлива [1].

Согласно ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный» [2] в зависимости от значения ОЧ различают марки бензинов АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98, соответствующие техническим требованиям европейского стандарта EN 228:2008 для автомобильных бензинов марок АИ-92-К5-Евро, АИ-95-К5-Евро, АИ-98-К5-Евро (СТБ 1656-2016).

Самый простой и наиболее распространенный способ фальсификации автомобильных бензинов – это смешивание бензина с высоким ОЧ с низкооктановым или даже с суррогатом [3]. Так, например, вместо бензина марки АИ-95 может быть реализован бензин с ОЧ 92 и менее или их смеси.

Перспективным, с точки зрения организации контроля качества автомобильного топлива, является разработка портативных приборов и объективных экспресс-методик, позволяющих по отдельным результатам, их совокупности или рассчитанным на их основе критериям судить о грубой фальсификации бензина путем смешивания топлива. К таким относятся сенсорные методы анализа.

Цель работы: формирование массива сенсоров пьезорезонансного типа для разработки способа установления факта фальсификации бензинов при смешивании топлива с разным ОЧ.

Объекты анализа: автомобильный бензин марок АИ-92, АИ-95 разных производителей. В качестве стандартов для имитации фальсифицированных проб бензинов изучены смеси бензина АИ-92 с бензином АИ-95 в объемных соотношениях 1:4 и 1:1.

Детектирующее устройство «электронный нос» на пьезовесах «МАГ-8» (ООО «СНТ», Россия) состоит из массива химических сенсоров на основе шести пьезокварцевых резонаторов (ПКР) с

собственной частотой колебаний  $F_0 = 10$  МГц, на электроды которых нанесены специфические сорбенты: дициклогексан-18-краун-6 (18К6), триоктилфосфиноксид (ТОФО), ди- $\beta, \beta'$ -цианэтокси-диэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ) и хроматографические фазы: полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен(21)-сорбитан-моноолеат, Tween-40 (Tween), октилполиэтоксифенол, Тритона X-100 (ТХ-100) массой 10–13 мкг. Выбор модификаторов электродов обусловлен избирательным сродством неполярных и малополярных соединений, составляющих легко летучую фракцию бензинов, к некоторым стандартным хроматографическим фазам и специфическим сорбентам различной полярности.

Анализируемые образцы бензина помещают в герметично закрытый пробоотборник, после насыщения паров в течение 20 мин отбирают  $2 \text{ см}^3$  равновесной газовой фазы и инжестируют в ячейку детектирования «электронного носа» объемом  $60 \text{ см}^3$  с установленным в ней массивом сенсоров. В программном обеспечении «MAGSoft» одновременно фиксируют отклики всех сенсоров ( $\Delta F$ , Гц) в течение 60 с в виде хроночастотограмм, проводят статистическую обработку результатов измерений.

Для установления отличий и схожести проб применяют оптимальные «визуальные отпечатки» максимумов ( $\Delta F_{max}$ , Гц), которые строятся по максимальным откликам сенсоров в РФФ образцов за время измерения. Качественная характеристика – форма «визуального отпечатка» с характерными распределениями по осям откликов. Количественной характеристикой является суммарная площадь «визуального отпечатка» ( $S_{\Sigma}$ , Гц·с), оценивающая общую интенсивность запаха, пропорциональная концентрации ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) легколетучих веществ (ЛЛВ). В идентичных условиях изучена кинетика сорбции паров бензинов марки АИ-92 и АИ-95 на шести тонких пленках-модификаторах электродов резонаторов (табл. 1).

Различие статистически надежных величин  $S_{\Sigma}$  для двух марок бензина подтверждает более сложный, по сравнению с бензином АИ-92, состав летучей фракции бензина АИ-95, в которой содержатся высокооктановые добавки ароматических углеводородов, алкильных эфиров или спиртов. В пробе бензина марки АИ-95 фиксируется большее содержание кислородсодержащих добавок, что подтверждают различия в сигналах сенсоров на основе Tween, ДЦЭДЭЭ, ТХ-100.

Зависимость  $S_{\Sigma}$  от концентрации паров бензина в ячейке детектирования ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) согласуется с эмпирическими данными определения давления насыщенных паров автомобильного бензина

разных марок и производителей [4], где опытным путем установлено, что давление насыщенных паров бензина АИ-92 ниже, чем для АИ-95, для нескольких производителей (Газпром, Роснефть, Лукойл).

Таблица 1 – Результаты микровзвешивания паров бензина массивом сенсоров «электронного носа» (n = 4; P = 0.95)

Показатель	Марка бензина	
	АИ-92	АИ-95
«Визуальный отпечаток» максимальных откликов массива сенсоров в парах бензина		
$S_5$ , Гц·с	1810 ± 20	1906 ± 22
$C$ , мг/м <sup>3</sup>	21,7	24,7

Изученные модификаторы различаются по чувствительности к ЛЛВ бензинов, наибольшей чувствительностью характеризуется сенсор на основе Tween. В тоже время наилучшими дифференцирующими свойствами по отношению к ЛЛВ бензинов характеризуется сенсор с фазой ДЦЭДЭЭ.

Алгоритм считывания сигналов и формирования «визуальных отпечатков», а также количество сенсоров в массиве по полученным данным оптимизированы для достижения максимального различия «визуальных отпечатков» для разных проб РФ бензинов. Это привело к сокращению числа измерительных элементов до трех и возможности уменьшить размеры ячейки детектирования, числа микросхем, корпуса мобильного устройства.

Наиболее полно различия чувствительности и селективности к компонентам бензинов отражают кинетические «визуальные отпечатки» сигналов сенсоров (временные диаграммы) в первые моменты сорбции летучих веществ (до 15 с). На рис. 1(a) представлены кинетические «визуальные отпечатки» откликов трех наиболее информативных сенсоров за первые 5 с сорбции паров бензина АИ-95 и АИ-92. Степень идентичности интегральных сигналов сенсоров не превышает 60%, относительная разность площадей «визуальных отпечатков» ( $S_5$ , Гц·с) сигналов сенсоров составляет 30,0%, что подтверждает правильность оптимизации состава измерительных элементов в массиве. При этом сильно изменяется геометрия диаграммы развертки сигналов сенсора,

отражающая различие в качественном составе смеси паров. Такое представление сигналов выбранных сенсоров, по сравнению с визуализацией максимальных сигналов, позволяет в большей степени различить пробы как исходных бензинов с разными ОЧ, так и их смесей. На рис. 1(б, в) приведено сравнение временных диаграмм сенсоров в первые 5 с сорбции в парах бензина АИ-95 и смесей с бензином АИ-92, имитирующих фальсификаты.

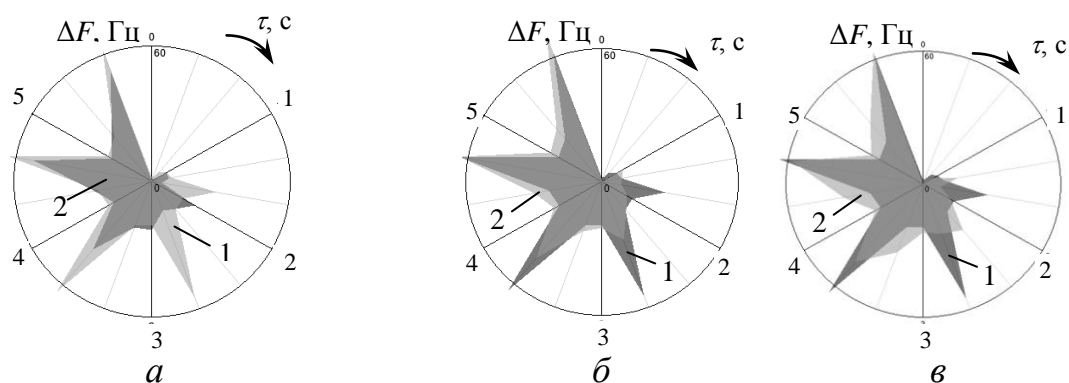


Рис. 1. Сравнение кинетических «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween в парах бензинов: а) АИ-95 (1) и АИ-92 (2); б) АИ-95 (1) и смеси бензинов 75% АИ-95+ 25% АИ-92 (2); в) АИ-95 (1) и смеси бензинов 50% АИ-95+ 50% АИ-92 (2)

При изучении кинетики сорбции паров бензина на тонких пленках-модификаторах электродов ПКР получены результаты, позволяющие выбрать три наиболее чувствительных и информативных покрытия, по-разному сорбирующих соединения легколетучей фракции бензина. Это делает возможным внедрение анализатора газов «электронный нос» на пьезовесах в систему контроля качества топлива для установления факта фальсификации высокооктановых бензинов путем добавления бензина с более низким ОЧ и оценить количество добавки.

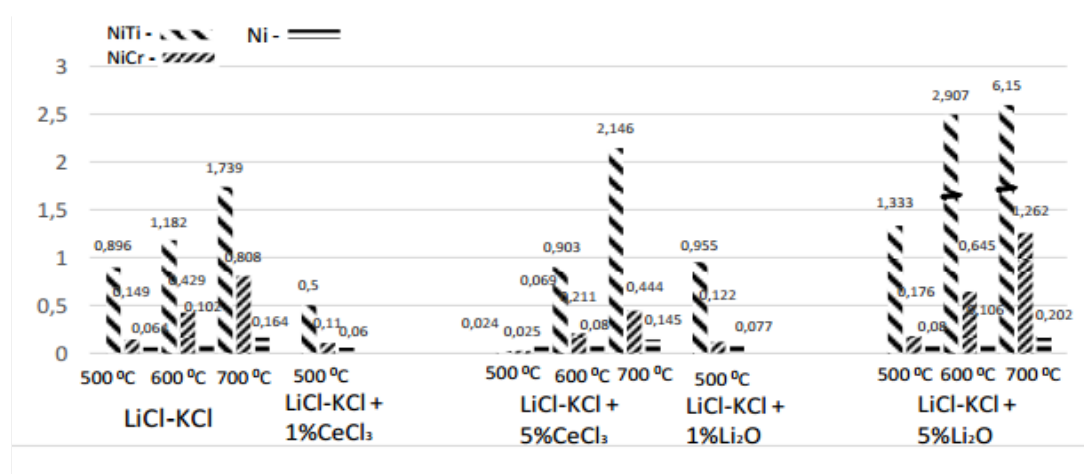
#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Хамаев В.Х. Химия углеводородов нефти и газа. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1990. 147 с.
- 2 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
- 3 Казимиров В.И., Мишин В.В. Исследование моторных топлив с целью установления причин выхода из строя двигателей внутреннего сгорания // Судебная экспертиза. 2009. № 3. С. 22–28.

4 Юрьев В.И., Петров А.П., Швырков С.А., Воробьев В.В. К оценке пожарной опасности «больших» дыханий резервуаров типа РВС // Технологии техносферной безопасности. 2017. Вып. 4 (74). (<http://academygps.ru/ttb>).

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ NiTi, NiCr В РАСПЛАВЕ KCl-LiCl С ДОБАВЛЕНИЕМ 1 И 5% CeCl<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>O

Исследования коррозионного поведения материалов были проведены при температуре 500-700°C в инертной атмосфере аргона в течение 24 часов в расплаве KCl-LiCl. Было установлено, что скорость коррозии металлических материалов увеличивается в следующем ряду: Ni < NiCr (80Ni-20Cr, % мас.) < NiTi (55Ni-45Ti, % мас.). С увеличением температуры скорость коррозии материала значительно возрастает для каждого исследованного материала (таблица 1).



По полученным данным установлено, что основными причинами коррозии являются наличие кислородосодержащих примесей (O<sub>2</sub>) в газовой атмосфере над расплавом и/или в солевом электролите (O<sup>2-</sup>). Данные примеси вступают преимущественно в реакции с электроотрицательными компонентами сплава – Ti, Cr, с образованием их оксидов нестехиометрического состава. Кроме того, введение в расплав оксида лития ускоряет образование слоя продуктов коррозии, за счет увеличения концентрации аниона O<sup>2-</sup>. Введение в расплав трихлорида церия приводит к образованию на поверхности стехиометричного слоя оксихлорида церия, что в свою очередь снижает скорость коррозии, за счет пассивации поверхности и экранирующего эффекта.

Представленное исследование было частично профинансировано РФФИ, проект № 20-33-90082

## СОДЕРЖАНИЕ

Осипенко М.А., Касач А.А., Поспелов А.В., Курило И.И. <b>КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ МАГНИЯ В НАСЫЩЕННОМ РАСТВОРЕ ЕГО ГИДРОКСИДА</b>	4
Гевел Т.А., А.В. Суздальцев, С.И. Жук, Ю.П. Зайков <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>	7
Павленко О.Б., Ю.А. Устинова, С.И. Жук, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков <b>ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ LiCl-KCl-CsCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>	12
Новоселова А.В., В.В. Смоленский, А.А. Рыжов <b>ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ (III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ</b>	15
Михайлова Т.С., Мясоедова Т.Н., Пташник В.В., Бут А.А. <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКОВ</b>	19
Коваль К. А., Крюков А. Ю., Десятков А. В. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОКОСЪЕМНИКА ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ</b>	23
Филатов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. <b>КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ</b>	26
Панасюк, М.И., Зубарь Т.И., Усович Т.И., Котельникова А.Н., Федькин В. А., Канафьев О.Д., Труханов А.В. <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИ ОСАЖДЕНИИ СПЛАВА CoNiP</b>	30
Иванов В.Р., Тихонова А.А., Рябков Е.Д. <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ</b>	34
Саплев А.В., Левицкий И.А. <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН</b>	38
Леонова Н.М., Леонова А.М., Гевел Т.А., Трофимов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. <b>ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С КОМПОЗИТНЫМ КРЕМНИЕВЫМ АНОДОМ</b>	41
Чуешова П.А., Богомазова Н.В. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР</b>	46



Панин Е.А., Волокитин А.В., Толкушкин А.О., Найзабеков А.Б. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ КОВКИ ЗАГОТОВОК ИЗ СТАЛИ 45 В СТУПЕНЧАТО-КЛИНОВИДНЫХ БОЙКАХ</b>	51
Зелковский Е., Радюк Д.В. <b>ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРАФЕН-СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЛЕГИРОВАННЫХ УЛЬТРАЗВУКОМ</b>	55
Мамедова Г.А., Насирли Г.Ф., Алиев Т.А. <b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТА LTA НА ПРИРОДНОЙ ОСНОВЕ</b>	59
Мацукевич И.В., Юндель Е.Д. <b>СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ CeO<sub>2</sub>-MgO</b>	63
Жидель К.М., А.В. Павленко <b>АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИОБАТОВ БАРИЯ-СТРОНЦИЯ СОСТАВА SBN-61</b>	67
Римский Г.С. <b>КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>MnSb</b>	71
Рудометова А.С., Никольский В.М., Биберина Е.С., Толкачева Л.Н. <b>ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ 3d-МЕТАЛЛОВ С L-ИЗОМЕРОМ N- (КАРБОКСИМЕТИЛ) АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ</b>	75
Бразовская Е.Ю., Аликина Ю.А., Василенко Н.М., Голубева О.Ю. <b>РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ</b>	79
Хаджиев Азамат Шамуратович <b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕСЧАНИКОВ КАРАКАЛПАКСТАНА И ЦЕМЕНТОВ С ЕГО ДОБАВКОЙ</b>	81
Мухаметдинов Ч.Р., Селуянова А.А., Терес Ю.Б. <b>КОМПОЗИТНЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДА И АМИНОКИСЛОТНОГО КОМПЛЕКСА МЕДИ (II) ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА</b>	86
Леонова А. М., Н.М. Леонова, Т. А. Гевел, С. И. Жук, А. А. Трофимов, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков <b>РАЗРАБОТКА ЛИТИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА С АНОДАМИ НА ОСНОВЕ НАНО-РАЗМЕРНОГО КРЕМНИЯ</b>	88
Авдеева Е.В., Неверов А.С. <b>ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ОЛИФЫ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ БЕСФИЛЬЕРНОЙ ВЫТЯЖКИ</b>	92
Osmanova S.N., G.N.Azimova, S.M.Zulfugarova, D.B.Taghiyev, E.H.Ismailov, J.W.Thybaut <b>EFFECT OF REACTION MIXTURE ON PHASE COMPOSITION AND MAGNETIC PROPERTIES OF MnNaW/SiO<sub>2</sub> CATALYST FOR OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE</b>	94

Барышников Ю.С., Куракин Р.О., Твердохлебов К.В., Поняев С.А. <b>СФЕРОИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ С ПОМОЩЬЮ ЖИДКОГО АНОДА</b>	98
Скворцова А.Н. <b>ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МЕХАНОЛЕГИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА СИСТЕМЫ AL-УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА</b>	102
Горкуша Г.В., Панасенко С.А., Марцулевич Н.А. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА</b>	106
Носова М.В., Середина В.П., Рыбин А.С. <b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕХНОГЕННО- ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ В УСЛОВИЯХ ГУМИДНОГО ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ</b>	108
Ковальчук Н.О., С.А. Лоза, Н.А. Романюк <b>ДИАЛИЗНАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ</b>	110
Ван Сяньпэн, Леонович С.Н. <b>FAILURE MECHANISM AND STRENGTH EXPERIMENT DESIGN OF COIR FIBER AND STEEL FIBER RECYCLED CONCRETE</b>	113
Булавка Ю.А., Юшкевич А.С. <b>ПЕРЕРАБОТКА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН В НЕФТЕПРОДУКТЫ</b>	118
Календарев М.А., Новикова (Захарова) М.В., Рябухин Д.С. <b>ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА СУШКИ НА ОКИСЛЕНИЕ ЖИРА ЛИЧИНОК ЧЕРНОЙ ЛЬВИНКИ</b>	120
Мухамедбаева М.А. <b>ЭФФЕКТИВНАЯ СХЕМА БРОНЕФУТЕРОВКИ ДЛЯ ШАРОВЫХ МЕЛЬНИЦ</b>	123
Казаков Умрбек, Ибадуллаев Ахмаджон, Кадыров Хасан <b>ПЕРЕРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ КРОТОНОВОЙ ФРАКЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА АО «НАВОИАЗОТ»</b>	127
Байбуртли А.В., Джумаев Ш.Ш., Шарипов <sup>2</sup> Ф.Н., Раскильдина Г.З., Григорьева Н.Г., Злотский С.С. <b>ИЕРАРХИЧЕСКИЙ ЦЕОЛИТ H-YMMM – ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР АЛКИЛИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА 2-МЕТИЛ-2- ВИНИЛ-ГЕМ-ДИХЛОРОЦИКЛОПРОПАНОМ</b>	132
Журенок А.В., Куренкова А.Ю., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Козлова Е.А. <b>МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ TiO<sub>2</sub> И g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ CO<sub>2</sub></b>	134
Котов Г.В., Елисеев С.Ю., Козлова-Козыревская А.Л., Казак Э.К. <b>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИНТЕНСИВНОМ ИСПАРЕНИИ МИКРОКАПЕЛЬ РАСТВОРА</b>	138
Булышева Е.О., Терес Ю.Б., Селуянова А.А. <b>НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ С ДОБАВКАМИ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ГРАФЕНА</b>	141

Кравченко А. О., Мурашкевич А. Н. <b>ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИМПРИНТИНГА НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ АМИНОКИСЛОТОЙ НА ЕГО КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА</b>	144
Кахраманов Н.Т., Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В. <b>РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И АЛЮМИНИЕВОЙ ПУДРЫ</b>	147
Исмаилов Ф.С., Каримов М.У. <b>СИНТЕЗ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ. ИЗУЧИТЬ ВЛИЯНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ НА ЦЕМЕНТНУЮ СМЕСЬ</b>	151
Храменкова А.В., Арискина Д.Н. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРЕМЕННОГО АСИММЕТРИЧНОГО ТОКА</b>	153
Белоусов А.С., Пархачева А.А., Сулейманов Е.В., Корягин А.В. <b>СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА МАРГАНЦА В РАЗЛОЖЕНИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО</b>	156
Котельникова А.Н., Зубарь Т.И., Панасюк, М.И., Федькин В.А., Канафьев О.Д., Труханов А.В. <b>ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО, ИПУЛЬСНОГО И ИМПУЛЬСНО- РЕВЕРСНОГО РЕЖИМОВ ТОКА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЁНОК NiFe</b>	160
Ильин В. А. <b>КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ АЭРОГЕЛЯ</b>	164
Тихонова А. А., Иванов В.Р., Рябков Е.Д. <b>СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВО- ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ</b>	168
Сидоров И., В. П. Новиков <b>СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ <math>NaFeFe(CN)_6</math> ДЛЯ НАТРИЙ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ</b>	171
Сахабутдинова Г.Н., Кутушева А.Ш., Махмутова Д.Р., Султанова Р.М., Злотский С.С. <b>СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕОПИМАРОВОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ 1,3-ЦИКЛОАЦЕТАЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ</b>	173
Толстяк Г.В., Петров В.В., Баян Е.М. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАНТАНОМ (3+)</b>	175
Зырянова П.И., Носкова У.В. <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЙ, НАТРИЙ И КАЛЬЦИЙ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ</b>	178

Хошимов Б.Т., Пулатов Б., Ким Р.Н., Мячина О.В. <b>ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ</b>	180
Добротин Г.С. <b>АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ТРУБ СТАЛИ 20-КСХ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ПО МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НАСЫЩЕНИЯ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ</b>	185
Тарасевич А. В., Дылейко Д. М., Матыс В. Г., Жарский И. М. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РАСТВОРАХ ПАССИВАЦИИ И ПРОМЫВНЫХ ВОДАХ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦИНКОВАНИЯ</b>	187
Брянцева Ю. Д., Уфлянд И. Е. <b>СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ТЕТРАЦИКЛИНА ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕРЕФТАЛАТА ЦИРКОНИЯ И 1,10- ФЕНАНТРОЛИНА</b>	192
Добротин Г.С., Кудашов Д.В., Мялкин И.В. <b>СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ ТРУБ СТАЛИ 05ХГБ И 20-КСХ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ПО МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НАСЫЩЕНИЯ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ</b>	196
Зырянова П.И., Носкова У.В., Уласевич С.А. <b>ИЗУЧЕНИЕ КЛЕТОЧНОЙ КОММУНИКАЦИИ ПОСРЕДСТВОМ ИОННЫХ КАНАЛОВ В КЛЕТОЧНЫХ СИСТЕМАХ</b>	198
И.Ю. Богуш <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК</b>	200
Козинкая Л.К., Мирхамитова Д.Х. <b>СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ ЯМР-СПЕКТРОВ 4',4''-ДИ-(1-МЕТИЛ-1- ГИДРОКСИЭТИНИЛ)-ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6</b>	204
Селуянова А.А., Жигалова А.А., Ибрагимова А.А. <b>СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ</b>	207
Саламатина Е. В., Никольский В. М., Биберина Е.С., Толкачева Л.Н. <b>ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЗД-МЕТАЛЛОВ С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ АМИНОДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ, ОТ РАЗМЕРА ИОНОВ- КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ</b>	210

Иони́на А.М., Терес Ю.Б. <b>ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ТИРОЗИНА В ПРЕПАРАТАХ</b>	<b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ</b>	214
Гаджиева В.А., Мясоедова Т.Н. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ КОЛЛОИДНЫМ РАСТВОРОМ ОКСИДА МЕДИ (I)</b>	<b>ГУМИНОВЫХ РАСТВОРОМ</b>	216
Масалимов А.С., Туктыбаева А.Е., Рахимжанова А.С, Пернебай М.А., Абилканова Ф.Ж., Никольский С.Н. <b>НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ</b>	<b>ОКИСЛИТЕЛЬНО- УГЛЕРОДНЫХ</b>	218
Солоницын А. Р., Мялкин И. В., Кудашов Д. В., Удод К. А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СО<sub>2</sub>-КОРРОЗИИ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ</b>		222
Терес Ю.Б., Мухаметдинов Ч.Р. <b>КОМПОЗИТНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ БЕТУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ НАПРОКСЕНА</b>		224
Фёдорова А.А., Никольский В.М. <b>ИННОВАЦИОННЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА ЦИНКА ОКСИХИНОЛИНОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ</b>		226
Волокитина И.Е., Панин Е.А., Куис Д.В., Лежнев С.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ИННОВАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОВКИ ПОКОВОК И ЗАГОТОВОК КРУГЛОГО ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ</b>		228
Мацукевич И.В., Н.В. Кулинич, В.В. Тавгень <b>ПРЯМОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЙ ПЫЛИ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИТЕЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ</b>	<b>ЖЕЛЕЗО- И ГАЗООЧИСТОК</b>	231
Новик Х.А., Филиппович Л.Н., Игнатович Ж.В., Шахаб С.Н., Шумская Е.Е. <b>КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНЕТИТОМ И КРАСИТЕЛЯМИ В МАТРИЦЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА</b>		235
Коваль К. А., Крюков А. Ю., Десятов А. В. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОКОСЪЁМНИКА ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ</b>		240
Салычиц О.И. <b>ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ МАРГАНЦА (II)</b>		243
Гульпа Д.Ю., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К. <b>ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НА МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПЛАВОВ</b>	<b>НАНОЧАСТИЦ ОЛОВЯННЫХ</b>	246
Бузун А.А., Алисиенок О.А.		

<b>ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНО-СПИРТОВЫХ ДИСПЕРСИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ</b>	<b>251</b>
Савчук Л.Н., Пospelов А.В., Кубрак П.Б., Курило И.И.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ WE43, ZRE1 И QE22</b>	<b>254</b>
Ширвель А.А., Касач А.А., Кубрак П.Б., Курило И.И.	
<b>ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ ТИ НА ЕГО КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ</b>	<b>256</b>
Боуфал В.П., Пянко А.В., Черника А.А., Алисиенок О.А.	
<b>ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Sn-Ni-TiO<sub>2</sub></b>	<b>259</b>
Гурман А.Ю., Матыс В.Г., Богомазова Н.А.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ОЛОВА И СУЛЬФИДА ОЛОВА ИЗ ТИОСУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ</b>	<b>262</b>
Козакевич Д.А., Тарасевич А.В., Матыс В.Г.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА АММОНИЯ</b>	<b>266</b>
Савицкий Н.С., Матыс В.Г., Поплавский В.В.	
<b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКАМИ ФТОРИД-ИОНОВ</b>	<b>270</b>
Кубрак П. Б., Черник А.А., Веко Д. А.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ</b>	<b>274</b>
Пунько И.О., Левицкий И.А.	
<b>ГЛУШЕНИЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ СОЕДИНЕНИЯМИ ТИТАНА</b>	<b>279</b>
Карзан С.Н., Жилинский В.В., Чаевский В.В.	
<b>ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УНМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ</b>	<b>283</b>
Кравченко В.М., Яскельчик В.В.	
<b>ХИМИЧЕСКОЕ ЦИНКОВАНИЕ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ Д16 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВКИ СМЕТА А1-DE ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА</b>	<b>287</b>
Потихонин Д.Е., Осипенко М.А., Яскельчик В.В.	
<b>ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЕВОГО СПЛАВА AZ31 В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАТА КАЛИЯ</b>	<b>291</b>
Усович Т.И., Зубарь Т.И., Труханов А.В., Котельникова А.Н., Панасюк М.И., Яскельчик В.В.	
<b>ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ПЕРМАЛЛОЯ</b>	<b>295</b>

Таиров С.С., Усманов Х.Л., Кадырова З.Р. <b>ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА ПЫЛИ ГАЗООЧИСТКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ДЛЯ ОБЛИЦОВОЧНЫХ ПЛИТ</b>	299
Амонов М.М. <b>КОМПЛЕКСЫ Ni(II) И Cu(II) С АРОИЛГИДРАЗОНАМИ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 5,5-ДИМЕТИЛ-2,4- ДИОКСОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ</b>	302
Умаров Б.Б., Турсунов М.А., Авезов К.Г., Севинчова Д.Н. <b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АРОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА С ГИДРАЗИДАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ</b>	305
Турсунов М.А., Амонов М.М., Умаров Б.Б., Абдиев Б.Ш., Ганиев Б.Ш. <b>РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ(II) ПАРА- МЕТИЛБЕНЗОИЛГИДРАЗОНА БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА</b>	308
Турсунов М.А., Амонов М.М., Умаров Б.Б., Абдиев Б.Ш., Ганиев Б.Ш. <b>ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ АРОИЛГИДРАЗОНОВ БЕНЗОИЛУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА МЕТОДАМИ ИК И ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ</b>	313
Сайфуллаев М.С., Мардонов У.М., Ганиев Б.Ш., Музафаров Ф.И. <b>ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-СТРУКТУРНЫХ, РЕАКЦИОННЫХ И КООРДИНАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ГЛЮТАМИНА</b>	319
Сущик З.В., Печенова Г.Г., Черник А.А. <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА И МАРГАНЦА ИХ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЦЕВО- ЦИНКОВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА</b>	324
Черник И.А., Курило И.И., Черник А.А. <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА</b>	326
Липпинг Я.А., Касач А.А., Пянко А.В., Черник А.А. <b>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Sn-Ni, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub> и WO<sub>3</sub></b>	328
Никитина Е.В., Карфидов Э.А., Селиверстов К.Е., Зайков Ю.П. <b>ИОННАЯ СИЛА РАСПЛАВОВ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ 1 И 5% NdF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, UF<sub>3</sub>, UF<sub>4</sub>, PuF<sub>3</sub></b>	330
Руденко А.В., Катаев А.А., Неупокоева М.М., Ткачева О.Ю. <b>ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ В ЯЧЕЙКАХ С МАЛОРАСХОДУЕМЫМИ АНОДАМИ</b>	331
Конаков А. О., Золотухина Е. В. <b>ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА CuI-CuO-PPy В ОТНОШЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА</b>	333
Холодкова А.Г., Серов А.Н., Ваграмян Т.А. <b>ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛТОЙ ЛАТУНЬЮ</b>	336

Давыдов Д.В., Мельников С.С., Ачох А.Р., Коржов А.Н., Лоза С.А., Бондаренко И.Д.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ ИЗ ГРАДИЕНТА СОЛЕННОСТИ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА</b>	<b>340</b>
Бороздин А.В., Шевелин П.Ю., Эльтерман В.А.	
<b>КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПЛАВА <math>AlCl_3-Et_3NHCl</math></b>	<b>343</b>
Махина В.С., Серов А.Н., Ваграмян Т.А.	
<b>ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ</b>	<b>347</b>
Тихонов Д.А., Кондрашов С.Г., Ченцова Е.В.	
<b>ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА РАСТВОРА НА МИКРОТВЕРДОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ</b>	<b>351</b>
Романенко Л.А., Останина Т.Н., Даринцева А.Б., Трофимова Т.С.	
<b>СРАВНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОСАДКОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ</b>	<b>355</b>
Махина В.С., Серов А.Н., Французова Т.П., Ваграмян Т.А.	
<b>СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО БЕСЦИАНИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА БРОНЗИРОВАНИЯ</b>	<b>359</b>
Курьято Н.А., Дорохов А.В., Князева Л.Г.	
<b>СТОЙКОСТЬ ГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ НА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ</b>	<b>363</b>
Маликина Т.Д., Ковалев В.Е., Урбанович В.С., Григорьев С.В.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ <math>Lu_2O_3 - Eu_2O_3</math> ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ</b>	<b>367</b>
Шейкина М. С., Вишневская Т.А., Мальцева Н. В.	
<b>РАЗРАБОТКА СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ CO</b>	<b>371</b>
Вихман С.В., Лисянский Л.А., Козлов А.С.	
<b>УДАРНО-ВОЛНОВАЯ ОБРАБОТКА СМЕСЕЙ КАРБИДОВ И БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ</b>	<b>375</b>
Прохорик А.А., Ходосова Н.А.	
<b>АНАЛИЗ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА И ФОРМАЛЬДЕГИДА</b>	<b>379</b>
Чернышев А.А., Аписаров А.П., Зайков Ю.П.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН РЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА <math>KF-KBF_4-B_2O_3-KReO_4</math></b>	<b>383</b>
Malтанава Н.М., Pynzar А.А., Ovodok E. А., Gaevskaya T.V., Poznyak S. K.	
<b>HUMIDITY SENSING PROPERTIES OF <math>Ti_3C_2T_x</math> MXENE FILMS</b>	<b>387</b>
Нестерчик Р.И., То К.Т., Голосов Д.А., Бурдовицин В.А., Завадский С.М., Мельников С.Н.	
<b>ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА-ЦИРКОНИЯ РЕАКТИВНЫМ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ МОЗАИЧНОЙ МИШЕНИ</b>	<b>390</b>



Журавлева Я. Ю. <b>ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ</b> <b>Nd(Ba,Mg)(Fe,Co,Cu)<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub></b>	<b>394</b>
Жуков Я. В. <b>РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ТАРНЫХ СТЕКОЛ С</b> <b>ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СТЕКЛОБОЯ</b>	<b>398</b>
Хабибуллина З.В., Чан Ван Туан, Ракоч А.Г. <b>ОСНОВНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВНУТРЕННИХ</b> <b>СЛОЕВ ПЭ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА СПЛАВЕ Д16Т</b>	<b>401</b>
Никитин В.С., Трофимова Т.С., Останина Т.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ</b> <b>НИКЕЛЕВЫХ ПЕН ПО ОТНОШЕНИЮ К АНОДНОЙ РЕАКЦИИ</b> <b>ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ</b>	<b>404</b>
Похоренко А.С., Пилипенко А.А., Щербакова Г.И., Варфоломеев М.С. <b>ГАФНИЙОКСАНАЛЮМОКСАН, КАК СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ</b> <b>ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ В ЛИТЕЙНОМ</b> <b>ПРОИЗВОДСТВЕ</b>	<b>408</b>
Блохина М.Х., Щербакова Г.И. <b>МЕТАЛЛОКАРБОСИЛАНЫ И МОДИФИЦИРОВАННАЯ</b> <b>КАРБИДОКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ</b>	<b>412</b>
Трофимова Т.С., Магафурова М.С., Останина Т.Н., Рудой В.М. <b>ВЛИЯНИЕ ПАВ НА СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПЕН</b>	<b>415</b>
Романюк Н.А., Коржов А.Н., Ковальчук Н.О., Лоза Ю.С., Смышляев Н.А., Лоза С.А. <b>ИЗВЛЕЧЕНИЕ КИСЛОТЫ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО</b> <b>РАСТВОРА ВАНН ОМЕДНЕНИЯ</b>	<b>419</b>
Романюк Н.А., Коржов А.Н., Смышляев Н.А., Ковальчук Н.О., Лоза С.А. <b>ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА РАСТВОРА,</b> <b>СОДЕРЖАЩЕГО БОРНУЮ КИСЛОТУ</b>	<b>422</b>
Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Коржова М.А. <b>ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С БИПОЛЯРНЫМИ</b> <b>МЕМБРАНАМИ</b>	<b>424</b>
Родичева Ю.А., Бурмистров В.А., Мулинцев В.А., Койфман О.И. <b>РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ</b> <b>ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО СУСПЕНЗИОННОГО</b> <b>ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА</b>	<b>428</b>
Иншакова К.А., Бродский В.А., Кладовщикова О.И., Яворский А.Р. <b>ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА</b> <b>ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО</b> <b>ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА</b> <b>(II), АЛЮМИНИЯ (III) И ХРОМА (III) ИЗ</b> <b>ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РАСТВОРА СУЛЬФАТА МАГНИЯ</b>	<b>430</b>
Мацукевич И.В., Маевская О.И., Кульбицкая Л.В. <b>КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ШЛАМА ГАЗООЧИСТОК</b> <b>ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДСТВ</b>	<b>434</b>
Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. <b>КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ LiF-CaF<sub>2</sub> С ДОБАВКАМИ</b> <b>AlF<sub>3</sub> И ScF<sub>3</sub></b>	<b>438</b>

Бухаров Д.Н., Кучерик А.О., Аракелян С.М. <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ НАНОКЛАСТЕРОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА КОЛЛОИДНЫЕ СИСТЕМЫ</b>	441
Дорогова В.А. <b>СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА С КАЛИЕВОЙ ШПИНЕЛЬЮ <math>KMn_2O_4</math> В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ</b>	444
Аллахвердиева Х.В., Намазлы У.В., Кахраманов Н.Т. <b>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И АЛЮМИНИЯ</b>	448
Соборнова В.В., Белов К.В., Ходов И.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КОНФОРМАЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ 2D NOESY в СКСО<sub>2</sub> И ДМСО</b>	452
Жикина Л. А., Норова А. А., Минкин А. М. <b>ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ НА ВЕРОЯТНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ПЛЕНОК <math>SiO_2</math>, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КИСЛОГО ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА В ПРОЦЕССЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА</b>	454
Джалилов А.Т., Киёмов Ш.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ ЭПОКСИУРЕТАНОВОЙ СМОЛЫ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОКСИПРОПИЛМЕТИЛЦЕЛЮЛОЗЫ</b>	457
Сапсалёв Д.В., Мельникова Г.Б., Котов Д.А., Толстая Т.Н., Аксючиц А.В., Чижики С.А. <b>ДВУХСЛОЙНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ</b>	461
Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Иншакова К.А., Ущeko И.С. <b>ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАНОМОДИФИКАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ФОРМЫ НА СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СВМПЭ</b>	465
Аббас Р. <b>СИНТЕЗ ИТТРИЙ-ЖЕЛЕЗИСТОГО ГРАНАТА РАСТВОРНЫМ ГОРЕНИЕМ: ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРА</b>	469
Акулова В.М., Соломянский А.Е., Мельникова Г.Б. <b>ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗОВАННОГО ГЕКСАДЕЦИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА</b>	470
Гасымова Г.Ш., Кахраманов Н.Т., Арзуманова Н.Б., Тагиева А.Л., Агаева Ф.А. <b>ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БЛОК СОПОЛИМЕРА ПОЛИПРОПИЛЕНА И ГРАФИТА</b>	473
Курбанова Р.В., Абдалова С.Р., Кахраманов Н.Т. <b>ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И БЕНТОНИТА</b>	476

Гасанова А.А., Кахраманов Н.Т. <b>ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И ТЕРМОЗОЛЫ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ</b>	480
Гулиев А.Д., Аллахвердиева Х.В., Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т. <b>ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ РАНДОМ ПОЛИПРОПИЛЕНА, БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА И КАОЛИНА</b>	484
Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т. <b>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И МЕТАЛЛОВ</b>	488
Лукин А.А. <b>МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИФЕНОЛОВ В ПИЩЕВЫХ СИСТЕМАХ</b>	492
Гайда У.Ю., Нечай Ю.А. <b>АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКТОВ ДУШИЦЫ</b>	495
Бакирова Э.Р., Лаздина М.Ю., Чернова В.В. <b>ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕЦИКЛИНГА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА</b>	497
Шуршина А.С., Чернова В.В., Кулиш Е.И. <b>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА НА КОНФОРМАЦИОННОЕ И НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СОСТОЯНИЕ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В РАСТВОРЕ</b>	499
Шачнева К.С., Баранова Н.В. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА СУЛЬФАНИЛАМИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ</b>	501
Зуева А.С. <b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДЛИННОСТИ АСПИРИНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ</b>	505
Уварова С. С., Никольский В.М. <b>АНАЛИЗ СТЕАРАТОВ П-А ПОДГРУППЫ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВАХ</b>	508
Козликова Е.Е., Никольский В.М. <b>АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДА В ЛАМИНАРИИ</b>	511
Клындюк Е.А., Сахарчук Н.С., Чижова Е.А. <b>СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ ЖИРОРАСТВОРИМОГО КРАСИТЕЛЯ СУДАН IV ВОДНЫМИ МИЦЕЛЛЯРНЫМИ РАСТВОРАМИ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ TWEEN-80</b>	513
Мокшина Н.Я., Пахомова О.А., Нечепоренко Д.А., Науменко И.Н. <b>ЭКСТРАКЦИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ФАРМПРЕПАРАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ</b>	516
Хрипушин В.В., Мокшина Н.Я., Ефимов А.С., Морозов Н.Д. <b>АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЯ ДИАМЕТРА ФЕРЕТА</b>	519

Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А. <b>ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ХИРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА ЭЛЕКТРОДА ПО ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИИ АНАЛИТОВ</b>	522
Массалимова Л.Ф., Сычева М.А., Зильберг Р.А. <b>НОВАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКАЯ СЕНСОРНАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ВАРФАРИНА</b>	524
Терес Ю.Б., Булышева Е.О., Зильберг Р.А. <b>ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ CU(II), CO(III), ZN(II) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ</b>	526
Минакова Т.А., Служенко И.Н., Вист В.В. <b>ДИСТАНЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ ЧЕРНОЗЕМА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ОТРАЖЕНИЯ</b>	528
Белов К.В., Киселев М.Г., Крестьянинов М.А., Ходов И.А. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ДОЛЕЙ КОНФОРМЕРОВ ТОЛФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ ПО ДАННЫМ ЯДЕРНОГО ЭФФЕКТА ОВЕРХАУЗЕРА</b>	532
Galitskaya O.A. <b>THE REQUIRED AMOUNT OF DATA FOR THE ANALYSIS OF THE SILVER NANOPARTICLE SIZES BY SP-ICP-MS</b>	535
Азизова Г.Х., Машаева С.С., Амиров Ф.А., Мамедов Б.А. <b>АНИЛИН ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ</b>	539
Трифонова И.П., Румянцева Д.Е., Бурмистров В.А. <b>ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА СТЕКЛОВАНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА</b>	540
Аббасова Л.Ш., Маммедов Б.А. <b>СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ АЛЛИЛСАЛИЦИЛАТА СО СТИРОЛОМ</b>	543
Dostuyeva V.M., Arzumanova N.B., Mamedov B.A. <b>ASSESSMENT OF THE INFLUENCE OF ANTIMICROBIAL ADDITIVE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON BLEND OF POLYPROPYLENE/ MAGNESIUM HYDROXIDE</b>	546
Вахабова В.А., Гулиев К.Г., Мамедова А.Ф. <b>СИНТЕЗ 2-ПАРА-АМИНОФЕНИЛ ЦИКЛОПРОПИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ</b>	548
Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т. <b>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЫ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ</b>	550

Шабельский В.С., Лисицкая Р.П. <b>ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА СЕНСОРОВ ПЬЕЗОВЕСОВ ДЛЯ АНАЛИЗА БЕНЗИНОВ С РАЗНЫМ ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ</b>	<b>553</b>
Никитина Е.В., Э.А. Карфидов, К.Е. Селиверстов <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ NiTi, NiCr В РАСПЛАВЕ KCl-LiCl С ДОБАВЛЕНИЕМ 1 И 5% CeCl<sub>3</sub> и Li<sub>2</sub>O</b>	<b>558</b>
<b>СОДЕРЖАНИЕ</b>	<b>559</b>

Научное издание

## **ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ-2022**

Материалы международной научно-технической конференции  
молодых ученых  
Электронный ресурс

В авторской редакции

Ответственный за выпуск:  
А.А. Черник

Компьютерная верстка:  
Липпинг Я.А., Алисиенок О.А.

Усл. печ. л. 33,31. Уч.-изд. л. 34,38.

Издатель и полиграфическое исполнение:  
УО «Белорусский государственный технологический университет».  
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,  
распространителя печатных изданий №1/227 от 20.03.2014.  
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.