



Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический  
университет»



*Посвящается 100-летию заслуженного деятеля  
науки БССР, доктора химических наук,  
профессора Г.И. Новикова*

# **Инновационные материалы и технологии – 2024**

Материалы международной научно-технической  
конференции молодых ученых

г. Минск, Республика Беларусь  
31 марта – 4 апреля 2024 г.



## **IMT-2024**

International Scientific and Technical Conference  
of Young Scientists

### **Innovation Materials and Technologies**

March 31 – April 04, 2024  
Minsk, Republic of Belarus

УДК 001.895:005.745(06)  
ББК 30.37я43

**Инновационные материалы и технологии** : материалы  
Международ. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 31 марта –  
04 апреля 2024 г. – Минск : БГТУ, 2024. – 555 с.  
ISBN 978-985-897-211-0.

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

Члены редколлегии:

ректор, д-р техн. наук, проф. И.В. Войтов  
зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим.  
наук, доц. А.А. Черник  
доц. кафедры Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим.  
наук О.А. Алисиенок

**ISBN 978-985-897-211-0**

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2024

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:**

### **Председатель:**

Войтов И.В. – ректор Белорусского государственного технологического университета, д-р техн. наук, профессор

### **Заместители председателя:**

Сакович А.А. – первый проректор, канд. техн. наук, доцент.

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);

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;

Мардонов Б.Т. – ректор Навоийского государственного горно-технологического университета, д-р техн. наук, профессор;

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

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

Нурмуродов Т.И. – проректор по научной работе и инновациям Навоийского государственного горного института, Республика Узбекистан, г. Навои, д-р техн. наук, профессор;

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;  
Турабджанов С.М. – ректор Ташкентского государственного технического университета имени Ислама Каримова, д-р техн. наук, профессор, академик Академии наук Республики Узбекистан;  
Ушак Светлана – профессор Университета Антофагасты, Антофагаста, Чили;  
Флейшер В.Л. – проректор по научной работе БГТУ, канд. техн. наук, доцент;  
Шилова О.А. – д-р. хим. наук, профессор ИХС РАН, Санкт-Петербург, РФ;  
Черник Е.О. – начальник отдела организации научно-технических мероприятий, научных изданий и НИРС БГТУ.

И.В. Войтов, профессор, д-р техн. наук,  
П.Б. Кубрак, доц., канд. хим. наук  
БГТУ, г.Минск, Республика Беларусь

## **СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

Водород – уникальное вещество, он может быть использован и как топливо, и как реагент в различных процессах (от химических до процессов в пищевой и металлургической промышленности). В химической промышленности, например, до 80% потребления водорода расходуется в процессах синтеза аммиака и метанола. Под водородной энергетикой принято понимать систему энергообеспечения, основанную на применении водорода в качестве вторичного энергоносителя.

Сам термин водородная энергетика, как принято считать специалистами, был впервые предложен Джоном Бокрисом (John Bockris) в компании General Motors в 1970 г. Главный вклад в исследования в этом направлении внесли ученые США, Европы, СССР и Японии. В 2000-х годах внимание к концепции водородной энергетики заметно ослабело, однако интерес вновь возник в середине 2010-х годов. Именно тогда Международное энергетическое агентство (IEA), а также крупнейшие мировые экономики, многие научно-исследовательские, промышленные и инвестиционные структуры стали проявлять повышенный интерес к глобальному переходу на безуглеродную водородную энергетику. Активное участие в этом процессе принимает Министерство энергетики США (United States Department of Energy или DOE).

Сегодня в США, в странах ЕЭС, в Японии, Китае приняты и реализуются национальные и международные программы по разработке элементов водородной энергетики, в том числе на возобновляемых источниках энергии (ВИЭ), ведется активная пропагандистская кампания. В Мадриде, Риме, Амстердаме, Стокгольме и других европейских столицах ходят автобусы на водороде. Исландия практически полностью переходит на водородную энергетику: водородные двигатели устанавливаются на катера, автомобили, источниками тепла на водороде отапливаются дома.

В последние годы вопрос о необходимости создания альтернативной энергетике встал еще более остро, поскольку заметно ужесточились технологические и экологические требования к используемым сырьевым материалам и технологиям. В январе 2017 г. на корпоративной основе был создан Международный Водородный Совет (Hydrogen Council), объединивший такие крупнейшие мировые энер-

гетические компании, заинтересованные в создании, продвижении и спонсировании глобальной водородной энергетики, как: Air Liquid, Alstom, AngloAmerican, BMW Group, Daimler, Engie, Honda, Hyundai, Kawasaki, Shell, Linde Group, Total и Toyota.

Hydrogen Council определил ключевую роль водорода в решении вопросов эффективной водородной энергетики исходя из следующих соображений:

- водород можно получать на основе множества сырьевых источников и процессов, при этом могут варьироваться количества образующихся парниковых или иных вредных газов, а также стоимостные и инфраструктурные показатели;

- водород и водородные топливные ячейки могут постепенно войти в состав всей мировой энергетической системы;

- инфраструктура водородной энергетики является дорогостоящей, однако грамотное использование комбинированных способов передачи энергии может обеспечить более низкие инвестиционные вливания

В настоящее время основными потребителями водорода в мире являются: нефтепереработка (45%), производители аммиака и метанола (36% и 14%, соответственно) и металлургия (5%).

Доля мирового энергетического рынка, использующего технологии с применением водорода, пока еще мала (по некоторым сведениям менее 1%). Этот сектор рынка фактически находится на стадии своего зарождения, однако развивается весьма успешно.

Для развития водородной энергетики необходимо решение трех основных проблем – это производство водорода, аккумулирование и использование его для получения электроэнергии, т.е. разработка топливных элементов.

Водород практически не встречается на земле в чистом виде и поэтому извлекается из других соединений с помощью различных физико-химических методов.

По этим способам его разделяют на цветовые градации.

**Зеленый** – производится из возобновляемых источников энергии методом электролиза воды.

**Голубой** – производится из природного газа, а вредные отходы улавливаются для вторичного использования. Тем не менее идеально чистым этот метод не назовешь.

**Розовый или красный** – произведенный при помощи атомной энергии.

**Серый** – водород получают путем конверсии метана. При его производстве вредные отходы выбрасываются в атмосферу.

**Коричневый** – водород получают в результате газификации угля. Этот метод также после себя оставляет парниковые газы.

Еще существуют технологии получения биоводорода из мусора и этанола, но их доля чрезвычайно мала.

На сегодняшний день более 90% мирового производства водорода приходится на такие процессы как паровая конверсия метана, пригодного газа и других углеводородов, газификация угля, которые имеют достаточно существенный углеродный след. Наиболее экологически безопасным является получение водорода методом электролиза воды. Однако этот метод характеризуется и наибольшей стоимостью производимого водорода (до 10 долл. за килограмм), что связано с высокими затратами электрической энергии на проведение процесса электролиза. В связи с этим доля «зеленого» водорода в мировом производстве не превышает 5%.

Паровая конверсия метана и электролиз являются базовыми технологиями, вокруг которых, как ожидается, и будет развиваться сектор производства водорода в будущем. Существуют и другие способы получения водорода, находящиеся на более ранних стадиях коммерциализации: это плазменный риформинг, риформинг с применением ионных мембран, микроканальные реакторы, высокотемпературные газоохлаждаемые ядерные реакторы и ряд других.

В Республике Беларусь пик интереса к водородной энергетике приходился на 2000-2010 годы. В это время академией наук совместно с министерством образования выполнялись государственные научные программы, направленные на получение, хранение и применение водорода в различных отраслях народного хозяйства. В частности, в БГТУ были выполнены исследования термо-электрохимических циклов получения водорода в щелочных средах на основе йодид-йодатных превращений.

Цикл работал по двухступенчатой схеме: первая – ступень термического разложения йодата калия с образованием кислорода и йодида калия при 800-820 К. Здесь кислород – товарный продукт, а KI в виде щелочного раствора подвергался электролизу с выделением на катоде водорода (вторая ступень), на аноде йодид окислялся до йодата. При этом из охлажденного анолита кристаллизовался  $KIO_3$ , который термически разлагался на  $O_2$  и KI, а последний возвращался в голову процесса. Водород выводился из электролизера как главный товарный продукт.

Особое внимание уделялось электрохимическому получению водорода, как наиболее перспективной и экологически безопасной технологии. Как было указано ранее, основной вклад в стоимость электролитического водорода вносят затраты электроэнергии на его

производство (около 50 кВт·ч/кг). Основным направлением исследований являлось снижение удельного энергопотребления при получении водорода за счет снижения напряжения на электролизере.

На кафедре технологии электрохимических производств и материалов электронной техники исследовали возможность деполяризации анодного процесса при электролизе водных растворов этанолом и другими веществами. Замена анодного процесса выделения кислорода на аноде реакцией окисления этанола позволило снизить удельные энергозатраты на 20% по сравнению с классическим электролизом воды. Исследованы анодно-активные добавки моно- и полиядерных гидроксокомплексов поливалентных металлов, позволяющих значительно снизить поляризацию при анодной конверсии этанола.

В БГТУ разработаны и исследованы катодные материалы для щелочных электролизеров на основе никелевых композиционных покрытий, пористых объемно-пористых электродов, обладающих высокими электрокаталитическими свойствами. Наибольшее снижение перенапряжения катодной реакции выделения водорода (на 0,35 В по сравнению с используемыми в промышленности катодами) происходило на поверхности электродов с композиционными покрытиями, состоящими из никелевой серосодержащей матрицы и равномерно распределенных в ней многостенных углеродных нанотрубок. Похожими характеристиками обладали также электроды из пористого титана с нанесенными гальваническими покрытиями из сплава Ni-Pd.

Немалое внимание было уделено проблеме обратимого аккумуляирования водорода. Необходимо отметить, что принципы хранения и транспортировки водорода во многом сходны с таковыми для других газов. В малых количествах водород хранят и транспортируют в стандартных баллонах под давлением до 20 МПа. Для крупномасштабного хранения газообразного водорода используют естественные и искусственные подземные хранилища (выработанные месторождения нефти и газа); естественные и искусственные подземные пустоты (горные выработки); водоносные горизонты. При этом хранение водорода оказывается более дорогим и сложным, чем хранение природного газа, т. к. коэффициент диффузии H<sub>2</sub> на порядок больше, чем у природного газа, и H<sub>2</sub> имеет меньшую плотность. Диффузионные потери H<sub>2</sub> примерно 5% в год.

Водород можно хранить в виде гидридов некоторых интерметаллических соединений (на каждую молекулу соединения – несколько атомов водорода; в результате плотность H<sub>2</sub> в единице объема такого гидрида превышает плотность жидкого H<sub>2</sub>). Однако для таких систем проблемным вопросом остается извлечение водорода из гидридов, чаще всего требующего применения высоких температур.

В БГТУ разработаны методики и установки для обратимой сорбции-десорбции водорода углеродными наноматериалами. Химико-гальваническая активация углеродных материалов позволила достичь содержания по водороду 2% масс. с отдачей по емкости при разряде до 90% без использования повышенных температур. К сожалению, сворачивание государственных программ научных исследований не позволило продолжить совершенствования разработок в данном направлении.

Таким образом, работа ученых и преподавателей БГТУ в период повышенного интереса к водородным технологиям находилась на уровне наиболее высоких мировых достижений, велись работы по совместным научным проектам со странами ближнего и дальнего зарубежья, проводилась работа с предприятиями, имеющими в эксплуатации электролизеры для получения водорода.

В настоящее время, в связи со сложившейся геополитической обстановкой, работа белорусских ученых в области водородной энергетики идет не так активно, как десятилетие назад, но вектор сотрудничества, направленный в сторону Российской Федерации и Китая, позволяет ряду исследователей не прекращать свою работу.

Что же касается последней информации о мировой водородной экономике от Совета по водородным технологиям и McKinsey & Company, то можно резюмировать:

1. Водород будет играть решающую роль в декарбонизации секторов, которые трудно сократить, обеспечит масштабную транспортировку энергии в регионы с ограниченными ресурсами и создаст чистую и устойчивую энергетическую систему. Его развертывание находится в переломном моменте – с одной стороны, есть попутные ветры, такие как растущий и постепенно созревающий портфель проектов и поддерживающее регулирование декарбонизации. С другой стороны, существуют препятствия: рост затрат, задержки в реализации проектов, сохраняющаяся неопределенность в области регулирования и более высокие затраты на финансирование.

2. Портфель проектов растет: во всех регионах объявлено о более чем 1400 проектах (по сравнению с примерно 1040 в предыдущей публикации), что составляет 570 млрд долларов США инвестиций (ранее 435 млрд долларов США) и 45 млн тонн в год поставок чистого водорода до 2030 года (ранее 38 млн тонн в год). Больше всего проектов в Европе (540), за ней следует Северная Америка (248). Четверть проектов с известной датой ввода в эксплуатацию продвинулась после принятия окончательного инвестиционного решения (FID), что составляет 7% от общего объема объявленных инвестиций. Инвестиции созревают: 110 млрд долларов США в области предварительного про-

ектирования и проектирования (FEED) и за его пределами (по сравнению с 75 млрд долларов США), при этом 60%-ный рост инвестиций в рамках FEED составляет 110 млрд долларов США. Внедрение электролиза во всем мире продемонстрировало аналогичный рост, преодолев отметку в 1 гигавайт (ГВт) (по сравнению с 0,7 ГВт ранее), при этом около 12 ГВт мощностей прошли FID.

3. Нормативно-правовая база в целом развивается. Например, поддержка осуществляется через налоговые льготы на производство (PTC) и финансовую поддержку водородных хабов в США, мандаты на возобновляемый водород в Директиве по возобновляемым источникам энергии (RED III) в Европе или контракты на разницу цен (CfD) в Японии. Тем не менее, сохраняются регуляторные неопределенности, такие как определение требований для получения Закона США о снижении инфляции (IRA) PTC и внедрение RED III в государствах-членах ЕС, что означает, что эта политика еще не полностью повлияла на рынок.

4. Индустрия чистого водорода сталкивается с препятствиями. Затраты и ожидания по затратам существенно выросли, особенно в отношении возобновляемого водорода. Ориентировочная нормированная стоимость производства возобновляемого водорода (LCOH) составляет от 4,5 до 6,5 долларов США за килограмм (USD/кг), если он будет построен сегодня, что на 30-65% больше. Этот рост вызван несколькими факторами – более высокими затратами на рабочую силу и материалы, более высокими затратами на построение баланса электролизеров, увеличением капитальных затрат на 3-5 процентных пунктов, а также увеличением стоимости возобновляемой энергии более чем на 30%. Тем не менее, ожидается, что к 2030 году стоимость производства возобновляемого водорода снизится до 2,5-4,0 долларов США за кг, что обусловлено достижениями в области технологии электролизеров, экономией на масштабе производства, усовершенствованием конструкции и снижением затрат на возобновляемые источники энергии.

5. Встречные ветры вызвали более медленное развитие мировой водородной отрасли, чем ожидалось ранее. Такие препятствия отражаются, например, в 10-процентном сокращении заявленных поставок чистого водорода до 2025 года. Вероятно, потребуются согласованные действия промышленности и правительств для дальнейшего глобального роста чистого водорода, что будет способствовать дальнейшей декарбонизации.

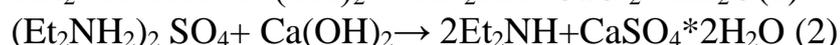
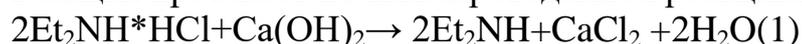
А.Н.Бобокулов., Д.З.Эшметова., А.У.Эркаев., З.К. Тоиров  
Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ДИЭТИЛАМИНА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФИЛЬТРАТА В ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТА КАЛИЯ ИЗ ХЛОРИДА КАЛИЯ КОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

При производстве сульфата калия в присутствии диэтиламина методом конверсии очень важно после фильтрации сульфата калия извлечь диэтилмин из жидкой фазы и вернуть его в процесс. Причина в том, что диэтиламин, возвращаемый в процесс оказывает большое влияние на цену продукта.

Для регенерации  $\text{Et}_2\text{NH}$  добавляли 15 %-ное известковое молоко (ИМ) соотношения ВМР:ИМ=1:2.

Реакция протекает по нижеприведенной реакции:



**Таблица 1 – Материальные потоки дистилляции ВМР с известковым молоком относительно чистых солей на 100 гр ВМР**

№	Содержание гидрохлорида и сульфата диэтиламина ВМР		Количество расхода $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакции		Количество кальциевых соединений по реакции		Количество образующейся $\text{Et}_2\text{NH}$ по реакции	
	$\text{Et}_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$	$(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2 \text{SO}_4$	1	2	(1) $\text{CaCl}_2$	(2) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	2
1	32,5	11,84	10,98	3,59	16,47	8,34	21,66	7,08
2	36,54	16,06	12,33	4,87	18,52	11,32	24,36	9,60
3	48,78	18,04	16,46	5,47	24,72	12,71	32,52	10,78
4	53,22	24,57	17,96	7,45	26,97	17,32	35,48	14,70

Анологичная закономерность наблюдается в отношении содержания диэтиламина в конденсате и показателя светопереломления конденсата.

Иная закономерность наблюдается по степени выделения диэтиламина в газовую фазу, т.е. максимальная степень 41,53-42,30% достигается при степени упарки маточного раствора сульфата калия 40-45%.

**Таблица 2 – Влияние технологических параметров на процесс второй стадии дистилляции диэтиламина в присутствии известкового молока**

№	Степень упарки, %	Соотношение второй маточный раствор (ВМР): известковое молоко	Плотность конденсата, г/см <sup>3</sup>	Содержание ДЭА в конденсате, %	Показатель светопереломления конденсата, n <sup>25</sup>	Степень выделения ДЭА в газовую фазу, %
1	10	100:200	0,710	99,0	1,391	20,58
2	20	100:200	0,720	98,0	1,391	25,61
3	40	100:200	0,720	98,0	1,391	41,53
4	45	100:200	0,720	98,0	1,391	42,30

\*-номера образцов соответствуют номерам таблицы 1

Как показали исследования при 90° в течении 30 минут общая потеря массы составляет 20%. При конденсации получается более 90 %-ного Et<sub>2</sub>NH, который возвращается на начало процесса конверсии хлорида калия с серной кислотой.

**Таблица 3 – Реологические свойства фильтрата**

№	Плотность (г/см <sup>3</sup> ) при температуре, °С				Вязкость (сПз) при температуре, °С				Свето-преломление n <sup>20</sup>
	20	40	60	80	20	40	60	80	
1	1095	1090	1085	1080	13.05	8.01	4.10	2.80	1.397
2	1105	1100	1095	1085	12.84	8.03	4.27	3.171	1.398
3	1055	1050	1045	1040	13.92	8.47	4.41	3.30	1.401
4	1071	1061	1053	1040	13.59	8.61	4.46	3.70	1.403

\*-номера образцов соответствуют номерами таблицы 2

Для проведения технологических реагентов необходимы реологические свойства суспензии и жидкой фазы реакционной системы. С изменением порядка подачи исходных компонентов в процесс при температуре от 20 до 80°С плотность и вязкость фильтратов колеблются в интервалах 1,040-1,095 г/см<sup>3</sup> и 2,80-13,59 сПз соответственно.

Также образуются суспензии содержащие твердый дигидросульфат кальция (гипс) и жидкую фазу раствора хлорида кальция. Соотношение Ж:Т составляет 14,5:1, а содержание хлорида кальция в жидкой фазе составляет 11,53%. Как показал рентгенофазовый анализ твердая фаза состоит из дигидросульфата кальция. После отделения и промывки получается чистый гипс и раствор хлорида кальция, в кото-

ром предлагается их использовать в качестве добавки в производстве строительных материалов.

**Заключение:** проведён сернокислотный сравнительный анализ процессов упарки фильтратов, образующихся после конверсии хлорида калия в присутствии ДЭА и двухстадийной дистилляции маточных растворов. Доказано, что с технологической и экономической точки зрения эффективно упаривать фильтрат, образующийся после конверсии. Полученные данные позволяют считать оптимальными следующие технологические параметры отгонки ДЭА с известковым молоком: концентрация и норма ИМ – 15 и 150 % соответственно, степень регенерации ДЭА составляет не менее 96%.

По реологическим свойствам промежуточные растворы оказались легкотекучими и их возможно без ограничений транспортировать существующими перекачивающими устройствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mazunin S.A. Chechulin V.L. Prikladnye aspekty ispolzovaniya aminov dlya proizvodstva neorganicheskikh soley v sistemakh s vysalivaniem / *Ximicheskaya promyshlennost.* – Sankt-Peterburg. – 2010. – P. 170-179.

2. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983.

3. Соловьева А. Н., Шокин И. Н., Яхонтова Е. Л. // Химия и химическая технология: сб. аспирантов и соискателей. Алма-Ата. 1967. Вып. 6. С. 206–211.

4. Eshmetova D.Z., Bobokulov A.N., A.U.Erkaev, Z.K.Toirov., Kambarov A. Research of evaporation process of mother liquor in the production of potassium bicarbonate by amine methods// *International Journal of Early Childhood Special Education (INT-JECS)ISSN: 1308-5581 Vol 14, Issue 04 2022 DOI: 10.9756/INT-JECSE/V14I4.69*

5. Эшметова Д.З., Эркаев А.У., Тоиров З.К., Бобокулов А.Н., Туракулов Б.Б., Дормешкин О.Б. Изучение некоторых физико-химических свойств системы  $\text{Et}_2\text{NH}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ //Материалы докладов 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов 31 января – 12 февраля 2022 года. Минск 2022

Н.Г. Борсук, В.О. Шабловский, А.В. Тучковская, О.Г. Пап  
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
Минск, Республика Беларусь

## **ПОЛУЧЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ РАДИОНУКЛИДОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТА ТИТАНА**

Разработка эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных растворов актуально в связи с важностью радиоэкологических проблем, вызванных накоплением и распространением радиоактивных загрязнений в окружающей среде[1].

Синтезированные нами сорбенты представляют собой разновидности силикатов титана, проявляющие высокую избирательность при сорбции радионуклидов цезия и стронция.

Классический синтез силикатов титана протекает путем гидролиза и обработки щелочами смесей органо-производных (алкоксидов) титана и кремния или их солей. Последующая гидротермальная обработка проводится при высоких значениях рН и температуре 180-200<sup>0</sup>С в течение нескольких суток. Недостатками данного способа являются низкая продуктивность, большая энергоемкость, а также длительность процесса[2].

Нами для получения силикатов титана были выбраны более мягкие условия, а именно: температура 105-120<sup>0</sup>С, время синтеза – 24 часа.

Для синтеза сорбентов был использован раствор фосфата титана (III), полученный путем взаимодействия металлического титана с водными растворами фосфорной кислоты в присутствии промоторов, а также силикат натрия, гексафторкремниевая кислота, окислители и регуляторы кислотности. Синтез проводился по двум методикам. В первом случае источником кремния при получении сорбента являлись соль – силикат натрия и гексафторкремниевая кислота. Во втором случае – только гексафторкремниевая кислота. Дальнейшая гидротермальная обработка растворов фосфата титана (III) и кремнийсодержащих соединений при заданных значениях рН реакционной среды привели к получению образцов силиката титана с аморфизированной структурой (рис 1), а также силикатов титана со структурой иванюкита (рис 2).

Испытания сорбционных характеристик неорганических сорбентов проводили в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН).

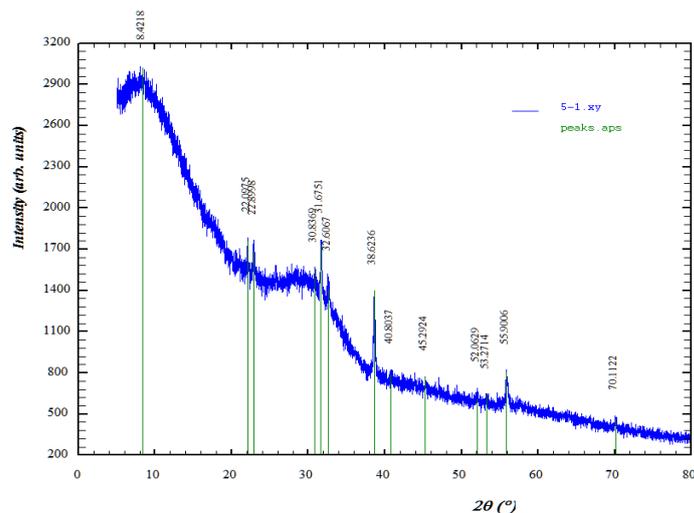


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца 5-ГТ

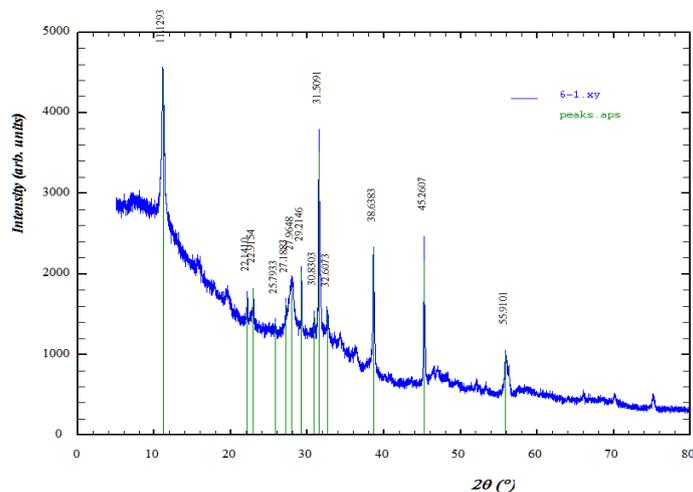


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца 6-ГТ

Сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  изучали в статических условиях при перемешивании из растворов  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  нитрата натрия и  $0,01 \text{ моль/дм}^3$  хлорида кальция соответственно, в которые перед началом экспериментов вносили индикаторные количества радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в количестве около  $10^5 \text{ Бк/дм}^3$ . Эксперименты проводили при  $\text{pH}=6,0$  и в течение 48 часов.

После окончания эксперимента смесь фильтровали и в фильтрате определяли удельную активность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения ( $K_d$ ) по формуле:

$$K_d = [(A_0 - A_p)/A_p](V_p/m_c),$$

где  $A_0$ ,  $A_p$  – соответственно исходная и равновесная удельная активность радионуклида,  $\text{Бк/дм}^3$ ;  $V_p$  – объем жидкой фазы,  $\text{см}^3$ ;  $m_c$  – масса сорбента, г.

Удельную активность  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием гамма- и бета-спектроскопического тракта соответственно.

Испытаниям подвергали образцы силикатов титана, полученные нами при различных соотношениях компонентов и температурах  $105^{\circ}\text{C}$ - $120^{\circ}\text{C}$  под номерами 5-ГТ и 6-ГТ.

Для сравнения исследовали в аналогичных условиях сорбенты ТС-1 (титансиликат натрия), ФТ-1 (фосфат титана), полученные в ИХТРЭМС КНЦ РАН г. Апатиты, а также сорбенты, синтезированные в ИФХЭ РАН – ФНС-10 (ферроцианид никеля-калия) и МДМ (модифицированный диоксид марганца).

Были изучены также сорбенты производства НПФ «Термоксид» – Термоксид-3К (на основе диоксидов титана и циркония) и Термоксид-35 (на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония), а также клиноптилолит производства ООО «ЦеоМакс». Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2.

Полученные результаты показывают, что образцы 5-ГТ и 6-ГТ обладают хорошими сорбционными характеристиками по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  ( $K_d$   $^{90}\text{Sr}$  более  $1,0 \times 10^4$   $\text{cm}^3/\text{g}$ ) и практически не уступают сорбентам ФТ-1 и СТ-1 и превосходят сорбенты МДМ и Термоксид-3К. Образцы 5-ГТ и 6-ГТ проявили высокие сорбционные свойства и по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  ( $K_d$   $^{137}\text{Cs}$  более  $1,0 \times 10^4$   $\text{cm}^3/\text{g}$ ), практически не уступая сорбентам СТ-1 и ФНС-10.

**Таблица 1 - Значения коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  на сорбентах**

Наименование образца	$K_d$ $^{90}\text{Sr}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	Наименование образца	$K_d$ $^{90}\text{Sr}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$
5-ГТ	$1,8 \times 10^4$	ФТ-1	$4,6 \times 10^4$
6-ГТ	$1,2 \times 10^4$	ТС-1	$3,5 \times 10^4$
		МДМ	$8,6 \times 10^3$
		Термоксид-3К	217

**Таблица 2 - Значения коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  на сорбентах в растворах нитрата натрия**

Образец	$K_d$ $^{137}\text{Cs}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$ в растворе $\text{NaNO}_3$		Образец	$K_d$ $^{137}\text{Cs}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$ в растворе $\text{NaNO}_3$	
	0,1М $\text{NaNO}_3$	1М		0,1М $\text{NaNO}_3$	1М $\text{NaNO}_3$
5-ГТ	$4,0 \times 10^4$		ФТ-1	$2,2 \times 10^3$	149
6-ГТ	$2,2 \times 10^4$		ТС-1	$4,6 \times 10^4$	$4,1 \times 10^4$
			ФНС-10	$8,4 \times 10^4$	$7,3 \times 10^4$
			Термоксид-35	$1,2 \times 10^5$	
			Клиноптилолит	$2,1 \times 10^3$	115

В сильно солевом растворе (1,0 моль/дм<sup>3</sup> нитрата натрия) по отношению к <sup>137</sup>Cs наилучшими показателями обладал образец 5-ГТ.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что полученные нами сорбенты имеют высокие значения коэффициентов распределения как по <sup>137</sup>Cs, так и по <sup>90</sup>Sr. Так, например, для образца 5-ГТ  $K_d$  <sup>90</sup>Sr имеет значение порядка  $2,0 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г, а аналогичный параметр для <sup>137</sup>Cs соответствует  $4,0 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г.

Таким образом, было показано, что сорбенты на основе силиката титана могут быть использованы для одновременного извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного состава. Образцы сорбентов, взятые для сравнения, могут поглощать либо только цезий, либо только стронций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Милютин, В.В. Современные сорбционные материалы для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция / В.В. Милютин, Н.А. Некрасова, В.О. Каптаков // Радиоактивные отходы. - 2020. – № 4(13). – С. 80-89.

2. Clearfield, A. In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanates / A. Clearfield, A. Tripathi, D. Medvedev, A. J. Celestian, J. B. Parise // Journal of Materials Science - 2006. – № 41(5), – P. 1325–1333.

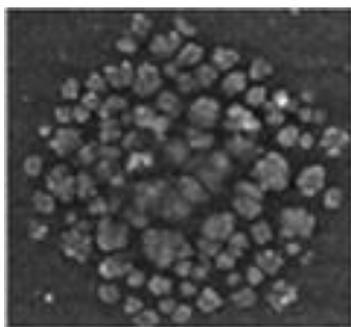
**ДИФФУЗИОННАЯ МОДЕЛЬ КЛАСТЕРНОЙ НАНОПЛЕНКИ**

Материалы на основе кластерных наноструктур различного состава являются перспективными образцами для формирования инновационных технологических решений для широкого спектра промышленных отраслей [1]. Такими материалами являются металлические кластерные структуры благородных металлов (Ag, Au и их комплексы), обладающие электрофизическими свойствами, обусловленными их заранее заданной геометрией [2].

Такие образцы удобно синтезировать лазерным осаждением из коллоидного раствора наночастиц [3]. Кластерные покрытия формировались за счет неоднократных лазерных сканирований (от 5 до 20) стеклянной мишени в коллоидном растворе лазерным источником излучения YAG:Nd<sup>3+</sup> с длиной волны 1,06 мкм с гауссовым профилем при варьировании мощности, диаметра пучка и его скорости движения.

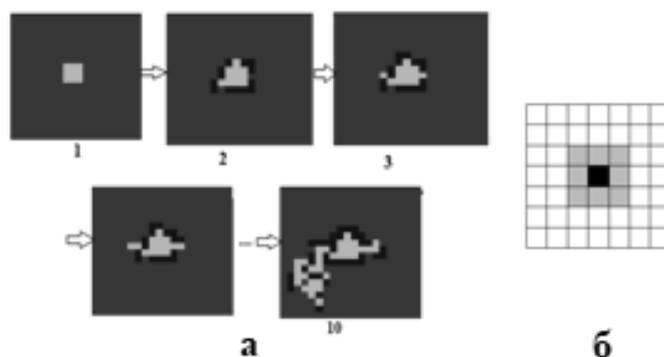
Для предварительной оценки геометрии синтезируемых покрытий удобно использовать компьютерное моделирование их структуры. Исследование структуры образцов, полученных экспериментально и процессов, протекающих во время их синтеза, демонстрирует их фрактальный диффузионный характер. Так, на рис. 1 приведено АСМ-изображение кластерной Au нанопленки [3] с диффузионным характером структуры, полученной при диаметре пучка 50 мкм, мощностью излучения 2,5 Вт, скорости движения 5 мм/с, осажденной на стеклянную подложку из коллоидного раствора наночастиц Au со средним размером 50 нм в глицерине. В ходе синтеза наблюдалось кипение глицерина в области лазерного воздействия, что позволяет в первом приближении температуру системы как величину, равную 290<sup>0</sup> С.

Фрактальная размерность образца, оцененная методом boxcounting [4] составила величину порядка 1,922. В связи с этим в качестве модели структуры выбиралось диффузионное приближение фрактальной инвазивной перколяции [5]. В рамках данной модели на двумерной расчетной области, начиная от заданных областей роста, формировался фрактальный кластер.



**Рисунок 1 – АСМ-изображение системы Au нанокластеров с размерами объектов до 300 нм**

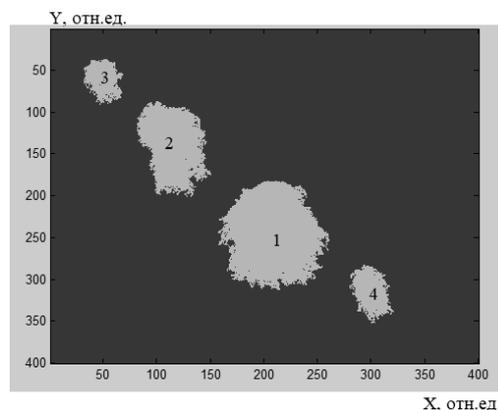
Для описания процесса оккупации свободных участков расчетной области использовался клеточный автомат (рис.2а) в окрестности Мура (рис. 2б) [5], причем клетки становились занятыми с заданной вероятностью. Эта вероятность ( $\beta$ ) полагалась пропорциональной температуре текущей ячейки ( $i,j$ ) расчетной области как:  $\beta \sim T_{ij}/L$ , где  $L$  – относительная длина стороны расчетной области. В центральной подобласти расчетной области располагался источник излучения, нагревавший систему до температуры кипения (для глицерина она составляла величину  $290^{\circ}\text{C}$ ). В остальной области значение температуры полагалось равной среднему значению в  $150^{\circ}\text{C}$ .



**Рисунок 2 – Схема модели: Клеточный автомат после итераций 1 -10(а), окрестность Мура (б)**

Предложенная модель была реализована в среде MATLAB. На рис.3 приведено модельное изображение кластерной системы. На рис.3 кластеры 1 и 2 сформированы в области лазерного воздействия, фигуры 3 и 4 – вне нее. Результаты моделирования на качественном уровне соответствуют результатам эксперимента.

В результате моделирования получилось добиться погрешностей по фрактальным размерностям порядка  $10^{-2}$ , что свидетельствует о достаточно хорошей адекватности модельного приближения.



**Рисунок 3 – Результаты моделирования:  
фрактальная перколяционная структура**

Таким образом, представленная модель может быть использована как модель первого приближения для описания кластерных наносистем благородных металлов, полученных лазерным осаждением на подложку из коллоидного раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Malik S. Nanotechnology: A Revolution in Modern Industry / S. Malik, K. Muhammad, Y. Waheed// *Molecules*. – 2023. – 28(2). – P. 661.
2. Аракелян, С.М. Топологические лазерно индуцированные квантовые состояния в нанокластерных структурах: фундаментальные эффекты и возможные применения (электрофизика и оптика)/ С.М. Аракелян, Т. А. Худаберганов, А. В. Истратов, А. В. Осипов, К. С. Хорьков// *Оптика и спектроскопия*. –2019. – 127:1. – С. 125–136;
3. Бухаров, Д.Н. Моделирование процессов формирования систем нанокластеров благородных металлов при осаждении из коллоидного раствора / Д.Н. Бухаров, А. В. Осипов, А. О. Кучерик, С.М. Аракелян// *Известия РАН. Сер. физ.* – 2023 . – № 11, том 87. – с. 1619-1625.
4. Gonzato, G. (). A practical implementation of the box counting algorithm/ G. Gonzato//*Computers & Geosciences* – 1998. – COMPUT GEOSCI. – 24. – PP. 95-100.
5. Agyingi, E. Eden Model Simulation of Re-Epithelialization and Angiogenesis of an Epidermal Wound/ E. Agyingi, L. Wakabayashi, T. Wiandt, S. Maggelakis// *Processes*. – 2018. –6. – 207.

**ЭНТАЛЬПИИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СМЕШАННЫХ  
КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С L-ГИСТИДИНОМ  
И ОЛИГОГЛИЦИНАМИ**

Потенциометрическим и калориметрическим методами изучена система  $Ni^{2+}$ -диглицин – L-гистидин в водном растворе при  $T = 298,15$  К ( $KNO_3$ ). С помощью потенциометрических измерений определен состав и устойчивость смешаннолигандного комплекса  $Ni(GG)(His)$ . Исследования проводили при соотношениях  $Ni : (GG + His) = 1 : 4; 1 : 6$ . Концентрации диглицина и L-гистидина находились в соотношении  $3 : 1$  и  $5 : 1$ . Полученные при разных соотношениях диглицина и L-гистидина значения  $lg\beta$  хорошо согласуются между собой.

Измерения тепловых эффектов проводили в ампульном калориметре смешения с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры и автоматической записью кривой температура – время.

Для определения энтальпии образования частицы  $Ni(GG)(His)$  измеряли тепловые эффекты смешения растворов  $Ni(NO_3)_2$ , диглицина и L-гистидина при соотношении  $c_{Ni}^0 : c_{GG}^0 : c_{His}^0 = 1 : 3 : 1$ . Опыты проводили при значениях ионной силы  $0,2; 0,5; 1,0$ . Определены стандартные термодинамические характеристики ( $\Delta_r H^\circ, \Delta_r G^\circ, \Delta_r S^\circ$ ) реакции образования смешаннолигандного комплекса.

**Таблица 1 – Стандартные термодинамические характеристики реакций образования комплексов никеля(II) с глицином (G), диглицином (GG), триглицином (GGG) и L-гистидином (His)**

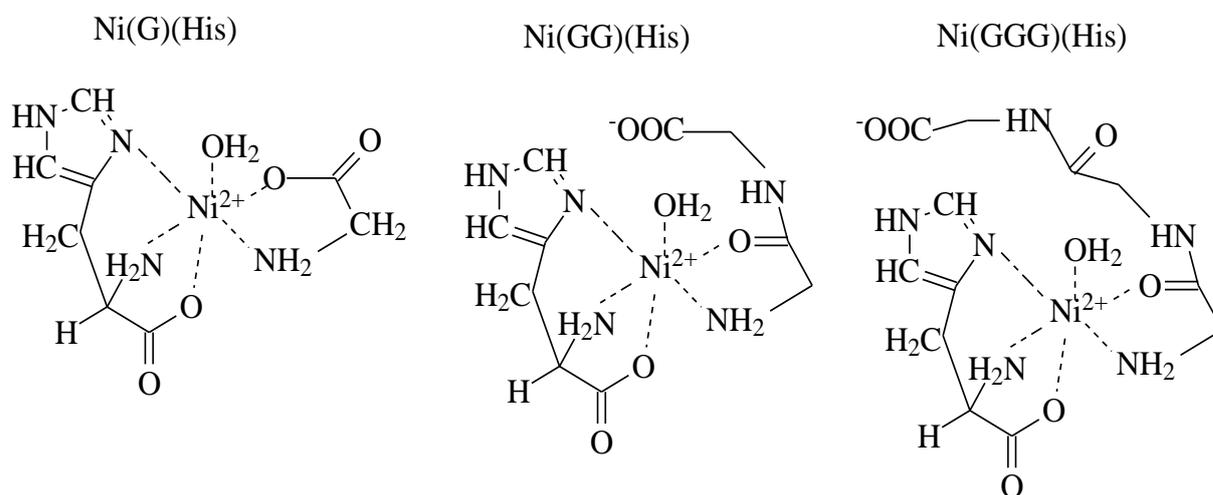
Процесс	$lg\beta^\circ$	$-\Delta_r H^\circ,$ кДж/моль	$-\Delta_r G^\circ,$ кДж/моль	$\Delta_r S^\circ,$ Дж/моль·К
1	2	3	4	5
$I=0,2$				
$Ni^{2+} + GG^- + His^- \leftrightarrow Ni(GG)(His)$	$11,74 \pm 0,10$	$62,27 \pm 0,23$	$67,01 \pm 0,57$	$15,9 \pm 0,8$
$I=0,5$				
$Ni^{2+} + GG^- + His^- \leftrightarrow Ni(GG)(His)$	$11,59 \pm 0,10$	$62,89 \pm 0,21$	$66,16 \pm 0,57$	$10,9 \pm 0,8$
$I=1,0$				
$Ni^{2+} + GG^- + His^- \leftrightarrow Ni(GG)(His)$	$11,34 \pm 0,10$	$63,56 \pm 0,26$	$64,73 \pm 0,57$	$3,9 \pm 0,8$

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
I=0				
$\text{Ni}^{2+} + \text{G}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{G})(\text{His})$ [1]	15,66±0,06	54,27±0,30	89,39±0,34	117,8±0,2
$\text{Ni}^{2+} + \text{GG}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$	12,54±0,10	60,72±0,26	71,58±0,57	36,4±0,8
$\text{Ni}^{2+} + \text{GGG}^- + \text{His}^- \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GGG})(\text{His})$ [2]	12,40±0,09	52,08±0,30	70,78±0,51	62,7±0,8

Проведен сравнительный анализ полученных данных с термодинамическими характеристиками процессов смешаннолигандного комплексообразования в системе  $\text{Ni}^{2+}$ – глицин – L-гистидин и  $\text{Ni}^{2+}$ – триглицин – L-гистидин, изученных ранее.

Вероятные структуры комплексов представлены на схеме:



**Таблица 2 – Стандартные термодинамические характеристики реакций сопорционирования смешаннолигандных комплексов никеля(II) с глицином (G), диглицином (GG), триглицином (GGG) и L-гистидином (His) при I=0**

Процесс	lgK	$\Delta_r H^\circ$ , кДж/моль	$-\Delta_r G^\circ$ , кДж/моль	$\Delta_r S^\circ$ , Дж/ моль·К
1	2	3	4	5
$\text{NiG}_2 + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{G})(\text{His})$ [1]	4,69	2,95	26,77	99,7
$\text{NiG}^+ + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{G})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{His})^+$	2,99	6,18	17,07	78,0
$\text{Ni}(\text{His})^+ + \text{NiG}_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{G})(\text{His}) + \text{NiG}^+$	1,70	-3,23	9,70	21,7
$\text{Ni}(\text{GG})_2 + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{GG})(\text{His})$	1,97	-11,63	11,25	-1,3

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5
$\text{Ni}(\text{GG})^+ + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{His})^+$	1,48	-1,67	8,46	22,7
$\text{Ni}(\text{His})^+ + \text{Ni}(\text{GG})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{GG})^+$	0,49	-9,96	2,79	-24,0
$\text{Ni}(\text{GGG})_2 + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow 2\text{Ni}(\text{GGG})(\text{His})$ [2]	2,11	0,88	12,04	43,3
$\text{Ni}(\text{GGG})^+ + \text{Ni}(\text{His})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GGG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{His})^+$	1,70	1,99	9,70	39,2
$\text{Ni}(\text{His})^+ + \text{Ni}(\text{GGG})_2 \leftrightarrow \text{Ni}(\text{GGG})(\text{His}) + \text{Ni}(\text{GGG})^+$	0,41	-1,11	2,34	4,1

Работа выполнена в рамках 09-ГЗ-23 Фундаментальные и прикладные аспекты создания полифункциональных волокнистых полимерных материалов с использованием капсулированных нано- и микросистем (FZZW-2023-0008).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журнал физ. химии. 2015. Т. 89. N 5. С. 787.
2. Горболетова Г.Г., Метлин А.А., Бычкова С.А. // Журнал физ. химии. 2018. Т. 92. N 9. С. 1426.

**СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ГИДРОГЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТОВ СОСТАВА  
«ХИТОЗАН-ЭТИЛИМИДАЗОЛАТ НИКЕЛЯ»  
И «ХИТОЗАН-ДИОКСИД КРЕМНИЯ»  
В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ МЕДИ**

Сорбенты, получаемые из возобновляемого биоразлагаемого сырья, обладающие повышенными сорбционными характеристиками, поддающиеся многократной регенерации и безопасной утилизации, являются ценными и привлекательными для масштабного использования их в процессах очистки водных сред различного происхождения от ионов тяжелых металлов. Среди лидеров по выбросу ионов тяжелых металлов можно выделить нефтеперерабатывающий комплекс не только потому, что данная отрасль оборачивает большое количество воды в технических целях, но и вследствие использования нанесенных металлокатализаторов для облагораживания нефтяного сырья. В настоящее время остаются актуальными разработка подходов к получению и описание сорбционных характеристик биосорбентов на основе хитозана, обладающих потенциалом обеспечения высокоэффективной очистки различных водных сред от катионов металлов с целью совершенствования сорбционных технологий. Среди наиболее распространенных способов создания сорбционных материалов на основе хитозана является получение композитов, как правило гидрогелевых. В основе подходов к получению композиционных сорбентов лежит объемное модифицирование различными доступными неорганическими материалами, обладающими развитой поверхностью. При использовании данного подхода неорганическая твердая фаза является носителем сорбционно-активного сшитого биополимера, но при этом сама может участвовать в сорбционном извлечении тяжелых металлов из водных сред, так или иначе влияя на конечные сорбционные свойства конечного материала [1, 2].

Целью данной работы являлось изучение и сравнение сорбционных характеристик по отношению к ионам d-металлов композитов на основе сшитого хитозана и модификаторов: этилимидазолата никеля и диоксида кремния.

С помощью методов поверхностной модификации и объемного наполнения гидрогелевой полимерной сетки в данной работе разработаны композитные гидрогелевые гранулы сорбентов состава «хитозан-

этилимидазолат никеля» и «хитозан-диоксид кремния» [3]. Данные о микрорельефе и элементном составе композитных гидрогелевых гранул состава «хитозан-этилимидазолат никеля» и «хитозан-диоксид кремния» были получены методом сканирующей электронной микроскопии с привлечением энергодисперсионного рентгенфазового анализатора при ускоряющем напряжении 5 . Инфракрасные спектры в диапазоне  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  получены с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения. Качественное определение фазового состава осуществляли методом порошковой рентгеновской дифракции. Диапазон сканирования  $2\theta$  составлял  $5\text{--}35^\circ$ , размер шага  $0.01^\circ(2\theta)$  и скорость сканирования  $3^\circ(2\theta)/\text{мин}$ . Сорбцию ионов меди (использовали как пример тяжелого металла) проводили в статических условиях из водных растворов сульфата меди(II), используемых в качестве модельных растворов, при термостатировании ( $25\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ ). Время контакта соответствовало времени достижения сорбционного равновесия, определенного в кинетическом эксперименте. По истечении времени контакта растворы отделяли от сорбентов путем фильтрации и определяли концентрацию ионов меди(II) методом молекулярно-абсорбционной спектроскопии в диапазоне длин волн 750-400 нм.

В работе были получены кинетические кривые сорбции ионов меди. Определено время достижения сорбционного равновесия, которое составило 80 минут. Исходя из рассчитанных равновесно-кинетических характеристик установлено, что концентрирование ионов металлов описывается моделью второго порядка, что в свою очередь указывает на преимущественно ковалентный характер связывания сорбата активными центрами сорбента. Рассчитаны основные сорбционные величины композиционных сорбентов и сопоставлены с таковыми, полученными для исходного немодифицированного сорбента ( $a_m = 8\text{ моль/кг}$ ). Главным результатом поверхностного и объемного модифицирования природного биополимера является кратное возрастание величины сорбции по сорбируемым катионам: для гидрогелевого композита состава «хитозан-этилимидазолат никеля»  $a_m = 19\text{ моль/кг}$ , для сорбента «хитозан-диоксид кремния»  $a_m = 13\text{ моль/кг}$ . Получена динамика изменения величин сорбции в зависимости от pH среды.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР Технологический дизайн каталитических и адсорбционных систем на основе переходных металлов для процессов переработки углеводов и решения экологических проблем производств минерально-сырьевого комплекса (Тема № FZZW-2024-0004).*

*Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кунин, А.В. КАТАЛИЗАТОРЫ И АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ПРОИЗВОДСТВА МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ, ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ / А.В. Кунин, А.А. Ильин, Л.Н. Морозов, Н.Н. [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2023. - Т. 66. - № 7. - С. 132-150.
2. Никифорова, Т.Е. ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ БИОПОЛИМЕРАМИ ПОЛИСАХАРИДНОЙ И ПОЛИАМИДНОЙ ПРИРОДЫ / Т. Е. Никифорова, В.А. Габрин, П.Б. Разговоров // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 3. - С. 231–243.
3. Фуфаева, В. А. Извлечение ионов меди сорбентами на основе хитозана, модифицированными 2-этилимидазолатом никеля / В.А. Фуфаева, Т. Е. Никифорова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58. – № 2. – С. 163-169.
4. Fufaeva, V.A. Kinetic Characteristics of Extraction of Copper(II) Cations from Aqueous Media by Chitosan–Silicon Dioxide Hydrogel Sorbent / V.A. Fufaeva, T.E. Nikiforova, P.B. Razgovorov, A.A. Ignatyev // Ecology and Industry of Russia. – 2022. – Vol. 26. – № 12. – P. 22–27.
5. Габрин, В.А., Никифорова Т.Е. Извлечение ионов меди композиционными сорбентами на основе хитозана из водных растворов в присутствии поверхностно-активного вещества / В. А. Габрин, Т.Е. Никифорова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59. – № 4. – С. 364–372.

С.А. Гудкова<sup>1,2</sup>, В.Е. Живулин<sup>2</sup>, В.Г. Костишин<sup>3</sup>, Г.М. Зирник<sup>1,2</sup>,  
Н.А. Черкасова<sup>2</sup>, И.А. Солизода<sup>1</sup>, Д.А. Учаев<sup>1</sup>,  
Е.В. Дюжева-Мальцева<sup>4</sup>, Д.А. Винник<sup>1,2,5</sup>

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (НИУ), РФ

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет (НИУ), РФ

<sup>3</sup> Университет науки и технологий МИСИС, РФ

<sup>4</sup> НИЦ «Курчатовский институт», РФ

<sup>5</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, РФ

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА AL И GA ЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ $\text{BaFe}_{11}(\text{Al}/\text{Ga})\text{O}_{19}$

Гексаферрит бария привлекает внимание исследователей возможностью варьирования свойств посредством замещения ионов железа в кристаллической решетке. Известно, что несмотря на схожую электронную структуру ионы алюминия и галлия изменяют свойства гексаферритов по-разному: замещение ионами  $\text{Al}^{3+}$  приводит к увеличению ферромагнитного резонанса, в то время как замещение  $\text{Ga}^{3+}$  снижает его, также снижая температуру Кюри вплоть до отрицательных значений [1-3].

Целью данного исследования является изучение магнитной структуры замещенных гексаферритов и их свойств. В качестве объектов исследования использовались порошки  $\text{BaFe}_{11}(\text{Al}/\text{Ga})\text{O}_{19}$ , полученные методом твердофазного синтеза.

Методом рентгеновской дифракции подтверждена монофазность образцов, определены параметры кристаллической решетки. Методом рентгеновского микроанализа определена степень замещения легирующим элементом.

Посредством Мессбауэровской спектроскопии установлены положения ионов-заместителей в кристаллической решетке, а методом расчетной и экспериментальной дифракции нейтронов установлены их координаты.

Методом вибрационной магнитометрии получена зависимость намагниченности насыщения, легированного и нелегированного образцов от прикладываемого магнитного поля.

Для образца  $\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$  установлено, что ион  $\text{Al}^{3+}$  замещает ион  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции 12к и 2а. Расчетный магнитный момент кристаллической решетки уменьшается с 20  $\mu\text{B}$  до 15  $\mu\text{B}$ , что коррелирует со снижением намагниченности насыщения на  $\sim 30\%$ .

Для образца  $\text{BaFe}_{11}\text{GaO}_{19}$  установлено, что замещение идет в отличных от  $\text{BaFe}_{11}\text{AlO}_{19}$  позициях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R.C. Pullar. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.*, 57 (2012), pp. 1191-1334.

2. A.V. Trukhanov, V.G. Kostishyn, L.V. Panina, V.V. Korovushkin, V.A. Turchenko, P. Thakur, A. Thakur, Y. Yang, D.A. Vinnik, E.S. Yakovenko, L.Yu. Matzui, E.L. Trukhanova, S.V. Trukhanov. Control of electromagnetic properties in substituted M-type hexagonal ferrites. *J. of All. and Comp.* 754 (2018) 247-256.

3. Xueying Wang, Yida Lei, Liang Shi, Jie Li, Lichuan Jin, Yulong Liao, Kui Liu, Huaiwu Zhang. Microstructure and gyromagnetic properties of low-sintered M-type barium hexagonal ferrite with various Ga<sup>3+</sup> ions substitutions. *J. of All. and Comp.* 938 (2023) 168626

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЕДНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА**

В современной промышленности все более широкое распространение получают разнообразные металлические покрытия, в том числе медные. Медь является незаменимым материалом в таких сферах, как электроника, производство печатных плат и многие др. В связи с ограниченностью возможностей использования чистых медных гальванических покрытий в качестве самостоятельных все чаще разрабатываются технологии их получения из электролитов-суспензий с одновременным улучшением эксплуатационных свойств. Получаемые таким образом осадки за счет внедрения дисперсных частиц из коллоидных электролитов в структуру металла при его осаждении, формируют покрытия с улучшенными характеристиками, такими как твердость, износостойкость, электропроводность и др. [1].

В настоящей работе изучалась возможность получения медных КЭП и улучшения антифрикционных свойств путем внедрения в их структуру частиц дисульфида молибдена. Подобного рода покрытия известны для никелевой, серебряной и железной матриц и позволяют заметно снизить коэффициент трения деталей, работающих в контакте [2,3]. Исследования системы медь-дисульфид молибдена также встречаются в литературных источниках, однако информация, представленная в них, является достаточно противоречивой [3,4].

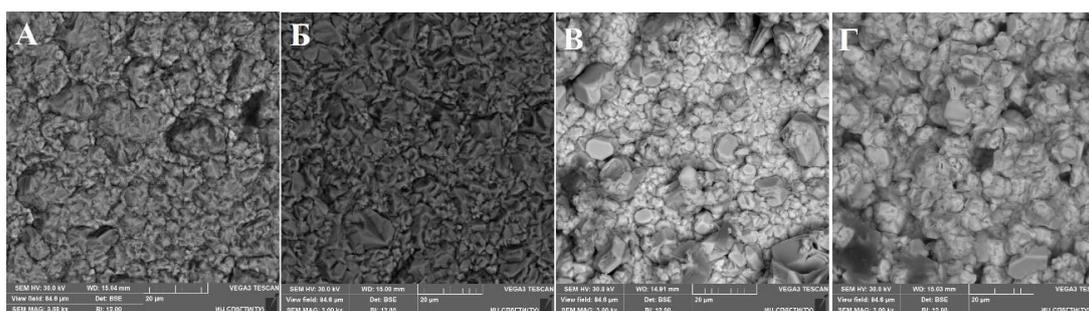
Дисульфид молибдена используется в современной промышленности в качестве сухого смазочного материала, который сохраняет свои свойства в различном диапазоне температур. Своей слоистой структурой данный материал схож с графитом, который уже достаточно изучен в качестве частиц дисперсной фазы для осаждения КЭП с приданием поверхности антифрикционных свойств [5].

Получение медного КЭП осуществляли из стандартного сернокислого электролита меднения по ГОСТ 9.305–84 с концентрацией сульфата меди  $200 \text{ г/дм}^3$  при различной концентрации частиц дисульфида молибдена, варьируемой в диапазоне  $1 - 20 \text{ г/дм}^3$ . С целью выбора оптимального диапазона рабочих плотностей тока для электролиза при различном количестве частиц дисульфида молибдена в электролите предварительно были сняты катодные поляризационные кри-

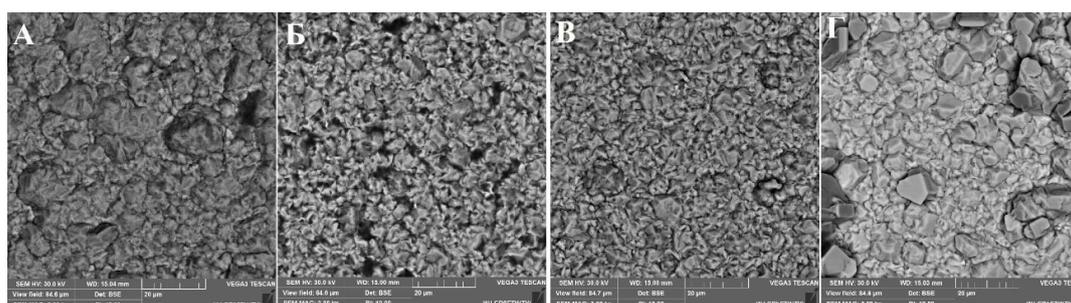
вые в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 0,5 мВ/с. Получение поляризационных кривых осуществляли с использованием трехэлектродной ячейки на потенциостате Ellins P-45X.

Исходя из выбранного токового диапазона были получены компактные медные КЭП при концентрации частиц дисульфида молибдена от 1,0 г/дм<sup>3</sup> до 10 г/дм<sup>3</sup>.

В процессе электролиза производили оценку влияния на качество и структуру получаемых покрытий различных видов перемешивания раствора. В рамках настоящей работы исследовали влияние механического и ультразвукового перемешивания на структуру получаемых КЭП. Дальнейшие исследования морфологии покрытий на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 показали, что механическое перемешивание способствует более равномерному включению частиц дисульфида молибдена в структуру медного осадка. Полученная структура медных КЭП в основном определяется слоистой структурой включаемого в покрытие дисульфида молибдена.



**Рисунок 1 - Микрофотографии покрытий, полученных СЭМ при механическом перемешивании электролита: чистое медное покрытие (А),  $С_{MoS2} = 1$  г/дм<sup>3</sup> (Б),  $С_{MoS2} = 5$  г/дм<sup>3</sup> (В),  $С_{MoS2} = 10$  г/дм<sup>3</sup> (Г)**



**Рисунок 2 - Микрофотографии покрытий, полученных СЭМ при ультразвуковом перемешивании электролита: чистое медное покрытие (А),  $С_{MoS2} = 1$  г/дм<sup>3</sup> (Б),  $С_{MoS2} = 5$  г/дм<sup>3</sup> (В),  $С_{MoS2} = 10$  г/дм<sup>3</sup> (Г)**

Определение процента включения частиц дисперсной фазы в структуру покрытия осуществляли в реальном времени в живом окне сканирования СЭМ в программном обеспечении Esseence с использованием интегрированного энергодисперсионного спектрометра (ЭДС).

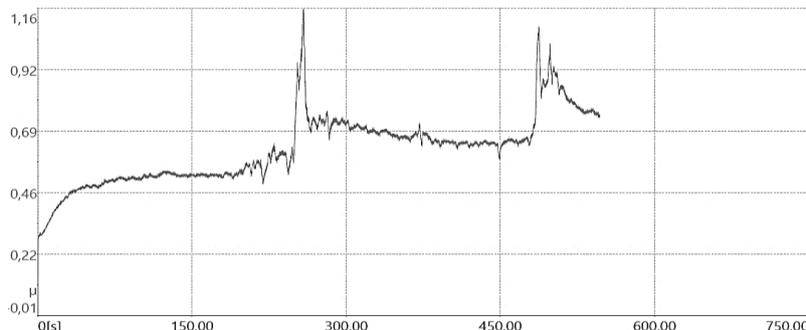
Расшифровка спектрограмм элементного анализа покрытий для электролитов с различной концентрацией частиц дисульфида молибдена, полученных при механическом перемешивании, представлена в таблице 1.

**Таблица 1 – Расшифровка спектрограмм элементного анализа покрытий**

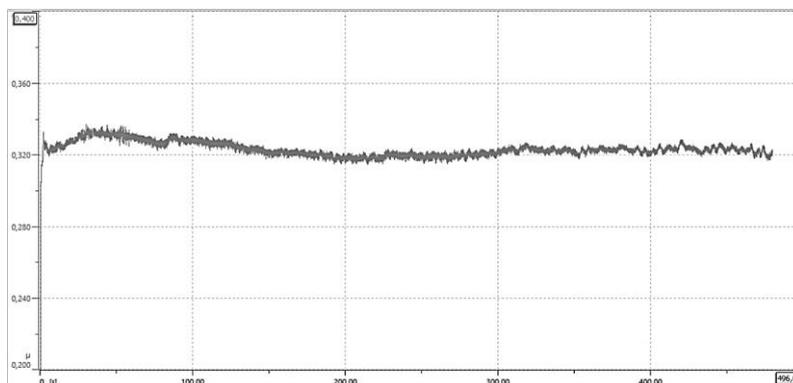
Образец	% ат.			
	Cu	O	Mo	S
$C_{MoS_2} = 5,0 \text{ г/дм}^3$	73,95	3,08	1,57	3,77
$C_{MoS_2} = 10, 0 \text{ г/дм}^3$	73,08	4,69	2,56	5,98

В результате исследования четкие пики обнаружения атомов молибдена и серы были получены для образцов, осаждаемых при механическом перемешивании электролита-суспензии, что еще раз показывает преимущество данного вида перемешивания раствора перед использованием ультразвукового способа, несмотря на более крупный размер зерен меди.

Для оценки улучшения антифрикционных свойств полученных медных КЭП были проведены трибологические испытания образцов на трибометре Anton Paar с использованием стального контртела диаметром 6 мм с нагрузкой 1Н и линейной скоростью 5 см/сек, соответствующие графики представлены на рисунках 3 и 4.



**Рисунок 3 - График изменения коэффициента трения от времени при испытании чистого медного покрытия**



**Рисунок 4 - График изменения коэффициента трения от времени при испытании КЭП Cu-MoS<sub>2</sub>  $C_{MoS_2} = 5,0 \text{ г/дм}^3$**

По результатам данных исследований показано, что уже небольшие концентрации дисульфида молибдена (до 5,0 г/дм<sup>3</sup>) способны снизить коэффициент трения медного покрытия с 0,7 до 0,35.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Целуйкин, В. Н. О структуре и свойствах композиционных электрохимических покрытий. Обзор / В. Н. Целуйкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. - № 2. – С. 171–184.
2. Афанасьев, Е. А. Упрочнение и восстановление деталей машин электроосажденными композиционными покрытиями на основе железа с применением дисульфида молибдена : специальность 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Афанасьев Евгений Андреевич ; Юго-Западный государственный университет. - Курск, 2015. – 172 с.
3. Stefanescu, I. Aspects regarding self lubricating composite coatings / I. Stefanescu, G. Chirita // The Annals of University «Dunarea de jos» of galai facicle VII, Tribology. – 2003. – P. 129-132.
4. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия и материалы / Р. С. Сайфуллин. – Москва : Химия, 1977. – 272 с.
5. Зеликман, А. Н. Молибден / А. Н. Зеликман. – Москва : Металлургия, 1970. – 440 с.

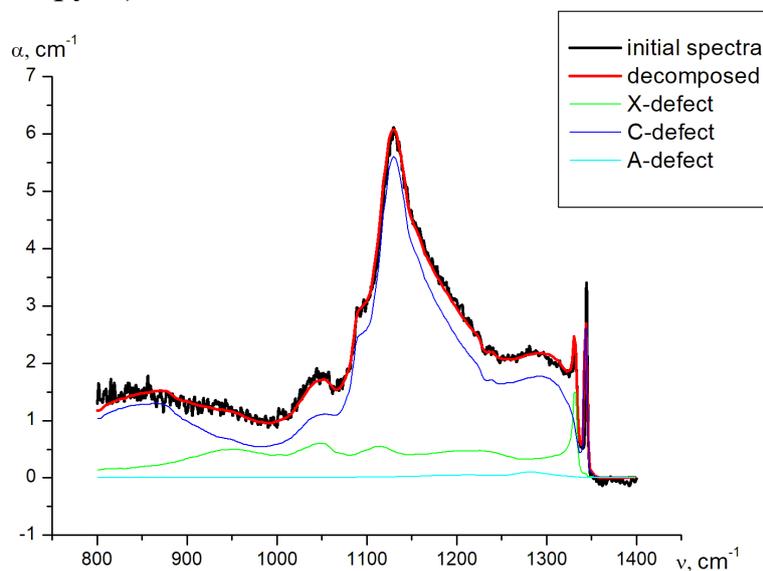
## **ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ МОНОКРИСТАЛЛА НРНТ АЛМАЗА ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ**

Лазерная абляция выделяется как один из наиболее эффективных методов модификации материалов. С ее помощью можно осуществлять микропрофилирование алмазной поверхности, создавая алмазные дифракционные оптические элементы (сферические, цилиндрические линзы Френеля, фокусаторы пучка и др.), проводящие графитовые дорожки и локально повышать концентрацию кристаллических дефектов.

Согласно наиболее авторитетной теории взаимодействия лазерного излучения с алмазом [1] ключевым аспектом является графитизация его поверхности. Есть 2 важных параметра: одноимпульсный и многоимпульсный порог графитизации. Если плотность энергий ниже многоимпульсного порога, то происходит наноабляция (графитизированный слой тут же подвергается фотоокислению), при плотностях энергии между двумя порогами наблюдается аккумулятивная графитизация (постепенный рост графитовой капли, которая при большом количестве импульсов достигает критического размера, начинает поглощать и нагреваться, вызывая дальнейшую графитизацию и абляцию), при плотностях энергии больше одноимпульсного порога сразу происходит достаточная графитизация и начинается абляция графитоподобного слоя. Эти два пороговых значения графитизации зависят от длины волны и времени импульса лазерного излучения, а также от спектральных характеристик используемого алмаза. Несмотря на очевидную важность данных параметров, к настоящему моменту имеется ограниченное количество работ, посвященных определению порогов графитизации алмаза под воздействием лазерного излучения [2,3]. Причем большинство исследований выполнено для природных алмазов и синтетических алмазных пленок, выращенных методом осаждения из газовой фазы (CVD-метод). Целью настоящей работы является исследование процессов графитизации под воздействием импульсного лазерного излучения монокристаллов синтетического алмаза, выращенных методом температурного градиента (НРНТ-метод).

В качестве экспериментально материала использованы пластины из синтетического НРНТ алмаза типа Ib с ориентацией (111). Пластины имеют размеры ~ 2x3x1 мм, массу прядка нескольких десятков

миллиграмм, прозрачны. Особенность этого кристалла - большое содержание примеси азота. Наличие атомов азота в решетке алмаза приводит к возникновению края примесного поглощения вблизи 500 нм, и, соответственно, к окрашиванию кристаллов в желтый цвет. Предварительно образцы были очищены от поверхностных загрязнений путем обработки в хромпике при  $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течении 5 часов с последующей многократной промывкой деионизованной водой в ультразвуковой ванне. Для характеристики образцов были сняты спектры поглощения в ИК диапазоне с помощью Фурье-спектрометра Vertex-70 (Германия) и в видимом диапазоне с помощью спектрометра Solar PV 1251 (Беларусь)



**Рисунок 1 – Пример декомпозиции ИК-спектра образца Y10**

Примесный состав образцов определялся при помощи анализа спектров ИК-поглощения в области  $800\text{-}1400\text{ см}^{-1}$ , в которой находятся несколько перекрывающихся полос, отвечающих за различные азотные кристаллические дефекты, а именно X-дефект - положительно заряженный атом азота в узле решетки, С-дефект - одиночный атом азота в узле решетки, А-дефект - пара атомов азота в соседних узлах решетки, В-дефект – углеродная вакансия, окруженная четырьмя атомами азота, замещающими атомы углерода. Декомпозиция спектра осуществлялась с помощью подбора линейной комбинации из эталонных спектров каждого дефекта.

Полученные линейные коэффициенты переводились с помощью хорошо известных эмпирических формул в концентрацию дефектов.

Итоговые результаты анализа примесного состава образцов приведены в Таблице 1, Рисунок 1 показывает пример декомпозиции ИК-спектра.

**Таблица 1 – Примесный состав исследуемых образцов**

Шифр	Y10	9649	Y3	Y7	Y4	Y23	Y24	Y25
Толщина, мм	0,613	0,719	0,863	0,467	0,943	0,368	1,222	1,223
А, ppm	1,7	0	0,8	0	49,5	0	0	0
В, ppm	0	0	0	0	0	0	0	0
С, ppm	140	77,5	77,5	150	82,5	200	125	120
Х, ppm	8,3	1,9	1,1	6,1	3,6	11,6	1,7	2,2
Всего, ppm	150	79,4	79,4	156,1	135,6	211,6	126,7	122,2

Для обработки алмазных пластин использовалось излучение импульсного твердотельного лазера на иттрий-алюминиевом гранате Nd<sup>3+</sup>:YAG модели LS2147-N-FF (Lotis III, Беларусь-Япония) с длиной волны  $\lambda=1064$  нм и длительностью лазерного импульса по полувисоте  $\sim 20$  нс. Распределение энергии в поперечном сечении лазерного пучка было близко к гауссову. Обработка велась как в режиме одиночных импульсов, так и сериями импульсов с частотой следования 1 Гц. Средняя плотность энергии на поверхности образцов варьировалась в диапазоне от 2,6 до 7,6 Дж/см<sup>2</sup> как за счет изменения энергии лазерного излучения, так и за счет фокусировки лазерного луча. Состояние поверхности образцов после облучения контролировалось при помощи микроскопа МБС9, снабженного цифровой фотокамерой.



**Рисунок 2 – Фотографии образцов до графитизации (сверху) и после (снизу)**

Результаты исследования взаимодействия в одноимпульсном режиме на образце Y7 показали, что графитизация наступает при диаметре пятна 4.1 мм и выходной энергии 1 Дж, что соответствует плотности энергии  $7.6 \text{ Дж/см}^2$ .

Многоимпульсный порог изучался при частоте следования импульсов 1 Гц. При облучении в многоимпульсном режиме со средней плотностью энергии  $2.6 \text{ Дж/см}^2$  для образца Y10 графитизация наблюдалась на 32 импульсе, а для образца Y23 – на 20 импульсе. На Рисунке 2 представлены образцы до и после начала процесса графитизации.

Анализ спектров поглощения в ИК и видимой областях показал зависимость коэффициента поглощения от примесного состава образцов, были экспериментально определены пороги одно- и многоимпульсной графитизации синтетического монокристалла НРНТ алмаза для излучения 1064 нм. Как видно из Рисунка 2 графитизация развивается точно, причем распределение графитовых включений по поверхности образца отличается от гауссова распределения энергии в пучке. Это говорит о том, что образцы неоднородны. Их поверхность содержит структурные дефекты и/или области сегрегации примесей, в местах которых происходит дополнительное поглощение энергии лазерного излучения, нагрев и трансформация связей. Значительную роль в данных процессах играют примеси азота. Так при одинаковых условиях облучения (плотность энергии  $2.6 \text{ Дж/см}^2$ ) в многоимпульсном режиме для образца Y23 графитизация начинается на 20 импульсе, а для образца Y10 - на 32-ом, при этом образец Y10 содержит в 1.4 раза меньше примеси азота во всех формах, чем образец Y23. Порог одноимпульсной графитизации для образца Y7 составил  $7.6 \text{ Дж/см}^2$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mildren, R. P. Optical Engineering of Diamond [Текст] / R.P. Mildren, J. R. Rabeau. – Germany : Wiley-VCH, Wiley, 2013.
2. Aharonovich, I. Diamond photonics [Текст] / I. Aharonovich, A. D. Greentree, S. Praver // Nat Photon. – 2011. – Т. 5, № 7. – С. 397–405.
3. Ablation of CVD diamond with nanosecond laser pulses of UV–IR range [Текст] / T. V. Kononenko [и др.] // Diamond and Related Materials. – 1998. – Т. 7, № 11/12. – С. 1623–1627

## АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТЬ МАГНЕТИТ-ГРАФЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ С КОМПЛЕКСОМ МЕТИЛПРОПИЛФЕНИЛПРОПАНОВОЙ КИСЛОТЫ

*АННОТАЦИЯ.* Разработан одностадийный безмасляной метод акустического эмульгирования «растворитель:антирастворитель» для формирования магнетит-графеновых наночастиц с комплексом метилпропилфенилпропановой кислоты (ибупрофена) с целью ингибирования окислительного процесса образования радикалов гидроксила. Комплексообразование исходных лиганд ибупрофена с наноплатформой « $Fe_3O_4$ -кГ» (кГ – кислородсодержащий графен) было проведено в водно-этанольной жидкофазной смеси при воздействии ультразвука с частотой 20 кГц. Установлено, что синтезированные наночастицы «ибупрофен- $Fe_3O_4$ -кГ» имеют сферическую структуру «ядро-оболочка» со средним размером ~50 нм и концентрацией железа ~43,1 ат.% с С/О атомным отношением ~ 0,18 и количеством примесей <0,14 %, что востребовано для применения в наномедицине и наноэлектронике. Выявлено, что наночастицы «ибупрофен- $Fe_3O_4$ -кГ» удаляют гидроксильные радикалы ( $\cdot OH$ ) со скоростью в ~24 раза более высокую, чем исходный ибупрофен благодаря увеличению концентрации неактивных протонированных центров Fe(II) в связях Fe-O, C-Fe и CO-Fe.

**Введение.** Среди металлических соединений магнетит относится к классу биосовместимых веществ с незначительной цитотоксичностью, в то время как кислородсодержащий графен (кГ) обеспечивает большую поверхностную активную площадь, универсальный химический состав и повышенную стабильность комплексных молекул. В связи с этим, конъюгация магнетита с кГ в форме наноплатформы « $Fe_3O_4$ -кГ» позволяет получить перспективное контрастное вещество для магнитно-резонансной томографии (МРТ). С другой стороны, наноплатформа « $Fe_3O_4$ -кГ» может значительно улучшить нагрузочную способность органических молекул благодаря  $\pi$ - $\pi$  стогованию и образованию водородной связи [1]. Поскольку наноплатформа « $Fe_3O_4$ -кГ» проявляет пероксидазоподобную активность, ее потенциально можно использовать в качестве нанофермента (нанозима).

В настоящее время наноплатформу « $Fe_3O_4$ -кГ» применяют для адсорбции лекарственных средств и их функционализации [2]. Однако точные молекулярные механизмы их функции и каталитической активности до сих пор не определены. Поэтому необходимы новые методы модификации лекарств, чтобы определить условия для контроля улучшения функционализации и эффективности металлопрепаратов. В связи с этим, в работе мы представляем новый метод с применением ультразвука, благодаря которому происходит комплек-

сообразование лиганд исходного лекарственного вещества с наноплатформой «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» посредством взаимодействия с газовыми пузырьками в процессе акустического жидкофазного эмульгирования.

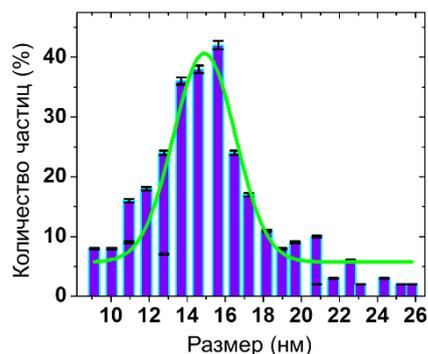
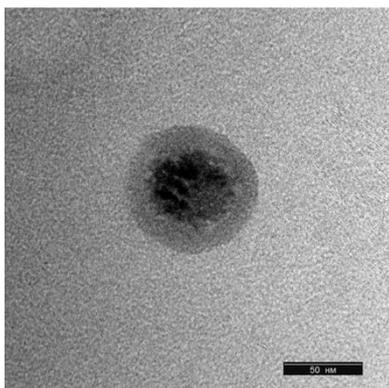
**Методы и материалы.** Частично восстановленный кГ был синтезирован из пиролитического графита (размер кристаллитов 8-34 нм, С (96,3±10,0 ат.%), О (3,7±0,8 ат.%) и Cl (~1 ат.%) с помощью метода Тура [3] с применением ультразвука (20 кГц). Кристаллическая фаза Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> была получена методом Массара [4]. Суть метода заключается в осаждении Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в водной среде добавлением аммиака к раствору смеси хлоридов железа FeCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>3</sub> в соотношении 1:2. Для формирования наноплатформы «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» в специальный стакан с термостойкими стенками из стекла была добавлена ДИ вода (40 мл) и порошки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и кГ в массовом отношении 1:2. Данная смесь была обработана ультразвуком с интенсивностью 18 Вт см<sup>-2</sup> в течение 30 мин в атмосфере Ar и многократно отмыта от примесей и непрореагировавших остатков с помощью центрифугирования при центробежной скорости 6.7хg.

Для синтеза наносфер «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» был разработан метод «растворитель-антирастворитель» в водной фазе среды под действием ультразвука (20 кГц) до и после комплексообразования с ибупрофеном *per se*. В основу метода заложен принцип акустического эмульгирования двухфазной смеси «растворитель-антирастворитель», в составе которой гетерогенные жидкости различаются по своей полярности, плотности и вязкости. Согласно данному принципу эмульгирование происходит при условии образования границы раздела двух фаз и протекания сонохимических реакций в результате действия акустической кавитации.

#### **Результаты и их обсуждение.**

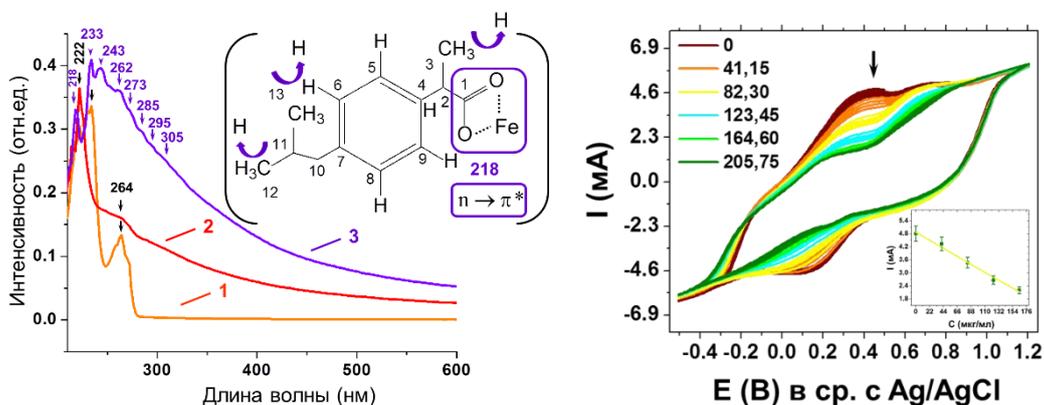
Установлено, что акустическое эмульгирование двухфазной смеси, состоящей из «растворителя» (этанольного раствора исходного ибупрофена, 81 масс.%) и «антирастворителя» (водного коллоидного раствора наноплатформы «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ», 1 мг/мл), приводит к образованию наносфер «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» со структурой «ядро-оболочка» (рис. 1а). Анализ ПЭМ снимков полученных наносфер позволил определить, что ядро состоит из небольших темных частиц со средним размером 14,91±0,17 нм, которые образуют сборку большего размера ~50,81±0,23 нм (рис. 1б). Это темное ядро покрыто серой оболочкой с толщиной ~14,0 нм.

Электронная молекулярная структура наносфер «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» была оценена методом оптической абсорбционной спектроскопии в УФ-видимом диапазоне (рис. 2а).



**Рисунок 1 – Морфология, структура и средний размер наночастиц «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ»: ПЭМ снимок со шкалой 50 нм (а), гистограмма распределения частиц по размеру (б)**

Установлено, что абсорбционный спектр водного раствора наносфер «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» является многообразным с одним ярко выраженным пиком на ~218 нм и сериями маленьких пиков, расположенных на повышенном континууме, что указывает на комплексную электронную структуру «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ», в которой хромофор ибупрофен может быть локализован между поверхностными слоями наносфер.



**Рисунок 2 – Электронная молекулярная структура и каталитическая активность наночастиц «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ»: оптический абсорбционный спектр водных растворов исходного ибупрофена *per se* (1), наночастиц «ибупрофен-кГ» (2) и наносфер «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» (3) (а), графики циклической вольтамперной зависимости в процессе Фентона при варьировании концентрации комплексного ибупрофена от 41,15 мкг/мл до 205,75 мкг/мл**

Батохромный сдвиг полосы наносфер «ибупрофен-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-кГ» в область с более высокой энергией от 210-215 нм до 218 нм указывает на формирование комплекса между Fe и карбоксильной группой ибупрофена через образование Fe-O связи, что соответствует электронному переходу  $p \rightarrow \pi^*$ . Появление небольшой полосы на ~243 нм

вызвано сдвигом полосы на  $\sim 264$  нм к  $\sim 262$  нм, сопровождающимся появлением множества более мелких пиков вплоть до 305 нм, демонстрируя, что гидроксилирование может происходить в боковых цепях и также в кольце ибупрофена в результате реакции с радикалами  $\cdot\text{OH}$ .

Каталитическая активность в ингибировании образования радикалов  $\cdot\text{OH}$  на поверхности наносфер «ибупрофен- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -кГ» была исследована в реакции Фентона (рис. 7.2б). Появление характеристического катодного пика с  $\sim 4,86$  мА (на  $\sim 0,45$  В) в реакции окисления обусловлено образованием радикалов  $\cdot\text{OH}$ . Вскоре после введения наносфер в реакционный раствор пики тока нелинейно уменьшились в зависимости от концентрации комплексного ибупрофена при постоянной скорости  $\sim 2,66 \times 10^3$ , что подтверждает способность комплексного ибупрофена удалять радикалы с большей эффективностью в отличие от несвязанного ибупрофена ( $\sim 113,00$ ).

**Выводы.** Разработан экологически чистый эффективный ультразвуковой метод для формирования каталитически активных наносфер «ибупрофен- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -кГ» со средним размером  $\sim 50$  нм и структурой «ядро-оболочка» для удаления радикалов гидроксила в процессе Фентона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Alegret, N. Recent advances of graphene-based hybrids with magnetic nanoparticles for biomedical applications / N. Alegret, A. Criado, M. Prato // *Curr. Med. Chem.* – 2017. – 24, 5. – С. 529–536.
2. Fiadosenka, U.; The properties of the sonochemically functionalized nonsteroidal anti-inflammatory drug ketorolac in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -graphene oxide nanocomposite / U. Fiadosenka, A. Matsukovich, L. Tabulina, V. Labunov, D. Radziuk // *New J Chem.* – 2019. – 41, 5. – С. 16118–16122.
3. 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, 8. – С. 4806–4814.
4. Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. / R. Massart // *IEEE Trans. Magn.*, 1981. – 2. P. 1247–1248.

## **КОМПОЗИТЫ СФЕРЫ Co-Zn ФЕРРИТА / УГЛЕРОД ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Современный технический прогресс, широкое использование радиосвязи, телевидения предполагают воздействие электромагнитного излучения на различные объекты, включая население. Наиболее эффективным методом ослабления электромагнитного излучения является создание экранов для поглощения и отражения электромагнитной энергии, которая затухает или частично отражается, проходя через экранирующий материал.

Современные экраны излучения выполняются из композитов и включают дисперсный наполнитель, это - частицы порошкообразных веществ, волокна, нити, глобулы. Обычно наполнитель распределен в связующем веществе - матрице.

Отмечается, что морфология и микроструктура наполнителя имеют значительное влияние на эффективность поглощения материалом. С одной стороны, сложная микроструктура может увеличить путь электромагнитной волны и площадь контакта между материалом и электромагнитной волной. С другой стороны, путем манипулирования морфологией материала, могут быть получены сложные разнородные поверхности, что может привести к увеличению потерь, связанных с поляризацией.

В настоящей работе для получения компонента покрытия, поглощающего микроволновое излучение был предложен композит, включающий сферические микрочастицы кобальт-цинкового феррита, полученного распылительным термолизом, а также электродуговой сажи, взятые в соотношениях: 25 / 75; 50 / 50; 75 / 25.

Микроструктуру, морфологию, фазовый состав и магнитные свойства наночастиц исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЕМ) и магнитометрии. Для увеличения величины намагниченности в кобальт – цинковом феррите часть кобальта замещалась цинком, и был взят состав  $Co_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$  с наибольшим значением удельной намагниченности насыщения [2].

Для синтеза  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$  необходимое количество реагентов в виде солей нитратов растворилось в воде. Квалификация всех исходных реагентов - чистые для анализа. После этого раствор распылялся в сушилке Labultima – 222 ADVANCED со скоростью 1 л/ч в поток газа-носителя, нагретого до температур 100 – 250 °С, с последующей сепарацией твёрдых частиц продуктов и их фракционирования в циклонах. Последующий обжиг полученных порошков проводился в диапазоне температур 600 – 1000 °С. Магнитные измерения были проведены в статических полях до 6 Тл. Изотермы намагничивания измерялись по индукционной методике на вибрационном магнитометре компании Cryogenic Limited.

Измерения амплитуды отраженного сигнала от исследуемых образцов радиопоглощающих материалов проводилось в диапазоне частот 1-18 ГГц коаксиальным методом при помощи векторного анализатора цепей Микран Р4М. В ходе эксперимента из исследуемых порошков изготавливались образцы диспергированием в массе расплавленного парафина в соотношении 1:1 масс. к ферриту

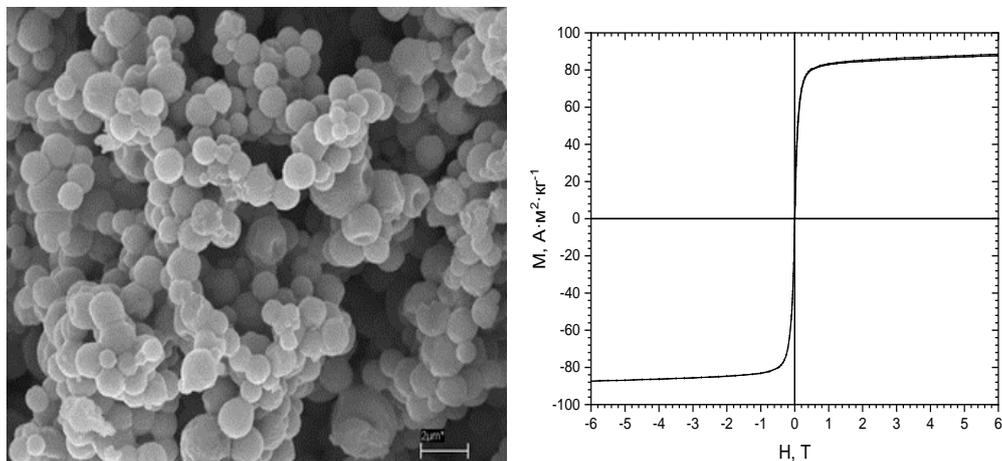
Частицы используемой сажи представляют собой глобулы, состоящие из деградированных графитовых структур, которые образовались в процессе электродугового распыления графита при производстве фуллеренов. Ее удельная поверхность составляет 400-600 м<sup>2</sup>/г. Данные РФА свидетельствуют о том, что благодаря сохранению достаточно высокой однородности распределения солевых компонентов в твердой фазе, термическому разложению солей и последующему обжигу при температурах выше 700 С, был синтезирован однофазный кобальт-цинковый феррит. Значения постоянной кристаллической решетки для него указывают на состав  $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Метод распылительного термолиза позволяет осуществить получение более сложной архитектуры частиц продукта, чем другие известные методы. Порошки Co-Zn феррита, полученные распылением и обожженные при различных температурах, представляют собой микросферы с размерами до 2 мкм. При увеличении температуры термообработки сферы приобретают более четкую форму. Если при отсутствии обжига, сразу после распыления, шарообразная форма частиц была не до конца сформирована, то после термообработки на микрофотографиях наблюдаются совершенные сферы (рис.1а).

Было установлено, что микросферы состоят из отдельных наночастиц продукта реакции, а их средний размер, например, для температуры термообработки 1000 °С, находится в области 50 нм. Как показали результаты определения размеров кристаллитов они составили

для температур обжига: 600 °С- 16 нм, 800 °С – 35 нм, 1000 °С – 38 нм. Оказалось, что сердцевина микросфер является пустотелой.

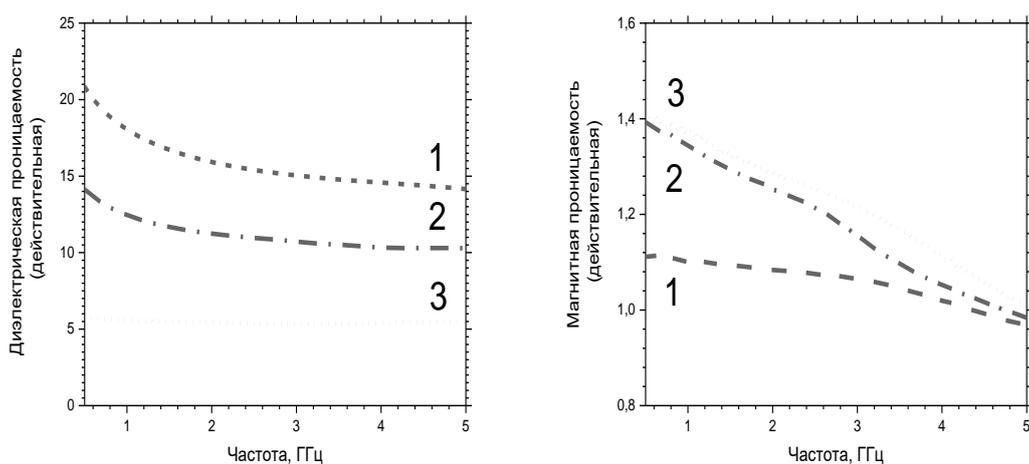
Намагниченность насыщения для Co-Zn феррита, обожжённого при 1000 °С с оказалось равной 88 А·м<sup>2</sup>/кг (рис.1б).



**Рисунок 2 – Свойства Co-Zn феррита, обожжённого при 1000 °С: морфология (а), петля магнитного гистерезиса (б).**

Кривая гистерезиса магнитных наносфер свидетельствует о почти суперпарамагнитных свойствах наночастиц с очень маленьким значением коэрцитивной силы. Она выходит на насыщение при значении напряженности магнитного поля около 1 Тл.

Были приготовлены композитные материалы с различным соотношением компонентов на основе электродуговой сажи и кобальт-цинкового феррита в матрице (парафин) для изучения свойств погло-



**Рисунок 3 – Сравнение частотной зависимости диэлектрической и магнитной проницаемости для композитов феррита с электродуговой сажей (1 – 25 % феррита 75 % углерода; 2 - 50 % феррита 50 % углерода; 3 – 75 % феррита 25 % углерода)**

щения электромагнитного излучения.

На графике частотной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдается увеличение диэлектрической проницаемости с увеличением количества углерода в наполнителе. При этом, стоит отметить значительное качественное увеличение свойств поглощения при переходе от наполнителя с содержанием углерода 25 % к наполнителю с содержанием углерода 50 %. Например, при 3 ГГц изменение диэлектрической проницаемости составляет  $\epsilon(2)/\epsilon(3)=1,92$ , в то время как  $\epsilon(1)/\epsilon(2)=1,30$ . При этом действительная часть диэлектрической проницаемости для образца с массовым содержанием феррита около 25 % практически достигает значений, характерных для образцов электродуговой сажи без добавления феррита.

Для магнитной проницаемости наблюдается прямая зависимость значения проницаемости от массовой доли феррита в наполнителе. Однако эта зависимость не линейна. Однако здесь также наблюдается значительное увеличение свойств поглощения при переходе от наполнителя с содержанием феррита 25 % к наполнителю с содержанием феррита 50 %. При 2 ГГц изменение магнитной проницаемости составляет  $\mu(2)/\mu(1)=1,157$ , в то время как  $\mu(3)/\mu(2)=1,027$ .

Выраженная действительная часть магнитной проницаемости для всех изготовленных композитов говорит о возможности использования проявленных магнитных свойств применяемых порошков Co-Zn феррита с целью поглощения электромагнитного излучения в исследуемом диапазоне частот.

При изготовлении композитов на основе порошков Co-Zn феррита и электродуговой сажи достигаются высокие значения комплексной проницаемости, что обеспечивает эффективное поглощение электромагнитного излучения. Такие композиты могут быть использованы для создания экранирующих материалов в различных областях, где требуется защита от электромагнитных волн.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ivashenko D. V. Synthesis processes of dispersed CoZn ferrite powders for microwave absorption / Urbanovich D. A., Palyn I. U., Bushinsky M. V., Trukhanov A. V., Pankov V. V. // Condensed Matter and Interphases – 2022. – 24. – С. 37-46

## МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО ПОИСКА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ

В докладе сделан обзор современных теоретических подходов к поиску новых материалов для систем электрохимического хранения и преобразования энергии. Показаны примеры того, как геометрический анализ свободного кристаллического пространства, метод валентных усилий связи, метод теории функционала электронной плотности, молекулярная динамика и машинное обучение позволяют находить новые кристаллические ионные проводники. Проведен сравнительный анализ между теоретическими расчетами и экспериментальными данными для ряда катионных и анионных проводников.

Среди представленных результатов - теоретические исследования Mg-, Ca-, Zn-, и Al-ионной проводимости среди более чем 1500 тернарных и кватернарных халькогенидов, взятых из базы данных ICSD. В результате обнаружен новый класс соединений со структурой  $\text{La}_3\text{CuSiS}_7$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3$ ), в котором теоретические значения ионной проводимости при комнатной температуре составили порядка  $10^{-2}$  См/см, а энергии миграции менее 0.15 эВ [1]. Другой пример – теоретически обнаруженные нами новые кислород-ионные проводники, относящиеся к классу колумбитов  $\text{MNb}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  и  $\text{Zn}$ ). Все теоретические подходы указали на высокую вероятность диффузии ионов кислорода в данных структурах, что было подтверждено нами в дальнейшем экспериментальными методами [2- 3].

Также в докладе будут затронуты вопросы применения машинного обучения и искусственного интеллекта к задаче прогнозирования ионной проводимости в материалах [4], создание базы данных по кристаллическим ионным проводникам и разработка специализированных онлайн сервисов анализа материалов.

*Работа поддержана грантом РНФ 19-73-10026.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Kabanov A. A. et al. Physical Chemistry Chemical Physics. 26 (2024) 2622 - 2628.
2. Morkhova Y. A. et al. The Journal of Physical Chemistry C 127 (2023) 52-58.
3. Morkhova Y. A. et al. Will be published in ECS Advances (2024).

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЛИЦЕВОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Проблема утилизации осадков очистных сооружений гальванических производств остается актуальной, так как уровень использования данных отходов в настоящее время остается достаточно низким.

Вовлечение отходов в производство требует средств, однако эти расходы менее значительны, чем возможные затраты, связанные с другими известными технологиями утилизации, при этом экономический эффект будет определяться и экологическими факторами: снижением уровня загрязнения региона, снижением платежей природоохранным органам за размещение и хранение гальванических осадков.

Наиболее приемлемым направлением при утилизации отходов является кооперирование машиностроительных предприятий с керамическим производством – одним из самых материалоемких в промышленности [1]. Разнообразие керамической продукции позволяет найти рациональные направления утилизации гальванических отходов практически любого состава.

Кроме этого, при переработке отходов керамические технологии являются наиболее предпочтительными, так как в процессе обжига входящие в состав осадков оксиды тяжелых металлов надежно связываются в химические соединения с их полной консервацией в кристаллической и стекловидной фазах.

Целью данной работы являлось изучение возможности получения лицевого керамического кирпича с использованием осадков очистных сооружений гальванических производств ОАО «Минский тракторный завод» (МТЗ).

Химический состав исследуемых осадков МТЗ характеризуется непостоянством и колеблется в значительных пределах, однако преобладающими оксидами в составе отходов являются оксиды железа, количество которых достигает 60 мас. %.

В качестве исходных материалов для получения лицевого керамического кирпича использовались легкоплавкая полиминеральная глина месторождения «Заполье» (Витебская обл., Шумилинский р-н) и осадки очистных сооружений гальванических производств ОАО «Минский тракторный завод» в количестве 10, 15 и 20 мас. %.

Опытные образцы изготавливались по технологии пластического формования с сухим способом подготовки масс, сушка осуществлялась в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 10$  °С. Обжиг проводился в лабораторной электрической печи при температурах  $(900-1000) \pm 10$  °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Синтезированные образцы характеризовались отсутствием деформации с однородной структурой на изломе. Введение в состав массы гальванических отходов МТЗ обеспечивает равномерную насыщенную окраску образцов, при повышении температуры обжига от 900 до 1000 °С интенсивность окраски черепка усиливалась от светло-коричневой до темно-коричневой.

Установлено, что при температурах обжига 900–1000 °С введенные добавки не оказывают интенсифицирующего действия на спекание материалов. Так, повышение количества введенных гальванических отходов МТЗ от 10,0 до 20,0 мас. % приводит к некоторому росту значений водопоглощения и открытой пористости образцов при закономерном уменьшении их кажущейся плотности, что связано со снижением степени спекания керамики при введении указанного компонента в составы масс.

При увеличении концентрации вводимых добавок МТЗ до 20 мас. % значения механической прочности при изгибе керамических образцов, обожженных при температуре 1000 °С, монотонно снижаются с 12–14 МПа до 6–7 МПа.

При температурах обжига в интервале температур 900–1000 °С осадки МТЗ не оказывают флюсующего действия и являются отоцителем, что вызывает некоторое разрыхление структуры синтезированных материалов. Так, наибольшей степенью спекания характеризуются образцы, содержащие минимальное количество осадков МТЗ (10 мас. %) и обожженные при температуре 1000 °С.

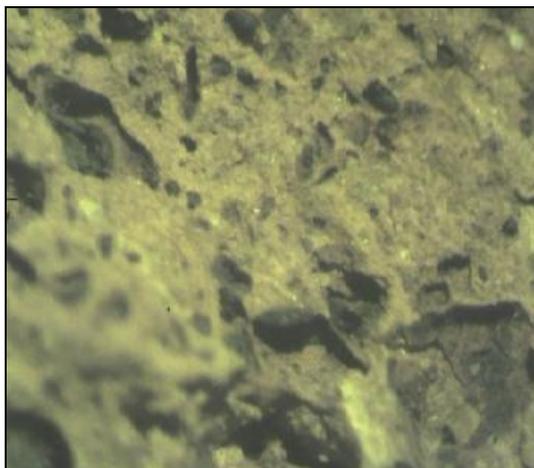
На основе экспериментальных результатов выбран оптимальный шихтовой состав стеновой керамики, включающий следующие компоненты, мас. %: глина «Заполье» – 90; осадки очистных сооружений гальванических производств МТЗ – 10.

Полученные изделия при оптимальной температуре обжига 1000 °С характеризовались темно-коричневым цветом и следующим комплексом физико-химических свойств: общая усадка – 9,6–10,0 %; кажущаяся плотность – 1620–1690 кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость – 23–25 %; водопоглощение – 14–16 %; прочность при изгибе – 12–14 МПа; прочность при сжатии – 57–59 МПа.

Рентгенофазовое исследование показало, что основными кристаллическими фазами синтезированных материалов являются анор-

тит ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), кварц ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ), магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Установлено, что увеличение содержания гальванических отходов интенсифицирует процесс формирования железосодержащих кристаллических фаз магнетита и гематита.

Изучение структуры опытных образцов с добавлением осадков МТЗ осуществлялось с помощью оптического микроскопа марки МБС–10 и микроскопического комплекса Leica при увеличении 56 раз. Установлено, что материалы в основном представлены агрегатами аморфизированных глинистых компонентов сложного состава, кристаллической и стекловидной фазой (рисунок).



**Рисунок – Микроструктура образца оптимального состава, обожженного при температуре 1000 °С (×56)**

Таким образом, анализ результатов комплексных исследований позволяет сделать вывод о возможности использования осадков очистных сооружений гальванических производств МТЗ для изготовления стеновой керамики. Организация рециклинга позволит не только использовать образуемые отходы, но и решить вопросы ресурсосбережения и экологической безопасности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марцуль, В. Н. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / В. Н. Марцуль [и др.] // Труды БГТУ: Химия и технология неорганических веществ. – 2012. – № 3. – С. 70–75.

## ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ВАНАДИЙ-ГРАФЕНОВЫХ НАНОЧАСТИЦ ИНДОМЕТАЦИНА

**АННОТАЦИЯ.** Разработан безмасляный метод акустического эмульгирования «растворитель:антирастворитель» для формирования ванадий-графеновых наночастиц индометацина с целью их применения для каталитического антиоксидантного действия исходного индометацина *per se*. Комплексообразование молекул индометацина *per se* было выполнено двухстадийно: сначала с кислородсодержащим графеном (кГ), затем с ванадий-графеновой наноплатформой под действием ультразвука (20 кГц) в водно-этанольной среде. Проведены исследования морфологии и элементного состава полученных ванадий-графеновых наночастиц индометацина. Установлено, что синтезированные наночастицы имеют стержневую структуру, сформированную на тонкой пленке кГ, со средней толщиной ~35 нм, в отличие от бесформенных кристаллов исходного индометацина и неоднородных структур прямоугольной формы, декорированных мелкодисперсными сферами ванадий-графеновой наноплатформы. Выявлено, что в наночастицах атомное отношение С:О составляет ~1,25 и Na:V ~2,73, что обусловлено комплексообразованием индометацина с кГ и оксидом ванадия и физической адсорбцией Na и V на поверхности кГ с интеркалированием Cl в его структуру.

**Введение.** Наноматериалы на основе ванадия находят широкое применение в нанoeлектронике и наномедицине благодаря уникальной слоистой структуре, низкой стоимости, легкой доступности и высокой плотности энергии [1]. Однако химическая стабильность каталитического действия таких наноматериалов нарушается в циклах зарядки/разрядки, что приводит к изменению их электрохимических свойств [2]. Установлено, что электрохимические свойства ванадиевых наноматериалов можно улучшить посредством конъюгации с кислородсодержащим графеном (кГ) и комплексообразованием с лекарственными лигандами. Однако в настоящее время принципы формирования и свойства ванадий-графеновых наноматериалов с лекарственными комплексами не определены, что представляет собой цель наших исследований.

**Методы и материалы.** Для синтеза ванадий-графеновой наноплатформы был приготовлен водный коллоидный раствор кГ (1 мг/мл, синтезированный методом Тура) с  $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5 ммоль/л) при объ-

емном отношении 1:1, именуемый «антирастворитель», под действием ультразвука (20 кГц, 24,54 Вт/см<sup>2</sup>) в течение 15 мин. Затем был приготовлен этанольный раствор индометацина *per se* (5 ммоль/мл в этаноле 80 масс.%) именуемый «растворитель», который был по капельно добавлен к водному раствору кГ для первичного комплексообразования под действием ультразвука в течение 1 мин. На второй стадии «растворитель» был по капельно добавлен к «антирастворителю» под действием ультразвука, соблюдая объемное отношение 1:1 для получения ванадий-графеновых наночастиц в комплексе с индометацином. Для стабилизации синтезированных наночастиц к 10 мл этой коллоидной смеси был добавлен этанольный раствор полиэтиленгликоля (ПЭГ, 0,1 мг/мл, 70 масс.%) при механическом перемешивании при T=80±1 °С в течение 20 мин. Конечный продукт получили в виде порошка после многократных циклов декантирования с помощью центрифугирования коллоидного раствора с ДИ водой и абсолютным этанолом при центробежной скорости 4xg с последующим термическим воздействием при T=60±1 °С. Контрольные эксперименты были проведены без кГ или ортованадата натрия, соблюдая одинаковые условия синтеза.

#### Результаты и их обсуждение.

В результате синтеза наночастиц не было обнаружено ни больших агрегатов, ни белых кристаллов непрореагировавших молекул индометацина, что указывает на эффективность метода акустического эмульгирования. Анализ морфологии и элементного состава синтезированных наночастиц был проведен с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). В результате анализа выявлено, что в отличие от бесформенных кристаллов исходного индометацина (рис. 1а) и неоднородных структур прямоугольной формы, декорированных мелкодисперсными сферами ванадий-графеновой наноплатформы (рис. 1б), ванадий-графеновые наночастицы индометацина имеют стержневую структуру, сформированную на тонкой пленке кГ, со средней толщиной 34,7±10,2 нм (рис. 1в).

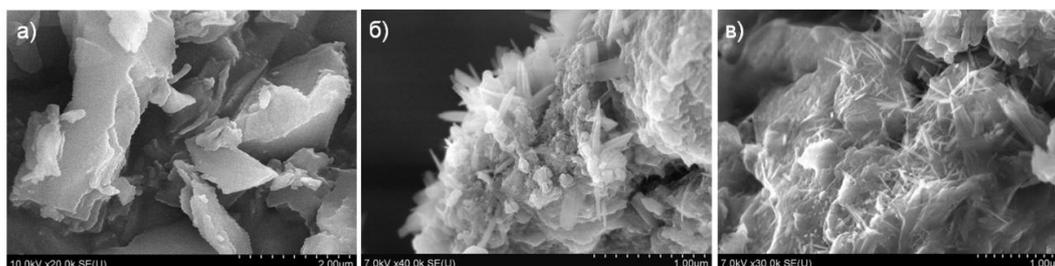


Рисунок 1 – РЭМ снимки исходного индометацина *per se* (шкала 2 мкм) (а); ванадий-графеновой наноплатформы (шкала 1 мкм) (б) и ванадий-графеновых наночастиц индометацина (шкала 1 мкм) (в)

Анализ спектров энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) позволил выявить элементный состав исходного индометацина *per se* (таблица 1), ванадий-графеновой наноплатформы (таблица 2) и ванадий-графеновых наночастиц индометацина (таблица 3). Установлено, что основными элементами исходного индометацина *per se* являются С, О, N и Cl согласно его молекулярной структурной формуле. Атомное С:О отношение в его структуре составляет 3,26. Обнаружено, что основными элементами ванадий-графеновой наноплатформы являются С с О от кГ и Na с V от ортованадата натрия с атомным С:О отношением ~1,02 и Na:V ~1,89. Выявлено, что в ванадий-графеновых наночастицах индометацина кроме основных элементов таких как С, О и Na, V, также обнаружен Cl, причем атомное С:О отношение составляет 1,25 и Na:V ~2,73.

**Таблица 1 - Анализ спектра ЭРС исходного индометацина *per se***

Название элемента	Процент содержания атомной массы вещества, %	Погрешность, %
Углерод (C)	69,77	6,80
Кислород (O)	21,40	3,00
Азот (N)	5,50	0,90
Хлор (Cl)	3,33	0,30

**Таблица 2 – Анализ спектра ЭРС ванадий-графеновой наноплатформы**

Название элемента	Процент содержания атомной массы вещества, %	Погрешность, %
Кислород (O)	37,33	3,40
Углерод (C)	36,51	2,50
Натрий (Na)	17,12	1,10
Ванадий (V)	9,04	0,60

**Таблица 3 – Анализ спектра ЭРС ванадий-графеновых наночастиц индометацина**

Название элемента	Процент содержания атомной массы вещества, %	Погрешность, %
Углерод (C)	43,45	3,30
Кислород (O)	34,67	3,50
Натрий (Na)	13,51	1,00
Ванадий (V)	4,95	0,40
Хлор (Cl)	2,48	0,20

Таким образом, в наночастицах концентрация углерода больше, чем в наноплатформе, но меньше, чем в исходном индометацине, а концентрация кислорода меньше, чем в наноплатформе, но больше, чем в исходном индометацине, что указывает на комплексобразова-

ние молекул индометацина через взаимодействие с кислородсодержащими группами кГ. Концентрация атомов Na и V уменьшилась в наночастицах, но их атомное отношение выше, чем в наноплатформе, что возможно обусловлено физической адсорбцией Na и V на поверхности кГ и интеркалированием атомов Cl в его структуру.

В отличие от исходного индометацина, атомная концентрация Cl в наночастицах уменьшилась на ~0,85 ат.%, что предположительно указывает на механизм замещения в процессе комплексообразования индометацина с наноплатформой. Важно отметить, что атомы N в наночастицах не обнаружены, что опосредовано их значительным уменьшением в процессе сонохимического комплексообразования индометацина с ванадий-графеновой наноплатформой.

**Выводы.** Разработан безмасляный метод акустического эмульгирования «растворитель:антирастворитель» для формирования ванадий-графеновых наночастиц индометацина со стержневой структурой на тонкой пленке кГ со средней толщиной ~35 нм. Установлено, что в наночастицах индометацин образует комплексное соединение с ванадий-графеновой наноплатформой, что опосредовано сонохимическим механизмом формирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sutradhar, M. Chapter 1 Introduction: Vanadium, Its Compounds and Applications. In *Vanadium Catalysis* / M. Sutradhar, J.A.L. Da Silva, A.J.L. Pombeiro // The Royal Society of Chemistry. – 2021. – С. 1–11.
2. Langeslay, R.R. Catalytic Applications of Vanadium: A Mechanistic Perspective / R.R. Langeslay, D.M. Kaphan, C.L. Marshall, P.C. Stair, A.P. Sattelberger, M. Delferro // *Chem. Rev.* – 2019, – 119. – С. 2128–2191.

О.В. Кичкайло, ст. преп., канд. техн. наук,  
В.А. Янушковская, студ., А.А. Анисько, студ.  
БГТУ, г. Минск

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗЕРНИСТОЙ ФИЛЬТРУЮЩЕЙ ЗАГРУЗКИ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩЕГО КВАРЦЕВОГО ПЕСКА НОВОДВОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Безопасность водопользования и обеспечение населения чистой питьевой водой является важнейшим направлением социально-экономического развития государства. В современных условиях актуальным является создание новых материалов, обеспечивающих качественную очистку воды. Зернистая загрузка является основным рабочим элементом фильтровальных сооружений и обеспечивает эффективность их работы, а технические характеристики фильтрующего материала имеют первостепенное значение для нормальной эксплуатации фильтра.

Для осветления природных вод большой интерес в качестве фильтрующей загрузки представляют природные материалы, в частности глауконитсодержащие кварцевые пески. Основными достоинствами которых являются: невысокая стоимость, доступность, зернистая структура, хорошие фильтрационные свойства, а также экологическая и радиационная безопасность.

Глауконитсодержащие породы (пески, алевриты, алевролиты) распространены на юге Беларуси и имеют реальные перспективы использования в промышленном производстве республики [1].

В данной работе предметом исследования являются глауконитсодержащие вскрышные породы Новодворского месторождения базальтов и туфов Пинского района Брестской области, которые рассматриваются как потенциальное попутное сырье. Возможность получения зернистой фильтрующей загрузки исследована для пород средней литологической пачки, представленной глауконитсодержащими кварцевыми песками, мощность залегания которых достигает 15 м.

Глауконитсодержащие кварцевые пески разных месторождений значительно отличаются фракционным, химическим, минералогическим составом и сорбционными свойствами, что ограничивает возможность их применения в водоочистных системах и требует дополнительных исследований.

По данным белорусских геологов [2], исследуемая порода сложена среднезернистыми песками и на 96–98 мас. % состоит из кварца,

сростков кварца со смектитами, слюдой и глауконитом (2–3 мас. %) с незначительной примесью полевого шпата (до 0,3 мас. %).

Для получения зернистой фильтрующей загрузки из глауконитсодержащего кварцевого песка выделена фракция размером более 0,25 мм, содержание которой в представленной пробе породы составило 58–60 мас. %. Затем проводилось отмывание материала от глинистой составляющей до прозрачности отходящей воды с последующей сушкой пробы.

Для исследуемой фильтрующей загрузки методом рассева на ситах с последующим определением выхода массы материала изучался гранулометрический состав, результаты которого приведены в таблице.

**Таблица – Гранулометрический состав фильтрующей загрузки**

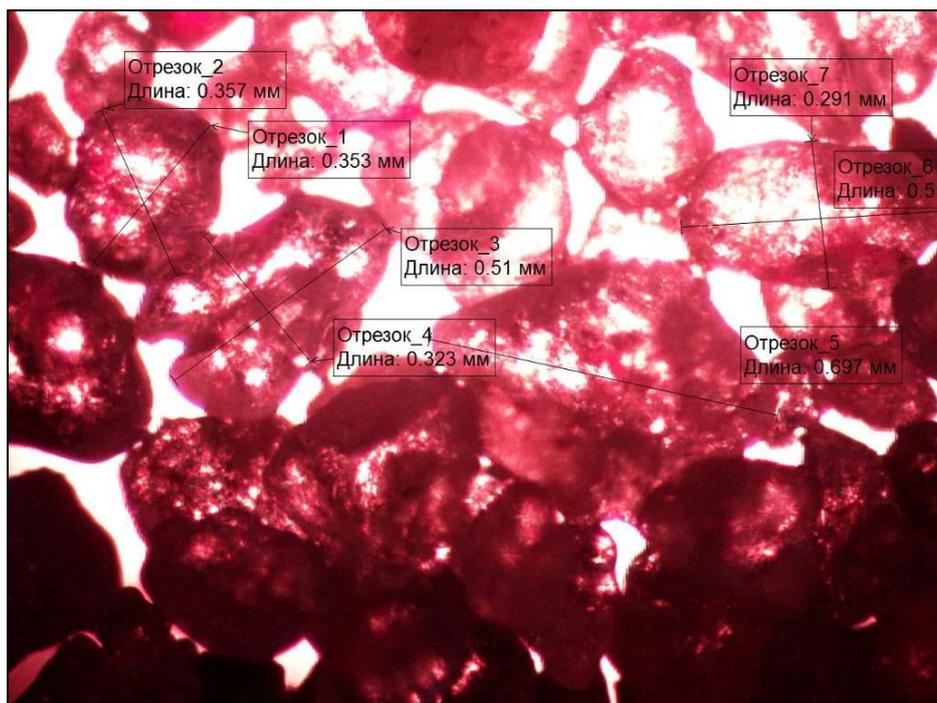
Размер зерен, мм, и их содержание, мас. %			
0,25–0,5	0,5–1	1–2	>2
90–92	8–9	0,3–0,5	0,1–0,2

Как видно из данных таблицы 1, преобладающей фракцией материала является 0,25–0,5 мм, содержание которой составляет 90–92 мас. %.

Согласно требованиям ГОСТ Р 51641-2000 «Материалы фильтрующие зернистые» определено, что насыпная плотность фильтрующего зернистого материала до уплотнения составляет  $1250 \pm 20$  кг/м<sup>3</sup>, после уплотнения –  $1500 \pm 20$  кг/м<sup>3</sup>. Полученная загрузка характеризуется значительной плотностью –  $2700 \pm 20$  кг/м<sup>3</sup>, что не позволит материалу ожидаться при обратной промывке или восходящем фильтровании.

С помощью гамма-радиометра РУГ-91-2 установлено, что содержание естественных радионуклидов в исследуемой пробе глауконитсодержащего кварцевого песка составляет 12–33 Бк/кг, что соответствует нормативному значению для строительных материалов 1 класса по эффективной удельной активности естественных радионуклидов (СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009»).

Морфологические характеристики зернистой загрузки на основе глауконитсодержащего кварцевого песка изучались на оптическом микроскопе Микромед 3 ЛЮМ в проходящем свете при увеличении в 40 раз (рисунок).



**Рисунок – Оптическое изображение зерен исследуемой фильтрующей загрузки (×40)**

Микроскопический анализ исследуемого образца визуально показывает, что основная масса породы состоит из зерен кварца преимущественно угловатой формы с изломанной поверхностью зерен. Такая форма зерен является предпочтительной, так как при этом фильтрующая загрузка характеризуется большей межзерновой пористостью и удельной поверхностью, а соответственно и грязеёмкостью, чем материалы с окатанной формой зерен, как у речного песка.

Проводилось изучение процесса осветления воды фильтрованием через слой полученного зернистого материала, при этом в качестве модельной использовалась взвесь каолина с концентрацией  $2,0 \text{ г/дм}^3$ . Фильтрование раствора осуществлялось на лабораторной установке в виде колонки из кварцевого стекла с внутренним диаметром 23 мм. Слой фильтрующей зернистой загрузки на основе глауконитсодержащего кварцевого песка составлял 50 см.

Для изучения эффективности очистки воды от взвешенных частиц проводилось определение оптической плотности исходной модельной воды до очистки и проб объемом по  $25 \text{ см}^3$  после очистки. Измерение проводилось на спектрофотометре ПЭ-53600ВИ при длине волны 530 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см.

В качестве раствора сравнения использовалась бидистиллированная вода. Кроме этого, определялась скорость фильтрования исследуемого раствора по продолжительности прохождения отбираемых

проб через слой загрузки. Слой осветляемой воды над фильтрующей загрузкой составлял 40 см.

Достижимая степень очистки воды от взвешенных веществ с применением разработанной загрузки составляет от 98,1 до 100 %, причем высокая эффективность процесса (98,6 %) обеспечивается уже при фильтрации первой порции раствора объемом 25 см<sup>3</sup>.

При фильтровании наблюдается закономерное снижение скорости процесса с 0,167 до 0,012 см<sup>3</sup>/с, что связано с накоплением загрязнений в толщине загрузки, при этом уменьшается свободный объем пор и возрастает гидравлическое сопротивление загрузки, что приводит к росту потерь напора.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить возможность применения глауконитсодержащих кварцевых песков Новодворского месторождения в качестве зернистой фильтрующей загрузки. Материалы могут использоваться как в качестве основного, так и многослойного элемента слоя загрузки в напорных и безнапорных системах фильтрации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Глауконитсодержащая вскрышная порода – перспективное сырье для синтеза стекол различного назначения / С.Е. Баранцева [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук, 2023. – Т. 59, № 2. – С. 169–176.

2. Глауконитсодержащие породы поискового участка Пинский (Беларусь) / О.Ф. Кузьменкова [и др.] // Геология и минерально-сырьевые ресурсы запада Восточно-Европейской платформы: проблемы изучения и рационального использования: материалы Междунар. науч. конф., посвященной 215-летию со дня рождения И. Домейко, г. Минск, 31 июля – 3 августа 2017 г. – Минск: СтройМедиаПроект, 2017. – С. 172–176.

Ю.В. Кузнецова, И.А. Пермякова, В.В. Вольхин  
Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
г. Пермь, Россия

## **СОЗДАНИЕ УСЛОВИЙ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕПОЧЕК ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФОСФАТОВ МАГНИЯ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ ЗА СЧЁТ ИНИЦИИРОВАНИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ПРЕНУКЛЕАЦИОННЫХ КЛАСТЕРОВ**

Фосфаты кальция и магния становятся исходной базой для создания материалов нового поколения. Так, фосфаты кальция как биосовместимые материалы оказались наиболее перспективными для развития направления по восстановлению костных тканей. Фосфаты магния включены как ключевые компоненты в состав цементов с уникальными связующими свойствами и открыли новые возможности для получения мезопористых материалов, обладающих каталитическими свойствами [1]. С фосфатами магния связывают перспективу развития производства удобрений пролонгированного действия [2]. При их получении одновременно решаются задачи как рецикла фосфора и соединений азота, так и обеззараживания водных отходов промышленного производства и сельского хозяйства. Именно при решении комплексных задач наиболее перспективными становятся фосфаты магния, обладающие рядом ценных свойств.

Кристаллогидратам фосфатов магния, образующимся в типичных водно-солевых системах, свойственна относительно низкая растворимость, что важно для химического и электрохимического осаждения фосфатов из водных растворов. Вместе с тем, они проявляют метастабильность, и это позволяет осуществлять их фазообразование в условиях процессов низкобарьерных фазовых превращений. Обоснование возможности прохождения фазообразования по такому пути дает современная теория нуклеации, согласно которой инициация возникновения цепочек фазовых превращений может происходить по механизму самопроизвольного возникновения в растворах пренуклеационных кластеров, их последующей ионной ассоциации и возможности образования промежуточных метастабильных фаз.

Нами было показано [3], что таким путем в водно-солевой системе, содержащей соли магния и фосфата при низком содержании воды, удастся синтезировать активный промежуточный продукт, применение которого в качестве реагента при осаждении струвита ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) позволяет существенно повысить эффективность

процесса его химического осаждения и получить высококачественный продукт. Такой результат повысил интерес к более детальному исследованию фазовых превращений с участием метастабильных фаз на основе струвита и его структурных аналогов.

Целью данной работы является выявление условий, при которых фазовые превращения метастабильных кристаллогидратов фосфатов магния удастся проводить по пути реализации низкобарьерных процессов фазообразования с расширением ассортимента получаемых продуктов.

Согласно основным положениям, раскрывающим механизм образования метастабильных фосфатов кальция, их процессы нуклеации и фазообразования протекают по неклассическому пути, включающему цепочку низкобарьерных превращений с образованием ряда промежуточных продуктов:

*пренуклеационные кластеры ионов в растворе → укрупненные ионно-ассоциированные кластеры → жидкоподобная аморфная фаза → аморфный или кристаллический полиморф*

Фосфаты магния оказались менее склонными по сравнению с фосфатами кальция к образованию аморфных фаз, но нам удалось выявить условия, при которых в водно-солевой системе, включающей ионы  $Mg^{2+}$  и  $PO_4^{3-}/HPO_4^{2-}$ , взаимодействие между ионами происходит по неклассическому низкобарьерному пути нуклеации и фазообразования с формированием активного промежуточного продукта в жидкоподобном аморфном состоянии.

При проведении экспериментов по изучению фазовых превращений использовали в качестве реагентов соли:  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ,  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  квалификации х.ч. и ч.д.а. и деионизированную воду.

Результаты экспериментов позволили выявить условия, которые являются ключевыми для решения задачи процессов проведения нуклеации и фазообразования фосфатов магния по неклассическому низкобарьерному пути и особенности их поведения в этих условиях. К таковым можно отнести: минимально возможное количество воды в водно-солевой системе, образование аморфной жидкоподобной фазы с повышенной вязкостью, вовлечение содержащихся в системе ионов в формирование ионных ассоциаций, несмотря на отсутствие между ними какого-либо стехиометрического соотношения; самопроизвольное протекание во времени процессов в сторону более стабильного состояния системы.

Для характеристики содержания воды в водно-солевой системе введен параметр  $1:n$ , где масса безводных солей выражается через

единицу, и  $n$  – масса воды, включающая кристаллизационную воду солей и дополнительную воду при растворении.

Показано, что при массовом соотношении  $1:n$ , равном  $1:4$ , в водно-солевой системе, содержащей ионы  $Mg^{2+}$  и  $PO_4^{3-}/HPO_4^{3-}$ , при смешении солей не происходит образование осадка, жидкая фаза остается почти прозрачной, но в ней образуется и развивается помутнение в форме облаков (рис.1.), что возможно при образовании жидкоподобного состояния. Однако при соотношении  $1:n$ , равном  $1:4$ , сразу же происходит формирование компактных частиц (рис.1).

Переход системы в аморфное состояние подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис.2.).

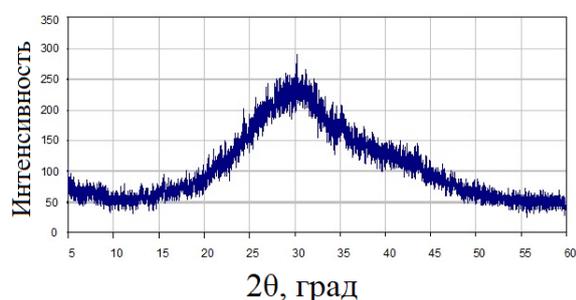


при  
 $1:n = 1:4$



при  
 $1:n = 1:14$

**Рисунок 1 – Фотографические изображения продуктов взаимодействия ионов**



**Рисунок 2 – Результаты рентгенофазового анализа жидкоподобной фазы**

Переход системы при  $1:n$ , равном  $1:4$ , в аморфное состояние подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис.2).

Дополнительная информация о различии в поведении систем при  $1:n$ , равном  $1:4$  и  $1:14$ , получена на основе данных по вязкости соответствующих продуктов смешения. В системе при  $1:n$ , равном  $1:4$ , вязкость после смешения солей возрастает в течение 30 минут, начиная с  $0,4$  Па·с, достигает максимума,  $1,9$  Па·с при  $20^\circ\text{C}$ . Интенсивное перемешивание вязкой среды приводит к резкому падению вязкости и медленному последующему ее восстановлению, что свойственно супрамолекулярным гелям. У образца, приготовленного при  $1:n$ , равном  $1:14$ , вязкость в первые 5 минут устанавливается на уровне  $16 \cdot 10^{-4}$  Па·с (вязкость воды  $8,94 \cdot 10^{-4}$  Па·с при  $25^\circ\text{C}$ ) и после остается примерно постоянной.

Промежуточный продукт в форме активной жидкоподобной фазы, использованный в качестве реагента при осаждении струвита, позволил повысить степень извлечения из водной среды ионов аммония,  $[NH_4^+]$ , %, до уровня  $98,9-99,9\%$ . При этом допустимо повышение содержания воды в промежуточном продукте, но не выше  $1:n$ ,

равного 1:8 (пограничный предел). При дальнейшем росте  $n$  начинается спад активности: 98,0% ( $n=9$ ), 90,8% ( $n=14$ ) и 82,0% ( $n=20$ ). Изменение в составе промежуточного продукта молярного соотношения Mg:P в пределах от 1:1 до 2:1 не сказалось существенно на извлечении аммония из водной среды, величина  $[\text{NH}_4^+]$  оказалась не ниже 96,7–97,9%.

Время с момента приготовления промежуточного продукта до его применения в качестве реагента при осаждении струвита оказалось важным фактором, определяющим активность этого реагента, приготовленного при 1:n, равном 1:4. В течение первых 20 минут величина  $[\text{NH}_4^+]$  при осаждении струвита достигает уровня 99,5–99,6%. В последующие 40 минут происходит снижение величины  $[\text{NH}_4^+]$  до 94,8–95,0%. Соответственно, активный промежуточный продукт рекомендуется использовать в качестве реагента при осаждении струвита не позднее 20 минут после его приготовления. Активность продукта, полученного при 1:n, равном 1:14, после 20 минут после приготовления оказалась слишком низкой.  $[\text{NH}_4^+]$  в пределах 93,0–96,2, что соответствует результатам традиционной химической технологии осаждения струвита без избытка реагентов при его осаждении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hövelmann, J. A template-free and low temperature method for the synthesis of mesoporous magnesium phosphate with uniform pore structure and high surface area / J. Hövelmann, T. M. Stawski, R. Besselink, H. M. Freeman, K. M. Dietmann, S. Mayanna, B. R. Pauw, L. G. Benning // *Nanoscale*. – 2019. – 11. – P. 6939–6951.

2. Hertzberger, A. J., Cusick R. D., Margenot A. J. A review and meta-analysis of the agricultural potential of struvite as a phosphorus fertilizer / A. J. Hertzberger, R. D. Cusick, A. J. Margenot // *Nutrient Management & Soil & Plant Analysis*. – 2020. – V. 84. – P. 653–671.

3. Кузнецова, Ю. В. Регенерация азота и фосфора при переработке водных отходов производства путем осаждения струвита с использованием в качестве реагента активного промежуточного продукта / Ю. В. Кузнецова, В. В. Вольхин, И. А. Пермякова // *Журнал прикладной химии*. – 2022. – Т. 95., № 4. – С. 531–544.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА БАЗЕ  
СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ**

Слоистый кобальтит кальция ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ) является перспективным термоэлектрическим материалом  $p$ -ветвей высокотемпературных термоэлектродгенераторов, однако его характеристики для керамики уступают таковым для монокристалла. Одним из методов улучшения термоэлектрических характеристик слоистого кобальтита кальция является модификация его частицами различных металлов (Co, Ni, Fe) [1–3]. В данной работе изучается влияние модификации слоистого кобальтита кальция частицами марганца в сочетании с применением методики двухстадийного спекания [1–2].

Слоистый кобальтит кальция получали по стандартной керамической технологии [2]. Полученный порошок  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  делили на три части, к двум из которых добавляли порошок марганца (Mn) в количестве 3 мас.%, после чего смеси мололи и прессовали. Образцы из чистого кобальтита кальция и одну часть образцов с добавкой марганца отжигали на воздухе при температуре  $900^\circ\text{C}$  в течение 24 ч (базовый образец и образец №1). Вторую часть образцов с добавкой марганца отжигали по двухстадийной методике: на первой стадии образцы отжигали при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 6 ч., на второй стадии – 72 ч. при температуре  $900^\circ\text{C}$  (образец №2).

Значения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) измеряли на воздухе в интервале температур 300–1050 К по методике, описанной в работе [2], после чего на основании экспериментальных данных по формуле (1) рассчитывали величину фактора мощности ( $P$ ) керамики

$$P = S^2\sigma, \quad (1)$$

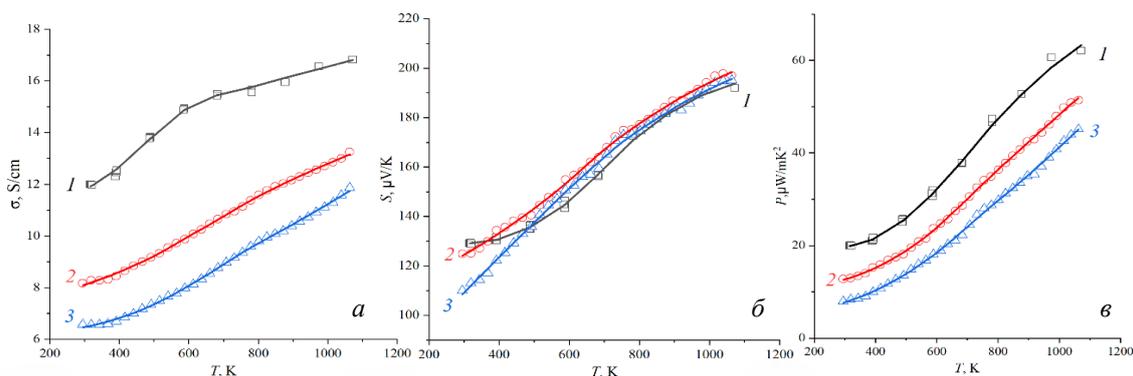
а также по формулам (2) [4] и (3) вычисляли значения подвижности носителей заряда  $\mu$  и их концентрации  $p$  в образцах:

$$\mu = 331 \cdot \left[ \frac{\exp\left[\frac{|S|}{k_B/e} - 2\right]}{1 + \exp\left[-5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|S|}{k_B/e}}{1 + \exp\left[5\left(\frac{|S|}{k_B/e} - 1\right)\right]} \right] \quad (2)$$

$$p = \frac{\sigma}{\mu e} \quad (3)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электрона.

Введение в образцы марганца приводило к снижению их электропроводности, чему также способствовало увеличение температуры спекания керамики. Минимальное значение электропроводности при температуре 1050 К отвечало образцу с добавкой марганца, спеченного по двухстадийной методике, и составило 11,8 См/см, что на ~30% ниже, чем для базового образца.



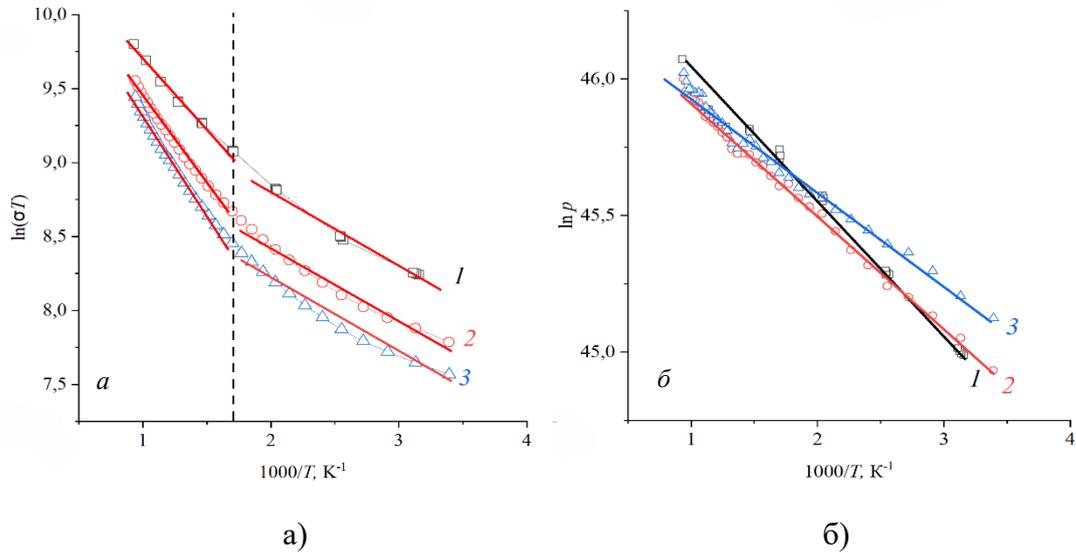
**Рисунок 1 – Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента термо-ЭДС (б) и фактора мощности (в)**  
 1 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (базовый), 2 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Mn}$  (№1),  
 3 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 3 \text{ мас.}\% \text{ Mn}$  (№2)

Во всем температурном интервале измерений значения коэффициента термо-ЭДС керамики были положительными, из чего следует, что основными носителями заряда в ней являлись «дырки». При 1050 К значения коэффициента термо-ЭДС составили 192, 197 и 195 мкВ/К для базового образца, образцов №1 и №2 соответственно. Таким образом можно сказать, что введение марганца в керамику практически не оказывает влияния на значения коэффициента её термо-ЭДС.

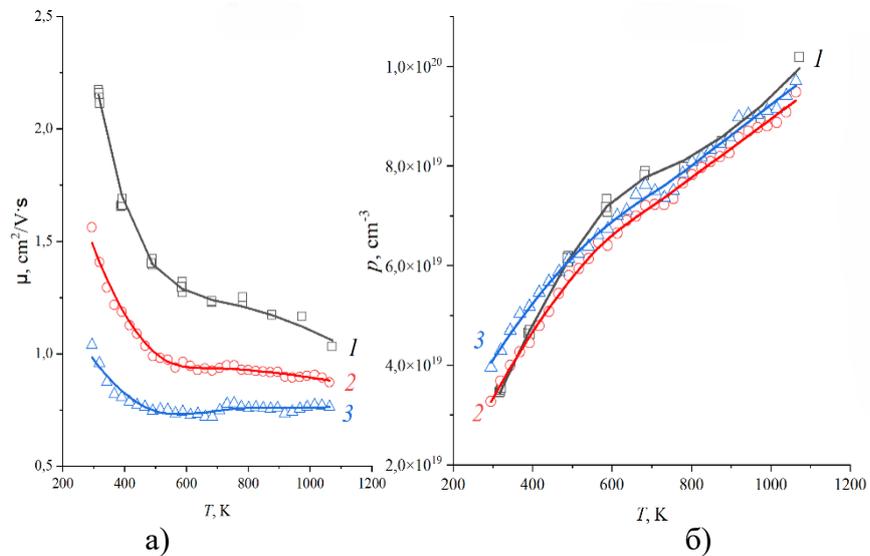
Рассчитанный из этих данных фактор мощности (рис. 1в) также оказался ниже для образцов с добавкой марганца. Для образцов №1 и №2 значения фактора мощности при 1050 К оказались ниже на 16% и 27% соответственно.

Приведенные на рисунке 2 температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) носителей заряда показывают, что введение марганца приводило к уменьшению подвижности носителей заряда на 16% и 28% для образцов №1 и №2 соответственно. Концентрация носителей заряда в образцах практически не изменялась.

Из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  (рис 3а) и  $\ln p = f(1/T)$  (рис 3б) определяли энергию активации проводимости  $E_A$  и энергию возбуждения носителей заряда соответственно.



**Рисунок 2 – Зависимости  $\ln(\sigma T)$  (а) и  $\ln p$  (б) от обратной температуры**  
 1 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$  (базовый), 2 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$  + 3 мас.% Mn (№1),  
 3 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$  + 3 мас.% Mn (№2)



**Рисунок 3 – Температурные зависимости подвижности (а) и концентрации (б) носителей заряда**  
 1 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$  (базовый), 2 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$  + 3 мас.% Mn (№1),  
 3 –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$  + 3 мас.% Mn (№2)

На графике  $\ln(\sigma T) = f(1/T)$  можно выделить два линейных участка: низкотемпературный (до 573 К – температура Дебая [5]) и высокотемпературный (после 573 К). Значения энергии активации в низко-

температурной области составляют 0,049, 0,050 и 0,054 эВ для базового образца и образцов №1 и №2 соответственно, а в высокотемпературной – 0,099, 0,110 и 0,125 эВ соответственно. Энергии активации носителей заряда составили 0,043, 0,035 и 0,028 эВ для базового образца и образцов №1 и №2 соответственно.

В результате проведённых исследований можно констатировать, что модификация  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  марганцем отрицательно сказывается на термоэлектрических характеристиках керамики на его основе, что обусловлено уменьшением подвижности носителей заряда («дырок»). Согласно [1] модификация слоистого кобальтита кальция никелем, железом и кобальтом также приводила к ухудшению его функциональных характеристик, тогда как модификация  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  частицами меди или серебра позволяет повысить его термоэлектрическую производительность [2–3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Prospects for Electrical Performance Tuning in  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  Materials by Metallic Fe and Ni Particles Additions / G. Constantinescu [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14, № 4. – P. 980.

2. Влияние добавки частиц меди на термоэлектрические свойства керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , полученной методом двухстадийного спекания / А. И. Клындюк [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2022. – Т. 67, №2. – С. 248–256.

3. Enhancement of mechanical and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  by Ag addition / F. Kahraman [et al.] // *Journal of European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35. – P. 3835–3841.

4. Weighted Mobility / G. Jeffrey Snyder [et al.] // *Advanced Materials*. – Vol. 32, № 25. – P. 2001537.

5. Enhancing the Thermoelectric Performance of Calcium Cobaltite Ceramics by Tuning Composition and Processing / Jincheng Yu [et al.] // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, № 42. – P. 47634–47646.

Д.С. Леонкова, В.О. Шабловский, А.В. Тучковская, О.Г. Пап  
Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
Минск, Республика Беларусь

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО ПИГМЕНТА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА

Одним из рациональных путей переработки отходов металлического титана является получение на их основе фосфатов титана - материалов, которые могут применяться в качестве сорбентов, наполнителей пластмасс, катализаторов и пигментов [1]. В настоящее время существует большая потребность в термостойких неорганических пигментах, которые способны окрашивать различные материалы, подвергающиеся воздействию высоких температур. Для решения этих задач весьма перспективными могут оказаться пигменты на основе конденсированных фосфатов, которые обладают широкой цветовой гаммой и высокой термостабильностью.

В данной работе исследована возможность синтеза медьсодержащего пигмента на основе фосфата титана по следующей технологической схеме:

– взаимодействие металлического титана с 20% фосфорной кислотой в присутствии промотора – щавелевой кислоты, в результате которого был получен раствор кислого ортофосфата титана (III) [2] – соединения, на основе которого могут быть синтезированы пигменты различной цветовой гаммы;

– взаимодействие полученного раствора фосфата титана (III) с солями меди. Образцы пигментов получали путем смешения 1 М растворов солей меди и раствора фосфата титана (III) при мольном соотношении  $\text{Cu(II)} : \text{Ti (III)} = 1:1$  и непрерывном перемешивании в течение 5 часов. Процесс взаимодействия сопровождался образованием гелеобразного осадка и изменением окраски реакционной массы от темно коричневого цвета, характерного для фосфата титана(III), до светло-голубого, характерного для ортофосфатов меди. Полученные образцы выдерживались при комнатной температуре 48 часов до полного удаления газообразных продуктов и подвергались сушке при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 часов с последующим измельчением полученного продукта до порошкообразного состояния.

– термообработка порошкообразного материала при  $700\text{-}750^\circ\text{C}$ , приводящая к получению композиции зеленого цвета, в состав которой входят пирофосфата титана(IV) и пирофосфат меди(II);

– механический помол термообработанной пигментной композиции с дальнейшим фракционированием до размера частиц не более 50 мкм.

Целесообразно в ходе работы было определить состав продуктов взаимодействия раствора кислого фосфата титана (III) и хлорида меди при различных температурах. Для этого были изучены термические превращения соответствующего образца методом дифференциального термического анализа в воздушной атмосфере в области температур от 20 °С до 900 °С.

Идентификацию кристаллических фаз, полученных в результате термообработки в заданном интервале температур согласно данным ДТА, проводили методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН–3.0 (излучение  $\text{CoK}_\alpha$ ). Для определения полученных кристаллических фаз применялась база рентгенометрических характеристик PDF-2.

Термограмма образца фосфата титана и меди, прогретого при 120 °С, представлена на рисунке 1.

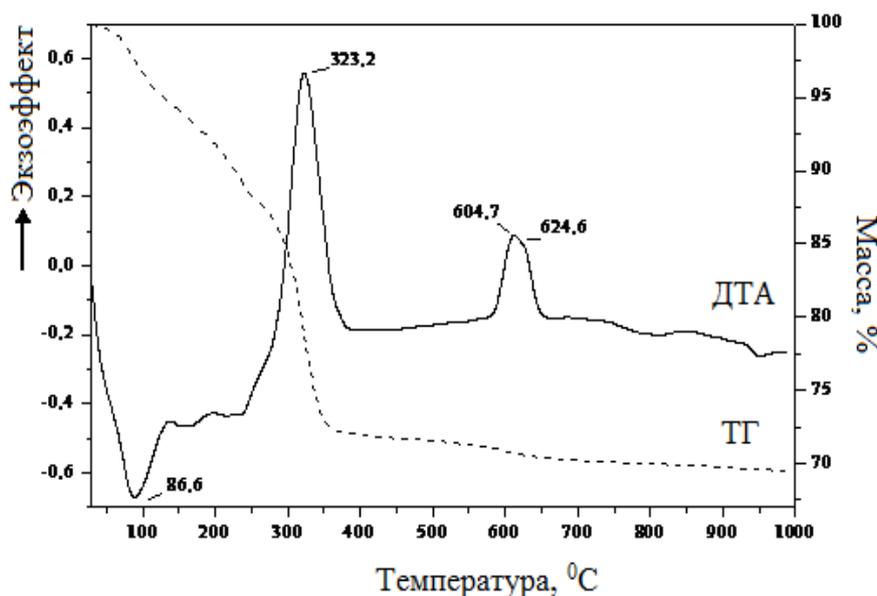
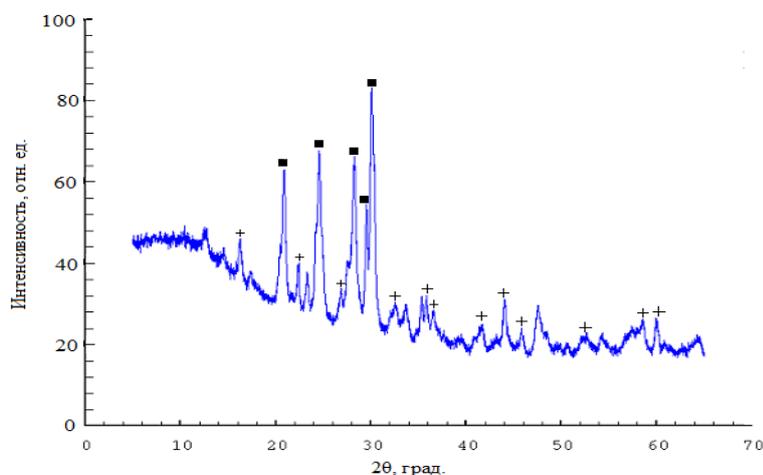


Рисунок 1 – Термограмма образца, полученного взаимодействием кислого фосфата титана(III) и хлорида меди(II) при соотношении  $\text{Ti}:\text{Cu} = 1:1$ .

Данные по составу термообработанных продуктов приведены в таблице 1. На рисунке 2 представлена дифрактограмма зеленого пигмента, полученного при 700 °С, на которой отчетливо фиксируется кристаллическая фаза пирофосфата титана(IV) и пирофосфата меди(II).

**Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа пигментной композиции, прогретой при различных температурах**

Температура, °С	Состав кристаллической фазы по PDF-2	Фаза
250	TiNCu <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2,5H <sub>2</sub> O TiNCu <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> α-TiH <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	аморфно-кристаллическая
340	TiNCu <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	кристаллическая
500	TiNCu <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	аморфно-кристаллическая
700	TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> α-Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	кристаллическая



**Рисунок 2 – Дифрактограмма пигмента, полученного взаимодействием фосфата титана и хлорида меди при 700 °С (+ – пирофосфат меди, ■ – пирофосфат титана)**

Проведено изучение пигментных свойств продуктов термообработки пигментной композиции: маслоемкость, укрывистость, насыпная плотность, дисперсность, pH водной суспензии. Для сравнения были использованы пигментные характеристики пирофосфата титана – термостабильного белого пигмента. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Пигментные свойства продуктов термообработки пигментной композиции фосфатов титана и меди в сравнении с пирофосфатом титана**

Показатели/ Значение	Температура термообработки, °С				TiP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	250	340	500	700	
1. Маслоемкость, см <sup>3</sup> /на 100 г пигмента	40,3	40,6	41,2	42,8	41,9
2. Укрывистость, г/м <sup>2</sup> , не более	206,2	207,4	205,9	205,6	204,3
3. Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	1,0	1,1	1,0	0,9	0,9
4. Средний размер частиц (дисперсность), мкм	20-30	20-30	10-30	10-30	10-30
5. pH водной суспензии, ед. pH	5,9	6,1	6,2	6,3	6,4

Как следует из приведенных результатов, наиболее высокими пигментными характеристиками из всех термообработанных образцов обладает композиция пирофосфата титана и пирофосфата меди, полученная при 700 °С. По основным пигментным характеристикам образец соответствует аналогичным показателям для белого пигмента - пирофосфата титана и является потенциально пригодными для использования его в лакокрасочные и полимерные покрытия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колобов, Г. А. Отходы титановых сплавов как возможная сырьевая база порошковой металлургии титана / Г. А. Колобов, Д. В. Прутцков [и др.] // Титан-2010 в СНГ : Междунар. конф., май 2010 г. Екатеринбург : сб. трудов. – К: ИМФ НАНУ. – 2010. – С. 79-84.
2. Гомонай, В. И. Получение фосфата титана из отходов титановой губки / В.И. Гомонай, Н.П. Голуб [и др.] //Металлургия. – 2012. – № 2 (27). – С.1–6.

М.В. Меркулова,  
А.В. Красиков, канд. хим. наук  
НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,  
г. Санкт-Петербург, Россия

## **СИНТЕЗ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ Cr(III)**

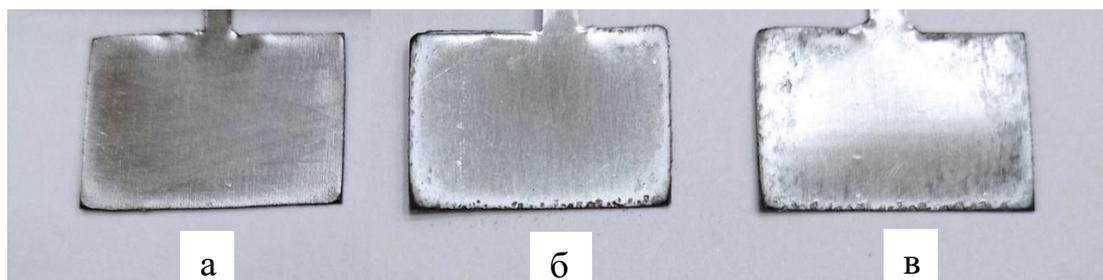
В настоящее время электролиты для хромирования являются коммерческим продуктом, однако они не позволяют получать хромовые слои толщиной, достаточной для обеспечения износостойкости. Как правило, толщина покрытий, полученных из электролитов на основе солей Cr(III) не превышает 10 мкм. Покрытия, получаемые таким способом, позиционируются как декоративные.

Предложен метод хромирования из электролита на основе соединений Cr(III). При работе ванны не требуется столь интенсивного нагрева, как при стандартном хромировании, а доля тока, расходуемого на целевую реакцию восстановления хрома на 10 – 15 % выше. Это обуславливает большую экономичность нового процесса по электроэнергии. Кроме того, электролит легко утилизируется стандартными методами и не требует применения специальных мер безопасности.

При осаждении хрома из электролита, предложенного в работе [1], в его состав включается до 3 мас.% углерода. После термообработки и кристаллизации карбидов хрома, микротвердость покрытия достигает величины 13 ГПа, что на 30 – 40% превышает микротвердость стандартного твердого хромирования. Это снижет риск образования эксплуатационных повреждений и обеспечивает более высокую надежность покрытия. Однако предложенный электролит нестабилен, наблюдается падение выхода по току при осаждении серии образцов и требуется частая корректировки pH.

Целью данной работы является разработка технологии получения хромовых покрытий из электролита на основе соединений Cr(III), обеспечивающих повышение коррозионной стойкости и износостойкости рабочих поверхностей.

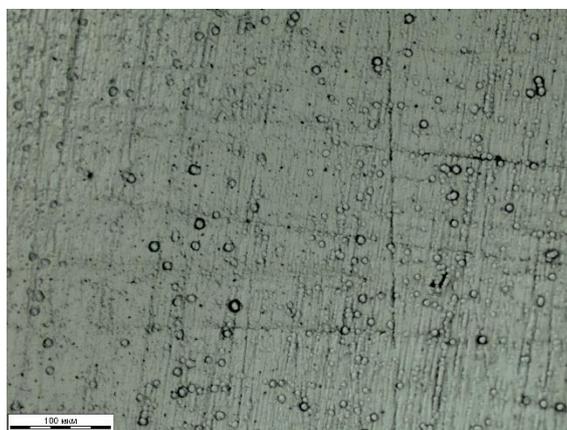
За базу взят состав электролита [1], в котором увеличили концентрацию карбамида до 0,8 моль/л, а также исключили добавление в состав лаурилсульфата натрия. Экспериментально выяснено, что его добавление в состав электролита затрудняет осаждение толстослойных покрытий в виду образования дефектов поверхности покрытий и снижения выхода по току.



**Рисунок 1 – Изображение покрытий, полученных из электролитов с различной концентрацией лаурилсульфата натрия: а – без добавления; б – 0,00018 моль/л; в – 0,00046 моль/л**

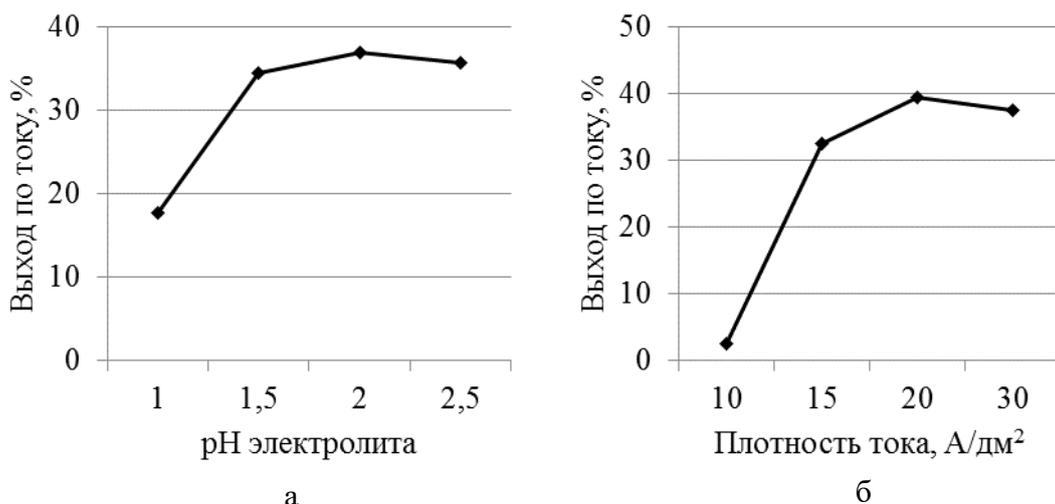
Проводился предварительный нагрев электролита до 90°C и фильтрация, получение покрытий проводилось без нагрева в связи с последующим перегревом электролита в процессе осаждения.

Благодаря уникальному составу и разработанным технологическим режимам предложенный способ позволяет получать покрытия толщиной 30 – 35 мкм, что позволяет решать большинство технических задач. При дальнейшей оптимизации технологического процесса представляется возможным получать покрытия, не уступающие по толщине стандартному «шестивалентному» хромированию. Так, в [2] показана возможность хромирования внутренней поверхности труб и получения слоя хрома толщиной до 70 мкм. При этом покрытие имеет структуру «молочного» хрома, то есть не имеет пор или микротрещин (рис. 2).



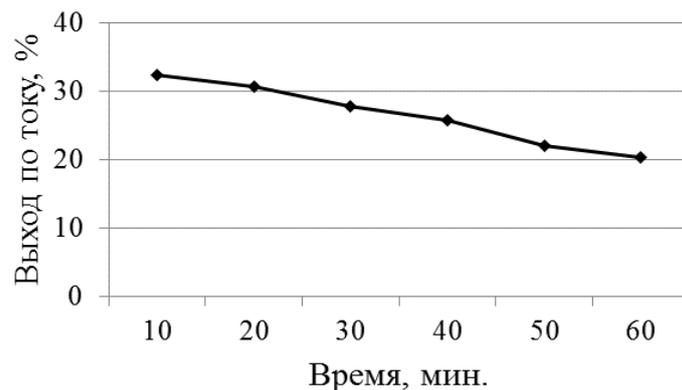
**Рисунок 2 – Морфология поверхности исследуемого покрытия**

На основе полученных экспериментальных данных построены зависимости выхода по току от кислотности среды и плотности тока. Подобрана оптимальная кислотность среды (рН 2), при повышении до 2,5 (рис. 3а) наблюдаются ярко выраженные краевые эффекты и снижается выход по току, также, как и при увеличении плотности по току свыше 20 А/дм<sup>2</sup> (рис. 3б), предположительно вследствие образования гидроксида хрома.



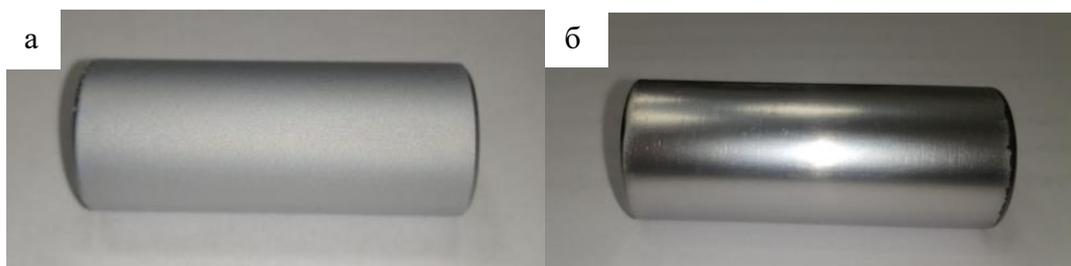
**Рисунок 3 – Зависимости выхода по току от pH электролита (а) и от плотности заданного тока (б) при осаждении в течение 10 минут**

С увеличением продолжительности осаждения наблюдается снижение показателя выхода по току (рис. 4). Осаждение в течение часа позволяет получить покрытие толщиной 32 мкм.



**Рисунок 4 – Зависимости выхода по току от времени осаждения покрытий**

Микротвердость синтезированных покрытия составляет 8,6 – 9,2 ГПа, что превышает микротвердость покрытий при «молочном» хромировании (5 – 6 ГПа) и соответствует нижней границы микротвердости покрытий при «твердом» хромировании (9 – 11 ГПа).



**Рисунок 5 – Изображение покрытий, полученных при «молочном» хромировании (а) и «трехвалентном» хромировании (б)**

Проведенные исследования показывают, что осаждение покрытий подобранного состава оптимально проводить без нагрева при 20 А/дм<sup>2</sup> и рН 2. По своим свойствам и структуре исследуемые покрытия выступают хорошей альтернативой покрытиям «молочного» хрома.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов Ф.И., Проценко В.С. Электроосаждение толсто-слойных хром-углеродных покрытий из электролита на основе солей трехвалентного хрома // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – № 4. – С. 149-153.

2. Kagajwala B., Hall T.D., Inman M., Taylor E.J., Griffin B., Cushnie G., Taylor R., Jaworowski M., Bonivel J. Functional trivalent chromium electroplating of internal diameters // Products Finishing(Cincinnati). – 2013. – Т. 77. – №. 4. – С. 10-10.

## **СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ ПЕРОВСКИТА И ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК**

Ухудшение экологии и истощение природных ресурсов заставляет задумываться о том, как получать электричество и тепло из возобновляемых источников. Энергия бывает не возобновляемой, т.е. традиционной и возобновляемой – альтернативной. Не возобновляемые источники – это нефть, природный газ и уголь. Им ищут замену, потому что они могут закончиться. Ещё их использование связано с выбросом углекислого газа, парниковым эффектом и глобальным потеплением. Человечество получает энергию в основном за счёт сжигания ископаемого топлива и работы атомных электростанций.

Альтернативные источники энергии – это обычные природные явления, неисчерпаемые ресурсы, которые вырабатываются естественным образом. Такая энергия ещё называется регенеративной или «зелёной».

Солнечная энергия - один из самых мощных видов альтернативных источников энергии. Чаще всего её преобразуют в электричество солнечными батареями. Всей планете на целый год хватит энергии, которую солнце посылает на Землю за день. Впрочем, от общего объёма годовая выработка электроэнергии на солнечных электростанциях не превышает 2%.

Основные недостатки – зависимость от погоды и времени суток. Для северных стран извлекать солнечную энергию невыгодно. Конструкции дорогие, за ними нужно «ухаживать» и вовремя утилизировать сами фотоэлементы, в которых содержатся ядовитые вещества (свинец, галлий, мышьяк). Для высокой выработки необходимы огромные площади.

Существуют различные виды солнечных элементов. Полупроводниковые фотоэлементы преобразуют энергию электромагнитного излучения в электрическую. По принципу действия они являются фотодиодами, не требующими приложения внешнего напряжения, и создающими электродвижущую силу самостоятельно. Первые такие элементы были разработаны в 1926 году, в качестве полупроводников материала использовалась закись меди, позже были разработаны селеновые фотоэлементы. В настоящее время используют в основном кремневые фотоэлементы, преобразующие энергию солнечных лучей в электрическую. Называются подобные ячейки солнечными элемен-

тами. Путем последовательного и параллельного соединения элементов создаются солнечные батареи мощностью до нескольких киловатт. Виды солнечных элементов на основе кремния: поликристаллические, монокристаллические, тонкопленочные, гибридные.

Недавно появилось новое, бурно развивающееся направление – солнечные элементы на основе гибридных органо - неорганических полупроводниковых материалов с перовскитной структурой и их аналогов. Экстраординарная совокупность электрических свойств и адсорбционных характеристик гибридных перовскитов позволила в течение 2012/2013 годов повысить эффективность преобразования энергии солнечных элементов на их основе с 7,2% до 20%. Журнал «Science» назвал это направление прорывом 2013 года в физике. Исследователи считают, что перовскит может сыграть решающую роль в будущем солнечной энергии. Он может использоваться в солнечных батареях вместо кремния или как слой поверх кремниевых солнечных элементов, чтобы повысить производство энергии путем поглощения части спектрального диапазона, в которой кремний работать не может. Вместо кремния можно использовать органометаллический перовскит, полученный искусственным путем.

Целью данной исследовательской работы является создание солнечного элемента (СЭ) в школьной лаборатории на основе органометаллического перовскита и изучение его свойств.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

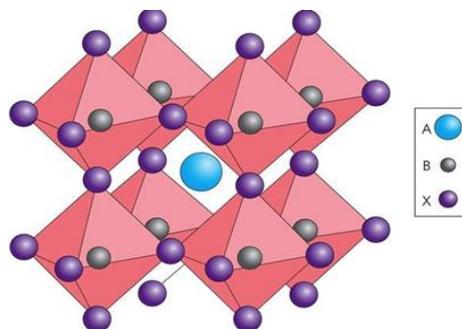
- синтезировать перовскит;
- получить СЭ на основе перовскита;
- изучить его свойства и возможности применения.

Органо-металлические перовскиты (ОМП) получили свое название благодаря кристаллической структуре. Она повторяет структуру природного минерала – перовскита. Химически они представляют собой смешанные галогениды свинца и органических катионов. Самый распространенный перовскит – на основе иодида свинца.

Ископаемый перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) – сравнительно редкий минерал, обнаруженный в XIX в. на Урале и похожий по консистенции на сухую глину. Он состоит из микрочастиц кубической формы. В природном перовските слабо искажённый кубический кристалл сформирован атомами титана, находящимися в узлах решётки, причём в центрах псевдокубов располагаются атомы кальция. Атомы кислорода образуют вокруг атомов титана практически правильные октаэдры, которые немного развёрнуты и наклонены относительно идеальных положений. Среди известных соединений, имеющих аналогичную

кристаллическую структуру (структуру перовскита), находятся галогениды, которые называются синтетическими перовскитами. Такие галогениды формируются, например, в процессе пропитки металлоорганическим раствором галогенида тяжёлого металла (например, хлорида или бромида свинца), смешанного с органическим галогенидом (хлоридом, йодидом или бромидом метиламмония) некоторых пористых материалов. Критическим для формирования кристаллов является присутствие в таком галогенид – иона (F-,Cl-,Br-,I-).

ОМП – это материалы с химической формулой  $ABX_3$  и определённым типом кристаллической структуры, рисунок 1.1. В европейской терминологии элементы А и В называются катионами, а элемент Х – анионом, однако в отечественной анионом принято называть кластер ВХ, а катионом – элемент А. Для ОМП в качестве катиона А обычно выступают органические соединения типа метиламмония ( $CH_3NH_3^+$ ), формамидина ( $NH_2CH = NH_2^+$ ) и гуанидина ( $(NH_2)_3C^+$ ) с ионными радиусами в диапазоне от 0,18 до 0,23 нм. В качестве меньшего катиона В (по европейской терминологии) выступают тяжёлые металлы Pb, Ge, Eu, Cu либо Sn с ионными радиусами в диапазоне от 0,07 до 0,12 нм. В качестве аниона Х обычно используются F, Cl, Br, I с ионными радиусами в диапазоне от 0,13 до 0,22 нм соответственно.



**Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура синтетических перовскитов с органо-металлическими катионами (А, В) и анионами (Х)**

На рисунке 1.2 показано строение типичного солнечного элемента на основе перовскита. Активный слой прибора расположен между двумя слоями проводящих электродов, один из которых должен быть прозрачным для входящего света.

На рисунке 1.2 показано строение типичного солнечного элемента на основе перовскита. Активный слой прибора расположен между двумя слоями проводящих электродов, один из которых должен быть прозрачным для входящего света.

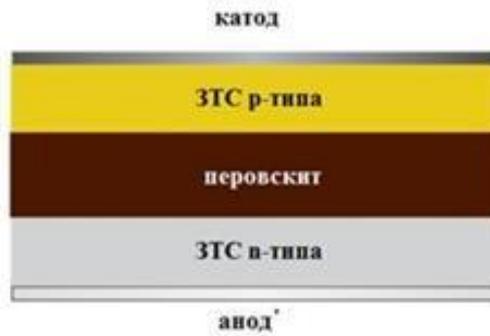


Рис. 1.2 – Структура СЭ на основе перовскита

Технология изготовления СЭ рисунок 2.1, представляет собой два технологических процесса: формирование n-слоя, формирование р-слоя. Процесс формирования n-слоя представляет собой последовательный процесс напыления на подложку №2 тонких пленок Al и Ti, с последующим электрохимическим окислением слоя Ti до TiOx.

Процесс формирования р-слоя СЭ представляет собой последовательное нанесение слоев оксида индия-олова (ITO), PEDOT:PSS (NiOx) и перовскита на подложку №1

После изготовления двух слоев на отдельных подложках, происходит их соединение, в результате чего формируется солнечный элемент.

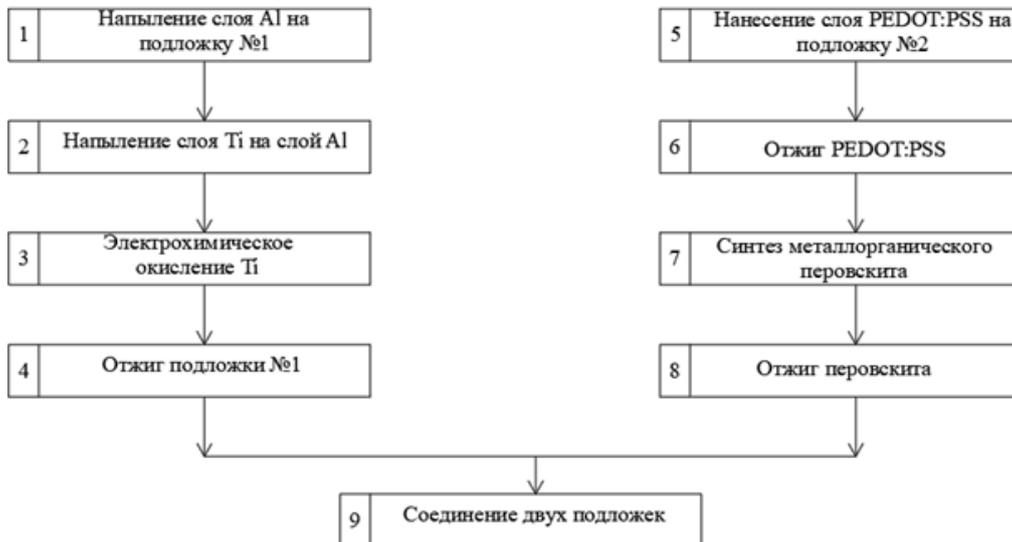


Рисунок 2.1 – Процесс создания фотоэлемента

Синтез основного компонента перовскита. Основную часть работы составляет синтез основного компонента перовскита – это метиламмониййодид. Это довольно простое вещество, но для использования в СЭ необходимы специфические свойства этого соединения. Так нужен способ дешёвого получения его, с добавкой йода в молекуле. Использовали известный способ получения метиламмониййодида по реакции:  $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$

Полученный метиламмониййодид использовали для получения перовскита. Перовскит получали растворением полученного вещества в диметилформамиде, с прибавлением иодистого свинца:



Полученные растворы смешивали в закрытом стеклянном бюксе и на магнитной мешалке перемешивали в течении 6 часов при  $t = 60\text{C}^\circ$ . Получался раствор светло-оранжевого цвета, который использовали в СЭ.

Изучение свойств полученного СЭ. Полученный СЭ последовательно подключили к амперметру и при попадании на него солнечного света, прибор показывал силу тока более 50 мкА. При последовательном подключении трех солнечных элементов возможна работа небольшой светодиодной лампочки. Таким образом, в полученном фотоэлементе присутствуют р-п полупроводниковые области. При прохождении света через перовскит в нём происходит разделение заряда. Электроны движутся от п- к р- области, за счёт этого возникает ток во внешней электрической цепи. Мы это доказали экспериментально.

Проверка:



**Заключение:** При выполнении данной работы были получены следующие результаты:

- изучены дешевые способы синтеза составляющих перовскита, метиламмоний йодида, а также полупроводниковые р-п области;
- на основании полученных данных разработана структура фотоэлемента с размерами активной области до  $1\text{cm}^2$ ;

- сила тока в полученном фотоэлементе более 50мкА, что показывает возможность использования данной технологии как альтернативного экологически чистого источника энергии;
- разработана структура фотовольтаической ячейки;
- получены образцы фотоэлемента со средним значением тока короткого замыкания 18мА на см<sup>2</sup> и напряжением холостого хода 0,7В, что соответствует хорошим импортным ячейкам;
- отдельные образцы 2-3% имели показатели 22мА/см<sup>2</sup> и 0,8В, что соответствует лучшим образцам в мировых лабораториях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солнечная фотовольтаика: современное состояние и тенденции развития: справочник/ В. А. Миличко [и др.]– СПб.: ИТМО, 2016.–152 с.
2. Urok.ru [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://urok.ru/wp-content/uploads/2015/04/Лачинов.doc>.–Дата доступа: 18.04.2021.
3. ПостНаука[Электронныйресурс].– Режимдоступа:<https://postnauka.ru/tv/36934>.–Датадоступа :13.04.2021.
4. Sargent, E.H. Colloidal quantum dot solar cells / E. H. Sargent // NaturePhotonics.–2012. –№ 6.– P.133–138.
5. All-solid state hybrid solar cells based on a new organometal halideperovskitesensitizerandone-dimensional TiO<sub>2</sub>nanowirearrays/QiuJ.H[etal.]//Nanoscale.–2013. –№ 5.– P.3245–3248

О.М. Можджер, магистрант  
Ю.Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, зав. кафедрой  
БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕСЦВЕТНОГО СТЕКЛА

Актуальной проблемой современного стеклоделия является обесцвечивание стекла. В связи с высокой конкуренцией на рынке стеклянной тары повышаются требования к прозрачности и оттенку стекла. Достижение высокой прозрачности стекла, возможно, когда в нем содержится минимальное количество красящих примесей, в первую очередь ионов железа, образующих ряд хромофорных центров. Для устранения нежелательного зеленого оттенка, связанного с присутствием  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , в составы стекол вводятся обесцвечиватели. Химическое обесцвечивание осуществляется при вводе кислородсодержащих соединений: селитры, сульфата натрия, оксидов мышьяка, церия и марганца. Физическое обесцвечивание достигается при вводе дополнительных красителей, компенсирующих окраску зеленых тонов, – селена и его соединений, оксидов никеля, кобальта, марганца, неодима, эрбия. В производстве стеклотары традиционно применяют комбинацию красителей Se и CoO. Особенностью данного обесцвечивания является снижение общего светопропускания стекла [1, 2]. При производстве стекла успешно применяется в качестве обесцвечивателя оксид церия (IV), который является сильным окислителем, переводящим  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ . Интенсивность поглощения светового излучения ионами  $\text{Fe}^{2+}$  примерно в 15 раз выше, чем у  $\text{Fe}^{3+}$ . При 1200–1400 °С оксид церия разлагается по реакции:  $2\text{CeO}_2 \leftrightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + 1/2\text{O}_2$ , т.е. повышает окислительный потенциал стекломассы. На равновесие  $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$  оказывают влияние такие факторы, как температура, время варки и атмосфера печи. Диоксид церия одновременно с обесцвечиванием способствует осветлению стекломассы [1, 3].

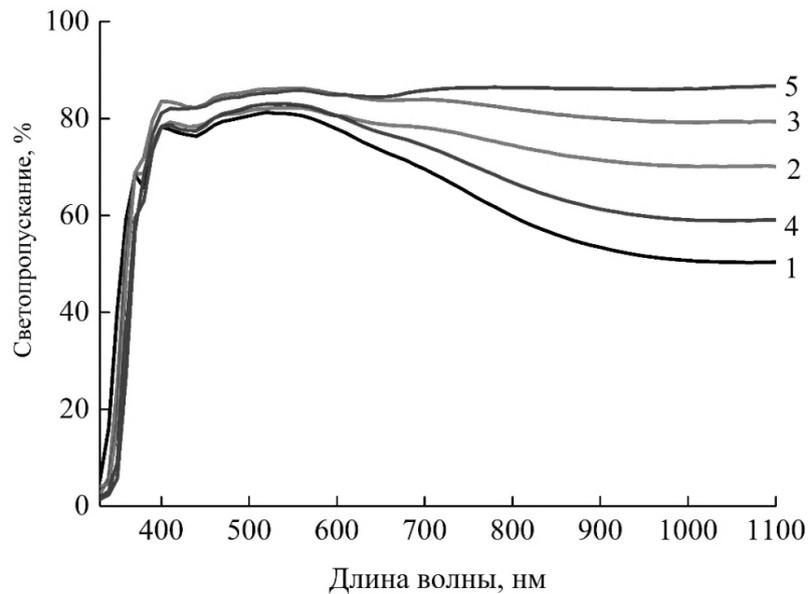
Целью работы являлось исследование влияния оксида церия на оптические свойства бесцветного тарного стекла и определение оптимального количества обесцвечивателя.

На основе базового состава бесцветного тарного стекла получены сырьевые композиции, содержащие  $\text{CeO}_2$  в количестве 0,1–0,5 мас.% и  $\text{CeO}_2$  и  $\text{KNO}_3$  в соотношении 1:6, а также  $\text{CeO}_2$  в сочетании с  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Апробировалось также введение в состав сырьевых смесей се-

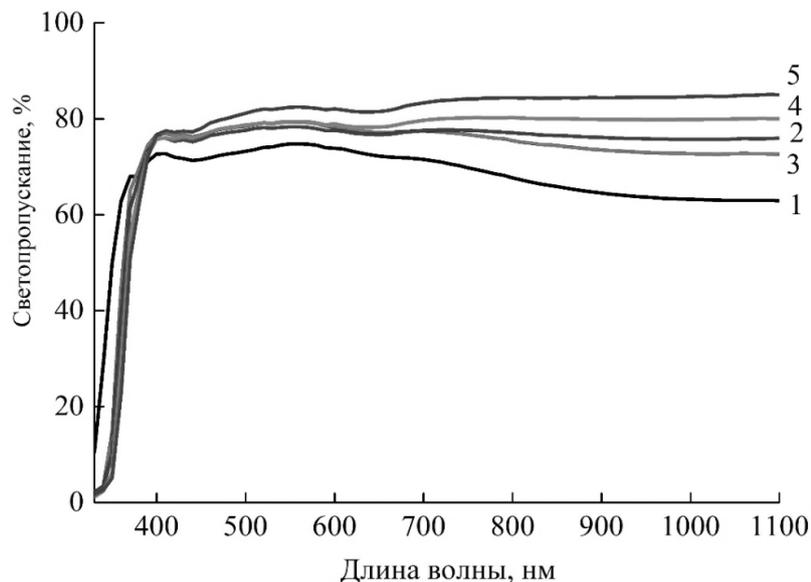
литры натриевой и калиевой. Содержание примесных оксидов железа в составе стекол составляло 0,07–0,1 мас. %.

Варку стекол осуществляли при температуре  $1500 \pm 10$  °С в газопламенной печи при коэффициенте избытка воздуха 1,08–1,13.

Спектры пропускания опытных стекол в интервале длин волн 330–1100 нм при толщине образцов  $7,5 \pm 0,1$  мм регистрировались на спектрофотометре MC-122 PROSCAN (рис. 1 и 2).



**Рисунок 1 – Светопропускание стекол, содержащих  $\text{CeO}_2$ , мас. %:**  
1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,3; 5 – 0,5



**Рисунок 2 – Светопропускание стекол при добавке композиции  $\text{CeO}_2\text{-KNO}_3$ , мас. %:**  
1 – 0; 2 – 0,1/0,6; 3 – 0,2/1,2; 4 – 0,4/2,4; 5 – 0,5/3,0

На кривых спектрального пропускания имеются характерные для силикатных стекол, содержащих примесные оксиды железа, полосы поглощения с максимумами при 380, 420 и 1100 нм. Интенсивная полоса поглощения в области 630–1100 нм на спектре стекла базового состава, не содержащего обесцвечивателя, связана с наличием ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Введение оксида церия обуславливает смещение равновесия  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  вправо, что приводит к росту светопропускания в видимой и ближней ИК-области спектра и сглаживанию спектра (рис.1). Такие трансформации спектральных кривых в видимой, УФ- и ИК-областях вызваны изменениями степени окисления ионов железа и церия в стекломассе. При этом снижается интенсивность цветовых оттенков и в конечном итоге достигается обесцвечивание стекла. Выраженный эффект обесцвечивания достигается при соотношении  $\text{CeO}_2 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3:1$ . Таким образом, при содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,07 мас.% в составе стекла требуется введение 0,2 мас.%  $\text{CeO}_2$ . Общее светопропускание при этом достигает значений 87 – 88 %, что выше значений, установленных нормативными документами.

Увеличение количества  $\text{CeO}_2$  до 0,5 мас. %, несмотря на рост общего светопропускания в видимой части спектра до значений более 88 %, нецелесообразно, поскольку приводит к появлению визуально диагностируемого желтого оттенка. На спектре наблюдается сдвиг полосы поглощения, обусловленной присутствием ионов церия, происходит сильное увеличение поглощения в ультрафиолетовой и видимой области спектра (330–400 нм), что вызвано образованием цериевого комплекса  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}-\text{Ce}^{3+}$ . Кроме этого, усиливается поглощение при 380 нм, характерного для иона  $\text{Fe}^{3+}$ .

Эффект от введения  $\text{CeO}_2$  и композиции данного оксида с  $\text{KNO}_3$  проявляется сходным образом (рис. 2). Изменения спектров с ростом количества оксида церия в составе стекол аналогичны рассмотренным выше: расширяется полоса поглощения в УФ области, увеличивается общее светопропускание в видимой области до 82–86 % и в ИК области спектра. Выравнивание спектральных кривых в видимой области достигается при концентрации  $\text{CeO}_2$  0,2–0,4 мас.% в стеклах, при этом визуально зеленые и голубые оттенки с ростом концентрации  $\text{CeO}_2$  до 0,4 мас. не наблюдаются.

Добавка натриевой или калиевой селитры в условиях лабораторных варок не обеспечивает явного эффекта по устранению нежелательной окраски стекла. Вероятно, это следует связывать с разложением нитратов при сравнительно низких температурах (менее 450 °С), что не оказывает столь значимого влияния на окислительно-восстановительные процессы, происходящие в шихте. Тем не менее с

точки зрения обесцвечивания стекла в условиях промышленной варки добавка натриевой или калиевой селитры будут полезна, поскольку обеспечивают рост окислительного потенциала и выделяемый кислород при разложении нитратов в ходе варки в промышленной печи будет способствовать окислению органических примесей и стабилизации  $\text{CeO}_2$  в высшей степени окисления.

Выявлено, что добавка  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  в количестве 0,1–0,5 мас.% визуально не обеспечивает обесцвечивающего эффекта в условиях лабораторных варок. В отличие от  $\text{CeO}_2$  оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  разлагается в интервале более низких температур – 950–1100 °С, когда подвижность структурных элементов образующегося расплава невелика. В итоге эффект обесцвечивания выражен слабее и нивелируется другими факторами. Устранение цветовых оттенков обеспечивалось при применении композиции  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  –  $\text{CeO}_2$ . Определено оптимальное содержание данных компонентов, которое включает 0,1 мас.%  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и 0,2 мас.%  $\text{CeO}_2$ . В целом добавка  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  к  $\text{CeO}_2$  представляет интерес с точки зрения снижения стоимости обесцвечивающей смеси.

При решении задачи обесцвечивания тарного стекла необходимо учитывать, что изменения окислительно-восстановительного потенциала стекольного расплава и его теплопрозрачности в результате добавки обесцвечивателей способно нарушить процесс стекловарения и формования стекла и привести к снижению эксплуатационных показателей и повышению доли брака готовой продукции, при этом эти явления носят временный характер. Негативные последствия при первоначальном введении химических обесцвечивателей следует компенсировать управляющими воздействиями: увеличением съема, снижением температуры в выработочной части печи и др. факторами.

Таким образом, в ходе выполненной работы подтверждена высокая эффективность использования оксида церия как обесцвечивателя стекла и разработаны составы обесцвечивающих композиций, в том числе таких как  $\text{CeO}_2$  и  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова В.А. Окрашивание и обесцвечивание промышленных стекол редкоземельными элементами / В.А. Федорова. – Владимир: Изд-во «Транзит ИКС», 2019. – 183 с.
2. Гулоян Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю.А. Гулоян. – Владимир: Транзит-ИКС, 2015. – 712 с.
3. Коцик И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небреженский, И. Фондерлик. – М.: Стройиздат, 1983. – 210 с.

Е.В. Новиков, О.А. Шлома, А.А. Абрашов,  
Н.Н. Гаврилова, И.В. Рожков  
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева», г. Москва, Россия

## ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ СПЛАВА АМГ6

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов в зависимости от марки сплава, конструкции изделия, его назначения, условий работы и других факторов применяют лакокрасочные покрытия, конверсионные покрытия, в том числе защитно-декоративное электрохимическое оксидирование (анодирование), золь-гель покрытия, а также комплексные покрытия, состоящие из оксидной пленки и нанесенного на него лакокрасочного покрытия. Химические оксидные покрытия, обладают более низкими защитными и адгезионными свойствами, чем электрохимические и не находят широкого практического применения [1].

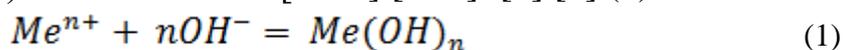
Золь-гель метод нанесения покрытий имеет преимущества, так как он не требует энергоемкого, дорогого оборудования, является гораздо более экономичным и экологически чистым и позволяет получать материалы сложного химического состава и структуры, а также покрытия особой чистоты с необходимыми свойствами. К основным характеристикам защитных покрытий можно отнести: адгезию, прочность, стойкость к агрессивным средам, а также гидрофобность [2].

В настоящей работе исследован процесс нанесения защитных цирконийсодержащих золь-гель покрытий, на поверхность алюминиевого сплава АМг6.

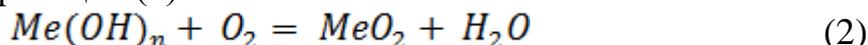
Проведена оптимизация составов растворов для осаждения самостоятельных защитных цирконийсодержащих золь-гель покрытий, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий, которые могли бы стать альтернативой хроматным покрытиям.

Для приготовления золя диоксида циркония в качестве исходного реагента использовали оксинитрат циркония  $ZrO(NO_3)_2$ , аммиак водный концентрированный  $NH_3 \cdot H_2O$ , азотную кислоту  $HNO_3$ , дистиллированную воду  $H_2O$ . При проведении экспериментов использовали только свежеприготовленные растворы.

В разбавленный раствор соли с концентрацией 0,04М при постоянном перемешивании на магнитной мешалке добавляли раствор аммиака (2 моль/л) в соотношении  $[Me^{n+}]:[OH^-]=[1]:[4]$  (1).



Затем осадок подвергали перемешиванию в течение 10 минут, при этом протекает реакция (2).



Образующийся осадок промывали дистиллированной водой до значения электропроводности не более 50 мкСм/см, затем к нему добавляли дистиллированную воду и проводили пептизацию раствором азотной кислоты (1,5:1) до pH 0,8.

Перед нанесением оксидно-циркониевых покрытий проводилось электрохимическое полирование в электролите следующего состава: 400 г/л  $H_3PO_4$ , 400 г/л  $H_2SO_4$ , 60 г/л  $CrO_3$ , параметры процесса:  $\tau = 5$  мин;  $t = 65-70$  °С;  $i = 25-50$  А/дм<sup>2</sup>. Электрохимическое полирование проводили до значений показателя шероховатости поверхности  $Ra = 0,2-0,4$  мкм.

Установлено, что наибольшей защитной способностью, определенной экспресс-методом Акимова (67 с) обладают золь-гель покрытия, сформированные в 1 %-м золе диоксида циркония (pH 1,7) и скорости вытягивания образца 420-450 мм/мин (таблица 1).

**Таблица 1 – Защитная способность цирконийсодержащих покрытий в зависимости от скорости вытягивания**

Скорости вытягивания, мм/мин	450	440	420	400	350	300	250	200	150	100	50
ЗСА, с	67	59	56	51	43	32	21	12	19	14	11

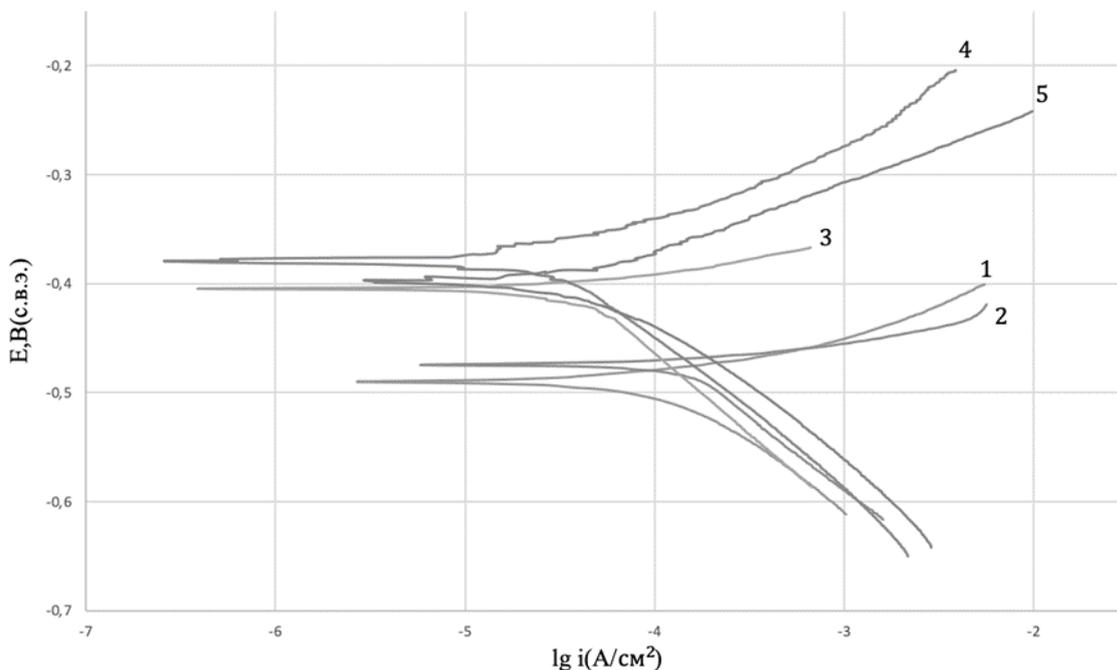
Показано, что при оптимальной скорости вытягивания образца из золя формируются покрытия толщиной 100-120 нм.

Показано, что последующая термообработка цирконийсодержащих золь-гель покрытий при температуре 300 °С приводит к увеличению защитной способности с 67 до 142 с (таблица 2).

**Таблица 2 – Зависимость ЗСА от температуры термообработки**

Температура термообработки, °С	100	200	300	400
ЗСА, с	63	74	142	22

Определенные с помощью диаграмм коррозии токи коррозии алюминия с финишным цирконийсодержащим золь-гель покрытием, свидетельствуют о том, что термообработка покрытий до 300°С приводит к снижению скорости коррозии с  $1,4 \cdot 10^{-4}$  до  $7,6 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> (рис.1).



**Рисунок 1 – Диаграммы коррозии:**

- 1. АМг6 без покрытия; 2-5. Образцы АМг6 с оксидно-циркониевым покрытием, термообработанные при различных температурах;  
2. 100 °С; 3. 200 °С; 4. 300 °С; 5. 400 °С**

Установлено, что цирконийсодержащие золь-гель покрытия по износостойкости не уступают хроматным покрытиям.

С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности сплава АМг6 функциональных покрытий, обладающих защитными свойствами, и может быть использована в качестве защитных покрытий в автомобиле-, машино-, приборо-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Abrashov A.A. Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate / A.A. Abrashov, N.S. Grigoryan, T.A. Vagramyan, M.A. Simonova, V.S. Miroshnikov, I.A. Arkhipushkin // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – 10. – 1. – P. 132-144.

2. Abrashov A.A. Protective cerium-containing sol-gel coatings on hot-dip galvanized steel / A.A. Abrashov, A.V. Sundukova, O.V. Zhilina, N.N. Gavrilova, O.A. Shloma // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2023. – 12. – 3. – P. 878-887.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{ViPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$

Система  $\text{ViPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  недостаточно хорошо изучена в литературе, отсутствует фазовая диаграмма указанной системы. Однако можно ожидать проявления перспективных функциональных свойств материалов, полученных в указанной системе. Легированные ионами висмута ортофосфаты иттрия находят свое применение в качестве дисплеев и оптических усилителей [1]. Наночастицы  $\text{ViPO}_4$ , легированные ионами редкоземельных элементов, являются потенциальными кандидатами для фотонных и люминесцентных применений [2].

Целью работы было изучение взаимного влияния компонентов на фазообразование в системе  $\text{ViPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  при получении образцов методами «мягкой химии»: осаждением и в условиях гидротермальной обработки.

В настоящей работе для получения образцов использовался метод осаждения и гидротермальный синтез (ГТС). Для осаждения использовались подкисленные азотной кислотой 0.1М водные растворы нитратов иттрия и висмута, а также 0.1М раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . Гидротермальная обработка полученных суспензий проводилась при температуре 200°C, pH=1 и времени изотермической выдержки 9 часов.

Образцы обозначены в соответствии с долей висмута (в атом. %) по отношению к суммарному количеству висмута и иттрия в образцах, определенному методом рентгеноспектрального микроанализа. Мольное соотношение  $(\text{Vi+Y}):\text{P}$  оказалось близко к соотношению 1:1 во всех образцах, что отвечает стехиометрии ортофосфата. Содержание иттрия в образцах оказалось несколько меньше заданного, возможно, вследствие вымывания нанокристаллического ортофосфата иттрия при промывке образцов после синтеза.

По данным рентгеновской дифракции образцы, полученные методом осаждения (рис.1а), содержат две гексагональные фазы со структурами рабдофана (содержащей структурносвязанную воду) и ксименгита при составе от 34 до 84 атом.% висмута. Образец  $\text{YPO}_4$  кристаллизуется в структуре ксенотима. В образцах, содержащих 93-100 атом.% висмута формируется однофазный твердый раствор со структурой ксименгита.

Образцы, полученные методом ГТС (рис.1б), содержат фосфат висмута со структурой ксименгита. В образце, содержащем 95 и более

атом.%Bi происходит образование также моноклинного фосфата висмута.  $\text{BiPO}_4$  представляет собой полностью моноклинную фазу. В образцах до 60 атом.%Bi фосфат иттрия кристаллизуется в гексагональной фазе со структурой рабдофана. В образцах до 3 атом.%Bi фосфат иттрия кристаллизуется как в структуре рабдофана, так и ксенотима.  $\text{YPO}_4$  кристаллизуется в структуре ксенотима.

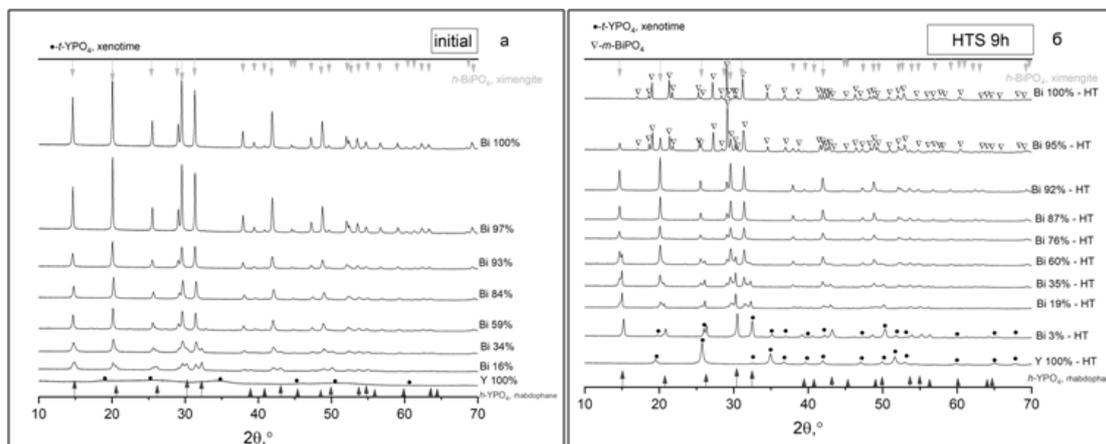


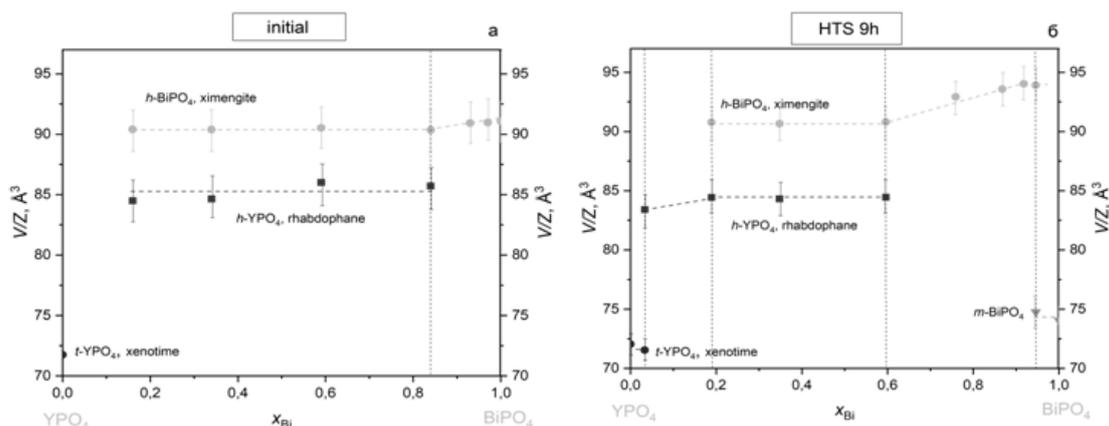
Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов, полученных: методом осаждения (а), методом ГТС (б).

Наблюдаемое возрастание величины объема элементарной ячейки, отнесенной к числу формульных единиц в ячейке,  $V/Z$  для фазы ксименгита свидетельствует об образовании твёрдого раствора  $\text{Bi}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$  при  $x > 0.84$  со структурой ксименгита (рис. 2а). При содержании висмута от 13 до 84 атом.% отмечается постоянство значений  $V/Z$ , кристаллизуются две фазы:  $\text{Bi}_{0.13}\text{Y}_{0.87}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой рабдофана и  $\text{Bi}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{PO}_4$  со структурой ксименгита. Составы сосуществующих твердых растворов определены в соответствии с рисунком 2а и при расчете материального баланса. Образец  $\text{YPO}_4$  кристаллизуется в фазе со структурой ксенотима.

Синтез в гидротермальных условиях приводит к образованию однофазных твердых растворов со структурой ксименгита  $\text{Bi}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4$  в диапазоне составов  $0.60 < x \leq 0.92$  и со структурой рабдофана  $\text{Bi}_x\text{Y}_{1-x}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  для составов  $0.03 < x < 0.19$ , о чем свидетельствует возрастание величины  $V/Z$  для указанных фаз с увеличением содержания висмута (рис. 2б). Образцы суммарного состава  $19\% \leq \text{Bi} \leq 60\%$  являются двухфазными и содержат  $\text{Bi}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{PO}_4$  со структурой ксименгита и  $\text{Bi}_{0.19}\text{Y}_{0.81}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  со структурой рабдофана с постоянными значениями  $V/Z$  в указанном диапазоне составов. Составы сосуществующих твердых растворов определены в соответствии с рисунком 2б и при расчете материального баланса. Образцы состава  $0\% < \text{Bi} < 3\%$  и

95%<Bi<100% состоят из фаз ксенотима и рабдофана в первом случае и фаз ксименгита и моноклинного фосфата висмута во втором случае.

Расчет количества фаз по методу Ритвельда для образцов, полученных и методом осаждения и ГТС, показывает уменьшение доли фазы рабдофана и увеличение доли фазы со структурой ксименгита с увеличением содержания висмута. На рисунках 2а,б можно наблюдать однофазные области твердых растворов со структурами ксименгита и рабдофана.

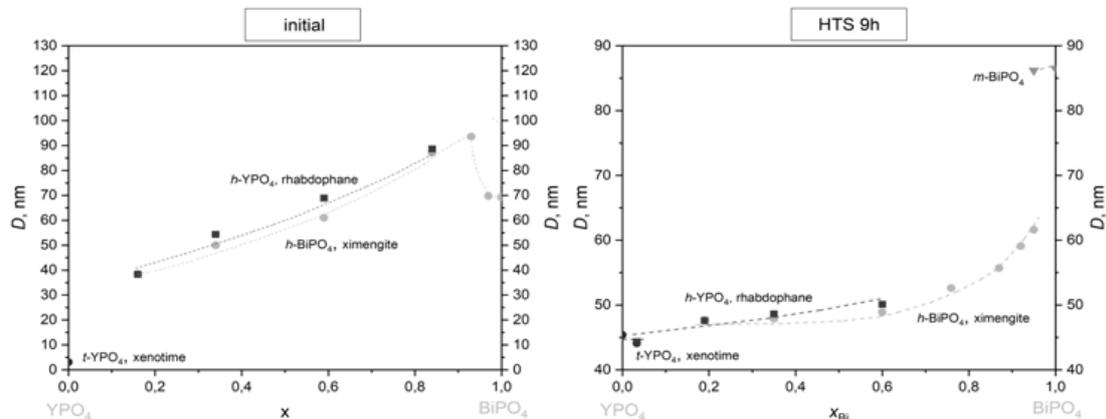


**Рисунок 2 – Зависимость объемов элементарной ячейки разных фаз, отнесенных к одной формульной единице, от содержания висмута в образцах, полученных: методом осаждения (а), методом ГТС (б).**

Для образцов, полученных методом осаждения, состава от 13 до 84 атом.% висмута при увеличении содержания висмута в системе наблюдается увеличение средних значений размеров кристаллитов со структурой рабдофана и ксименгита, рассчитанных по формуле Шеррера по неперекрывающимся рефлексам, от примерно 50 до 85 нм (рис. 3а). Причем размеры кристаллитов этих фаз практически совпадают. Дальнейшее увеличение содержания висмута до 93 атом.% приводит к увеличению средних размеров кристаллитов твердого раствора со структурой ксименгита до примерно 90 нм. При содержании висмута более 93 атом.% наблюдается резкое снижение средних размеров кристаллитов твердого раствора со структурой ксименгита до примерно 70 нм. Средний размер кристаллитов фазы со структурой ксенотима в образце Y100%, определенный по формуле Шеррера, приблизительно равен 3 нм.

Для образцов, полученных методом ГТС, состава от 19 до 60 атом.% висмута увеличение мольной доли ортофосфата висмута в системе приводит к незначительному увеличению средних значений размеров кристаллитов со структурой рабдофана и ксименгита от примерно 45 до 48 нм (рис. 3б). Дальнейшее увеличение содержания висмута до 95 атом.% приводит к увеличению средних размеров кри-

сталлитов твердого раствора со структурой ксименгита до примерно 63 нм. Средние размеры кристаллитов моноклинной фазы фосфата висмута ~ 86 нм. Средние размеры кристаллитов фазы со структурой ксенотима ~ 45 нм.



**Рисунок 3 – Зависимость средних размеров кристаллитов разных фаз от содержания висмута в образцах, полученных: методом осаждения (а), методом ГТС (б)**

Показано, что взаимное влияние висмута и иттрия в системе  $\text{BiPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$  приводит к формированию ограниченно растворимых гексагональных твердых растворов со структурами рабдофана и ксименгита, которые не образуются при получении отдельных  $\text{BiPO}_4$  и  $\text{YPO}_4$  в условиях гидротермальной обработки в течение 9 часов при  $200^\circ\text{C}$ .  $\text{BiPO}_4$  кристаллизуется в фазе ксименгита только при получении методом осаждения.

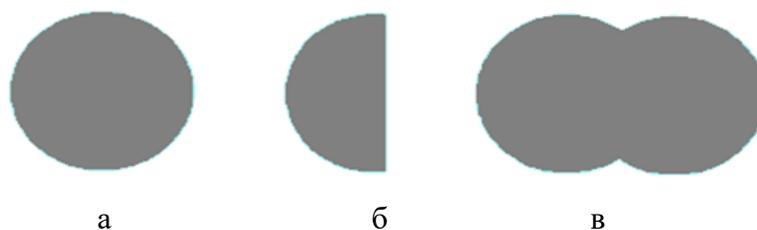
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Rafiuddin, M.R., Tyagi, C., Haq, M. A. Synthesis and structural investigation of churchite-type  $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (RE = Y, Gd, Dy) nanocrystals / M.R.Rafiuddin, C. Tyagi, M. A. Haq // Journal of Solid State Chemistry. – 2022.
2. Zhao, M., Li, L., Zheng, J., [et al.].  $\text{BiPO}_4$  a better luminescent host? Case study on doping and annealing effects / M. Zhao, L. Li, J. Zheng [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2013. – № 2. – С. 807-815.

О.А. Пахомова, Н.Я. Мокшина, Е.А. Андропов  
Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина,  
г. Елец, Липецкая обл., Россия

## КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ ПОРОШКА В ПРОЦЕССЕ 3D-ПЕЧАТИ

Полиамидные порошки используются для изготовления трехмерных объектов методом селективного лазерного спекания по следующей схеме: слой полиамидного порошка наносится на горизонтальную поверхность камеры, нагретой до температуры между температурой кристаллизации и температурой плавления порошка. В итоге в камере получают порошок, внутри которого находится изделие, при этом полиамидный материал, который не был подвержен спеканию, остается в порошкообразном состоянии (вторичный порошок). Производителем рекомендуется применять рабочую смесь в соотношении 1:1 первичного и вторичного порошков, в результате чего увеличивается количество непригодного к использованию отработанного порошка. Попытки изменить соотношение смеси в пользу вторичного порошка приводят к появлению дефектов у напечатанных изделий [1, 2]. Поэтому одной из важнейших технологических задач является поиск способа рекуперации дорогостоящего порошка. В работе предлагается для количественной характеристики геометрических свойств частиц порошка применить метод анализа морфологических структур цифровых изображений этих частиц [3]. Основные типы возможных морфологических структур представлены на рис.



**Рисунок – Основные типы возможных морфологических структур:**  
а – исходная проекция; б – проекция частично использованных при печати частиц; в – проекция ассоциированных частиц

В качестве аналитического сигнала качества порошковой смеси можно использовать коэффициент корреляции между теоретической зависимостью площади и периметра проекций объектов:  $y = 3,544x^{0,5}$ ;  $R^2 = 1$ . При понижении коэффициента корреляции ниже предела, опре-

деляемого экспертным путём, вторичный порошок применять не рекомендуется из-за высокой вероятности брака.

Для выявления морфологического параметра, максимально пригодного в качестве аналитического сигнала для оценки деградации свойств смеси порошков был проведён корреляционный анализ данных в среде пакета Statistica 10 с расчетом коэффициента корреляции (Пирсона). Для этого были выбраны следующие параметры: площадь проекции зерна порошка (Area), его периметр (Perim), диаметр Ферета (Feret), равный максимальному габаритному размеру частицы (табл.).

**Таблица – Корреляции Пирсона  $r$  параметров первичного и вторичного порошков (значимы на уровне  $p < 0,05$ )**

	Area2	Perim2	Feret2
Area1	<b>0,104242</b>	-0,383420	-0,377442
Perim1	-0,281283	<b>0,885816</b>	0,818050
Feret1	-0,316088	0,886448	<b>0,797378</b>

Установлена близкая репрезентативность расчётов на основе определения площади проекции частиц, их периметра и диаметра Ферета. В качестве аналитического сигнала выбрана площадь частиц в силу того, что корреляционная связь существует, но она больше всего зависит от неявных стохастических факторов. Уменьшение корреляции может служить аналитическим сигналом, по величине которого эмпирическим путём можно найти предел уменьшения критерия Пирсона, соответствующий деградации смеси порошков с неприемлемой вероятностью производственного брака.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lipson H., Kuman M. Fabricated: The New World of 3D Printing. –Wiley. 2013. 320 p.
2. Goodridge R. D., Tuck C. J., Hague R. J. M. Laser sintering of polyamides and other polymers // Prog. Mater. Sci. – 2012. –V. 57. –N 2. – P. 229–267.
3. 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.

И.С. Петриев<sup>1,2\*</sup>, П.Д. Пушанкина<sup>1</sup>, Г.А. Андреев<sup>1</sup>, Н.А. Прохоров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону, Россия

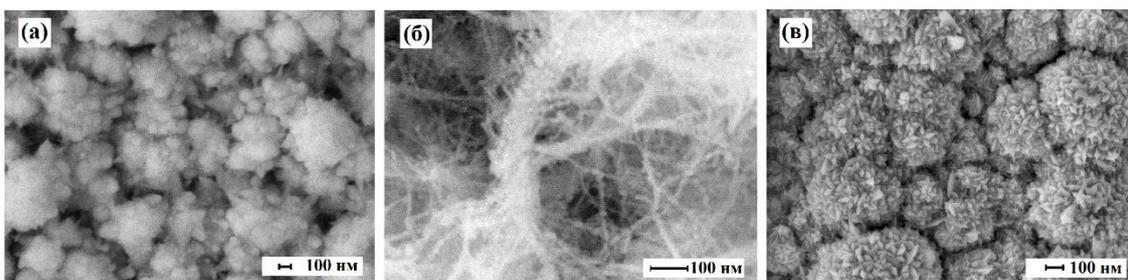
\*E-mail: petriev\_iliya@mail.ru

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ТИПА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ**

Мембраны на основе палладия являются перспективным материалом для получения и очистки водорода в лабораторных и промышленных условиях [1, 2]. Однако, при низких температурах (< 200 °С) они практически непроницаемы. Преодолеть это условие можно путем модификации поверхности мембраны покрытиями-катализаторами на основе наночастиц [3]. Каталитические системы на основе палладия являются достаточно устойчивыми к ядам, таким как монооксид углерода (СО), что делает их перспективными материалами для использования в устройствах диффузионной очистки водорода путем парового риформинга. Нанесение таких покрытий позволит интенсифицировать транспорт водорода и сделать его вообще возможным в условиях низких температур, где подавляющее влияние на процесс проникновения водорода оказывают поверхностные стадии. Поэтому целью исследования была разработка высокоактивных каталитических систем на основе Pd-наночастиц, способных интенсифицировать транспорт водорода через мембраны на основе палладия в условиях низких температур.

В ходе исследования методом электролитического осаждения было синтезировано три типа покрытий на поверхности палладий-медных пленок по классической и авторским методикам. Классическая методика синтеза палладиевой черни предусматривает получение частиц только сферической формы. Однако, вариация условий эксперимента, таких как ток и время осаждения и состав рабочего раствора, позволила получить покрытия особой геометрии, такие как нанонити и нанозвезды. Необходимыми условиями получения частиц такой морфологии являются четкое соотношение компонентов в рабочем растворе с добавлением поверхностно-активного вещества, а также снижение плотности тока осаждения, по сравнению с классическими методиками.

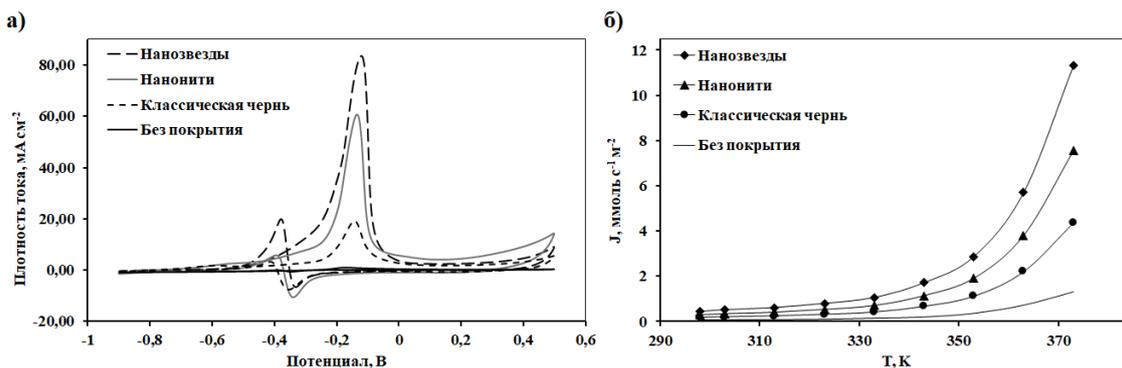
Исследование полученных тремя методами наночастиц показало, что покрытия образцов пленок, модифицированных классической палладиевой чернью, состояли из наночастиц сферической формы диаметром порядка 90-100 нм. Покрытия, нанесенные по второй методике, состояли из наночастиц нитивидной формы сечением порядка 3-10 нм. Модификаторы, синтезированные по третьей методике, состояли из пентагонально структурированных наночастиц диаметром порядка 90-110 нм. Микрофотографии поверхности модифицированных пленок представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности пленок, модифицированных классической палладиевой чернью (а), нанонитями (б) и нанозвездами (в).**

Модифицированные каталитическими покрытиями тонкие пленки исследовались в процессах щелочного окисления метанола (рисунок 2а). Согласно полученным результатам, пленки-электроды, модифицированные нанозвездами, продемонстрировали уникально высокие значения пиковой плотности тока вплоть до  $82,5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Электроды, модифицированные нанонитями, продемонстрировали несколько меньшую активность – до  $60,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Электроды с классическими наночастицами обладали активностью в 4,5 раза меньше порядка  $18,2 \text{ mA cm}^{-2}$ . Следует отметить, что все синтезированные каталитические покрытия продемонстрировали высокую устойчивость к отравлению СО и долговременную стабильность в реакции щелочного окисления метанола.

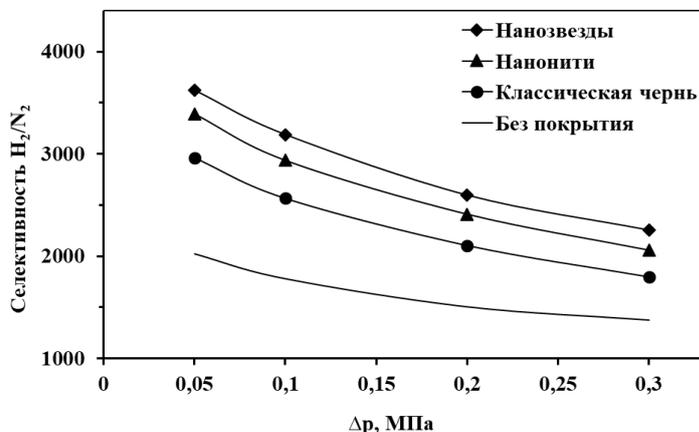
Модифицированные тремя типами покрытий пленки были исследованы в процессах низкотемпературного ( $25-100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) транспорта водорода в качестве мембран. Как видно из рисунка 2б, значения плотности проникающего потока водорода через мембраны, модифицированные нанозвездами, до 1,5 раза выше, чем через мембраны, модифицированные нанонитями, до 3 раз выше, по сравнению с мембранами с классической чернью, и до 9 раз выше, чем для мембран без покрытия.



**Рисунок 2 – Каталитические и мембранные исследования модифицированных пленок: циклические вольтамперограммы модифицированных электродов и без покрытия в реакции щелочного окисления метанола (а), температурная зависимость плотности потока водорода на входной стороне модифицированных мембран и без покрытия (б)**

Полученный результат, достигнутый мембранами с принципиально новой структурной организацией каталитического покрытия, может объясняться повышением адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров. Это в свою очередь сказывается на повышении каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода. Предположительно, это же является причиной снижения энергетического барьера диссоциации и/или рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода.

Селективность модифицированных мембран определялась по соотношению проникающих потоков  $H_2$  и  $N_2$ . Согласно полученным данным, наивысшее значение селективности  $H_2/N_2$  наблюдалось для мембран с нанозвездами порядка 3624 при 0,3 МПа. Данные по селективности подтверждают отсутствие ошибки эксперимента и удостоверяют, что аномально высокая проницаемость обосновывается транскристаллическим переносом водорода, а не наличием дефектов в мембране (уплотнений, микроотверстий и др.).



**Рисунок 3 – Селективность  $H_2/N_2$  модифицированных мембран и без покрытия**

Использование разрабатываемых наноструктурированных мембранных материалов позволит значительно интенсифицировать транспорт водорода и снизить рабочие температуры, что положительно скажется на снижении энергетических затрат в процессе получения высокочистого водорода. Разработанные мембранные материалы смогут стать основой как для устройств низкотемпературной диффузионной очистки водорода, так и для мембранных модулей реакторов парогазового риформинга.

*Исследование выполнено за счет средств гранта  
Российского научного фонда и Кубанского научного фонда  
№ 24-19-20070.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Filipov, S.P. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / S.P. Filipov, A.B. Yaroslavtsev // Успехи химии. – 2021. – Т. 90, № 6. – С. 627–643.
2. Jokar, S.M. The recent areas of applicability of palladium based membrane technologies for hydrogen production from methane and natural gas: A review / S.M. Jokar, A. Farokhnia, M. Tavakolian, M. Pejman, P. Parvasi, J. Javanmardi, F. Zare, M. Clara Gonçalves, A. Basile // Int. J. Hydrogen Energy. – 2023. – V. 48, № 16. – P. 6451–6476.
3. Petriev, I. The influence of modifying nanoflower and nanostar type Pd coatings on low temperature hydrogen permeability through Pd-containing membranes / I. Petriev, P. Pushankina, S. Bolotin, I. Lutsenko, E. Kukueva, M. Baryshev // J. Membrane Science. – 2021. – V. 620. – P. 118894.

## БИОЦИДНЫЕ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Целью настоящего исследования является разработка составов цинксоодержащих полуфриттованных глазурных покрытий для керамогранита, которые обеспечивают необходимый комплекс физико-механических свойств и декоративно-эстетических характеристик, а также придают надежную антибактериальную защиту.

Актуальность синтеза антибактериальных глазурных покрытий для керамогранита связана с недостаточной эффективностью известных решений по борьбе с размножением болезнетворных бактерий. Керамогранит с биоцидными покрытиями рекомендуется использовать в лечебных учреждениях, поликлиниках, бассейнах, объектах пищевой промышленности для борьбы с различными бактериальными штаммами, обладающими значительной устойчивостью к действию антисептиков, антибиотиков, дезинфектантов и стерилиантов.

В качестве основы для исследований выбрана многокомпонентная система сырьевых материалов, переменными составляющими являлись доломитовая мука, вводимая в количестве 17,5–25,0; цинковые белила – 5,0–15,0 и фритта алюмоборосиликатная – 20,0–32,5 мас. %. В постоянном количестве вводились следующие компоненты: полевой шпат, глинозем, каолин, глина огнеупорная и кварцевый песок. Их суммарное содержание составляет 45,0 мас. % в установленных при выполнении работы соотношениях.

Фритта, используемая в исследованиях, получена в системе  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Варка фритты осуществлялась при температуре  $1450 \pm 10$  °С в газопламенной вращающейся печи. Фритта рентгеноаморфна, температура ее размягчения составляет  $580 \pm 5$  °С. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) –  $67,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Для приготовления шихты сырьевые материалы подвергались совместному помолу в шаровой мельнице Speedy (Италия) мокрым способом при влажности суспензии 32–35 %. Степень помола глазури, предназначенной для нанесения, контролировалась остатком на сите № 0063 (9428 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,3–0,5 %.

С помощью фильеры № 06 полученная суспензия наносилась на предварительно высушенный до влажности не более 2 % полуфабрикат

керамогранита. При глазуровании обеспечивалось равномерное покрытие по всей поверхности образцов. Далее оно высушивалось при температуре  $105\pm 5$  °С в течение 30 мин и образцы обжигались в промышленной печи FMS-2590 при температуре  $1200\pm 5$  °С в течение  $60\pm 2$  мин на ОАО «Керамин». Все синтезированные покрытия характеризовались белым цветом, высокой степенью заглуженности, растекаемости и укрывистости. Дефекты глазури отсутствовали.

Введение ZnO в состав глазури приводило к формированию матовых покрытий со значением блеска 22–32 % при его содержании 5 мас. %. Повышение количества ZnO в составе до 10 мас. % обеспечивало полуматовую фактуру со значением блеска 54–58 %, а при 15 мас. % покрытия становились блестящими со значением блеска 62–68 %.

Повышение содержания ZnO в составе глазурей не приводила к значительному повышению белизны, значения которой находились в интервале 67–79 %. Так, при содержании 5 мас. % ZnO, значения белизны находились в пределах 67–70 %. При добавке 10 и 15 мас. % значения белизны повышались до 68–71 % и 69–72 % соответственно.

Одной из важнейших характеристик глазурных покрытий являются значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и его совместимость по значениям с ТКЛР керамической основы, составляющим  $72,2\cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>. Значения ТКЛР при содержании ZnO от 5 до 15 мас. % снижались соответственно от  $(78,7-79,5)\pm 0,5\cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup> до  $(64,5-65,3)\cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>, что обусловлено низким значением термического расширения кристаллизующихся фаз в глазурном слое.

Цинксодержащие покрытия имели значения микротвердости, которые находились в интервале 4810–6120 Мпа. Отмечалось снижение значений микротвердости с повышением количества ZnO. Так, при содержании 5 мас. % ZnO эти значения составляли 5892–6120 Мпа, а при 15 мас. % снижались до 4810–5122 Мпа.

По истираемости глазурные покрытия оптимальных составов, содержащих 7,5 мас. % ZnO, относились к 3-ей степени.

Химическая устойчивость покрытий в соответствии с требованиями ГОСТ 13996–2019 «Плитки керамические. Общие технические условия» по отношению к раствору № 1 (гипохлорид натрия при содержании активного хлора 13 %), а также раствору № 2 (хлористый аммоний концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>) в течение 24 ч позволили отнести керамогранит к классу GA синтезированные в работе.

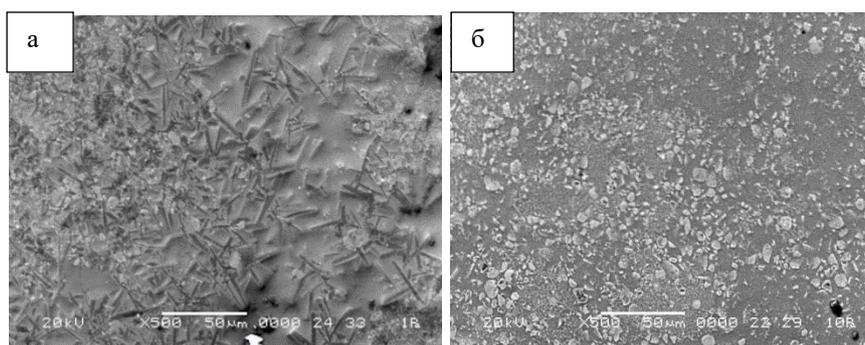
Покрытия характеризовались требуемыми по нормативно-технической документации значениями термической устойчивости и

морозостойкости. По устойчивости к образованию пятен – соответствуют классу А.

Исследования антибактериальной активности глазури оптимального состава, содержащего 7,5 мас. % ZnO, проводились в соответствии с ИСО 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности на поверхности пластмасс и других непористых материалов» по отношению к штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 составила  $0,42 \pm 0,1$ , а к штамму *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 –  $1,10 \pm 0,1$ .

Рентгенофазовым анализом определено, что цинксодержащие покрытия, содержащее 5,0–7,5 мас. % ZnO в качестве кристаллических фаз включали цинкит ZnO, ганит  $ZnAl_2O_4$  и анортит  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ . Повышение количества ZnO приводило к снижению содержания цинкита, росту содержания ганита и формированию метасиликата цинка  $ZnSiO_3$ .

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что структура покрытий, содержащих 7,5 и 15,0 мас. % ZnO значительно отличалась по типу кристаллических образований, что показано на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия, содержащего 7,5 (а) и 10,0 (б) мас. % ZnO.**

При содержании 7,5 мас. % ZnO кристаллы на поверхности глазури располагались сравнительно неравномерно. Стекловидная фаза составляла здесь примерно 55 %. Преобладали листовато-волокнистые образования с длиной от 5 до 30 мкм. Присутствовали также более мелкие кристаллы, близкие по форме к неизометричным. Их размер составлял 8–10 мкм, они неравномерно распределялись по поверхности покрытия. Оба типа кристаллов в глазури находились примерно в одинаковых количествах.

При повышении содержания ZnO до 15 мас. % характер структуры существенно изменялся. Присутствовали кристаллы, близкие по габитусу к пластинчатым, равномерно расположенные по поверхности покрытия. Размеры их составляли от 3 до 8 мкм. Имелись изометрич-

ные кристаллы с диаметром 0,1–0,9 мкм.

Дифференциально-сканирующей калориметрией установлены превращения, происходящие при нагревании сырьевой глазурной композиции. Наблюдались небольшие по интенсивности эндотермические эффекты с минимумом при 265 и 272,1 °С, связанные с удалением гидратной влаги, содержащейся в глинистых минералах.

Эндоэффекты с минимумом при температуре 574,3 и 575,2 °С вызваны переходом низкотемпературного **кварца** в его высокотемпературную модификацию. На кривых отмечались эндоэффекты, связанные с разложением доломита ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), которые интенсивно протекали при температурах 779–797,8 °С с образованием  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgO}$ .

Экзоэффекты с максимумами при 832,2 и 963,0 °С, обусловлены кристаллизацией анортита. Данные экзоэффекты нивелировались за счет наложения процессов декарбонизации  $\text{CaCO}_3$ , входящего в состав доломита.

Плавление фритты характеризовалось эндоэффектом с минимумом при температурах 1014,0 и 1070,2 °С, а других составляющих глазурей – при 1120–1162,8 °С.

Исследование структуры цинксодержащей глазури, содержащей 10 мас. %  $\text{ZnO}$ , проведено методом инфракрасной спектроскопии.

Установлено, что полоса поглощения в высокочастотной области при  $1393 \text{ см}^{-1}$  характерна для групп  $[\text{BO}_3]$ .

Валентные колебания групп  $\text{Si}-\text{O}^-$  характеризуются полосой с максимумом при  $1087 \text{ см}^{-1}$ , группировок  $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}^-$  – при  $1004 \text{ см}^{-1}$ , а при  $799 \text{ см}^{-1}$  – группировок –  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ .

Максимум полосы при  $801 \text{ см}^{-1}$  характерен валентным колебаниям структурных группировок  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ .

Полоса с максимумом при  $467 \text{ см}^{-1}$  обусловлена деформационными колебаниями групп  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  в структуре покрытий.

Проведенные исследования показали перспективу использования оксида цинка при получении полуфриттованных глазурей для керамогранита, которые обладают высокой белизной и требуемыми физико-химическими свойствами с обеспечением высокой антибактериальной активности.

Это подтверждено получением опытных образцов в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Ю.Е. Романенко, Е.П. Смирнов, Е.С. Буслаева,  
Н.Н. Куранова, Т.Р. Усачева  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия

## **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА НИКЕЛЯ (II) С 1-АЗА-18-КРАУН-6 В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ**

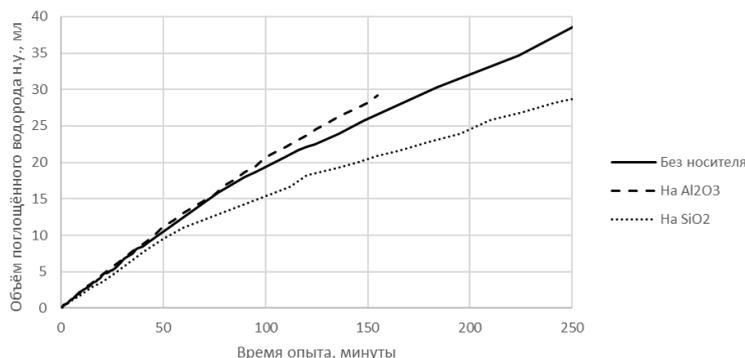
Комплексы краун-эфира с переходными металлами в ряде работ [1-3] проявляют каталитические свойства в реакциях гидрирования. В данной работе исследовалось влияние нанесения комплекса краун-эфира с никелем на подложку силикагеля и активного гамма-оксида алюминия.

Комплекс 1-Аза-18-краун-6 (leyan.com.cn) с  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (ЗАО «Мосреактив») наносился путём однократной пропитки на носитель с последующей фильтрацией. В качестве носителя применялись силикагель («Scientific Adsorbents») и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ООО «Щёлковский катализаторный завод»).

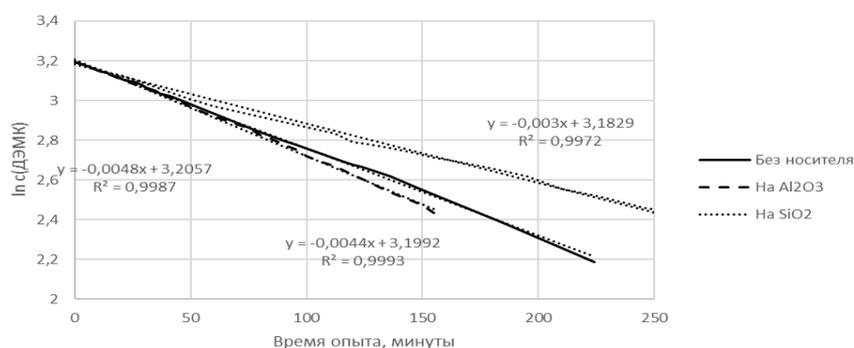
В качестве модельного соединения с двойной связью «углерод-углерод» использовался диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК). Гидрирование проводили статическим методом в закрытой системе при интенсивности перемешивания жидкой фазы. В ходе эксперимента измерялся объём поглощённого водорода. Результаты кинетических экспериментов приведены на рисунке 1.

Взаимодействие водорода и ДЭМК соответствует стехиометрическому соотношению 1 к 1, поэтому возможно рассчитать текущие концентрации ДЭМК в растворе. С достоверностью  $R^2 > 0,997$  можно утверждать, что реакция протекает по уравнению первого порядка (рис.2). Константа скорости реакции лежит в пределах  $(2,97 \div 4,82) \cdot 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>.

С учётом погрешности эксперимента можно утверждать, что нанесение комплекса никеля (II) с 1-аза-18-краун-6 на носитель силикагеля и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  практически не влияет на его каталитические свойства в реакции гидрирования двойной связи.



**Рисунок 1 – Кинетические кривые поглощения водорода в реакции гидрирования диэтилового эфира малеиновой кислоты на комплексе никеля с 1-аза-18-краун-6**



**Рисунок 2 – Линейные координаты первого порядка для концентрации диэтилового эфира малеиновой кислоты при её гидрировании на комплексе никеля с 1-аза-18-краун-6**

*Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (грант № 075-15-2021-671) при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00526 <https://rscf.ru/project/23-23-00526>*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Okano T. et al. Synthesis and properties of crown ether-modified phosphines and their use as ligands in transition metal catalysts //Journal of organometallic chemistry. – 1988. – Т. 346. – №. 2. – С. 267-275.
2. Hartmann R., Chen P. Noyori's hydrogenation catalyst needs a Lewis acid cocatalyst for high activity //Angewandte Chemie International Edition. – 2001. – Т. 40. – №. 19. – С. 3581-3585.
3. Song F. T. et al. Metallacrown Ether Catalysts Containing Phosphine–Phosphite Polyether Ligands for Rh-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation–Enhancements in Activity and Enantioselectivity //European Journal of Organic Chemistry. – 2014. – Т. 2014. – №. 30. – С. 6713-6719.

## **ПОИСК И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОВРЕМЕННОМ ГИТАРОСТРОЕНИИ**

Эволюцию и разнообразие человеческого мышления наблюдают по различным открытиям и изобретениям, механизмам, материалам, используемым инструментам, которые применяются в различных сферах деятельности. Камень, дерево, морские раковины, копыта, рога, кости и кожа животных – были подручными материалами для изготовления первых ударных и духовых музыкальных инструментов. Сложнее по технологии изготовления были струнные музыкальные инструменты, для которых требовался гибкий и прочный материал: шелк, волос, жилы и кишки животных.

Из растительного мира для изготовления струн использовали пеньку и пряжу (волокна корней, конопля, лён); после открытия свойств руды и процесса плавления начали использовать металлическую проволоку. В качестве корпуса музыкального инструмента могли использовать высушенные плоды тыквенных растений, комбинации из дерева и натянутой кожи в качестве резонирующей мембраны, панцири и черепа животных.

Следующим этапом эволюции можно считать появление деревянной деки, соединения из специально подобранных разных пород древесины, появление цельнокорпусных (долблёных) струнных инструментов, известны примеры изготовления музыкальных инструментов путём обработки камней и минералов (литофоны, хрустальные чаши).

Многострунные инструменты требуют большую прочность корпуса, например, у педальной арфы суммарная сила натяжения струн может быть более 2 тонн. Прочность достигается различными способами сушки и обработки древесины, поиском оптимальных конструкций и распределением нагрузки. Образцами искусства считаются музыкальные инструменты, отличающиеся тембром и широкими возможностями звучания. В музеях создают экспозиции из музыкальных инструментов с искусной резьбой и росписью по дереву, с инкрустацией драгоценными или поделочными камнями, с комбинированными вставками из кости и ценных пород древесины; инструменты могут быть украшены орнаментом.

С развитием промышленности в 20-е годы XX века в серийном производстве появились гитары с металлическим резонатором. В современном гитаростроении происходит поиск материалов для электрических музыкальных инструментов, у которых основную звукообразовательную функцию берут на себя электромагнитные датчики и различного типа звукосниматели. Цельный корпус и грифы таких инструментов (электрогитара, бас-гитара) выполняют из различных пород древесины: ясень, клён, ольха или липа; экспериментальные модели выполняют из органического стекла, карбона, комбинаций различных предметов залитых эпоксидными смолами. Встречаются примеры изготовления грифа и корпуса гитары из алюминия.

В мастерских с современным оборудованием изготавливают корпуса музыкальных инструментов из стабилизированной древесины. Высоко ценится внешний вид музыкального инструмента, который важен для исполнителя и зрителя. Кроме повышения прочности, пропитывание дерева специальными растворами для стабилизации придает уникальный цвет (цветовое сочетание) музыкальному инструменту. Укрепление гитарного грифа проводят при помощи металлического анкера, голову гитарного грифа укрепляют инкрустацией углеродного волокна. Гитаристы могут применять дополнительные средства для звукоизвлечения и изменения звучания в виде специальных предметов из различных материалов. Электрогитаристы и исполнители на акустической гитаре могут использовать пластиковые медиаторы, слайды из металла или органического стекла (полая трубка, которой скользят по открытым струнам). Встречаются примеры использования смычка, разработанного специально для акустической гитары. Электрогитаристы могут использовать электросмычок, который генерирует магнитное поле и продлевает вибрацию струн.

Современные материалы применяют в производстве гитарных струн. На классических гитарах сейчас часто используют нейлоновые струны, которые начали использовать только с 40-х годов XX века. На первых этапах освоения нового материала исполнители заимствовали нейлоновые нити из текстильной и военной промышленности, некоторые исполнители использовали толстые рыболовные лески в качестве струн, пока не появились первые музыкальные фабрики, специализирующиеся на производстве нейлоновых струн для гитары.

Сейчас на классическую гитару устанавливают комплект из 6 струн: 1-ая, 2-ая, 3-ая из нейлона или карбона (polyvinylidene fluoride), 4-ая, 5-ая, 6-ая в металлической обмотке. Некоторые компании выпускают экспериментальные комплекты с третьей струной в металлической оплетке, или делают комплекты с вариантами 3-й струны из раз-

ного материала на выбор исполнителя для установки. В результате творческого подхода к промышленному производству, нашлось место идее применения различных цветных красителей для изменения цвета нейлоновых струн, например, отличительной чертой некоторых исполнителей стало использование струн чёрного цвета.

Концертные исполнители используют различные средства по уходу за инструментом (гели, графит, смазочные материалы для механизма колков, увлажнители, датчики и системы автоматического контроля влажности или температуры) и чистящие средства, чтобы обезжирить и расщепить остатки жира на струнах.

Гитарные лады так же подвергаются эволюционному влиянию под действием развития технологий и обработки металла. Необходимость в ладах появилась у исполнителей для удобства позиционной игры, замечено, что гитары с ладами звучат ярче, чем безладовые инструменты. На примере гитар и лютен эпохи ренессанса и барокко возможно наблюдать, что до появления металлических ладов на гриф инструмента навязывали жильные лады, которые возможно было двигать. Сейчас, чтобы контролировать особенности строя сольной игры и в ансамбле с различными инструментами, возможно устанавливать подвижные металлические микротональные лады в специальную накладку грифа. В современном производстве ладов используют бронзу, латунь (сплав меди и цинка), нержавеющей сталь, нейзильбер (сплав никеля меди и цинка), титан.

Гитаростроение классических шестиструнных инструментов постоянно развивается: применяются новые материалы, проводятся поиски конструктивных изменений. Традиционно музыкальный мастер и подмастерье занимаются изготовлением гитар вручную, стараются сохранить натуральный цвет и текстуру древесины в своих работах. Чтобы не нарушать поры древесины классической гитары, в процессе отделочных работ используют шеллак вместо полиуретановых лаков и красок, что влияет на звучание инструмента. Сформировались школы и поколения мастеров, известны примеры городских районов и деревень ремесленников, где располагались мастерские музыкальных инструментов.

Сейчас в промышленных масштабах изготовлением гитар занимаются фабрики. Всё чаще можно наблюдать, когда тонкую ручную работу заменяют станками ЧПУ. Появляются мастерские по изготовлению музыкальных инструментов из карбона и кевлара. При изготовлении классической гитары важную роль играет выбор качественного просушенного материала древесины. На данный момент хорошо зарекомендовавшие в работе с музыкальными инструментами породы

древесины на гитарную деку – это кедр или ель, так же используют клён, орех. Обечайки и нижнюю деку традиционно изготавливают из палисандра. Накладку грифа изготавливают из клёна, палисандра, черного дерева. Для съёмных версий гитарных накладок на гриф и армрестов могут устанавливать неодимовые магниты или специальное крепящее волокно. Накладки для микротональных гитарных грифов сейчас изготавливают из композита, который по своим свойствам близок к прочной эбеновой накладке. Нельзя исключать вариант, что в гитаростроении будет найден и использоваться новый материал, который окажется идентичен по своим свойствам с древесиной, применяемой в изготовлении мастеровых музыкальных инструментов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Michael Nielsen Microtonal system and guitar composition. Published in Dublin Institute Technology, School of Physics. DOI <https://doi.org/10.21427/cqcq-z007>. Print publication year: October 2003.

2. John Schneider The Contemporary Guitar. Published in Rowman & Littlefield, 2015.

3. Tolgahan Çoğulu Techniques to Obtain Microtones on the Classical Guitar and Concise History of the Microtonal Guitar. Published in "Mikrotöne: Small is Beautiful" by Mackinger Verlag, 2019 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://tolgahancogulu.com/wp-content/uploads/2019/07/Makale1\\_compressed.pdf](http://tolgahancogulu.com/wp-content/uploads/2019/07/Makale1_compressed.pdf) . – Дата доступа: 25.02.2024.

4. Алпатова А.С. Архаические музыкальные инструменты в исследованиях Курта Закса (историко-культурные аспекты). Вопросы инструментоведения : Сб. реф. / М-во культуры Рос. Федерации. Рос. акад. наук, Рос. ин-т истории искусств, Сектор инструментоведения; Сост. и отв. ред. В. А. Свободов Материалы Седьмого международного инструментоведческого конгресса «Благодатовские чтения». Санкт-Петербург, 2010 г. С 24-27.

5. Сукало В.В. Сонорные композиторские техники и новые возможности звучания классической гитары. Тезисы докладов IX Международной междисциплинарной научной конференции «Музыка - Философия – Культура» : К 90-летию С.А. Губайдулиной [парал. текст на рус. и англ. яз.]. Редколлегия: К.В. Зенкин, Е.В. Ровенко (сост.) [и др.]. Москва, 2022. С. 145-146.

С.И. Спицкий, С.В. Денисюк, О.Н. Куданович  
Государственное научно-производственное объединение «Оптика, опто-  
электроника и лазерная техника», г. Минск, Республика Беларусь

## ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

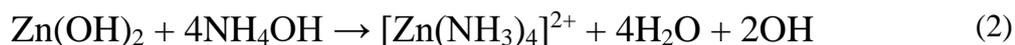
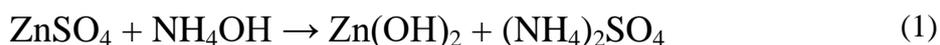
**Аннотация.** Пленки оксида цинка были сформированы на диэлектрических подложках из анодного оксида алюминия с применением двух методов: SILAR (метод ионного наслаивания) и термического окисления пленок металлического цинка, предварительно осажденных в вакууме. Проведено исследование морфологии поверхности обоих типов пленок, отожженных при различных температурах.

*Адрес для переписки: Денисюк С.В., Логойский тракт, 22/1, г. Минск 220090, Республика Беларусь, e-mail: denicuk.sv@gmail.com.*

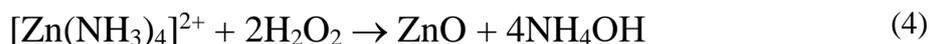
**Введение.** Оксид цинка находит широкое применение в микроэлектронике и газовой сенсорике благодаря ряду уникальных оптических и электрофизических свойств. Это прямозонный полупроводник с *n*-типом проводимости, шириной запрещенной зоны 3,27 эВ, величина удельного сопротивления может достигать значений  $2 \cdot 10^4$  Ом·см в зависимости от метода получения и уровня легирования [1]. Отличительной особенностью оксида цинка является способность формировать наночастицы различной формы, что позволяет получать газочувствительные слои с высокой удельной поверхностью. При этом рабочая температура сенсоров на основе оксида цинка оставляет 400–500 °С, однако использование наноразмерных частиц позволяет уменьшить ее до 300 °С [2]. Для получения функциональных слоев оксида цинка используются как физические, так и химические методы.

**Методика эксперимента.** В работе рассмотрены варианты получения пленок оксида цинка химическим методом SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) и физическим методом осаждения в вакууме металла с последующим окислением на воздухе. Пленки оксида цинка были сформированы на наноструктурированных подложках из анодного оксида алюминия. Анодирование проводилось в 3 %-ном растворе щавелевой кислоты в гальваностатическом режиме до толщин 40–42 мкм. После анодирования подложки отделялись от металлической основы и подвергались термической обработке для стабилизации параметров. Одна сторона подложки представляет собой пористую поверхность с диаметром пор 60–75 нм, а обратная – барьерный слой беспористого  $Al_2O_3$  [3].

Формирование пленок методом SILAR осуществлялось поочередным окунанием подложки в растворы катионных и анионных прекурсоров до формирования пленки ZnO заданной толщины. В качестве катионного прекурсора использовался 0,1 М водный раствор ZnSO<sub>4</sub> с добавлением гидроксида аммония. При избытке аммиака сульфид цинка образует с ионами цинка (II) комплекс [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (1, 2), который адсорбируется на поверхности подложки.



В качестве анионного прекурсора использовали 1% раствор перекиси водорода. При повышенной температуре пероксид водорода разлагается с выделением кислорода (3) и окисляет цинк (4) в составе адсорбированного на подложке комплекса:



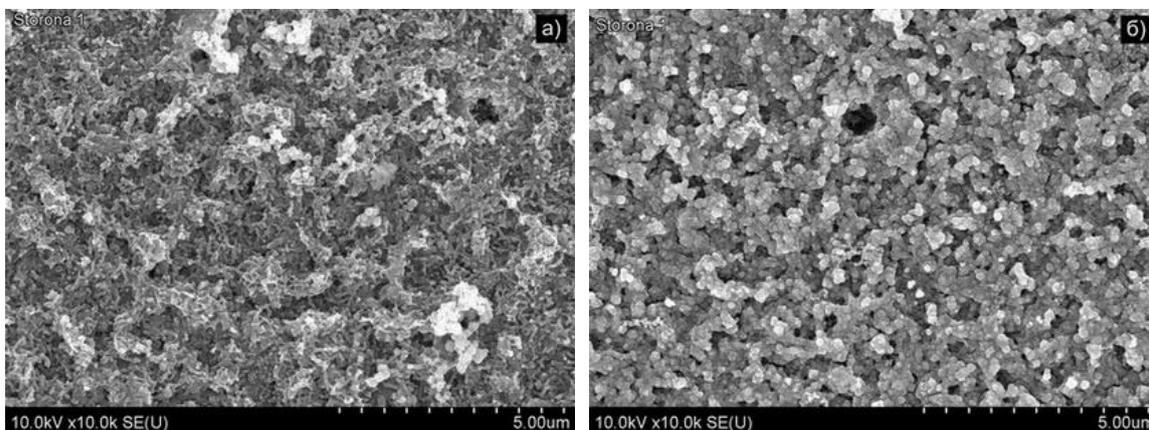
После окунания в раствор подложки промывались в дистиллированной воде для удаления остатков растворов. Для формирования однородной пленки ZnO производилось 10 циклов окунания. Часть образцов была подвергнута термической обработке при 300°C в течение 1 часа для исследования влияния высоких температур на морфологию поверхности оксида цинка.

Формирования пленок оксида цинка с применением метода нанесения в вакууме проводилось в две стадии. На первой стадии на поверхность подложек наносился слой металлического цинка толщиной 1,2–1,4 мкм путем магнетронного распыления материала мишени в среде аргона с помощью установки «Оратория 9». На второй стадии проводилось сквозное термическое окисление пленок цинка на воздухе в печи электросопротивления СНОЛ 6,7/1300. Процессы окисления пленок цинка исследовались в диапазоне температур 300–600 °С путем нагрева до заданной температуры с последующей выдержкой в течение 30 минут.

Морфология поверхности полученных образцов была исследована на растровом электронном микроскопе Hitachi S-4800.

**Результаты и обсуждение.** Пленки оксида цинка на подложках из анодного оксида алюминия, полученные методом ионного наслаивания (SILAR), представляют собой поликристаллические пленки толщиной 1–1,5 мкм, состоящие из сросшихся зерен. РЭМ-изображение пленки ZnO, нанесенной на нанопористую подложку из анодного оксида алюминия, демонстрирует неупорядоченную пористую поверхность с межпоровым расстоянием 50–75 нм и размерами

составляющих пленку зерен от 100 нм до 300 нм (рис. 1а). После отжига образца при температуре 300 °С произошло укрупнение зерен составляющих пленку, с размерами от 250 нм до 500 нм при сохранении неупорядоченной пористой структуры пленки (рис. 1б).



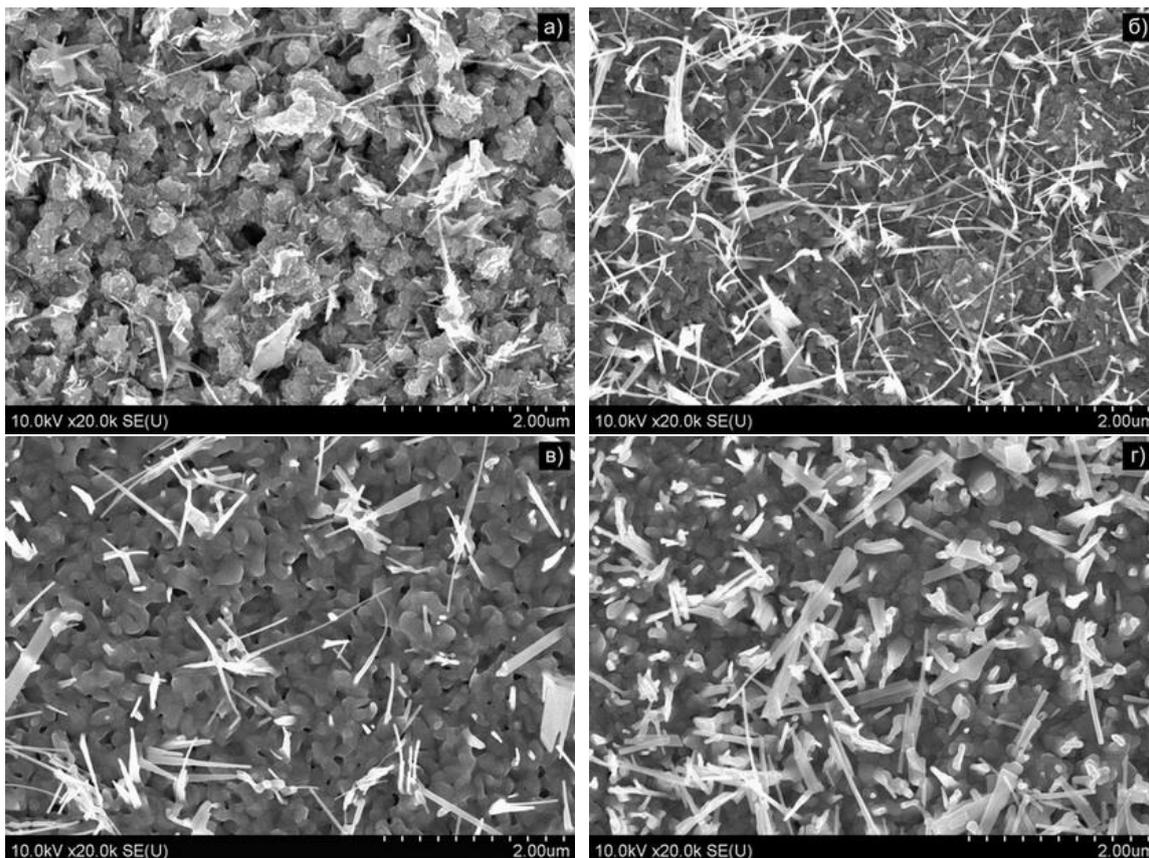
**Рисунок 1 – РЭМ-изображения пленки ZnO, полученной методом SILAR до (а) и после (б) отжига**

Окисление образца пленки Zn при температуре 300 °С приводит к образованию оксидной поликристаллической пленки (рис. 2а), состоящей из конгломератов неправильной формы с характерными размерами частиц 200–400 нм. Также на поверхности образуются наночастицы в виде стержней и пластин, диаметр (толщина) которых составляет порядка 20–30 нм при длине до 1 мкм.

С увеличением температуры окисления до 400 °С поверхность пленки ZnO становится более однородной, увеличивается число и длина (0,2–2,0 мкм) наностержней при сохранении их диаметра (рис. 2б). Поверхность образца, полученного окислением при температуре 500 °С, имеет пористый микрорельеф с характерными размерами частиц округлой формы 200–300 нм.

Также на поверхности формируются наностержни с диаметрами от 30 нм до 200 нм (рис. 2в). При температуре окисления 600 °С происходит увеличение среднего диаметра наностержней, при этом их размеры варьируются от 50 нм до 200 нм в диаметре и от 200 нм до 2 мкм в длину (рис. 2г).

**Выводы.** Функциональные слои оксида цинка, полученные окислением предварительно нанесенных пленок цинка, образуют на поверхности наночастицы, размер и форма которых зависит от условий получения, что является более предпочтительным для газовой сенсорики по сравнению со слоями, полученными методом ионного наслаивания (SILAR).



**Рисунок 2 – РЭМ-изображения пленок ZnO, полученных окислением при температурах 300 °С (а), 400 °С (б), 500 °С (в) и 600 °С (г).**

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект T23КИ-011.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аванесян, В.Т. Спектроскопия тонких пленок оксида цинка вблизи края фундаментального поглощения / В.Т. Аванесян [и др.] // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т ом 129, вып. 9. – С. 1142–1145.
2. Liao, L. A novel gas sensor based on field ionization from ZnO nanowires: moderate working voltage and high stability / L Liao [et al.] // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19, iss. 17. – P. 23.
3. Мухуров, Н.И. Разработка сенсоров на основе алюмооксидной технологии / Н.И. Мухуров, О.Н. Куданович., С.В. Денисюк. // Опто-, микро- и СВЧ-электроника – 2018: сборник научных статей 1-ой Междунар. науч.-тех. конф., Минск, 22–26 октября 2018 г. / ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»; ред. кол.: Н. С. Казак, А. С. Чиж, В. В. Малютина-Бронская. – Минск, 2018. – С. 274–277.

## AMMONIUM NITRATE AND WAYS TO IMPROVE ITS COMMERCIAL PROPERTIES

In order to produce agricultural products and reduce the cost of products, it is advisable to use local minerals that contain various nutritional elements. AS is very soluble in water, and therefore plants absorb it very easily and quickly. It is used in all types of agricultural crops. Dolomite minerals brought from "Shursu" mines and samples of phosphogypsum, which is a waste product of extractive phosphoric acid production of "Ammofos-Maxam" joint-stock company, were selected as modifier additives to saltpeter. In order to determine the chemical composition of the selected additives, they were first crushed using a porcelain mortar to a size of 0.25 mm [1].

Crushed "Shursu" dolomite mineral according to dispersion composition, the largest part (wt. %) is mainly coarseness class 0.5; 0.49 - 0.315, 0.314-0.25, 0.24-0.16, 0.15-0.063 and 0.062-0.05 mm. Dolomite-nitrate liquid formed by adding dolomite mineral AS:DM=100:3 to 100:45 weight ratio to ammonium nitrate liquid, ammonium sulfate in the amount of 3, 5, 7 and 10% of its total mass  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  was added to obtain OAS with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  addition. Liquids with dolomite-sulfate-nitrate are thoroughly mixed with a glass rod at 175-180°C for 10 minutes. N is included in OAS with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  addition. amount decreases from 33.74 to 23.82%, the amount of  $\text{SO}_3$ , CaO and MgO increases from 1.80 to 6.07%, from 0.82 to 9.48% and from 0.48 to 5.75%, respectively. In this case, the sum of nutrient components (N+ $\text{SO}_3$ +CaO+MgO) is in the range of 36.68-45.12%. The strength of magnesium OAS grains with  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  addition in the investigated weight ratios was in the range of 3.24-12.76 MPa, the viscosity, porosity and diesel fuel absorption of the grains were from 3.11, respectively. up to 1.02 kg/cm<sup>2</sup>; It decreased from 8.24 to 4.83% and from 3.04 to 1.12g. The speed of dissolving grains in water increased from 63.52 to 142.61 seconds.

These facts also indicate that the higher the strength of the fertilizer grains, the lower their porosity, and the less the grains absorb diesel fuel, and as a result, the explosive properties of ammonium nitrate are also reduced. In this regard, dolomite mineral and ammonium sulfate proved to be effective [2-3].

In conclusion, it can be said that the four-component fertilizer liquids obtained as a result of the interaction of ammonium nitrate liquid with dolomite mineral and ammonium sulfate in all studied proportions can be easily granulated using sprinkling (prilling) or rapid mixing methods at temperatures between 165-185°C.

#### REFERENCES

1. Tokhirova N., Nabiyeu A., Khudoyberdiyev F. Product Properties of Lime-Ammonium Nitrate Based on Dolomite Mineral, Ammonium Sulfate and Nitrate. // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. India. -Vol. 7, Issue 11, November 2020. – pp. 15914-15917

2. Tokhirova N., Nabiyeu A., Khudoyberdiyev F. Calcium-Ammonium Nitrate Based on Dolomite Mineral, Phosphogypsum, Ammonium Nitrate and Sulfate.// International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. -India. – Vol. 8, Issue 3, March 2021. – pp. 17045-17048

3. Takhirova N.B. Rheological properties of calcium-ammonia salt on basic dolomite, blue nitrate and ammonium sulfate // International Journal of Advanced Technology and Natural Sciences. – Navoi, 2022. – Vol.3(2) – P. 27-31. (Online ISSN: 2181-144X)

**ADVANCEMENTS IN POLYANILINE-BASED THIN-FILM**

Thin-film photoresistors, crucial components in electronic devices, were meticulously crafted using polyanilines, followed by a thorough examination of their properties, including quantum efficiency and carrier mobility [1-3]. A notable advantage lies in the remarkable solubility of polyanilines, making them highly compatible with modern printing technologies utilized in organic electronics. This characteristic ensures suitability for electronic component production, providing a practical advantage in the dynamically evolving field.

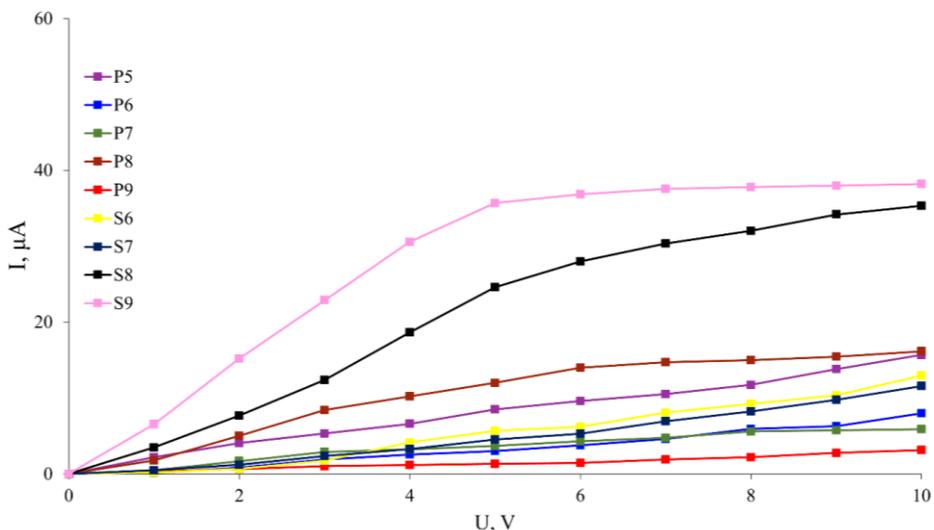
Another benefit of the investigated thin-film structures is their durability in ambient air, contrasting sharply with many experimental devices based on alternative organic compounds, which often require operation within an inert gas or dry nitrogen environment. This compatibility with ambient air broadens the practical applicability of thin-film photoresistors based on polyanilines, enhancing their versatility and usability in real-world settings [4-5].

The underlying mechanism behind the photoconductivity of polyanilines stems from the presence of charged states within the polymer matrix. Illumination initiates the facile transfer of these charged states, leading to the generation of an electric current. This photogenerated current arises from the delicate balance between donor and acceptor sites within the polymer structure, governing the localization of charge carriers in specific regions of the polymer matrix.

The paper presents experimental findings concerning the photoluminescent characteristics of S1-S9 copolymers in a DMSO solution and explores thin-film photoresistors constructed from polyanilines. The results indicate that the photovoltaic behavior of these thin films is contingent upon fabrication conditions and surface morphology. Notably, the exceptional solubility of polyanilines facilitates the production of electronic components using contemporary printing technologies in organic electronics. Furthermore, the study highlights the possibility of enhancing the photoconductivity of polyanilines through the introduction of additional molecular groups into the polymer matrix. In essence, this research illuminates the potential of polyanilines as promising materials for organic electronics and offers insights into strategies for optimizing their properties to suit specific applications.

The polymer group's fluorescence spectra reveal peak intensities in two distinct spectral ranges: 340-360 nm and 490-520 nm. It is well-established that changes in copolymer composition result in shifts in fluorescence peaks. Examination of the photoluminescent characteristics of S1–S9 copolymers in DMSO solutions unveiled significant differences compared to non-cyclized polymer samples. Particularly, samples rich in substituted monomers exhibited emission peaks around 465 nm, attributed to the presence of an indole moiety.

Regarding photovoltaic properties, the study investigated thin films of polyanilines, analyzing their behavior concerning fabrication conditions and surface morphology. Notably, polymers S8 and S9 demonstrated the highest quantum efficiency values, reaching 0.037 and 0.046, respectively. Beyond impressive quantum efficiency, these samples displayed remarkable photoconductivity, exceeding dark conductivity by approximately 35,000 times. This underscores the substantial influence of fabrication conditions and surface morphology on the electrical characteristics of thin films. The samples current-voltage characteristics were determined while exposed to an irradiance power of 3.5 W/cm<sup>2</sup>, maintaining a distance of 10 millimeters between the light source and the polymer (fig.1).



**Figure 1 – The samples current-voltage characteristics.**

In summary, the changes observed in fluorescence spectra among copolymers indicate variations in the fluorophore, directly linked to compositional shifts. The exploration of photovoltaic properties underscores the pivotal role of fabrication conditions and surface morphology in determining thin film performance. The standout performers, S8 and S9, not only exhibited the highest quantum efficiency

but also demonstrated exceptional photoconductivity. This compelling evidence strongly suggests that the synthesis of the "S" polymers has significantly enhanced the electrical properties of the materials, representing a notable advancement in augmenting the potential applications of these polymers in optoelectronics.

#### REFERENCES

1. Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Salikhov, S.M., Mullagaliev, I.N., Salikhov, R.B., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G., Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants, *Polym. Int.* 2020, 69 (9) 804-812. DOI 10.1002/pi.6016
2. Salikhov, R. B., Mustafin, A. G., Mullagaliev, I. N., Salikhov, T. R., Andriianova, A. N., Latypova, L. R., & Sharafullin, I. F. Photoconductivity of Thin Films Obtained from a New Type of Polyindole. *Materials*, 2022, 15(1), 228. DOI 10.3390/ma15010228
3. Mustafin, A.G., Latypova, L.R., Andriianova, A.N., Salikhov, S.M., Sattarova, A.F., Mullagaliev, I.N., Abdrakhmanov, I.B., Synthesis and Physicochemical Properties of Poly (2-ethyl-3-methylindole), *Macromolecules*. 2020, 53 (18) 8050-8059. DOI 10.1021/acs.macromol.0c01308
4. Mojtabavi, E. A., & Nasirian, S. A self-powered UV photodetector based on polyaniline/titania nanocomposite with long-term stability. *Opt. mater.* 2019, 94, 28-34. DOI 10.1016/j.optmat.2019.05.026
5. Antonel, P. S., Völker, E., & Molina, F. V. Photophysics of polyaniline: sequence-length distribution dependence of photoluminescence quenching as studied by fluorescence measurements and Monte Carlo simulations. *Polymer*. 2012, 53(13), 2619-2627. DOI 10.1016/j.polymer.2012.04.041

Х.В. Аллахвердиева, Н.Т. Кахраманов  
(Институт полимерных материалов Министерства Науки и Образования  
Азербайджанской Республики, г. Сумгайыт, Азербайджан)

## **ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ**

Ранее нами на основе широкого набора полиолефинов определены структура, свойства и наиболее оптимальные составы вулканизированных ТПЭ и их нанокompозитов на основе ТУ и графита, представлялось интересным приступить к основной фазе исследований, заключающейся в дополнительном использовании наполнителей на основе наночастиц Al и стеарата кальция, придающих вулканизированному ТПЭ многофункциональность [1]. Она выражается в повышении электропроводности, прочностных характеристик, теплопроводности, в некоторых случаях ПТР, а также, адгезионной прочности к металлам нанокompозитов ТПЭ. С этой целью в таблице-1 приводятся основные физико-механические и физико-химические свойства нанокompозитов, полученных на основе полиолефинов, СКС-30 и нанонаполнителей.

В качестве объекта исследования были выбраны вулканизированные ТПЭ с минимальным содержанием серы (3.0 мас%), что способствовало сохранению вязкости расплава на сравнительно низком уровне, удобном для их переработки.

Анализируя данные приведенные в этой таблице, можно установить, что независимо от типа исходного полиолефина введение нанонаполнителей (ТУ, Gr, Al и стеарата кальция) способствует существенному повышению прочностных показателей нанокompозитов ТПЭ. Последнее обстоятельство дает основание утверждать о том, что одной из функций, рассматриваемых нанонаполнителей является усиление прочностных показателей ТПЭ.

Достаточно отметить, что с введением этих наполнителей разрушающее напряжение возрастает для композитов на основе ПЭВП на 32%, ПЭНП на 59%, ПП на 41%, СЭГ на 30%, РПП на 56% и БЭП на 55%. Из сопоставительного анализа приведенных данных можно установить, что, если ТУ способствует улучшению прочностных показателей, то при использовании графита значение прочностных показателей возрастает, но она становится ниже у нанокompозитов содержащих ТУ.

Кроме того, одним из важных технологических характеристик является ПТР нанокompозитов, которая у графитсодержащих нанокompозитов значительно выше. Интерпретируется это обстоятельство тем, что графит имеет слоистую структуру, которая в результате термомеханического воздействия на расплав разрушается на более мелкие частицы, способствующие улучшению ПТР нанокompозитов.

Другой немаловажный показатель – теплопроводность сшитых нанокompозитов ТПЭ, которая существенно возрастает с введением наночастиц алюминия.

Достаточно отметить, что, если теплопроводность исходных полиолефинов изменяется в пределах 0.15–0.22 Вт/м·К, то согласно данным таблицы 1, введение алюминия в составе нанокompозита, способствует существенному росту теплопроводности нанокompозитов ТПЭ до 3.1–3.6 Вт/м·К, т.е. в среднем в 20 раз. При этом, наибольшая роль в повышении

**Таблица 1 – Физико-механические и физико-химические свойства динамически вулканизованных серой многофункциональных электропроводящих нанокompозитов ТПЭ на основе малеинизированных ПО, СКС-30, ТУ, Gr, Al и стеарата кальция**

Состав наноэластопластов, в масс. %	Электропроводность, $\sigma$ , $(\text{ом}\cdot\text{м})^{-1}$	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Сопротивление отслаиванию г/см	Разрушающее напряжение, МПа	Прочность на изгиб МПа	ПТР г/10мин.
1	2	3	4	5	6	7
ПЭВП+30СКС+2К <sub>1</sub> +20ТУ+1Al+1СК+3С	$4.6 \cdot 10^{-3}$	3.5	52	27.8	31.8	2.2
ПЭНП+20СКС+2К <sub>1</sub> +20ТУ+1Al+1СК+3С	$7.9 \cdot 10^{-3}$	3.3	48	13.5	15.9	3.5
ПП+40СКС+2К <sub>2</sub> +20ТУ+1Al+1СК+3С	$2.9 \cdot 10^{-3}$	3.4	53	26.4	45.5	1.4
СЭГ+30СКС+2К <sub>1</sub> +20ТУ+1Al+1СК+3С	$7.3 \cdot 10^{-3}$	3.6	51	30.8	40.6	2.1
РПП+40СКС+2К <sub>2</sub> +20ТУ+1Al+1СК+3С	$2.8 \cdot 10^{-3}$	3.3	49	24.7	29.8	0.9
БЭП+40СКС+2К <sub>2</sub> +20ТУ+1Al+1СК+3С	$2.3 \cdot 10^{-3}$	3.1	52	21.5	21.3	1.3

1	2	3	4	5	6	7
ПЭВП+30СКС+2К <sub>1</sub> +20Гр+ 1А1+1СК+3С	6.6·10 <sup>-3</sup>	3.3	30	25.5	29.6	3.2
ПЭНП+20СКС+2К <sub>1</sub> +20Гр+ 1А1+1СК+3С	4.3·10 <sup>-3</sup>	3.5	31	11.6	14.5	5.4
ПП+40СКС+2 К <sub>2</sub> +20Гр+ 1А1+1СК+3С	3.3·10 <sup>-3</sup>	3.2	31	24.5	41.8	3.9
СЭГ+30СКС+2 К <sub>1</sub> +20Гр+ 1А1+1СК+3С	8.3·10 <sup>-3</sup>	3.3	29	29.5	38.7	4.4
РПП+40СКС+2 К <sub>2</sub> +20Гр+ 1А1+1СК+3С	1.7·10 <sup>-3</sup>	3.5	31	23.8	26.5	1.8
БЭП+40СКС+2 К <sub>2</sub> +20Гр+ 1А1+1СК+3С	0.8·10 <sup>-3</sup>	3.5	32	0.8	20.0	2.2

К<sub>1</sub>- ПЭМА; К<sub>2</sub>-ППМА; ТУ-тех.углерод, А1; СК- стеарат кальция; С – сера теплопроводности отводится наночастицам А1, так как ее теплопроводность составляет 236 Вт/м·К, в то время, как у сухого ТУ величина этого показателя составляет, всего лишь, 0.07 Вт/м·К.

Анализируя таблицу 1, можно установить, что в сравнении с ТУ-содержащими нанокомпозитами, графитсодержащие образцы характеризуются сравнительно низкими значениями сопротивления отслаиванию. Это обстоятельство интерпретируется тем, что графитсодержащие полимеры по природе своей относятся к числу износостойких материалов.

Существует определенная аналогия: чем больше износостойкость полимерного композита, тем меньше адгезионные силы сцепления в системе адгезив-субстрат.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kakhramanov, N.T, Allahverdiyeva, X.V., Koseva N.S. Adhesion features of functionalized metal-polymer systems based on polyolefins / N.T. Kakhramanov, X.V. Allahverdiyeva, N.S. Koseva // Polym Sci – D. – 2022. – V. 15(1). – P. 19–24.

## **ПРИДАНИЕ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТЕКСТИЛЬНЫМ МАТЕРИАЛАМ**

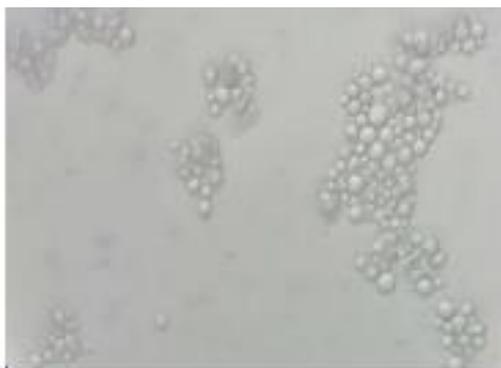
Использование умного текстиля с улучшенными технико-эксплуатационными свойствами ежегодно растет. Разрабатываются текстильные материалы, способные проявлять терморегулирующие свойства. Инновационным способом получения материалов такого типа является интегрирование веществ с фазовым переходом на поверхность ткани или внедрение их в процессе электропрядения в волокнообразующий полимер [1-3].

Материалы с фазовым переходом являются полезными в различных областях жизни за счет способности поглощать и выделять тепловую энергию в зависимости от температурных условий [1, 2]. При переходе из твердого состояния в жидкое вещество поглощает большое количество энергии из окружающей среды. В этом случае накопленное тепло хранится внутри в «скрытом» или латентном виде, а высвобождение тепла осуществляется при снижении температуры.

В процессе плавления вещества с изменяемым фазовым переходом склонны к растеканию, с чем связаны основные проблемы их фиксации на текстильном материале. Решением данной проблемы является применение метода капсулирования. Результатом процесса микрокапсулирования является формирование «микроконтейнера», основой которого является ядро – вещество с фазовым переходом. Нанесение микрокапсул, содержащих вещества с фазовым переходом, на материалы различного волокнистого состава с целью придания терморегулирующей способности является перспективным способом получения функционального текстиля [3-5].

В работе использована методика микрокапсулирования кокосового масла – вещества с фазовым переходом природного происхождения. Получена дисперсия микрокапсул на основе кокосового масла, заключенного в оболочку, состоящую из мочевины и глиоксаля, диальдегида щавелевой кислоты, широко применяемого в заключительной отделке текстильных материалов в качестве сшивающего агента. Процесс формирования микрокапсул проводили в несколько стадий. Эмульсию масло/вода получали при температуре 40-50°C гомогенизацией масла в водной фазе, содержащей мочевины. Отдельно при перемешивании готовили раствор, включающий в себя смесь ПАВ: Неонол АФ 9/10 и Карбоксипав, основная функция которых за-

ключалась в предотвращении агрегации капель кокосового масла, а также глиоксаль, один из оболочкоформирующих компонентов. рН раствора довели до 3-3,5 добавлением лимонной кислоты. Затем постепенно вводили к эмульсии кокосового масла со скоростью 5мл/мин, не прекращая перемешивание. По прошествии нескольких часов состав охлаждали до комнатной температуры при перемешивании. В ходе проведения процесса важную роль играют скорость перемешивания, время эмульгирования, количество добавляемых ПАВ и оболочкоформирующих агентов (Рисунок 1).



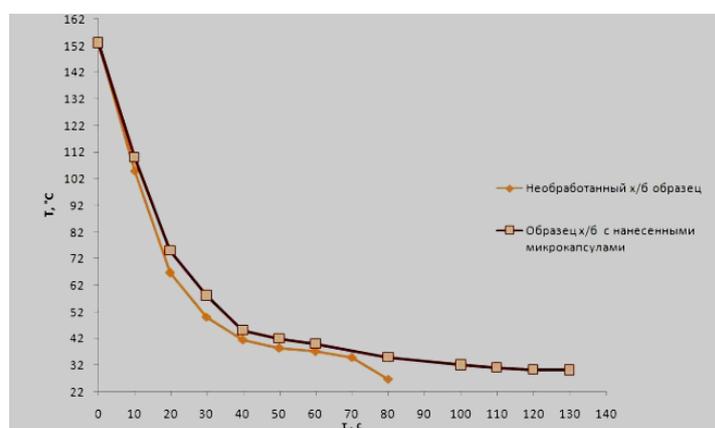
**Рисунок 1 – Изображение микрокапсул, синтезированных на основе кокосового масла по предложенной методике**

Методом динамического рассеяния света на приборе Photocor Compact-Z определили размер микрокапсул, полученных по разработанной методике. Средний размер частиц в свежеприготовленной дисперсии составил 3 нм. По прошествии суток размер составил 3,3 нм, что может свидетельствовать об устойчивости системы.

Нанесение микрокапсул осуществляли на образцы хлопчатобумажной ткани и полипропиленового материала – спанбонда методами пропитки и печати. Пропитку осуществляли погружением образцов в полученную дисперсию в течение 5 минут при температуре 45°C, последующей сушкой на воздухе до полного высыхания. Часть образцов хлопчатобумажной ткани подвергали термостабилизации при температуре 150°C.

Дисперсию микрокапсул загущали при помощи акрилового загустителя Loti 520000822-3758. В состав добавляли связующее – Рузин-14И. Применение Рузина-14И позволяет создать оптимальные условия для закрепления микрокапсул на материале за счет образования пространственношитых структур на поверхности и внутри волокнистого субстрата. Полученную пасту наносили на ткань методом текстильной печати. Затем полученные образцы подвергали сушке на воздухе при комнатной температуре до полного высыхания.

Для оценки терморегулирующей способности текстильных материалов использовали метод инфракрасной термографии. Образцы хлопчатобумажной ткани подвергали постепенному нагреванию на специализированной установке (ГОСТ-30402-96) до температуры выше 130°C, замеряя температуру и получая изображения поверхности образца ткани посредством тепловизора NETDTesto 875-1. Необработанный хлопчатобумажный образец был максимально нагрет до 144°C, после этого нагрев прекращали и фиксировали температурные значения на поверхности остывающего образца хлопчатобумажной ткани. Хлопчатобумажный образец с нанесенными микрокапсулами нагрели до 153°C, после чего нагрев прекратили, вновь фиксируя температурные значения в процессе остывания. Температурные изменения отражали в виде графиков зависимости между температурой и временем остывания х/б образцов (Рисунок 2).



**Рисунок 2 – Сравнение по температуре остывания х/б образцов без обработки и с нанесенными микрокапсулами**

Показано, что температура образца хлопчатобумажной ткани с нанесенными микрокапсулами посредством печати снижалась значительно медленнее, по сравнению с образцом, который не был обработан функциональным составом. Таким образом, разработана новая технология формирования микрокапсул, содержащих в основе кокосовое масло. Материалы, использованные для создания оболочек микрокапсул и их дисперсии, были тщательно выбраны с учетом их экологической безопасности и широкого применения в различных отраслях, включая текстильную, пищевую и медицинскую. Используемый метод позволил получить микрокапсулы со средним размером частиц 3 нм, что в значительной степени упрощает процесс нанесения их на текстильный материал.

Исследованы терморегулирующие свойства хлопчатобумажной ткани, модифицированной микрокапсулами, содержащими кокосовое масло. Температура модифицированного образца снижалась значи-

тельно медленнее по сравнению с образцом без нанесенного функционального состава, что свидетельствует о накоплении большого количества тепловой энергии частицами кокосового масла.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер проекта FZZW2023-0008).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Onofrei, E. Textiles integrating PCMs—A review / E. Onofrei, A.M. Rocha // Buletinul institutului politehnic din iasi. – 2010. – V. 60. – N 2. – P. 99-107.
2. Kuznik, F. A review on phase change materials integrated in building walls / F. Kuznik, D. David // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2011. – V. 15. – N 1. – P. 379-391.
3. Одинцова, О.И. Отделка текстильных материалов микрокапсулами и наночастицами функциональных веществ / О.И. Одинцова, Е.Л. Владимирцева // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66. – №. 7. – С. 173-184.
4. Zhang, X. Heat-storage and thermo-regulated textiles and clothing / X. Zhang // Smart fibres, fabrics and clothing. – 2001. – V. 2001. – P. 34. – 57.
5. Левшицкая, О.Р. Исследование результатов нанесения микрокапсулированных веществ с изменяемым фазовым состоянием на текстильный материал / О.Р. Левшицкая, Д.Б. Рыклин // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2017. – №. 1. – С. 262-266.

## ФОРМИРОВАНИЕ ОДНОМЕРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

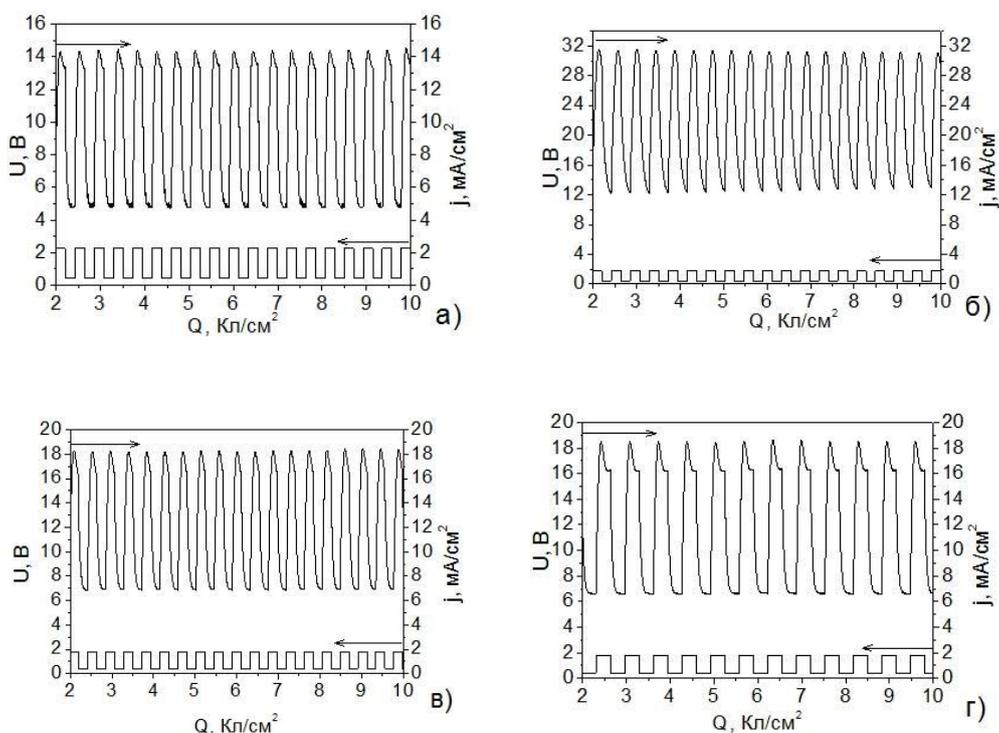
В настоящее время интерес исследователей направлен на изучение фотонных кристаллов (ФК), что обусловлено возможностью их использования в качестве узкополосных фильтров в ИК и видимом диапазоне, селективных зеркал в лазерных резонаторах и т.д. Известны методы получения ФК на основе анодного оксида алюминия (АОА) при периодически изменяющихся параметрах электрического тока или напряжения в электролитах на основе серной, селеновой и щавелевой кислот [1-3]. Фотонные кристаллы при расположении фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) в видимом диапазоне длин волн имеют окраску, цвет которой изменяется от угла наблюдения. Получение заданного положения ФЗЗ, и соответствующего ему цвета, определяется в соответствии с законом Брэгга-Снелла. В работе представлены результаты формирования на одномерных фотонных кристаллов в отличие от описанных в литературе вязких электролитах на основе серной кислоты и этиленгликоля.

Использовался полированный и неполированный алюминий А99. Плотность тока варьировали от 0,41 мА/см<sup>2</sup> до 2,27 мА/см<sup>2</sup> для электролита №1 состоящего из водного раствора 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для электролита №2 состоящего из 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой этиленгликоля (50 об.%) и электролита №3, состоящего из 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой этиленгликоля (25 об.%) плотность тока варьировали в пределах одного периода от 0,4 мА/см<sup>2</sup> до 1,8 мА/см<sup>2</sup>. Величины плотности электрического заряда в течение анодирования периода ФК (Q) составляли 0,44 Кл/см<sup>2</sup> для электролитов №1 и №2 и 0,44; 0,59 и 0,66 Кл/см<sup>2</sup> для электролита №3.

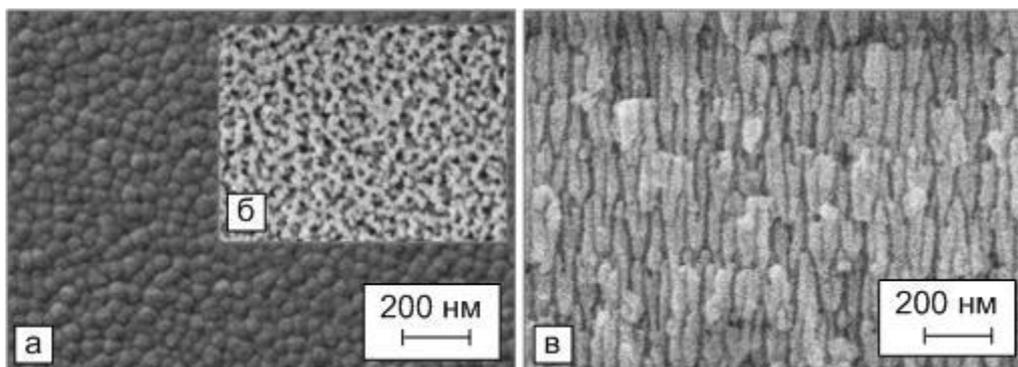
На рис. 1 приведены зависимости плотности тока анодирования и соответствующего напряжения от плотности заряда в процессе анодирования. Видно, что диапазон напряжений зависит от состава электролита. Для электролита №1 наблюдается изменение напряжений от 4,8 В до 14,3 В, для электролита № 2 от 12,1 до 31,5 В и для электролита № 3 от 6,6 до 18,3 В при различных Q. Добавление в электролит этиленгликоля позволяет повышать рабочее напряжение анодирования.

На рис. 2 приведены изображения поверхности с пористой и барьерной стороны и поперечного сечения полученного фотонного кри-

сталла в электролите №2 с общим количеством периодов 165. Структура образца многослойная, при этом наблюдается различная пористость слоев, пора большего диаметра делится на две поры меньшего диаметра.



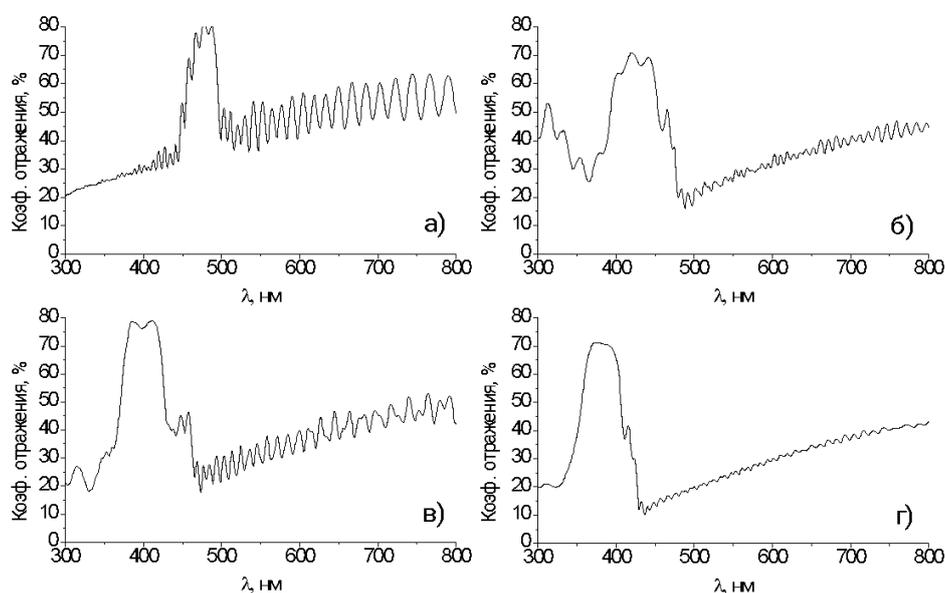
**Рисунок 1 – Зависимости плотности тока и напряжения анодирования от плотности заряда: электролит №1 (а), электролит №2 (б), электролит №3  $Q=0,44$  Кл/см<sup>2</sup> (в) и  $Q=0,66$  Кл/см<sup>2</sup> (г).**



**Рисунок 2 – Морфология поверхности образца фотонного кристалла, полученного в электролите №2 с барьерной (а) и пористой (б) сторон, скол (в)**

Проведены сравнения спектров зеркального отражения образцов фотонных кристаллов, полученных в разных электролитах с различным количеством периодов ФК и при отличающейся подготовке поверхности исходного алюминия. Для образцов, полученных в различных электролитах, при увеличении угла падения излучения наблюда-

ется гипсохромный сдвиг (в область с меньшими длинами волн), что согласуется с теорией. Установлено влияние на положение ФЗЗ количества периодов в ФК, увеличение которых приводит к смещению в область меньших длин волн. На рис. 3 приведены спектры отражения образцов, полученных в электролите №1 с различным количеством периодов. Спектральное положение ФЗЗ при количестве периодов 52 равно 477 нм смещается до 430 нм при увеличении количества периодов до 111 и достигает значения 403 нм при 180 периодах и 380 нм при 230 периодах. При этом наблюдается цвет образцов синий, фиолетовый, темно-фиолетовый и бледно-коричневый соответственно.

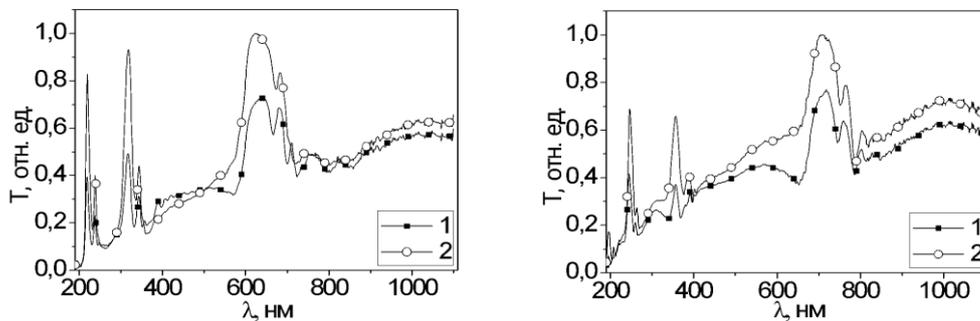


**Рисунок 3 – Спектры зеркального отражения при угле падения излучения  $8^\circ$  образцов фотонных кристаллов, полученных в растворе №1 с различным количеством периодов: а) 52, б) 111, в) 180, г) 230.**

Образцы фотонных кристаллов, полученные в электролите № 3 при  $Q=0,44$  Кл/см<sup>2</sup> и 85 периодах окрашены в зеленый цвет, который изменяется на фиолетовый при 130 периодах, спектральное положение ФЗЗ смещается на 33 нм в сторону меньших длин волн.

Изучено влияние обработки поверхности алюминия перед началом процесса анодирования на интенсивность спектров зеркального отражения ФК АОА. Пластинам алюминия была придана плоскостность методом терморихтовки, а затем часть подвергли электрохимической полировке в растворе  $H_3PO_4$  и  $CrO_3$ . На рис. 4 приведены спектры отражения образцов ФК, полученные в электролите №3. Показа-

но, что положение пика ФЗЗ не изменяется, но повышается коэффициент отражения при полировке поверхности.



**Рисунок 4 – Спектры зеркального отражения при угле падения излучения  $25^\circ$  образцов ФК с  $Q$  0,59 Кл/см<sup>2</sup> (а) и 0,66 Кл/см<sup>2</sup> (б) с различной обработкой поверхности исходного алюминия: 1) рихтованная, 2) полированная. Спектры нормированы по максимуму спектра полированного образца**

Спектр отражения ФК полученного на неполированной поверхности составляют в среднем 74% от спектров ФК полученного на полированной поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гасенкова И.В, Угловые зависимости спектров зеркального отражения и цвета анодного оксида алюминия со войствами фотонного кристалла / И.В. Гасенкова, Н.И. Мухуров, И.М. Андрухович // Нано-и микросистемная техника. – 2024. – Т. 26, №1. – С. 18–24.
2. Selenic acid anodizing of aluminium for preparation of 1D photonic crystals / A.I. Sadykov [et al.] // Electrochemistry Communications. – 2019. – Vol. 100. – P. 104–107.
3. Napolskii, K.S. Control of high-order photonic band gaps in one-dimensional anodic alumina photonic crystals / K.S. Napolskii, A.A. Noyan, S.E. Kushnir // Optical Materials. – 2020. – Vol. 109. – P. 110317.

А.А. Ананьина, А.В. Нартова, С.В. Семиколенов,  
Л.М. Ковтунова, А.М. Дмитрачков, Р.И. Квон, В.И. Бухтияров  
Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, г. Новосибирск, Россия

## **ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕДУРЫ МОДИФИКАЦИИ СИБУНИТА ОБРАБОТКОЙ В NO НА ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

В области гетерогенного катализа все чаще поднимается вопрос контролируемого влияния носителя катализатора на частицы активного компонента и, соответственно, каталитические свойства системы в целом. Неоднократно показано, что введение азота в состав углеродных носителей приводит к изменению свойств катализаторов: увеличивает термическую стабильность по отношению к спеканию, изменяет поверхностные свойства, и, как результат, влияет на каталитическую активность и селективность систем [1].

Наночастицы палладия, нанесенные на углеродный носитель, являются одним из наиболее важных катализаторов в реакциях гидрирования. Значительное влияние на производительность Pd/C катализаторов оказывает химическое состояние палладия [2].

В данной работе предложен метод модифицирования углеродного материала Сибунит обработкой в NO в условиях статического реактора. Было показано, что состав и содержание азотных и кислородных групп в модифицированном Сибуните зависит от условий обработки (температуры и продолжительности), что позволяет контролировать результаты модифицирования [3]. Для определения особенностей и механизма исследуемого процесса был использован метод РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и адсорбцией N<sub>2</sub>. По данным РФЭС обработка в NO приводит к введению азота в состав –NO<sub>x</sub> групп и пиридинового азота и пиррольного азота. По данным количественного РФЭ-анализа показано, что содержания азота в составе модифицированных Сибунитов отображают следующие тенденции: увеличение температуры и продолжительности газовой обработки в NO приводит к росту суммарного содержания введенного азота, достигающего максимума уже при 180°C и при дальнейшей обработке держащегося постоянным при увеличении доли ‘бескислородного’ азота и уменьшении количества –NO<sub>x</sub> групп. На основании полученных данных предложен механизм модификации Сибунита выгоранием углеродных слоев в NO через превращение кислородсодер-

жащих функциональных групп в NOx- группы и далее в пиридиновый и пиррольный азот.

Предложенная процедура введения азота в углеродный материал проста в реализации: одностадийный процесс в мягких температурных условиях (диапазон 50°C ÷ 230°C). Разработанная методика позволяет варьировать количество введенного азота и состав функциональных групп, и при этом хорошо воспроизводима, что важно для практических применений.

Методами РФЭС и ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) исследованы палладиевые катализаторы, нанесенные на модифицированный и не модифицированный Сибунит. Методом РФЭС показано, что палладий связывается с азотсодержащими группами на поверхности модифицированного носителя.

Анализ данных ПЭМ проводился с применением нейронных сетей сервиса DLgram Платформы iOk, в котором алгоритмы глубокого машинного обучения используются для поиска объектов на изображениях и определения их параметров [4]. По результатам распознавания были построены гистограммы распределения частиц по размерам и определены средние размеры частиц. На ПЭМ - изображениях высокого разрешения катализаторов Pd/Сибунит на ряду с наночастицами видны одиночные атомы и малые кластеры. Учитывая потенциальный вклад отдельных атомов и мелких кластеров палладия в каталитическую активность нанесенных катализаторов [5], анализ их количественного содержания представляется важной задачей. На настоящий момент, анализ изображений, на которых присутствуют мелкие кластеры и одиночные атомы палладия, проводится в двух направлениях: подсчет одиночных атомов и кластеров палладия и построение гистограмм распределения частиц палладия по размерам с последующим определением среднего размера этих частиц.

По данным ПЭМ средний размер частиц Pd на модифицированном азотом Сибуните составляет  $1.9 \pm 0.0$  нм, и  $2.0 \pm 0.1$  нм на немодифицированном носителе. При близких значениях средних размеров частиц анализ гистограмм распределения частиц по размерам (РЧР), построенных на основе анализа данных ПЭМ, показывает, что в случае модифицированного носителя удается получить узкое РЧР, тогда как для катализатора на немодифицированном носителе распределение имеет затянутый «хвост» в области крупных частиц. Полученные данные указывают на стабилизацию палладия по отношению к спеканию на модифицированном азотом Сибуните на стадии приготовления.

Особенности формирования наночастиц Pd на описанных носителях исследовались после восстановления в  $\text{H}_2$  при различных температурах: 150°C, 300°C и 150°C с дополнительным восстановлением при 300°C. Сопоставление средних размеров и формы РЧР показывает, что формирование частиц происходит через спекание, в которое вовлечены атомы и отдельные кластеры активного компонента. Показано что, подбирая последовательность восстановительных прогревов, можно управлять формой распределения частиц по размерам.

В работе предложена процедура модификации углеродного материала Сибунита введением азота путем обработки исходного носителя в NO. Показано, что в ходе нанесения Pd при приготовлении нанесенных катализаторов на модифицированных носителях палладий координируется к азоту, входящему в состав носителя. Сопоставление катализаторов Pd/Сибунит и Pd/N-Сибунит указывает на большую стабильность частиц палладия на поверхности модифицированного носителя в условиях восстановительных обработок в ходе приготовления образцов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0032).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Philippe Serp. Nanostructured Carbon Materials for Catalysis / Bruno Machado // RSC Catalysis Series. – 2016. – N. 23. – P. 1–45.
2. Arrigo, R. Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination / Hävecker, M., Wrabetz, S., Blume, R., Lerch, M., McGregor, J., Su, D. S. // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V.132, N. 28. – P. 9616–9630.
3. А. В. Нартова. Модификация углеродного носителя катализаторов азотом путем обработки в NO / А. А. Ананьина, С. В. Семиколонов, А. М. Дмитрачков, Р. И. Квон, В. И. Бухтияров // Кинетика и Катализ. – 2023. – Т. 64. – № 4. – С. 1–8.
4. Нартова, А.В. Платформа iOk для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях с использованием искусственного интеллекта в изучении нанесенных катализаторов / Матвеев, А.В., Машуков, М.Ю., Белоцерковский, В.А., Санькова, Н.Н., Кудинов, В.Ю., Окунев, А.Г. // Кинетика и катализ. – 2023. – Т.64, №4. – С. 457–465.
5. Galushko, A.S. Time-Resolved Formation and Operating Maps of Pd Catalysts Suggest a Key Role of Single Atom Centers in Cross-Coupling / Boiko, D.A., Pentsak, E.O., Eremin, D.B., Ananikov, V.P., // J. Am. Chem. Soc. – 2023. – N.145. – P. 9092–9103.

## ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НАНОПОКРЫТИЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

Оценка химической стойкости нанопокровтий в производстве и эксплуатации оборудования для газовой отрасли представляет собой актуальную проблему, поскольку газовая отрасль является одной из основных отраслей промышленности и требует высокой степени надежности и стойкости оборудования [1].

Новизна данной работы заключается в использовании нанотехнологий для создания покрытий, обладающих улучшенной химической стойкостью. Нанопокровтия позволяют улучшить защитные свойства оборудования, снизить износ и продлить срок его службы [2].

Коррозия является одной из главных проблем, с которой сталкивается газовая промышленность, как видно из рисунка 1 ниже, по сводной статистике нефтегазовых компаний. Данная проблема может привести к утечкам газа, авариям, пожарам и взрывам, а также коррозия приводит к значительным экономическим потерям.

Только в период с 2010 по 2020 года по данным Ростехнадзора за этот период в России произошло 155 аварии на объектах газового хозяйства, из которых 43 были связаны с коррозией .



Рисунок 1 – Основные причины аварий и неисправности оборудования в газовой промышленности

Одна из главных причин коррозии – действие агрессивных сред. Газ, транспортируемый по трубопроводам, может содержать агрессивные компоненты, такие как сероводород ( $H_2S$ ), углекислый газ ( $CO_2$ ) и хлориды ( $Cl^-$ ), которые и являются возбудителями коррозии.

Сравнение трех типов покрытий отображено в таблице 1 по четырем параметрам: химическая и температурная стойкости, износостойкость и их стоимость [3].

**Таблица 1 – Сравнительный анализ параметров в зависимости от типа покрытия**

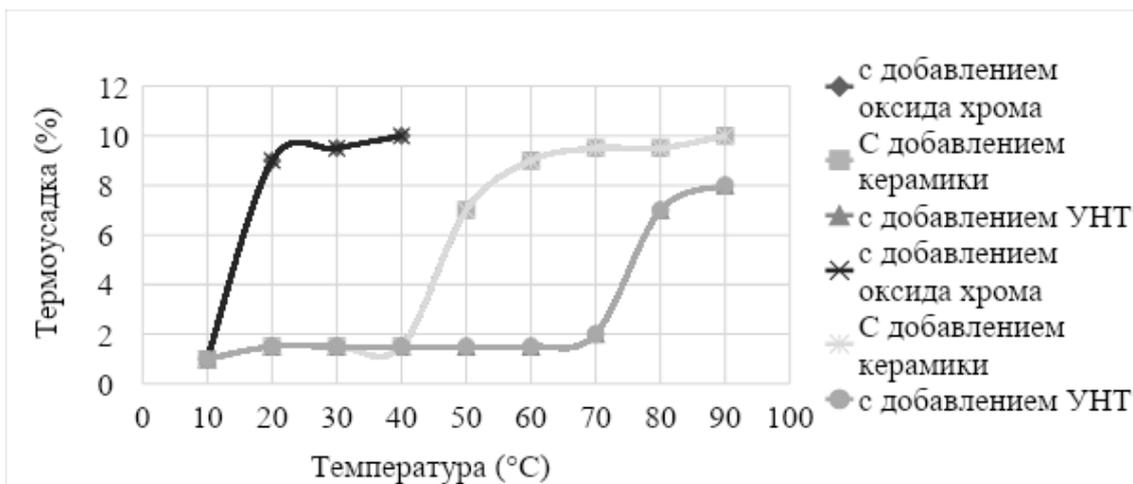
№	Параметр	Тип покрытия	Характеристика
1.	Химическая стойкость	Неорганические	Высокая стойкость к агрессивным средам (H <sub>2</sub> S, CO <sub>2</sub> , Cl <sup>-</sup> )
		Полимерные	Умеренная стойкость к агрессивным средам
		Металлические	Низкая стойкость к агрессивным средам
2.	Температурная стойкость	Неорганические	Средняя термостойкость (до 800°C)
		Полимерные	Ограниченная термостойкость (до 200°C)
		Металлические	Высокая термостойкость (до 1000°C)
3.	Износостойкость	Неорганические	Средняя износостойкость
		Полимерные	Средняя износостойкость
		Металлические	Высокая износостойкость
4.	Стоимость	Неорганические	Высокая
		Полимерные	Низкая
		Металлические	Средняя

Актуальные покрытия для защиты от коррозии – полимерные, так как обладают низкой стоимостью. А после добавления углеродного нановолокна к полимерному составу позволяет существенно повысить характеристики покрытия (таблица 2) [4].

**Таблица 2 – Оценка химической стойкости нанопокровтий**

Тип покрытия	Состав	Толщина	Метод нанесения	Химическая стойкость	Температурный диапазон
Оксид хрома	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100-200 нм	PVD	Высокая	-200°C - 500°C
УНТ	Ni-Co-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100-500 нм	CVD	Высокая	-200°C - 250°C
Керамика	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	500-1000 нм	Sol-gel	Высокая	-200°C - 1000°C

Так, введение наноструктурных наполнителей влияет также на термоусадку полимеров (рис.2).



**Рисунок 2 – Сравнение термоусадки нанопокровтий**

Из диаграммы видно, что покрытия из с добавлением оксида хрома и оксидной керамики подвержены необратимой термической усадке при нагревании выше 80°C, что является причиной отслоения указанных покрытий. В то время, как состав на основе углеродных нанотрубок (УНТ) не имеет данного недостатка.

Таким образом, оценка химической стойкости нанопокровтий в производстве и эксплуатации оборудования для газовой отрасли является актуальной и важной задачей, требующей комплексного подхода и использования современных методов и технологий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Солодова Н. Л. Наноматериалы и нанотехнологии в нефтепереработке / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 3. – С. 209-216.
2. Карасева И. А. Развитие нанотехнологий в нефтеперерабатывающей промышленности / И. А. Карасева // Перспективы развития науки в современном мире. – 2017. – С. 41-46.
3. Раткин Л. С. Нанотехнологии и наноматериалы / Л. С. Раткин // Тяжелое машиностроение. – 2006. – №. 3. – С. 35-37.
4. Киямов И. К. Применение наноматериалов в теплоизоляции трубопроводов / И. К. Киямов, Р. И. Вахитова, Д. А. Сарачева, Д. В. Мазанкина // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2019. – Т. 11. – №. 2. – С. 194-202.

**DFT РАСЧЁТ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА**

Квантовохимическим методом функционала электронной плотности (DFT) проведён расчёт геометрии нанокластеров серебра состава от  $Ag_3$  до  $Ag_{13}$ .

Расчёт проведён в программе Jaguar (Schrodinger, LLC) с использованием функционала PW6B95-D3(BJ) и базиса LACVP+.

Выбор функционала PW6B95-D3(BJ) сделан на основе результатов сравнительного расчёта диметра молекулы сульфатаиозола серебра, в которой присутствует ковалентная связь между атомами серебра, с использованием нескольких часто используемых и рекомендованных функционалов. Использование PW6B95-D3(BJ) дало наилучшее соответствие результатов расчёта длин связей, прежде всего связи Ag-Ag, и валентных углов экспериментальным данным.

Результаты расчёта показали возможность образования высокосимметричных структур состава  $Ag_4$  (плоский ромб),  $Ag_6$  (квадратная бипирамида),  $Ag_7$  (пентагональная бипирамида). На рис. 1–3 представлены изображения полученных моделей, включая поверхности электронных орбиталей HOMO и LUMO, и значения длин связей в агстрамах.

Особенно интересна модель кластера  $Ag_4$ , для которой расчёт показал одинаковое значение длин всех связей  $2.82 \text{ \AA}$ , которое близко к экспериментально определенному значению  $2.89 \text{ \AA}$  межатомных расстояний в металлическом серебре.

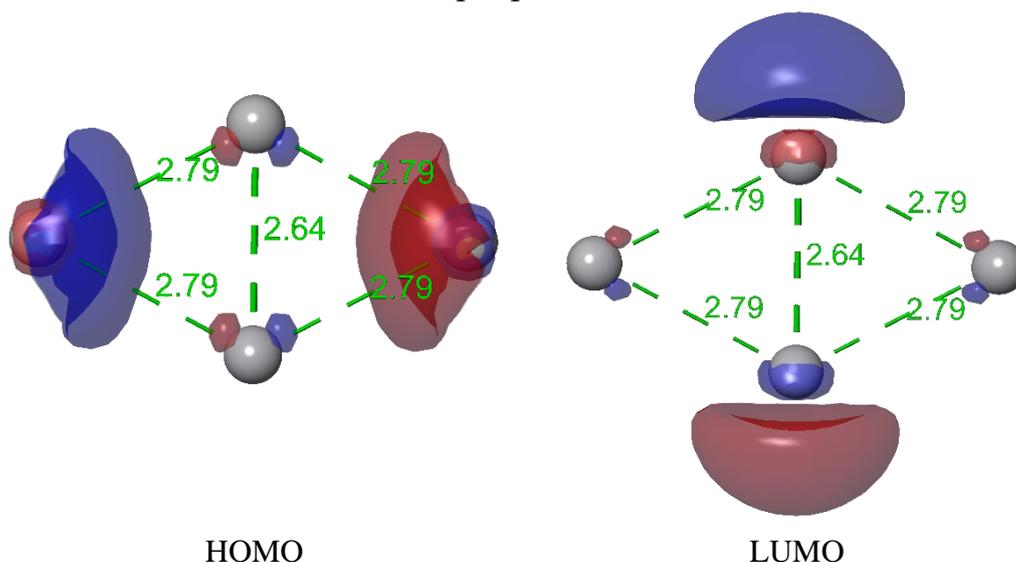


Рисунок 1 – Нанокластер  $Ag_4$

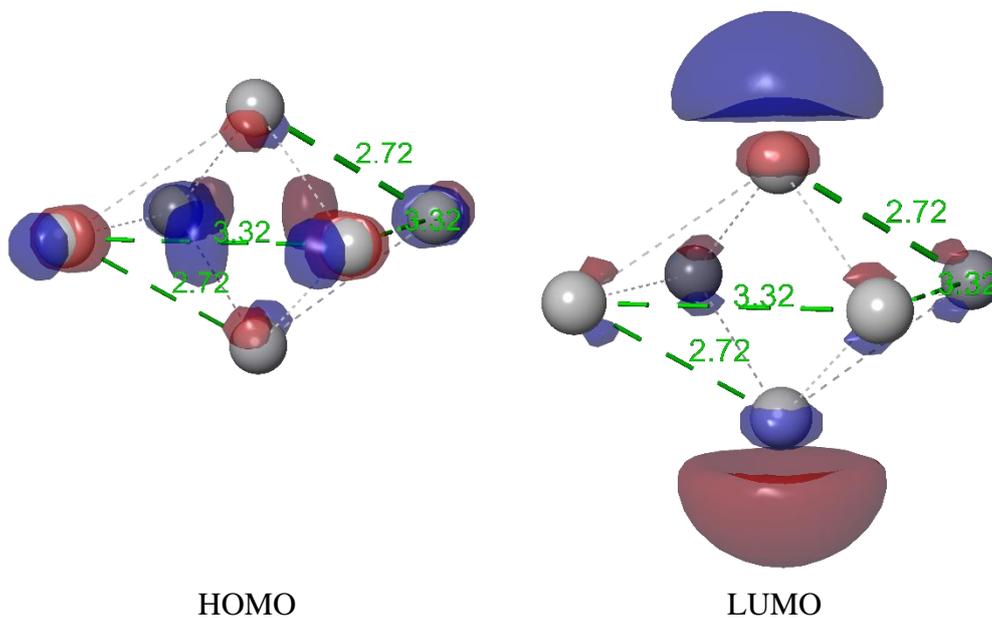


Рисунок 2 – Нанокластер Ag<sub>6</sub>

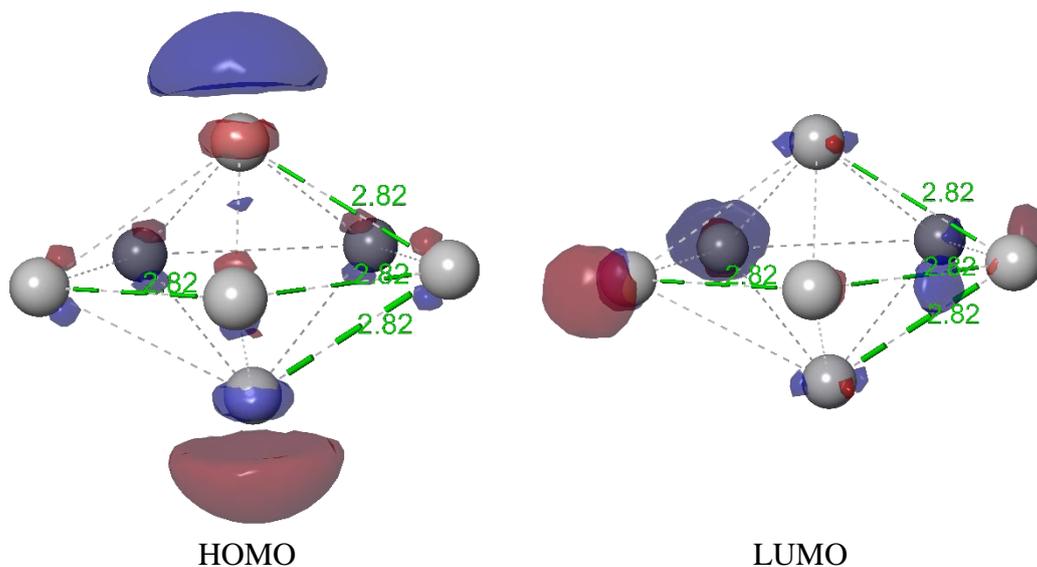


Рисунок 3 – Нанокластер Ag<sub>7</sub>

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jansen, M. Homoatomic d10–d10 Interactions: Their Effects on Structure and Chemical and Physical Properties. // *Angewandte Chemie International Edition in English* – 1987. – V. 26, Iss. 11. – P. 1098–1110. doi:10.1002/anie.198710981

## СИНТЕЗ ДИОКСИДА ТИТАНА – ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИЗА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Одной из актуальных задач химической технологии является переход к более экологичному производству.

Одним из направлений экологизации является использование каталитических процессов. Так, в органической химии развивающимся направлением является применение катализаторов на основе оксидов переходных металлов, способных инициировать реакции, протекающие при комнатной температуре под действием излучения [1].

Одними из таких катализаторов являются наноматериалы на основе диоксида титана, отличающиеся доступностью, химической стойкостью и относительной дешевизной. Использование безопасного  $\text{TiO}_2$  считается эффективным и экологически чистым [2]. При этом диоксид титана в наноразмерном исполнении обладает более высокой производительностью по сравнению с его крупнокристаллическими аналогами. Также влияние на реакционную способность может оказать фазовый состав. Так, для диоксида титана характерно наличие большого числа полиморфных модификаций, из которых наиболее распространенными являются рутил, анатаз и брукит. Показано, что более активной является фаза анатаза [3].

Цель данной работы – получить нанопорошковые материалы диоксида титана в анатазной модификации по золь-гель технологии.

В качестве исходных веществ использовали  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (марки х.ч.). Получение наноматериалов осуществляли по золь-гель технологии при различных температурах, используя разбавленные растворы титанилхлорида и аммиака. Полученный гидроксид титана высушивали и прокаливали при различных температурах в течение заданного времени (1 или 2 часа).

Фазовый состав материалов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL (Швейцария). Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера. В таблице 1 представлены характеристики способа получения и свойств полученных материалов.

**Таблица 1 – Свойства наноматериалов TiO<sub>2</sub>,  
полученных при различных условиях**

Номер образца	Условия синтеза		Кристалличность	Фазовый состав*	Размер кристаллитов, нм
	T <sub>синтеза</sub> , °C	Термообработка			
1	0-5	-	-	-	-
2	0-5	100 °C, 6 ч	41%	A – 100%	11
3	0-5	500 °C, 1 ч	42%	A – 100%	12
4	0-5	500 °C, 2 ч	61%	A – 100%	13
5	0-5	600 °C, 1 ч	62%	A – 100%	13
6	0-5	600 °C, 2 ч	64%	A – 100%	14
7	0-5	600 °C, 4 ч	66%	A – 100%	15
8	0-5	700 °C, 2 ч	66%	A – 76% R – 24%	A – 15 R – 18
10	25	100 °C, 2 ч	26 %	A – 82% R – 18%	A – 12 R – 15
11	80	100 °C, 2 ч	46 %	R – 100%	16

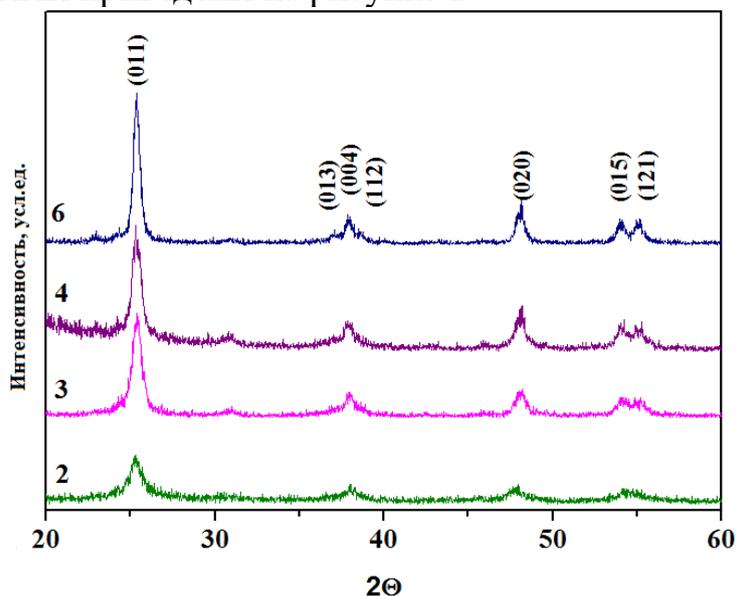
\* – А – анатаз, R – рутил

Установлено, что фазовый состав и размер частиц сильно зависят от температуры начального этапа синтеза – введения раствора аммиака для получения геля оксо-гидроксо-соединений титана (4+), которые условно называют гидроксидом титана. На этой стадии, в связи с возможностью локального перегрева при выделении энергии в экзотермической реакции нейтрализации, возможно образование не только гидроксида титана, но и зародышей кристаллических фаз. Очевидно, что чем выше температура исходных растворов, тем более вероятен этот процесс. Это также подтверждают и полученные экспериментальные данные. Так, для образцов 9-10, полученных при 25 или 80 °C и обработанных в течение 2 часов при 100 °C, характерно присутствие кристаллических фаз. При этом, чем выше температура синтеза 1 этапа, тем больше доля рутила в системе. Поэтому для получения анатазной модификации рекомендуется проводить 1 этап синтеза при пониженной температуре (0-5 °C), поскольку в этих условиях возможно получение каталитически активной фазы анатаза.

Также после получения гидроксида титана необходима температурная обработка более 100 °C для формирования кристаллитов диоксида титана в анатазной модификации. Без термообработки материал рентгеноаморфен, не обладает кристаллической фазой анатаза (образец 1, табл. 1).

При изучении влияния температуры и времени термообработки установлено, что все полученные порошковые материалы наноразмерны (размер частиц 11-18 нм). Увеличение температуры термообработки приводит к увеличению кристалличности образца и умень-

шению аморфной фазы, а различное время термической обработки практически не влияет на формирование фазы анатаза. Типичные рентгенограммы приведены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – РФА наноматериалов 2-4 и 6, термически обработанных при различных условиях.**

Полученные золь-гель методом наноразмерные порошки диоксида титана представляют собой анатазную модификацию, обладают высокой удельной поверхностью и могут быть использованы для целей органического синтеза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект гос. задания FENN-2024-0002.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang, Z. et al. Advances in designing heterojunction photocatalytic materials // Chinese Journal of Catalysis. – 2021. – V. 42, 5. – P. 710-730.
2. Reddy, P. V. G. et al. A review on multicomponent reactions catalysed by zero-dimensional/one-dimensional titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials: Promising green methodologies in organic chemistry // Journal of Environmental Management. – 2021. – V. 279. – P. 111603.
3. Kohtani, S., Stereoselective organic reactions in heterogeneous semiconductor photocatalysis / A. Kawashima, H. Miyabe // Frontiers in Chemistry. – 2019. – V. 7. – P. 630.

## ФОТОТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Одним из направлений применения многослойных полимерных тонкопленочных материалов является разработка новых фототранзисторов для ячеек памяти [1-2]. По мере развития органической электроники предстоит создание разнообразных устройств, таких как дисплеи, интегральные схемы, датчики и др. Эти устройства будут отличаться ультратонкостью, легкостью, гибкостью и прозрачностью, что откроет новые перспективы, недоступные для традиционной электроники на основе кремния. Одним из перспективных устройств в области органической электроники является органический транзистор (OFET) с транспортным слоем толщиной не более десяти нанометров, где управление носителями заряда осуществляется изменением плотности заряда в электрическом поле [2-4].

Полимер поли(2-этил-3-метилиндол) (MPIn) получается в результате внутримолекулярной циклизации полимера поли(2-(хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин) при нагревании на 140–150°C в течение 6–7 часов в полифосфорной кислоте (PPA) с выходом MPIn в размере 81%. Следует отметить, что данная реакция представляет собой метод синтеза нового типа полииндола из высокорастворимого производного полианилина (ПАНИ) посредством полимераналогичной конверсии. В структуре полимерной цепи MPIn участвует атом азота, что, безусловно, оказывает существенное воздействие на физико-химические свойства. Образец структуры фототранзистора на основе полииндольных пленок представлен на рис. 1

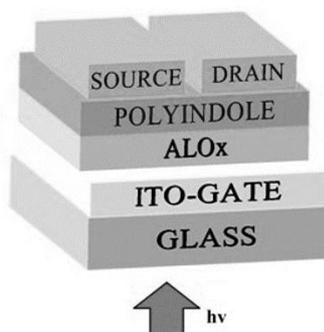
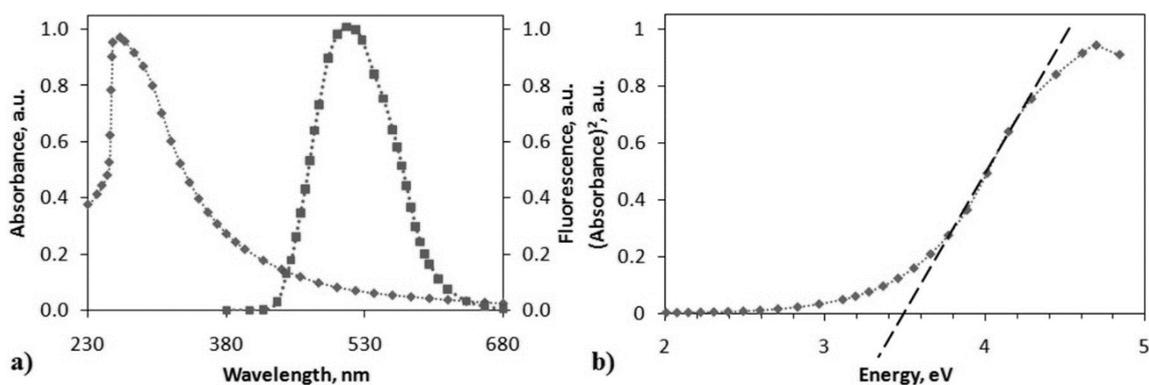


Рисунок 1 – Структура фототранзистора

В ходе процесса создания, в качестве подложки применялось стекло, покрытое проводящим слоем оксида индия-олова (ITO) в роли затвора. Перед формированием необходимых пленок, подложку под-

вергали отжигу в муфельной печи. Для диэлектрика использовались пленки AlOX толщиной 400 нм. Полииндольная пленка формировалась путем центрифугирования из соответствующего раствора, а остаточный растворитель удаляли путем нагревания в муфельной печи. Затем, с применением метода термического напыления в вакуумной установке, осуществлялось нанесение двух алюминиевых электродов (истока и стока) толщиной 500 нм. Расстояние между контактами составляло 50 мкм, а их длина – 2 мм. Толщину и структуру пленки оценивали с использованием атомно-силового микроскопа Nanoeducator II.

Образование полииндольного фрагмента в полимерной цепи приводило к увеличению жесткости структуры, оказывая влияние на физико-химические характеристики MPIn. Спектры поглощения и фотолюминесценции полииндола в DMSO (10 мг л<sup>-1</sup>) представлены на рис. 2. В электронном спектре MPIn выявляется один пик поглощения при 269 нм, что типично для данного класса полимеров.



**Рисунок 2 (а) – Спектры поглощения (синяя кривая) и фотолюминесценции (зеленая кривая) MPIn, (б) зависимость  $\alpha^2$  от энергии фотона  $h\nu$**

Спектры излучения, представленные на рис.2, свидетельствуют о том, что пик флуоресценции исследуемого MPIn сосредоточен в области 520 нм. В литературе сообщается о фотолюминесценции различных производных полииндола в диапазоне 430–470 нм [4]. Однако отмечается, что синтезированный MPIn проявляет батохромный сдвиг по сравнению с ранее исследованными полииндолами другого типа. Известно также, что полииндолы обладают фотолюминесценцией благодаря своей сопряженной структуре, и образование индольного фрагмента в цепи полианилина приводит к увеличению интенсивности свечения MPIn.

Предполагается, что наблюдение батохромного сдвига фотолюминесценции MPIn связано с изменением структуры полимера, вызванным присутствием 1,5-соединений мономерных звеньев. Кроме

того, образование такой индольной структуры в полианилине может оказывать электронный эффект на передачу электрона по полииндольной цепи, что проявляется в виде батохромного сдвига в эмиссионных спектрах.

Для анализа фотопроводимости проводили измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) при ультрафиолетовом облучении с длиной волны 350 нм. Темновой ток полииндольных пленок составлял приблизительно 1 нА. Под воздействием ультрафиолетового излучения фототок увеличивался на три порядка по сравнению с темновым током. Энергия ультрафиолетовых квантов составляла 3,4 эВ, что сопоставимо с шириной запрещенной зоны. Это приводило к образованию электронно-дырочных пар и увеличению проводимости тонких пленок МРIn.

Далее были получены и изучены семейства выходных и передаточных ВАХ фототранзисторов. Анализ вольт-амперных характеристик этих транзисторов показал, что при отсутствии облучения токи в фототранзисторах составляют приблизительно 1 нА.

Подвижности носителей в активном слое  $\mu$  изготовленных ОПТ оценивали по формуле (1):

$$I_{DS} = (W/L)\mu C(U_G - U_{th})U_{DS}, \quad (1)$$

где  $W$  – ширина канала,  $L$  – длина канала,  $C$  – емкость на квадратную площадь подзатворного диэлектрика AlOX (для толщины 400 нм  $C = 8,9$  нФ/см<sup>2</sup>),  $U_G$  – напряжение на затворе,  $U_{DS}$  – напряжение сток-исток, а  $U_{th}$  – пороговое напряжение.

Расчетное значение подвижности носителей  $\mu$  (МРIn) = 0,016 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, что сравнимо с подвижностью для этого класса соединений.

Исследована кинетика фотоотклика тонкопленочных структур на основе полииндола. Для ее определения измеряли изменение фотопроводимости при подаче последовательности прямоугольных световых импульсов длительностью 5, 10 и 5 с. Оказалось, что фотоотклик транзистора хорошо отслеживает форму световых импульсов, а время нарастания и спада импульса фототока не превышает 1 с.

Полученные результаты связаны с фотопроводимостью новых тонких пленок, являющихся производными полииндола. Были проведены измерения спектров поглощения и фотолюминесценции, которые указали на батохромный сдвиг синтезированного МРIn по сравнению с ранее исследованными полииндолами другого типа. Проведено исследование фотопроводящих свойств тонких пленок полииндола с учетом условий их получения и морфологии поверхности. Также были изготовлены тонкопленочные фототранзисторы на основе тонких пленок МРIn, с последующей оценкой характеристик, таких

как квантовый выход и подвижность носителей. Изучаемая форма полииндола обладает хорошей растворимостью, что делает производство электронных компонентов совместимым с современными технологиями печатной органической электроники. Все измерения были проведены на открытом воздухе.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания  
(код научной темы FZWU-2023-0002)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Latypova, L. R., Andriianova, A. N., Salikhov, S. M., Mullagaliev, I. N., Salikhov, R. B., Abdrakhmanov, I. B., & Mustafin, A.G. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants // *Polymer International*. 2020. v. 69(9). pp. 804-812.

2. Tuktarov, A. R., Salikhov, R. B., Khuzin, A. A., Safargalin, I. N., Mullagaliev, I. N., Venidiktova, O. V., Valova T. M., Barachevsky V. A., Dzhemilev, U. M. Optically controlled field effect transistors based on photochromic spiropyran and fullerene C60 films // *Mendelev Communications*. 2019. v. 29(2). pp. 160-162.

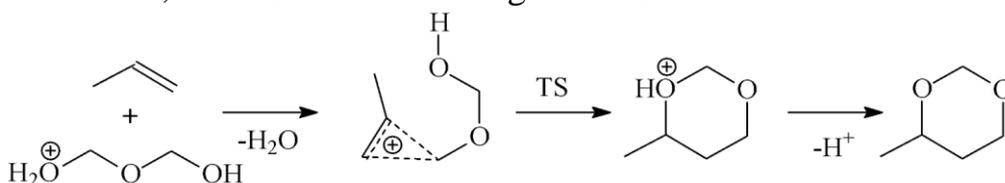
3. Sadretdinova, Z. R., Akhmetov, A. R., Salikhov, R. B., Mullagaliev, I. N., & Salikhov, T. R. 1, 2, 3-Triazolylfullerene-based n-type semiconductor materials for organic field-effect transistors // *Mendelev Communications*. – 2023. – v. 33(3). – pp. 320-322.

4. Mustafin, A. G., Latypova, L. R., Andriianova, A. N., Mullagaliev, I. N., Salikhov, S. M., Salikhov, R. B., & Usmanova, G.S. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors // *RSC advances*. – 2021. – v. 11(34). – pp. 21006-21016.

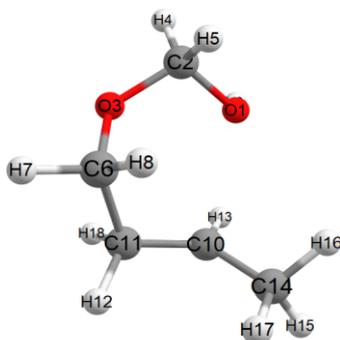
5. Salikhov, R. B., Mullagaliev, I. N., Badretdinov, B. R., Ostaltsova, A. D., Sadykov, T. T., & Mustafin, A. G. Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors // *Letters On Materials* – 2022. – v. 12(4). – pp. 309-315.

**COMPARISON OF SEMI-EMPIRICAL APPROXIMATIONS  
PM6-D3H4 AND AM1 WHEN ANALYZING THE STRUCTURE  
OF THE TRANSITION STATE OF THE PRINS REACTION  
PLACED IN ZEOLITE CAVITY**

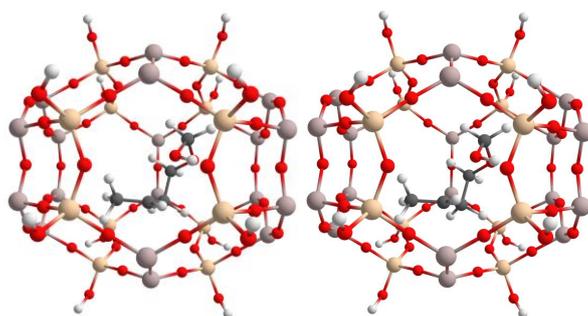
We have previously successfully applied the concept of transition state shape selectivity (TSSS) to theoretically predict a selective catalyst in the Prins reaction [1-3]. The development of the proposed approach can be an increase in the level of theory from molecular mechanics to a semi-empirical approximation [1], which will make it possible not only to find the structure of the transition state (TS) inside a zeolite pore, but also to determine changes in the structural parameters of TS and the nature of the interaction with the atoms of the cavity and, as a consequence, describe in more detail the effect of zeolite on these parameters. PM6-D3H4 and AM1, implemented in the MOPAC v22.0.6 program, were considered as approximations. The zeolite used was LOS zeolite, defined as optimal, because the maximum of TS stabilization in the cavity was established specifically for this zeolite [2,3]. We used TS of the Prins reaction of the formation of 4-methyl-1,3-dioxane from propene and protonated formaldehyde dimer (Fig. 1) [4,5]. The results obtained are presented in Tables 1 and 2, and TS is shown in Fig. 2 and 3.



**Figure 1 – 1,3-Dioxane formation scheme**



**Figure 2 – PM6-D3H4-optimized TS structure  
(«Vacuum OptTS» in the Tables 1 and 2)**



**Figure 3 – TS, optimized in the cavity of the LOS zeolite: frozen (left) and relaxed (right).**

**Table 1 – Geometric and electronic parameters of TS in the PM6-D3H4 method**

Bond lengths, Å			
	Vacuum OptTS (identical to LOS frozen Opt)	LOS relaxed OptTS	$\Delta$
C10-O1	2.606	2.629	0.023
C6-C11	1.572	1.573	0.001
C10-C11	1.451	1.453	0.002
Atomic charges			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
O1	-0.607	-0.606	-0.605
C10	0.552	0.557	0.550
C11	-0.555	-0.554	-0.555
C6	0.076	0.071	0.072
Bond orders			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
C10-O1	0.021	0.018	0.015
C6-C11	0.862	0.867	0.865
C10-C11	1.128	1.123	1.125

**Table 2 – Geometric and electronic parameters of TS in the AM1 method**

Bond lengths, Å			
	Vacuum OptTS (identical to LOS frozen Opt)	LOS relaxed OptTS	$\Delta$
C10-O1	2.612	2.663	0.051
C6-C11	1.556	1.549	0.007
C10-C11	1.449	1.449	0.000
Atomic charges			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
O1	-0.404	-0.415	-0.411
C10	0.327	0.310	0.308
C11	-0.304	-0.300	-0.299
C6	0.022	0.019	0.015

Bond orders			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
C10-O1	0.015	0.014	0.011
C6-C11	0.852	0.859	0.866
C10-C11	1.110	1.102	1.100

According to Tables 1 and 2 it can be seen that the average change in key bond lengths of TS is 0.009 Å in the PM6-D3H4 method, and 0.019 Å in the AM1 method; changes in charges on atoms and bond orders are also insignificant. Interestingly, the absence of dispersion correction in the AM1 method does not lead to significant differences.

Thus, replacing molecular mechanics with semi-empirical approximations in the algorithm for catalytic activity prediction based on the TS stabilization energy in the zeolite cavity allows the use of the frozen TS structure found in the gas phase without a significant loss of accuracy. Also, this approach is insensitive to the choice of semi-empirical method.

#### REFERENCES

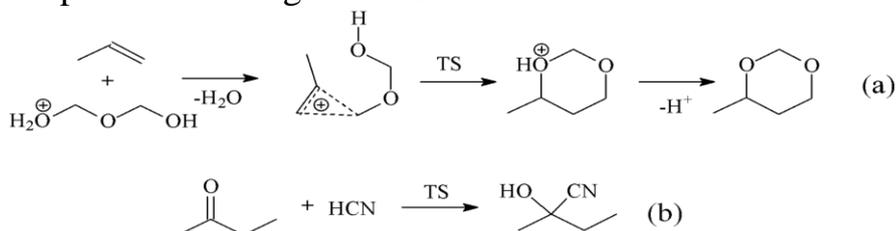
1. Vakulin, I.V. Improvement of Theoretical Algorithm for Prediction of Carbon Nanotubes Catalytical Activity, Based on Quantum Chemical Semi-Empirical Approaches / I.V. Vakulin, D. Rakhmanov, R. F. Talipov, G. R. Talipova // *Catalysis Letters*. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04465-1>
2. Vakulin, I.V. Influence of the pore diameter in zeolites on the activation energy of formation of 4-alkyl-1,3-dioxanes in the Prins reaction / I.V. Vakulin, P.A. Pasko, R.F. Talipov, G.R. Talipova, O.Yu. Kupova // *Kinetics and Catalysis*. – 2019. – V. 60. – №. 3. – P. 320–324.
3. Vakulin, I.V. Features of formation transition states of 1,3-dioxanes by Prins reaction in the pores of synthetic zeolites A and carbon nanotubes / I.V. Vakulin, R.F. Talipov, P.A. Pasko, G.R. Talipova, O.Yu. Kupova // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – V. 270. – P. 30–33.
4. Kupova, O.Yu. Theoretical investigation of the role of formaldehyde dimers in the Prins reaction / O.Yu. Kupova, I.V. Vakulin, R.F. Talipov, N.D. Morozkin, G.R. Talipova // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2013.
5. Kupova, O.Yu. Ab initio study of 1,3-dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes / O. Yu. Kupova, I. V. Vakulin, R.F. Talipov // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2013. – Issue 1013. – P. 57–61.

**APPLICABILITY OF THE PM6-D3H4 SEMI-EMPIRICAL APPROXIMATION FOR REFINING OF THE TS STRUCTURE FORMED IN ZEOLITE CAVITIES**

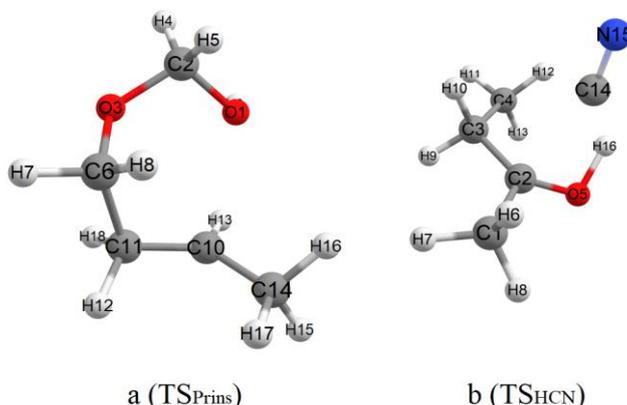
We have shown that the concept of transition state shape selectivity (TSSS) [1-3] in combination with the calculation of adsorption energy using molecular mechanics [2,3] can be successfully used to theoretically predict the catalytic activity and selectivity of zeolites. A development of the proposed approach may be the use of the semi-empirical PM6-D3H4 approximation, which will make it possible to find the structure of transition states (TSs) directly in the cavities of zeolites and detail the steric and electronic effects that arise during the formation of TSs in the cavities of zeolites [1].

The transition states of the Prins reaction (Fig. 1a and 2a) [4,5] and the addition of hydrocyanic acid to butanone-2 (Fig. 1b and 2b) were taken as model TSs.

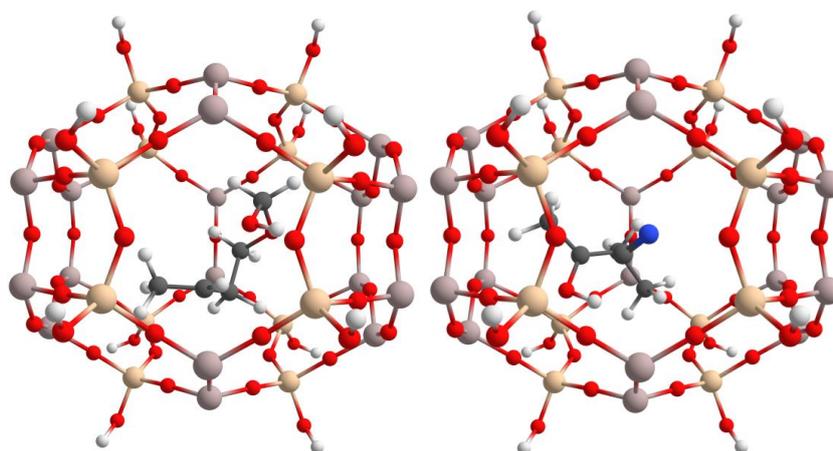
The TS search was carried out in the gas phase and in the cavity of LOS zeolite using the MOPAC v22.0.6 program in the PM6-D3H4 approximation. The TS structures found in gas phase and in the cavity of zeolites are presented in Fig. 2 and 3.



**Figure 1 – 1,3-Dioxane formation (a) and HCN addition (b) schemes**



**Figure 2 – TS structures found in gas phase (a – Prins reaction; b – HCN addition reaction)**



**Figure 3 – TS structures, found inside of LOS zeolite cavity**

**Table 1 – Geometric and electronic parameters of TSPrins in the PM6-D3H4 method**

Bond lengths, Å			
	Vacuum OptTS (identical to LOS frozen Opt)	LOS relaxed OptTS	$\Delta$
C10-O1	2.606	2.629	0.023
C6-C11	1.572	1.573	0.001
C10-C11	1.451	1.453	0.002
Atomic charges			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
O1	-0.607	-0.606	-0.605
C10	0.552	0.557	0.550
C11	-0.555	-0.554	-0.555
C6	0.076	0.071	0.072
Bond orders			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
C10-O1	0.021	0.018	0.015
C6-C11	0.862	0.867	0.865
C10-C11	1.128	1.123	1.125

**Table 2 – Geometric and electronic parameters of TSHCN in the PM6-D3H4 method**

Bond lengths, Å			
	Vacuum OptTS (identical to LOS frozen Opt)	LOS relaxed OptTS	$\Delta$
C2-C14	2.238	2.271	0.033
C14-H16	1.687	1.750	0.063
C2-O5	1.312	1.307	0.005
O5-H16	1.150	1.130	0.020
Atomic charges			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
H16	0.458	0.457	0.454

Continuation of table 2

C14	-0.498	-0.476	-0.477
N15	-0.299	-0.315	-0.339
C2	0.757	0.746	0.743
O5	-0.506	-0.496	-0.474
Bond orders			
	Vacuum OptTS	LOS frozen Opt	LOS relaxed OptTS
C2-C14	0.115	0.103	0.091
C14-H16	0.137	0.133	0.114
C2-O5	1.317	1.324	1.341
O5-H16	0.596	0.595	0.623

According to Tables 1 and 2 it can be seen that the average change in key bond lengths of the Prins reaction TS is 0.009 Å, and for the HCN addition TS it is 0.030 Å. Changes in charges on atoms and bond orders, even compared to the case without zeolite, usually amount to thousandths. These values are not significant enough to justify the routine use of resource-intensive optimization of TS geometry in this approach to determining the optimal catalyst. Thus, in this approach, optimization of the TS geometry is not strictly necessary.

#### REFERENCES

1. Vakulin, I.V. Improvement of Theoretical Algorithm for Prediction of Carbon Nanotubes Catalytical Activity, Based on Quantum Chemical Semi-Empirical Approaches / I.V. Vakulin, D. Rakhmanov, R.F. Talipov, G.R. Talipova // *Catalysis Letters*. – 2023. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04465-1>
2. Vakulin, I.V. Influence of the pore diameter in zeolites on the activation energy of formation of 4-alkyl-1,3-dioxanes in the Prins reaction / I.V. Vakulin, P.A. Pasko, R.F. Talipov, G.R. Talipova, O.Yu. Kupova // *Kinetics and Catalysis*. – 2019. – V. 60. – №. 3. – P. 320–324.
3. Vakulin, I.V. Features of formation transition states of 1,3-dioxanes by Prins reaction in the pores of synthetic zeolites A and carbon nanotubes / I.V. Vakulin, R.F. Talipov, P.A. Pasko, G.R. Talipova, O.Yu. Kupova // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2018. – V. 270. – P. 30–33.
4. Kupova, O.Yu. Theoretical investigation of the role of formaldehyde dimers in the Prins reaction / O.Yu. Kupova, I.V. Vakulin, R.F. Talipov, N.D. Morozkin, G.R. Talipova // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* – 2013.
5. Kupova, O.Yu. Ab initio study of 1,3-dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes / O.Yu. Kupova, I.V. Vakulin, R.F. Talipov // *Computational and Theoretical Chemistry*. – 2013. – Issue 1013. – P. 57–61.

**МАГНЕТИЗМ ПЛЕНОК InMnSb, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ  
ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

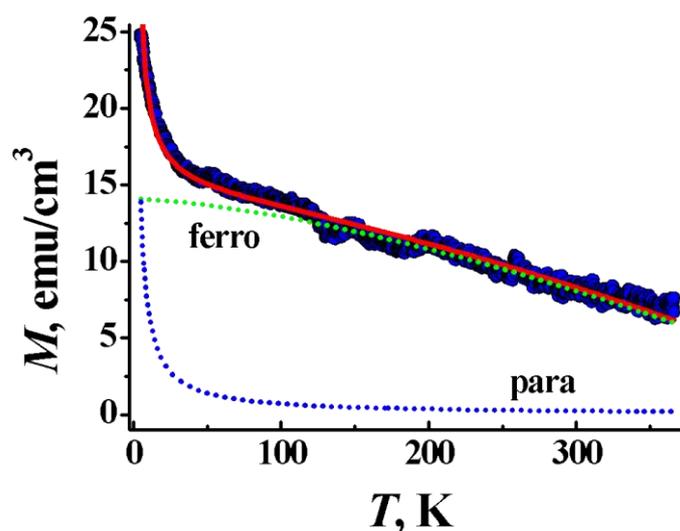
В настоящей работе исследован магнетизм пленок InMnSb, полученных методом импульсного лазерного осаждения. В различных магнитных полях измерены температурные зависимости намагниченности пленок  $M(T)$ , охлажденных в нулевом магнитном поле (ZFC) и магнитном поле напряженностью 50 кЭ (FC), а также петли магнитного гистерезиса  $M(H)$ . Анализ полученных магнитных данных показал, что пленки состоят из двух магнитных подсистем: ферромагнитная подсистема нановключений MnSb и парамагнитная подсистема диспергированных ионов  $Mn^{2+}$  в матрице InSb.

Цель настоящей работы состоит в изучении механизмов, приводящих к высокотемпературному ферромагнитному состоянию, а также в разделении вкладов различных магнитных подсистем в суммарную намагниченность пленок InMnSb.

Детальный анализ температурных зависимостей  $M(T)$  (рис. 1) парамагнитной фракции функцией Кюри-Вейса позволил оценить концентрацию диспергированных примесных ионов  $Mn^{2+}$   $n_i = (6.8 \pm 0.5) \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, которая заметно превосходит предел растворимости примеси марганца в массивных кристаллах InSb.

В результате анализа кривой  $M(T)$  (рис. 1) ферромагнитной фазы нановключений MnSb в рамках закон Блоха 3/2 определены намагниченность насыщения  $M_s = 225 \pm 24$  ед. СГСМ/см<sup>3</sup> ( $1.1 \pm 0.1$  мв/ион) и температура Кюри  $T_c = 529 \pm 6$  К нановключений MnSb. Значения обеих величин оказались заметно ниже, чем в массивных монокристаллических образцах.

Зависимости  $M(H)$  нановключений MnSb аппроксимировались функцией Ланжевена, что позволило оценить число нановключений MnSb в единице объема пленки InMnSb  $n = (1.7 \pm 1.4) \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и их среднюю намагниченность  $m = (1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-16}$  ед. СГСМ (в среднем 12000 мв на одно нановключение). Величина коэрцитивной силы нановключений MnSb, равная 375 Э, оказалась близка к соответствующему значению как для пленок MnSb, так и для наночастиц MnSb, полученных ранее различными методами.



**Рисунок 1 – Температурная зависимость намагниченности пленки InMnSb, измеренная в режиме охлаждения в магнитном поле напряженностью 50 кЭ.** Сплошной линией показана аппроксимация. Пунктирными линиями показаны вклады парамагнитной (para) и ферромагнитной (ferro) подсистем в суммарную намагниченность

Анализ FC – ZFC зависимостей, измеренных в различных полях, позволил установить зависимость температуры блокировки  $T_b$  нановключений MnSb от напряженности внешнего магнитного поля  $H$ . Аппроксимация зависимости  $T_b(H)$  позволила оценить значения поля  $H_a = 812 \pm 265$  Э и константы магнитной анизотропии  $K = (1.1 \pm 0.3) \cdot 10^5$  эрг/см<sup>3</sup>, которые оказались близки к соответствующей величине определенной ранее для монокристаллов  $Mn_xSb_{1-x}$  нестехиометрического состава  $x = 52.8$  %.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № 124013100858-3.*

**ВЛИЯНИЕ ВАРИАЦИЙ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА  
НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$** 

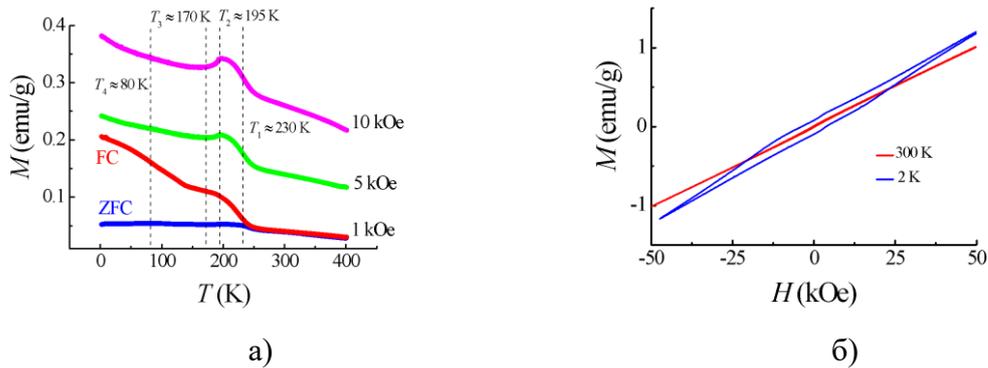
В настоящей работе детально изучены зависимости магнитного момента от температуры  $M(T)$  и напряженности магнитного поля  $M(H)$  поликристаллических образцов  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  до и после вакуумного отжига. На кривых  $M(T)$  образца до отжига видны четыре критические температуры. Температура  $T_1 = T_N \approx 230$  К соответствует температуре Нееля соединения  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , при которой в образце устанавливается неколлинеарный антиферромагнетизм (слабый «паразитный» ферромагнетизм). Температура  $T_2 = T_V \approx 195$  К соответствует температуре Вервея, ниже которой в образце происходит локализация носителей заряда. Интервал температур от  $T_3 \approx 170$  К до  $T_4 \approx 80$  К, по видимому, отвечает формированию в образце фрустрированного состояния спинового стекла. Вакуумный отжиг приводит к заметному возрастанию температуры Нееля  $T_N$ .

Целью настоящей работы являлось: установление типов магнитного упорядочения в  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , и определение температурных диапазонов их существования, разделение вкладов различных магнитных фаз в намагниченность  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , а также подстройка магнитных свойств  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  с помощью термообработки.

Поликристаллический образец  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  был синтезирован золь-гель методом с использованием в качестве исходных реагентов нитратов Sr, Fe и La в стехиометрическом соотношении. Затем после синтеза часть порошкообразного образца была подвергнута отжигу в вакууме ( $10^{-3}$  Тор) при  $650^\circ\text{C}$  в течение 6 ч для снижения концентрации кислорода в кристаллической решетке. С использованием рентгеноструктурного анализа было установлено, что полученный исходно ортоферрит  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  имеет ромбоэдрическую структуру. Вакуумный отжиг исходного ортоферрита при температуре  $650^\circ\text{C}$  приводит к переходу структуры в кубическую. Зависимости магнитного момента от температуры  $M(T)$  и напряженности магнитного поля  $M(H)$  были измерены с помощью вибрационного магнитометра многофункциональной измерительной криомагнитной установки CFMS фирмы Cryogenic Ltd, UK.

На рис. 1а приведены температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные в различных магнитных полях, а также зависимости  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC, образца до вакуум-

ного отжига. На кривых  $M(T)$  явно видны четыре критические температуры. Температура  $T_1 \approx 230$  К, соответствующая перегибу кривых  $M(T)$ , хорошо визуализируемому с помощью производной  $dM/dT$ . Ниже  $T_1$  начинают расходиться кривые FC-ZFC. Температура  $T_2 \approx 195$  К, при которой наблюдается максимум на кривых  $M(T)$ , измеренных в режиме ZFC в магнитном поле напряженностью 1 кЭ, а также при охлаждении в магнитных полях напряженностью 5 кЭ и 10 кЭ.



**Рисунок 1 – а) Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  образца до отжига. б) Петли магнитного гистерезиса при температурах  $T = 2$  К и 300 К образца до отжига.**

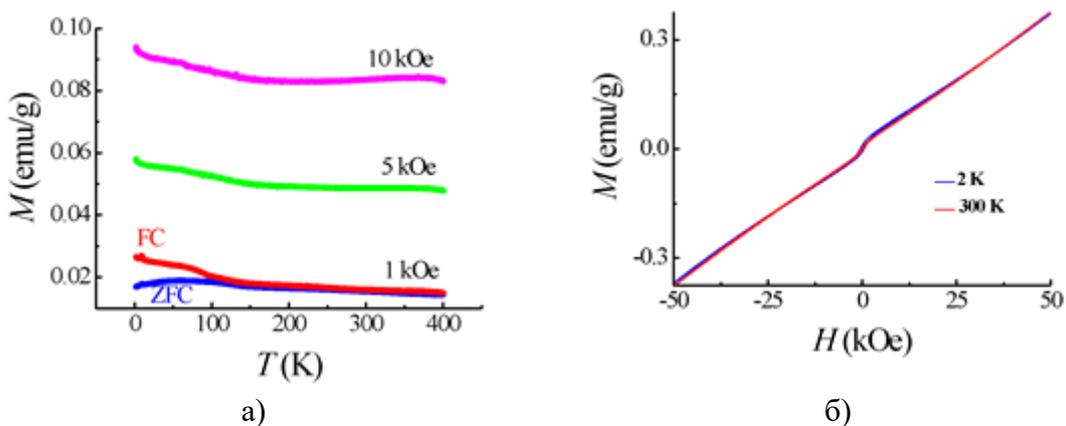
Интервал температур  $T_3 \approx 160 - 180$  К отвечает температурам минимумов на кривых  $M(T)$ , измеренных в режиме ZFC в магнитном поле напряженностью 1 кЭ, а также при охлаждении в магнитных полях напряженностью 5 кЭ и 10 кЭ. При этом, чем выше напряженность магнитного поля, тем ниже  $T_3$ . И температура  $T_4 \approx 80$  К, которая соответствует второму низкотемпературному максимуму на кривой  $M(T)$ , измеренной в режиме ZFC.

Кривые, подобные изображенным на рис. 1а, наблюдались ранее в замещенных ортоферритах  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  с антиферромагнитной структурой. Спины в них выстраиваются антипараллельным образом благодаря антиферромагнитной связи между двумя соседними ионами железа через промежуточный ион кислорода. Однако, из-за небольшого отклонения спинов от строгой антипараллельной ориентации, возникающей в результате зигзагообразного расположения октаэдров, содержащих ионы железа, вдоль оси  $c$ , образцы проявляют слабый («паразитный») ферромагнетизм. Действительно, на кривых  $M(T)$  наблюдается значительная ферромагнитная составляющая (рис. 1а), наличие которой также подтверждается гистерезисом на кривых  $M(H)$  (рис. 1б). Т.е. температура  $T_N = T_1 \approx 230$  К соответствует температуре Нееля соединения  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ . При комнатной температуре исходный неотожженный образец представляет собой парамагнетик, о чем сви-

детельствует линейный вид зависимостей  $M(H)$  (рис. 16). В парамагнетиках зависимость  $M(H)$  описывается функцией Бриллюэна, которая при высоких температурах вырождается в прямую линию.

Ярко выраженный пик на кривой  $M(T)$  наблюдался ранее в различных работах, где было показано, что при этой же температуре происходит скачок на температурной зависимости удельного электрического сопротивления. Поэтому температура  $T_v = T_2 \approx 195$  К соответствует температуре Вервея, ниже которой в образце  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3.8}$  происходит подавление процесса электронного переноса.

В настоящее время нет однозначной интерпретации происхождения минимума при  $T_3$  на кривой  $M(T)$ , следующем за  $T_v$  при понижении температуры. Есть гипотеза, что при  $T_N = T_1 \approx 230$  К возникают локальные антиферромагнитные флуктуации, а при  $T_3$  после локализации носителей заряда возникает дальний магнитный порядок. Зависимость величины  $T_3$  от напряженности магнитного поля, в котором происходило измерение кривой  $M(T)$ , а также наличие низкотемпературного максимума на кривой  $M(T)$ , измеренной в режиме ZFC, позволяет предположить фрустрированное состояние спинового стекла, реализующемся при температурах ниже  $T_4 \approx 80$  К.



**Рисунок 2 – а) Температурные зависимости намагниченности  $M(T)$  образца после отжига. б) Петли магнитного гистерезиса при температурах  $T = 2$  К и 300 К образца после отжига.**

На рис. 2а приведены температурные зависимости намагниченности  $M(T)$ , измеренные в различных магнитных полях, а также зависимости  $M(T)$ , измеренные в режимах ZFC и FC, образца, отожженного в вакууме при 650 °С. В целом характер кривых  $M(T)$  (рис. 2а) и  $M(H)$  (рис. 2б) аналогичен тому, что наблюдался в неотожженных исходных образцах. При этом фиксируются следующие изменения при отжиге. Температура  $T_1$ , соответствующая точке перегиба и расхождению кривых FC-ZFC, заметно превосходит комнатную. Это означа-

ет, что отжиг приводит к заметному возрастанию температуры Нееля  $T_N$  соединения  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , которое при комнатной температуре остается все еще в магнитоупорядоченном состоянии. Этот факт подтверждается наличием петли магнитного гистерезиса при комнатной температуре (рис. 2б).

На кривых  $M(T)$  образца после отжига явно перестают наблюдаться особенности при температурах  $T_2$  и  $T_3$ . Низкотемпературный максимум на кривой  $M(T)$ , измеренной в режиме ZFC, возможно отвечающий фрустрированному состоянию спинового стекла, сдвигается до  $T_4 \approx 60$  К. Также отжиг почти на порядок снижает величину намагниченности и ширину петли магнитного гистерезиса (рис. 2б).

При вакуумном отжиге в кристаллической решетке происходит два взаимозависимых процесса: ион кислорода удаляется с образованием вакансии, валентное состояние ионов железа изменяется с  $4+$  на  $3+$ . Присутствие иона  $\text{Fe}^{4+}$  в ближайшем катионном окружении иона  $\text{Fe}^{3+}$  ослабляет сверхобменное взаимодействие, в то время как появление кислородной вакансии в ближайшем анионном окружении иона  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к разрыву обменной связи.

Таким образом, вакуумный отжиг приводит к перераспределению вкладов ферро- ( $J_F$ ) и антиферромагнитного ( $J_{AF}$ ) каналов в результирующий обмен и смещает баланс в сторону усиления антиферромагнетизма. Что, в свою очередь, приводит к заметному возрастанию температуры Нееля  $T_N$ , уменьшению петли магнитного гистерезиса и величины намагниченности.

Так как состояния спинового стекла и зарядового упорядочения не стабилизируются с участием магнитных взаимодействий, изменение соотношения  $J_F/J_{AF}$  приводит к подавлению последнего и понижению температуры замерзания спинового стекла  $T_f$ .

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки  
и высшего образования РФ в рамках госзадания  
№ 124013100858-3.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ  
НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В ПЛЕНКАХ La-SnO<sub>2</sub>**

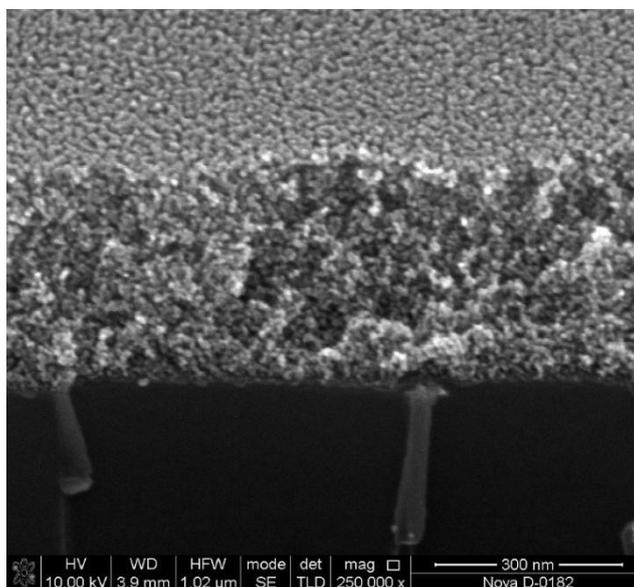
Цель данной работы заключалась в оценке распределения размеров наночастиц тонких пленок состава La-SnO<sub>2</sub>, с содержанием лантана 1, 3 и 5 мол. %, с применением технологий искусственного интеллекта.

Для получения пленок на основе диоксида олова, содержащих La<sup>3+</sup>, была выбран метод твердофазного пиролиза [1, 2]. В качестве исходных веществ использовались такие вещества как: карбонат лантана La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, соляная кислота HCl, пятиводный хлорид олова SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Первый этап заключается в получении промежуточных веществ – органических солей Sn<sup>4+</sup> и La<sup>3+</sup>. Второй этап включает в себя подготовку подложек из поликора. На третьем этапе было нанесено три слоя раствора, содержащего соли металлов и проводилась термическая обработка подложек при температуре 600 °С на протяжении 2 ч. Таким образом, были получены пленочные материалы диоксида олова, содержащие 1, 3 и 5 мол. % La<sup>3+</sup>. Полученные пленки были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которая позволяет наблюдать наноразмерную структуру материалов. Одна из актуальных задач анализа СЭМ-изображений – это определение количества, размеров и взаимного расположения наночастиц. Выполнение этого количественного анализа является трудоемким процессом. В работе [3] разработан сервис для автоматического поиска и анализа объектов на изображениях с использованием искусственного интеллекта (ИИ) – DLgram. На первом этапе, на своем изображении размечается несколько объектов, для обучения нейронной сети. Далее обученная сеть распознает все остальные объекты на этом изображении. Результатами распознавания является статистический анализ выбранных объектов по их геометрическим параметрам.

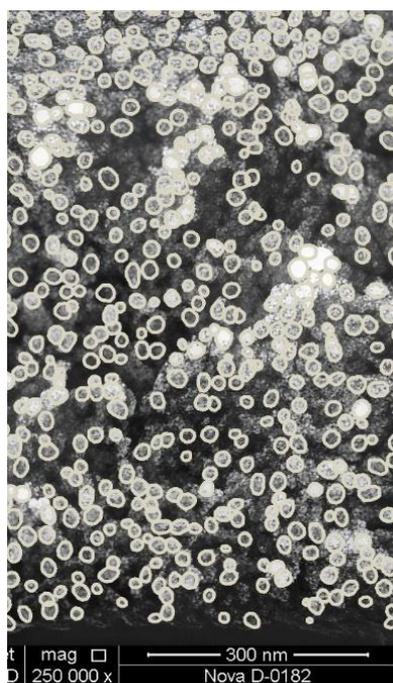
В рамках данной работы были исследованы СЭМ-изображения тонких пленок La-SnO<sub>2</sub> представленные на рисунке 1.

Для определения количества и размеров наночастиц. Пример обработанного ИИ изображения представлен на рисунке 2,а. В данном примере получена информация о размерах более 500 наночастиц, что позволяет сделать статистически достоверное распределение наночастиц по их размерам. Результат анализа СЭМ-изображения в виде ги-

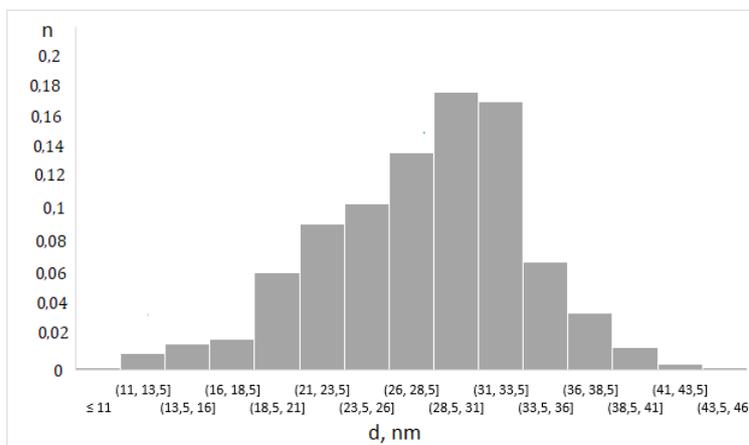
стограммы плотности распределения ( $n$ ) диаметра наночастиц тонкой пленки  $\text{La-SnO}_2$  представлен на рисунке 2,б.



**Рисунок 1 – СЭМ-изображение тонкой пленки  $\text{La-SnO}_2$  с содержанием лантана 5 мол. %**



а)



б)

**Рисунок 2 – Обработанное ИИ СЭМ-изображение тонкой пленки  $\text{La-SnO}_2$  с содержанием лантана 5 мол. % (а) и плотность распределения наночастиц по размерам**

Из гистограммы видно, что максимальное количество (19,1%) наночастиц находится в диапазоне 28,5-31 нм, однако распределение

смещено в область размеров наночастиц от 17 до 29 нм. Около 50% наночастиц имеет размеры от 26,0 до 33,5 нм.

Таким образом, данное исследование показало, что с помощью программного обеспечения, разработанного с использованием искусственного интеллекта, можно с меньшими затратами времени определить размеры большого количества наночастиц и произвести статистически достоверный анализ их распределения по размерам.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00203, <https://rscf.ru/project/24-29-00203/>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bayan E.M. SnO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposite thin films: The influence of structure, composition and crystallinity on optical and electrophysical properties / E.M. Bayan, V.V. Petrov, M.G. Volkova, A.P. Starnikova, V.Y. Storozhenko, A.V. Chernyshev // Journal of Advanced Dielectrics. – 2021. – V. 11, № 4-5. – 2160008.

2. Petrov V.V. Study of the electrophysical properties of thin films of mixed zinc and tin oxides / V.V. Petrov, Yu.N. Varzarev, E.M. Bayan, V.Y. Storozhenko, A.A. Rozhko // Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech). October 17-18, 2019, Edited by E. Velichko 2019 St. Petersburg, Russia. Publ.: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University (SPbPU) P.242-243.

3. Матвеев А.В. Автоматический анализ изображений микроскопии с применением облачного сервиса DLGRAM01 / А.В. Матвеев, М.Ю. Машуков, А.В. Нартова, Н.Н. Санькова, А.Г. Окунев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – С.300-311.

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ ЕВРОПИЕМ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ИХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

### **Теория**

В связи с развитием технологий появилась потребность в создании материалов с уникальными свойствами. Одним из таких материалов является диоксид титана. Имея полиморфную структуру диоксид титана может находиться в трех фазовых состояниях: анатаз, рутил и брукит. В наноразмерном диапазоне диоксид титана может проявлять уникальные физико-химические свойства. В данной работе изучаются фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана. Известно, что анатазная фаза проявляет лучшую фотокаталитическую активность по сравнению с другими [1]. Кроме того, легирование редкоземельными металлами усиливает процесс фотокатализа благодаря образованию дополнительных энергетических уровней и снижению рекомбинации [2-4]. В данной работе в качестве такого элемента был выбран европий.

### **Экспериментальная часть**

Наночастицы диоксида титана были синтезированы и легированы европием с помощью гидротермального метода в автоклаве.

Характеризацию проводили при помощи рентгеноструктурной дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии и спектрофотометрии.

Для проведения фотокаталитической реакции были приготовлены коллоидные растворы диоксида титана, легированного европием, с дистиллированной водой. Порошки дополнительно измельчали в ступке, добавляли в воду, перемешивали, диспергировали, центрифугировали и разбавляли метиленовым синим (МС) в качестве индикатора фотокаталитической активности. Осуществляли облучение УФ светом в течение одинаковых промежутков времени образцов с различным количеством европия для выявления зависимости длительности времени синтеза на процесс фотокатализа и эффективность применения европия в качестве допанта. Образцы исследовали в спектрофотометре СФ-2000 для регистрирования их оптической плотности на длине волны 664 нм в диапазоне от 550 нм до 750 нм.

### **Результаты и обсуждение**

Рентгеноструктурный анализ показал, что пики интенсивности соответствовали анатазной фазе для всех образцов (рис 1.).

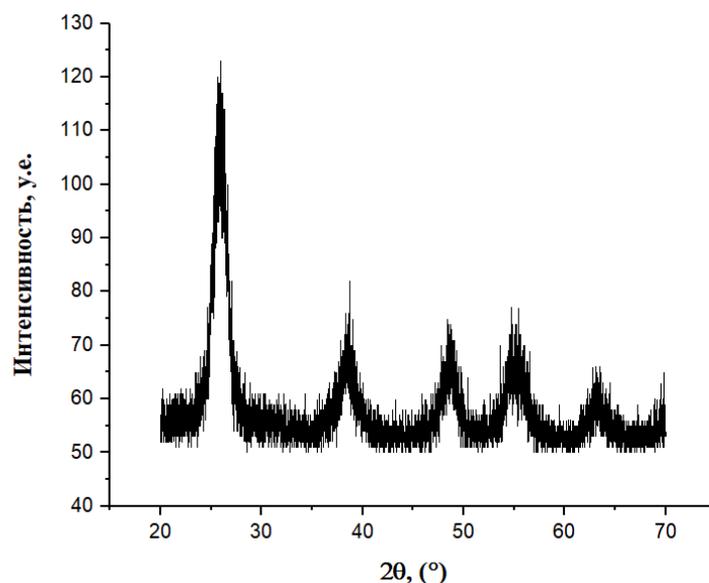


Рисунок 1 – XRD спектр  $\text{TiO}_2:\text{Eu}$

Исследование порошков на просвечивающем электронном микроскопе показало, что среднее значение размера наночастиц диоксида титана составляет  $11 \pm 1$  нм.

Далее проводили исследования по фотокатализу. На рисунке 2 представлены графики зависимости концентрации МС от времени воздействия УФ-облучения и гистограмма скорости фотодегradации МС для образцов с различным содержанием европия.

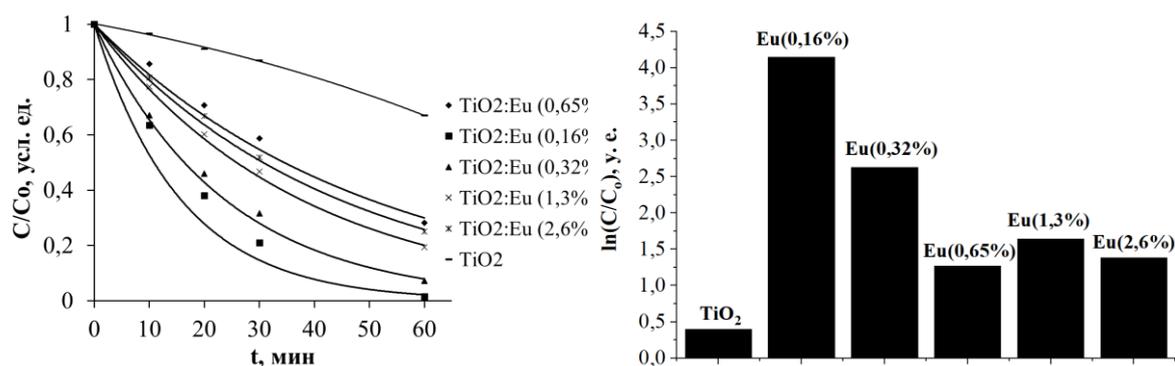


Рисунок 2 – Фотокатализ с использованием наночастиц  $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ : график зависимости концентрации МС от времени облучения образцов (а), гистограмма скорости фотодегradации МС (б)

Согласно полученным данным легирование наночастиц диоксида титана редкоземельным металлом европием значительно улучшает его фотокаталитические свойства. После облучения в течение 60 минут концентрация МС снизилась на 98,4% в растворе с образцом, ле-

гированным европием в количестве 0,16%. Можно сделать вывод о том, что концентрация европия равная 0,16%, самая оптимальная и эффективная для наночастиц диоксида титана.

### **Вывод**

В результате гидротермального синтеза были получены и охарактеризованы наночастицы диоксида титана, легированные европием в различном соотношении. В ходе экспериментов было выяснено, что легирование европием значительно улучшает фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, особенно заметно проявляют себя частицы с содержанием допанта 0,16%. Предположительно, это вызвано образованием дополнительных энергетических уровней в запрещенной зоне.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Sarngan, P.P. Influence of Anatase-Rutile Ratio on Band Edge Position and Defect States of TiO<sub>2</sub> Heterojunction Catalyst / P.P. Sarngan, A. Lakshmanan, D. Sarkar // *Chemosphere*. – 2022. – Vol. 286.
2. Đorđević, V. Rare Earth-Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles / V. Đorđević, B. Milićević, M.D. Dramićanin // *Titanium Dioxide. InTech*. – 2017. – P. 25–60.
3. Adriss, I.A.S. Europium doped titanium dioxide nanocrystalline: synthesis, structure and optical properties / I.A.S Adriss et al. // *Albaydha University Journal*. – 2023. – Vol. 5, № 1.
4. Mohamed Wahid, S. Green Synthesis of Europium Doped Titanium dioxide nanoparticle and its photocatalytic application / S. Mohamed Wahid et al. // *AIP Conference Proceedings*. – 2022. – Vol. 2464.

## **СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ Ni-, и Co-АЛЮМИНИЕВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ГИББСИТА, ПОЛУЧАЕМЫХ ПО МЕТОДУ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ-ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

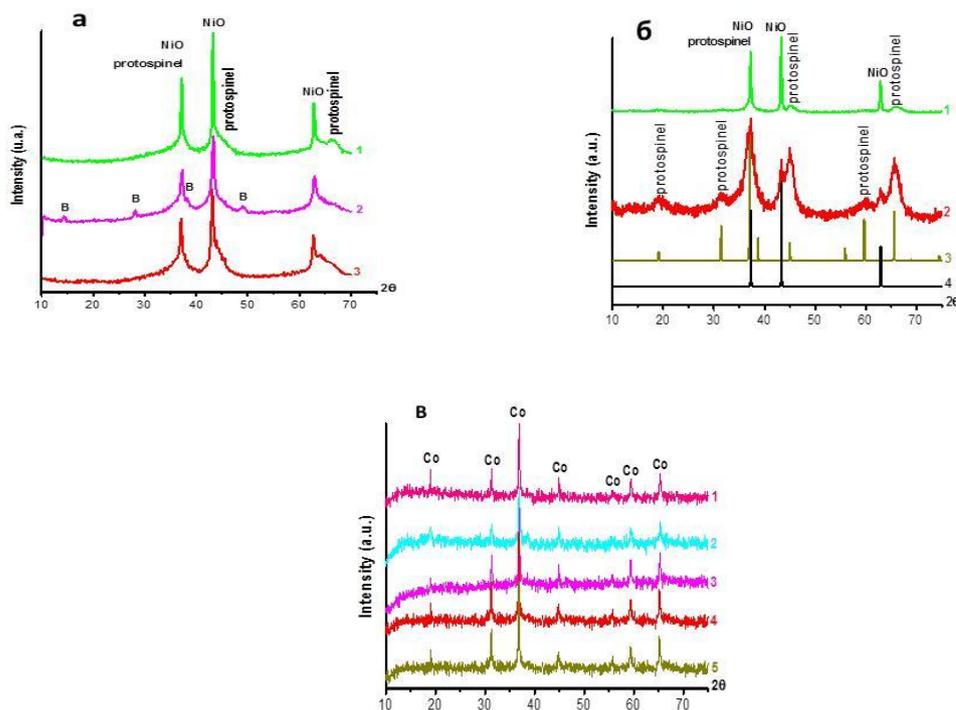
Ранее нами в работах [1-2] продемонстрирована возможность использования продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) для получения Mg- и Ba-алюминиевых систем стехиометрического состава  $MeAl_2O_4$  (где  $Me = Mg^{2+}, Ba^{2+}$ ) путем гидрохимической обработки продуктов термоактивации ЦТА-ГБ в растворах азотнокислого магния или бария в гидротермальных и «мягких» условиях (при комнатной температуре). В сопоставлении с традиционным керамическим методом это позволяет снизить температурный режим термической обработки и синтезировать высокодисперсные продукты алюмината магния или бария.

На основе полученного задела, отраженного в работах [1-2], нами обнаружена повышенная реакционная способность центробежно термоактивированных продуктов гиббсита по отношению к водным растворам азотнокислого кобальта и никеля при комнатной температуре, а также в гидротермальных условиях. С использованием ряда физико-химических методов исследования показана возможность получения высокопроцентных смешанных алюмокобальтовых и алюмоникелевых оксидных систем, в том числе со структурами шпинелей, содержащих стехиометрическое количество кобальта и никеля (~33 масс.%),

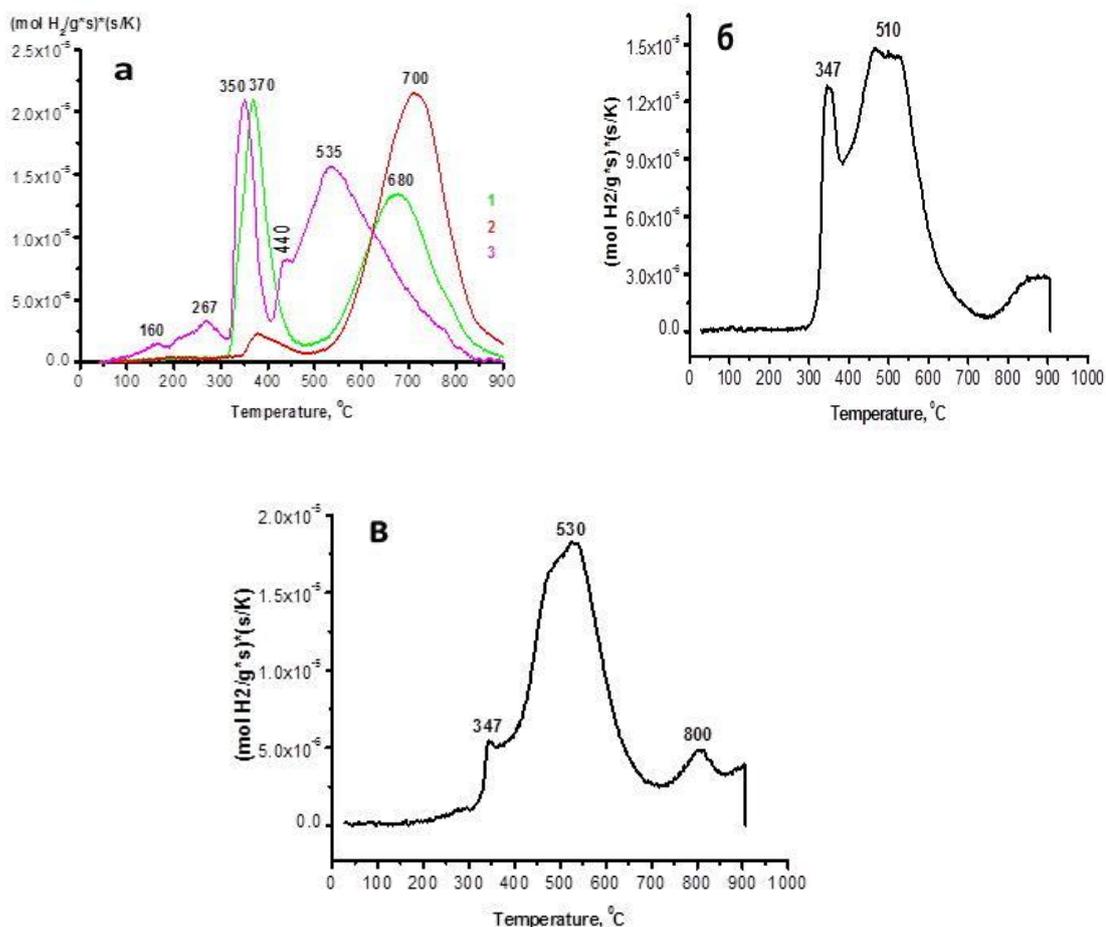
Показано, что термообработка продуктов гидрохимического взаимодействия – ксерогелей в диапазоне 350-850°C приводит к образованию фаз  $Co_3O_4/NiO$  и высокодисперсных твердых растворов кобальта и никеля на базе шпинельной структуры  $CoAl_2O_4$  и  $NiAl_2O_4$  с различным их соотношением (Рис. 1). Гидрохимическая обработка суспензий при комнатной температуре обеспечивает после прокаливания преимущественное образование фаз оксидов кобальта и никеля, распределенных на поверхности алюмооксидной матрицы, в то время как гидротермальная обработка при 150°C приводит к более глубокому взаимодействию компонентов суспензии на стадии обработки, что приводит после термической обработки к формированию преимущественно плохо окристаллизованных шпинелей («протошпинелей») ти-

па  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , что также показано и уточнено методом ТПВ- $\text{H}_2$  (Рис. 2) в совокупности с РФА (Рис. 1). В данной работе синтез Ni-Al и Co-Al образцов на основе ЦТА-ГБ проводили так, чтобы соотношение катионов соответствовало стехиометрическим алюминатам никеля и кобальта ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  или  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , в которых на один моль  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$  приходится два моля алюминия, что соответствует их концентрации  $\sim 33$  масс.%).

Химическим анализом было выявлено, что содержание никеля во всех образцах составило  $33 \pm 3$  масс.% (в пересчете на никель или кобальт), что соответствует заложенной расчетной концентрации при синтезе и стехиометрическому количеству никеля в системе «нормального» состава  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Отметим, что при определении таких концентраций сама методика химического анализа (полное растворение навесок материала в кислотах) дает погрешность  $\pm 3$  масс.%. Образцы по тексту обозначены как  $\text{Me}^{2+}\text{-Al}(\text{T}_1)\text{-T}_2$ , где:  $\text{Me}^{2+}$  - катион  $\text{Ni}^{2+}$  или  $\text{Co}^{2+}$ ; Al – продукт ЦТА-ГБ;  $\text{T}_1$  – температура гидрохимической обработки (гидратации) суспензий ( $^\circ\text{C}$ );  $\text{T}_2$  – конечная температура обработки образца ( $^\circ\text{C}$ )



**Рисунок 1 – Данные РФА Ni-, и Co-образцов после термической обработки:**  
 1 – NiAl(25)-550, 2 – NiAl(150)-350, 3 – NiAl(150)-550 (а), 1 – NiAl(25)-850,  
 2 – NiAl(150)-850, 3 – образец сравнения хорошо окристаллизованной  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , 4 –  
 образец сравнения хорошо окристаллизованной NiO (б),  
 продукты термообработки образцов в диапазоне 350-850 $^\circ\text{C}$  гидрохимического  
 взаимодействия ЦТА-ГБ в растворах  $\text{Co}^{2+}$ : 1 – CoAl(25)-350, 2 – CoAl(25)-550, 3 –  
 CoAl(25)-850, 4 – CoAl(150)-550, 5 – CoAl(150)-850 (в)



**Рисунок 2 – Данные ТПВ-H<sub>2</sub> Ni-, и Co-образцов после термической обработки: 1 – NiAl(25)-550; 2 – NiAl(150)-350; 3 – NiAl(150)-550 (а), CoAl(25)-850 (б), CoAl(150)-850 (в)**

В Таблице 1 представлены и сведены текстурные характеристики, полученные методом азотной порометрии. Видно, что увеличение температуры гидрохимической обработки от комнатной до 150°C приводит к закономерному росту величины площади удельной поверхности (по БЭТ) до 141 и 200 м<sup>2</sup>/г для NiAl(25)-550 и NiAl(150)-550, соответственно.

При этом средний диаметр пор примерно остается постоянным, а максимальный объем пор (0.35 см<sup>3</sup>/г) наблюдается для гидротермального образца NiAl(150)-550, полученного в гидротермальных условиях при 150°C.

Подобные изменения в текстурных параметрах наблюдаются и в системе Co-ЦТА-ГБ при прочих равных условиях синтеза.

**Таблица 1 – Текстуальные характеристики образцов по данным азотной порометрии**

Образец	$S_{уд}, м^2/г$	$V_{пор},$	$D_{пор},$
	ВЕТ	$см^3/г$ (ВЖ)	нм (ВЖ)
NiAl(25)-550	141	0.24	4.0
NiAl(150)-550	200	0.35	5.7
CoAl(25)-550	108	0.11	3.8
CoAl(150)-550	148	0.20	3.8

Полученные результаты демонстрируют хорошую основу для синтеза высокопроцентных катализаторов, содержащих переходные металлы кобальта и никеля, на основе центробежно термоактивированных продуктов гиббсита, в том числе стехиометрического состава.

Применение продуктов ЦТА-ГБ позволяет осуществлять синтез по более малоотходным методам, обеспечивающим сокращение количества исходных реагентов, стадий приготовления, стоков, а также сократить суммарное количество нитратов, в сравнении с нитратной классической схемой соосаждения этих соединений с подобными фазовыми и химическими составами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ  
(грант № 23-23-00241).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhuzhgov, A.V. Synthesis of Highly Dispersed Aluminum Magnesium Oxides from the Product of Centrifugal Thermal Activation of Gibbsite / A.V. Zhuzhgov, V.Yu. Kruglyakov, E.A. Suprun, L.A. Isupova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2021. – 94, 2. – С. 152–161.
2. Zhuzhgov, A.V. Synthesis of Barium Aluminate of Disk-Shaped Morphology Using the Product of Centrifugal Thermal Activation of Gibbsite / A.V. Zhuzhgov, V.Yu. Kruglyakov, E.A. Suprun, L.A. Isupova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2022. – 95, 4. – С. 512–518.

## РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНОГО СОСТАВА ОБЛИЦОВКИ КУМУЛЯТИВНОГО ПЕРФОРАТОРА

В настоящее время широкое распространение получили кумулятивные перфораторы, которые используются для вторичного вскрытия нефтесодержащих пластов. Данные перфораторы работают за счет зарядов содержащих кумулятивные облицовки, которые впоследствии внедряются в пласт залегания нефти [1]. В связи с этим, актуальной темой является поиск новых рецептур состава для облицовок кумулятивных перфораторов, которые позволят повысить эффективность действия. В заряде кумулятивных перфораторов преимущественно используются порошковые облицовки. Они характерны тем, что при формировании кумулятивной струи исключают образование песта, который снижает эффективность действия заряда [3].

Для проведения экспериментального исследования были разработаны 4 новых рецептуры [3] порошковых облицовок, представленных в таблице 1:

**Таблица 1 - Рецептура кумулятивных облицовок (КО)**

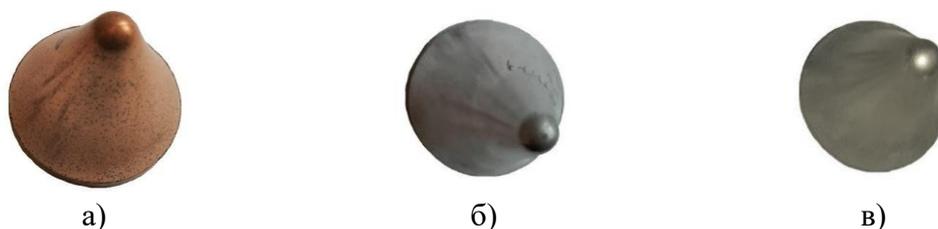
№	Масса ВВ, г		Материал КО	Масса КО, г	$\rho$ КО, гр/см <sup>3</sup>
	Основного	Подсыпки			
1	22,5	0,5	Cu + Pb + масло индустриальное (штатная)	36	7,52
2			Al+ Ni + масло индустриальное	35,9	3,34
3			Al+ Ni+ W	30,2	5,04
4			Al+ Ni + Cu	20,0	4,73
5			Cu + Pb + масло индустриальное	36,4	7,49

Изготовление кумулятивных облицовок производилось с помощью операции прессования на прессе ИП-2500М с давлением прессования 45000 кг/см<sup>2</sup>. Характерный внешний вид некоторых готовых облицовок представлен на рисунке 1.

Сборка заряда производилась следующим образом: сформировали выемку под кумулятивную облицовку на оборудовании с давлением прессования 450 кг/см<sup>2</sup>, после установили облицовку в заряд и прессовали под давлением 1500 кг/см<sup>2</sup>. Заряд готов к испытаниям.

Экспериментальное исследование проводилось на учебно-производственной базе «Роцца» (ФГБОУ ВО «СамГТУ») в соответствии с методикой АРІ-19В1. Данная методика заключается в испытании заряда для выявления эффективности при помощи бетонной ми-

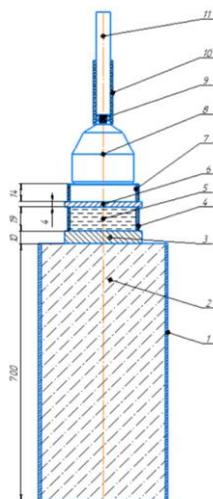
шени [2]. При проведении испытаний оценивались диаметр и объем формируемых перфорационных каналов [1].



**Рисунок 1 – Внешний вид изготовленных кумулятивных облицовок:**  
**а – состав Cu + Pb + масло промышленное;**  
**б – состав Al + Ni + W; в – смесь Al + Ni + Cu**

Для проведения исследований были изготовлены пластиковые поставки с помощью 3D-принтера, высота и внешний диаметр которых составил 19 и 55 мм соответственно. Также была изготовлена фокусная подставка с внешним диаметром и высотой 50 и 14 мм соответственно. Мишень представляла собой металлическую оболочку высотой 700 мм, залитую цементом и песком в соотношении 1:2. Диаметр верхней части составлял 100 мм, в нижней - 150 мм [2].

На мишени находились две стальные пластины толщиной 10 мм, между которыми находилась пластиковая подставка с водой. Фокусная подставка укладывалась на пластину. Заряд был заключен в пластиковую втулку, которая соединялась с детонирующим шнуром (ДШ) [2]. Схема постановки эксперимента представлена на рисунке 2:



**Рис. 2. – Схема постановки эксперимента:**  
**1 – корпус гильзы; 2 – бетон; 3 – стальная пластина 10 мм;**  
**4 – корпус пластиковый; 5 – вода; 6 – стальная пластина 4 мм;**  
**7 – подставка пластиковая фокусная; 8 – кумулятивный заряд;**  
**9 – подсыпка; 10 – втулка; 11 – ДШ**

Результаты испытаний представлены в таблице 2:

**Таблица 2 – Результаты испытаний порошковых облицовок  
для кумулятивных перфораторов**

№	Длина канала, мм	Диаметр канала входной, мм	Диаметр канала конечный, мм	Объем канала, см <sup>3</sup>
1 (штатная)	500	15	4	39,4
2	280	16	4	27,34
3	190	17	4	20,49
4	200	18	5	21,94
5	460	15	3	33,23

По результатам испытаний видно, что:

- наибольший объем и длина канала получился вследствие срабатывания заряда №1 с использованием штатной облицовки;
- заряд №2 эффективен тем, что превышает диаметр входного канала штатной облицовки, но уступает в длине и объеме;
- заряд №3 имеет минимальное значение длины канала, но его применение эффективно с точки зрения показателей входного отверстия канала;
- наибольший диаметр перфорационного канала получился вследствие срабатывания образца №4, который был разработан на базе СамГТУ и представлял собой состав Al+ Ni + Cu;
- заряд №5, который является прямым аналогом штатной облицовки, но с измененной плотностью в меньшую сторону, имеет менее эффективные результаты испытаний по сравнению с зарядом №1.

По итогам испытаний можно сделать вывод, что предложенная рецептура облицовки №4 является эффективной в применении при необходимости получения больших диаметров входного и выходного отверстия канала, влияющих на коэффициент добычи нефти.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (тема № АААА-А12-2110800012-0).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брылов С.А., Грабчак Л.Г., Комащенко В.И. Горноразведочные и буровзрывные работы: учебник. – М.: Недра, 1989. - 287 с.
2. Под общ. ред. Янгиров Ф.Н. Международная научно-практическая конференция, посвященная 75-летию горно-нефтяного факультета УГНТУ и 100-летию ученого Спивака Александра Ивановича: сборник материалов (23-24 ноября 2023 года) – Уфа УНПЦ «Издательство УГНТУ», 2023. - 339 с.
3. Воркина Т.Е. Разработка материалов для беспестовых порошковых облицовок кумулятивных зарядов перфораторов с целью увеличения отдачи нефтяных и газовых скважин: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук – МГТУ им. Баумана, 1994. – 16 с.

**ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОРЕЗИСТОРЫ**

Органическая оптоэлектроника представляет собой стремительно развивающееся направление исследований, нацеленное на разработку нового поколения электронных устройств, которые были бы легкими, гибкими и прозрачными. Среди таких устройств выделяются органические фототранзисторы и органические светоизлучающие устройства, такие как лазеры и светодиоды [1-5].

Инновационные тонкопленочные органические фоторезисторы (ОФР) – это специальные материалы, применяемые в области фотоэлектроники для преобразования световой энергии в электрическую. Эти устройства успешно демонстрируют высокую эффективность в различных областях, таких как солнечная энергетика, дисплеи, светодиоды и сенсоры.

Отличительной особенностью тонкопленочных ОФР является их возможность изготовления из органических полимерных материалов, таких как трифениламин (TPD), полифенилы (PPI) и политиофены (PTh). Благодаря своей структуре и ключевым характеристикам, таким как высокая светочувствительность и электрическая проводимость, ОФР могут использоваться для преобразования световой энергии в электрическую без применения полупроводниковых материалов. Важные параметры таких устройств включают в себя светочувствительность ( $P$ ) и чувствительность ( $R$ ). Значение  $P$  определяется как отношение фототока к темновому току:

$$P = I_{ph} / I_{dark} = (I_{illum} - I_{dark}) / I_{dark} \quad P = I_{ph} / I_{dark} = (I_{illum} - I_{dark}) / I_{dark}$$

$$P = I_{ph} I_{dark} = I_{illum} - I_{dark} I_{dark} \quad (1)$$

где  $I_{ph}$  – фототок,  $I_{illum}$  – ток канала при освещении,  $I_{dark}$  – ток стока в темноте.

Величина  $R$  определена как отношение между генерируемым фототоком и падающей оптической мощностью ( $P_{opt}$ ); следовательно, чувствительность  $R$  может быть рассчитана как:

$$R = I_{ph} P_{opt} = I_{illum} - I_{dark} E_{opt} \quad (2)$$

$R = I_{ph} P_{opt} = (I_{illum} - I_{dark}) / \alpha E_{opt}$   $R = I_{ph} P_{opt} = (I_{illum} - I_{dark}) / \alpha E_{opt}$   $R = I_{ph} P_{opt} = (I_{illum} - I_{dark}) / \alpha E_{opt}$   
где  $E_{opt}$  – плотность мощности падающего излучения,  $\alpha$  – площадь, доступная для падающего излучения.

Тонкопленочные органические фоторезисторы (ОФР) находят широкое применение в области солнечной энергетики, используя для формирования солнечных батарей и фотовольтаических установок. Эти устройства, доступные по низкой стоимости и способные принимать различные формы и размеры, могут быть использованы для создания компактных солнечных панелей, применяемых, например, на крышах зданий и в автомобилях.

В рамках проведенных исследований было изготовлено несколько образцов фоторезисторных устройств. В фоторезисторах в качестве подложки использовалось стекло. На стеклянную пластину сверху были нанесены алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке ВУП - 5 толщиной около 400 нм, зазор создавался с помощью теневой маски. Одним из примеров такого устройства является конструкция, полученная следующим образом: стеклянная подложка с проводящим слоем ИТО была очищена и подвергнута сушке в печи. Затем пленка полииндола была осаждена из раствора поперх ИТО методом центрифугирования.

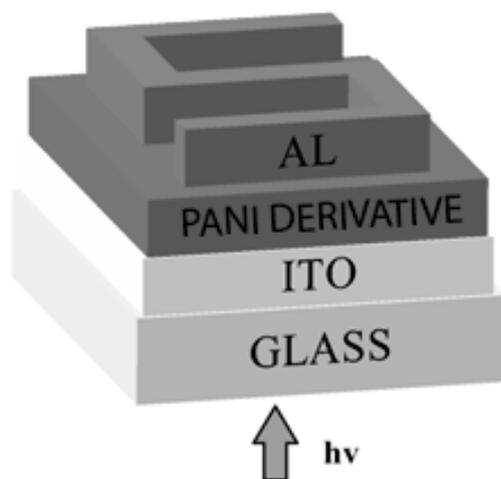
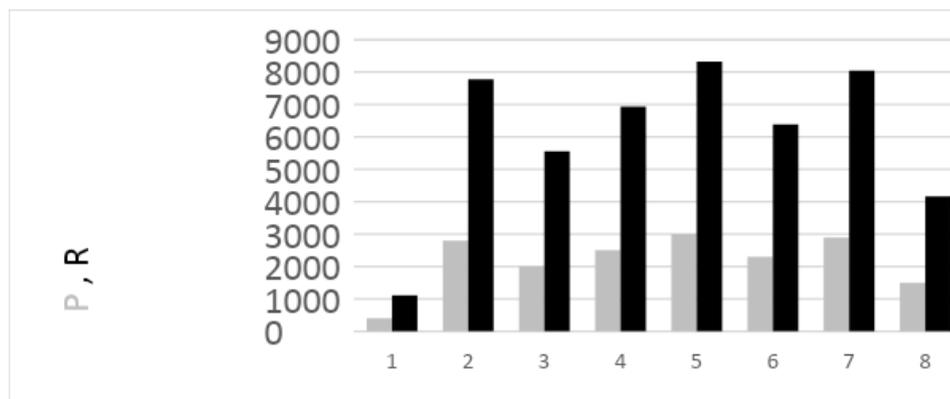


Рисунок 1 – Структура фоторезистора с пленкой производной полианилина

В область зазора между электродами в 200 мкм наносилась пленка производных ПАНИ методом центрифугирования из раствора ДМФА (0.1 г/мл). Полученный слой подвергался термическому отжигу для удаления остатков растворителя путем нагрева до 110°C в течение 20-25 мин.

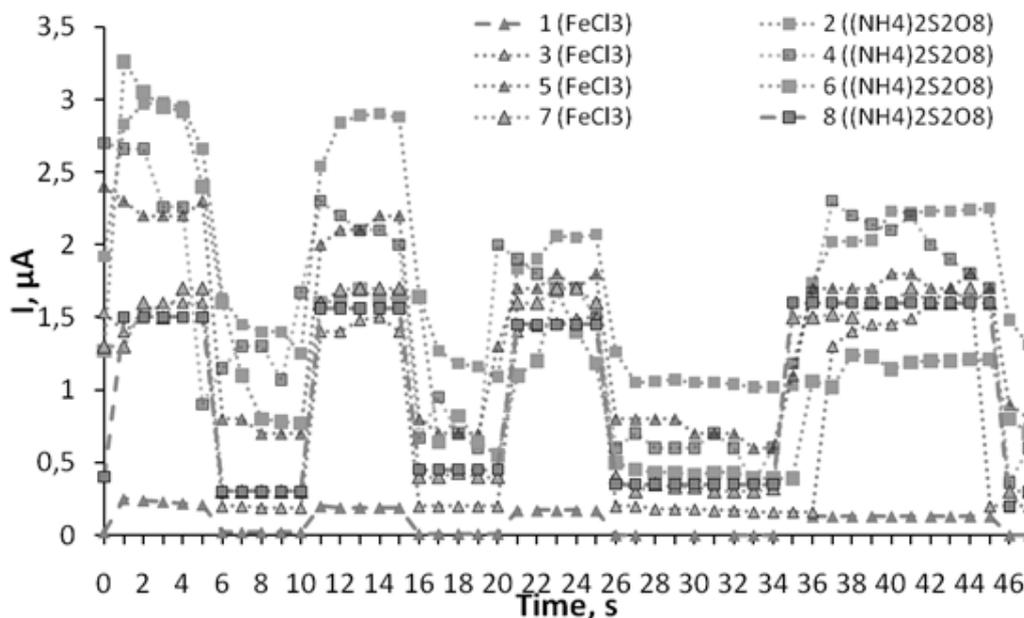
В экспериментах для измерений использовались: блоки питания MASTECH, DC POWER SUPPLY HY3005D-2, вольтметр универсальный В7-21 в качестве амперметра, мультиметр APPA107N для измерения температуры цифровой термометр гигрометр RST Q317.

Параметры чувствительности и светочувствительности были рассчитаны по формулам 1 и 2.



**Рисунок 2 – Диаграмма светочувствительности и чувствительности образцов**

Была исследована кинетика фотоотклика тонкопленочных структур на основе полиндола. Для этого измеряли изменение фотопроводимости при подаче последовательности прямоугольных световых импульсов длительностью 5 с, 10 с и 5 с. Результаты приведены на рисунке 1. Видно, что время нарастания и убывания импульса фототока не превышает 1 с. Меньшее время характерно для структур, полученных при больших скоростях вращения при центрифугировании.



**Рисунок 3 – Зависимость тока от времени облучения при напряжении 10 вольт и расстоянии от выхода излучения из оптоволоконного кабеля до образца 10 мм**

Результаты проведенных исследований представляют практический интерес для разработки на основе поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина оптронов и фотодатчиков. Измерена светочувствительность фоторезистивных структур, равная  $P_1=400$ ,  $P_2=2800$ ,  $P_3=2000$ ,

P4=2500; P5=3000, P6=2300, P7=2900, P8=1500, а также чувствительность полученных образцов: R1=1108  $\mu\text{A W}^{-1}$ , R2=7777  $\mu\text{A W}^{-1}$ , R3=5552  $\mu\text{A W}^{-1}$ , R4=6941  $\mu\text{A W}^{-1}$ , R5=8330  $\mu\text{A W}^{-1}$ , R6=6386  $\mu\text{A W}^{-1}$ , R7=8052  $\mu\text{A W}^{-1}$ , R8=4163  $\mu\text{A W}^{-1}$ . Из вольтамперных характеристик и значений среднеквадратичной шероховатости образцов стала ясна зависимость фототока от шероховатости: чем меньше шероховатость, тем выше фотопроводимость образца. Результаты проведенных исследований представляют практический интерес для разработки на основе поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина оптронов и фотодатчиков.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания  
(код научной темы FZWU-2023-0002)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Andriianova A.N., Gribko D.E., Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Mustafin A.G. // Polymer Science, Series B, 2021, V. 63, № 2. pp. 135-141.
2. Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Badretdinov B.R., Ostaltsova A.D., Sadykov T.T., Mustafin A.G. // Letters on Materials, 2022. V. 12, № 4 (48), pp. 309-315.
3. Latypova L. R. et al. Influence of copolymer composition on the properties of soluble poly (aniline-co-2-[2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl] aniline) s //Polymer International. – 2023. – Т. 72. – №. 4. – С. 440-450.
4. Sadretdinova, Z. R., Akhmetov, A. R., Salikhov, R. B., Mullagaliev, I. N., & Salikhov, T. R. 1, 2, 3-Triazolylfullerene-based n-type semiconductor materials for organic field-effect transistors //Mendeleev Communications. – 2023. – Т. 33. – №. 3. – С. 320-322.
5. Akhmetov, A. R., Aminov, R. I., Sadretdinov, Z. R., Salikhov, R. B., Mullagaliev, I. N., & Salikhov, T. R. Covalent Binding of Fullerene C60 to Strained Polycyclic Hydrocarbons: Promising Organic Field-effect Transistors Based on them //Current Organic Chemistry. – 2023. – Т. 27. – №. 14. – С. 1277-1287.

А.Ю. Куренкова, А.А. Сараев, Р.Ф. Алексеев,  
А.В. Журенок, Е.А. Козлова  
Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия

## КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА И ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Растущие выбросы парниковых газов оказывают негативное влияние на окружающую среду, в связи с чем все более остро встает вопрос об их утилизации, в особенности  $\text{CO}_2$ . Перспективным методом является преобразование  $\text{CO}_2$  в синтетические виды топлива, поскольку в данном случае происходит не только снижение концентрации загрязняющего вещества, но также производятся новые источники энергии. Однако, молекула  $\text{CO}_2$  является чрезвычайно термодинамически устойчивой, поэтому для её трансформации требуется значительное количество энергии. Доступным источником энергии является солнечное излучение, энергия которого может быть преобразована в энергию химических связей в фотокаталитических процессах.

Широко используемым материалом для различных фотокаталитических процессов является диоксид титана  $\text{TiO}_2$  за счет своих текстурных свойств, энергетической структуры и доступности. Однако, применение  $\text{TiO}_2$  ограничено процессами под действием ультрафиолетового излучения из-за его достаточно широкой запрещенной зоны (3-3.2 эВ). Одним из методов модификации  $\text{TiO}_2$  является создание композитных на его основе с узкозонными полупроводниками для расширения спектра действия фотокатализатора. Перспективным полупроводником для фотокаталитических приложений является графитоподобный нитрид углерода  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  [1]. Низкая стоимость, простота приготовления и отсутствие токсичности делают  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  привлекательным фотокатализатором с практической точки зрения. Электронная структура  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  характеризуется узкой шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, положением зоны проводимости и валентной зоны -1,3 и 1,4 эВ, соответственно. Такое энергетическое строение делает  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  перспективным материалом для многих фотокаталитических процессов под действием видимого света, в том числе – для фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$ .

Исходя из вышесказанного, целью работы являлась разработка композитных фотокатализаторов  $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  для трансформации  $\text{CO}_2$  под действием видимого света.

Для выполнения данной цели были поставлены следующие задачи: разработка методов синтеза фотокатализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ; характеристика фотокатализаторов комплексом физико-химических методов, включая рентгенофазовый анализ (РФА), электронную спектроскопию диффузного отражения, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС); исследование фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  под действием излучения видимого диапазона в присутствии синтезированных образцов и нахождение корреляций между структурой и свойствами фотокатализаторов.

Для получения  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  навеску меламина помещали в тигель, накрывали крышкой и прокаливали в муфельной печи при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 2 часов, после чего естественным образом происходило охлаждение до комнатной температуры. Композитные фотокатализаторы  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  были приготовлены из навески  $\text{TiO}_2$  “Evonik P25” и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , синтезированного путем прокаливания меламина при  $600^\circ\text{C}$ . К смеси  $\text{TiO}_2$  и  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  с заданным соотношением добавляли 50 мл ацетона, выдерживали на водяной бане при  $80^\circ\text{C}$  до полного испарения ацетона (около 60 мин), промывали, центрифугировали и высушивали осадок при  $60^\circ\text{C}$  в течение 12 ч.

Реакция фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$  проводилась в статическом реакторе объемом 170 мл с кварцевым окном ( $16\text{ см}^2$ ) под облучением света с помощью светодиода (400 нм).

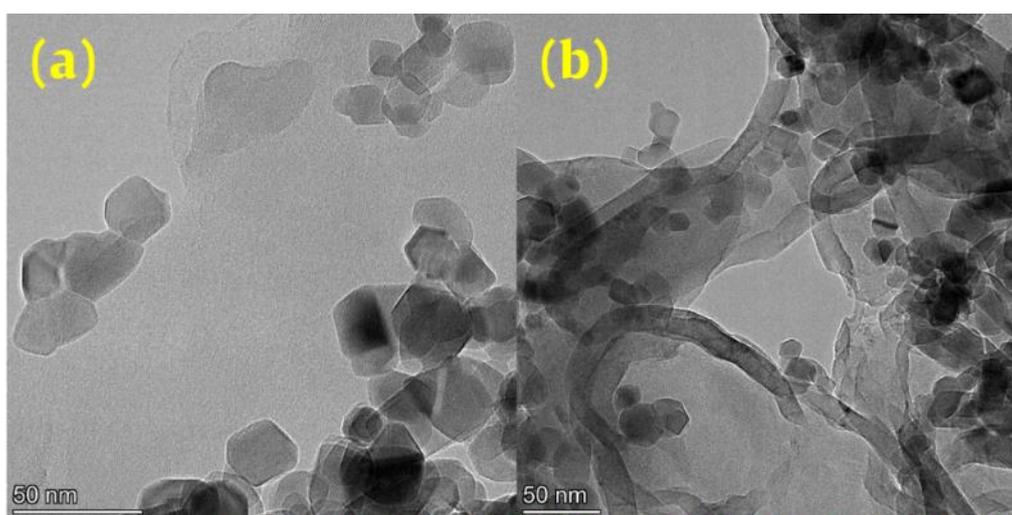
Результаты исследования фотокатализаторов методом РФЭС представлены в табл. 1. Можно отметить, что в случае большого количества  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в композитном катализаторе измеренное соотношение  $[\text{N}]/[\text{Ti}]$  значительно ниже, чем расчетное, соответствующее гомогенному распределению  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiO}_2$  в объеме композитного катализатора. Поскольку, согласно данным РФА, массовое содержание  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , закладываемое при синтезе, сохраняется в полученных фотокатализаторах, то причиной столь значительного отличия в соотношении  $[\text{N}]/[\text{Ti}]$  является то, что частицы нитрида углерода формируют укрупненную слоистую структуру, покрытую частицами диоксида титана.

При уменьшении загрузки нитрида углерода объем этой структуры уменьшается и  $\text{TiO}_2$  равномернее распределяется по поверхности нитрида углерода. Так, для композитных фотокатализаторов 1%  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  и 0.5%  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  соотношение  $[\text{N}]/[\text{Ti}]$ , определенное по данным РФЭС, соответствует расчетному значению.

**Таблица 1 – Атомные соотношения элементов в приповерхностном слое фотокатализаторов**

Содержание g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , масс. %	[N]/[C]	[C]/[Ti]	[N]/[Ti] измеренное	[N]/[Ti] рассчитанное	[O <sub>x</sub> ]/[Ti]
75	1.5	1.9	2.8	10	2.3
50	1.4	1.5	2.1	3.5	2.3
25	1.5	0.28	0.40	1.2	2.0
15	1.5	0.096	0.14	0.61	2.1
5	1.5	0.058	0.085	0.183	2.1
1	1.8	0.019	0.034	0.035	2.4
0.5	1.5	0.022	0.020	0.017	2.0

Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследованы фотокатализаторы 1 и 15 % g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. Видно, что g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> образует структуры листовидной формы, на которых распределены частицы TiO<sub>2</sub>.



**Рисунок 1 – Изображения ПЭМ ВР фотокатализаторов 1% g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (а), 15 % g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> (б)**

Результаты кинетических экспериментов представлены на рис. 2. Скорость фотокаталитического восстановления углекислого газа увеличивается с повышением концентрации g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> до 1 масс. %, после чего снижается. Максимальная активность, достигнутая на фотокатализаторе 1 масс. % g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, составила 51 мкмоль/(ч·г<sub>кат</sub>), что значительно превышает активность немодифицированных TiO<sub>2</sub> (7 мкмоль/(ч·г<sub>кат</sub>) и g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 мкмоль/(ч·г<sub>кат</sub>)). Исходя из результатов РФЭС, можно предположить, что основной причиной уменьшения скорости при увеличении содержания g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> является склонность частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> объединяться в большие агломераты, уменьшая поверхность контакта с частицами TiO<sub>2</sub>. Стоит отметить, что эффективно процесс восста-

новления  $\text{CO}_2$  протекает только в местах контакта  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  и  $\text{TiO}_2$ , количество которых незначительно увеличивается при повышении содержания  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  более одного процента. Именно в местах контакта полупроводников протекают описанные в литературном обзоре гетеропереходы, которые, по всей видимости, и вносят наибольший вклад в возникновение синергетического эффекта, приводящего к многократному повышению фотокаталитической активности.

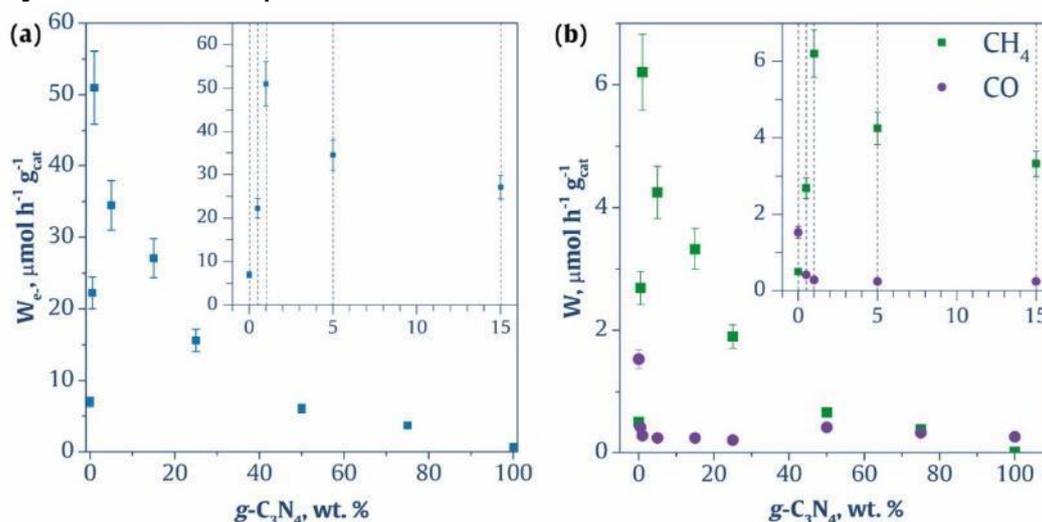


Рисунок 2 – Скорость потребления фотогенерированных электронов в процессе восстановления  $\text{CO}_2$  (а), скорость образования продуктов (б).

Полученные результаты показывают перспективность создания гетероструктур на основе графитоподобного нитрида углерода и диоксида титана для исследований в области фотокаталитического восстановления  $\text{CO}_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ,  
проект № 21-73-10235.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Saraev, A.S. Selectivity Control of  $\text{CO}_2$  Reduction over Pt/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$  Photocatalysts under Visible Light / A.S. Saraev, A.Y. Kurenkova, A.V. Zhurenok, E.Y. Gerasimov, E.A. Kozlova // *Catalysts*. – 2023. – 13, 2. – С. 273:1-14.

А.В. Комельков, А.В. Нохрин, А.А. Бобров  
Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ, ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЛИТКОВ ИЗ СПЛАВОВ Al-Zr**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Одной из актуальных задач материаловедения является разработка алюминиевых сплавов с высокой прочностью, термической стабильностью и электропроводностью, которые могут быть использованы для изготовления тонких авиационных проводов.

В настоящее время наиболее интенсивно изучается влияние Zr на свойства проводниковых алюминиевых сплавов. При распаде твердого раствора Al-Zr происходит выделение наночастиц  $Al_3Zr$ , благоприятно влияющих на механические свойства и термическую стабильность сплава [1].

Целью работы является изучение влияния концентрации циркония на кинетику распада твердого раствора и свойства сплавов Al-Zr.

### **МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ**

В качестве объектов исследования выступали сплавы Al-0.25%Zr, Al-0.3%Zr, Al-0.35%Zr и Al-0.4%Zr. Здесь и далее концентрации элементов указаны в вес.%. Сплавы изготовлены методом индукционного литья.

Контроль однородности слитков проводился путем изучения их макроструктуры и свойств в верхней, нижней и средней частях.

Исследование структуры сплавов проводилось с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Jeol JSM-6490 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350.

Исследование твердости по Виккерсу (HV) проводили с помощью твердомера HVS 1000. Удельное электросопротивление ( $\rho$ ) образцов измеряли с помощью вихретокового прибора СИГМАТЕСТ 2.069.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

На рис. 2 приведена макроструктура образцов, вырезанных из разных частей слитков и микроструктура сплавов с различным содержанием циркония.

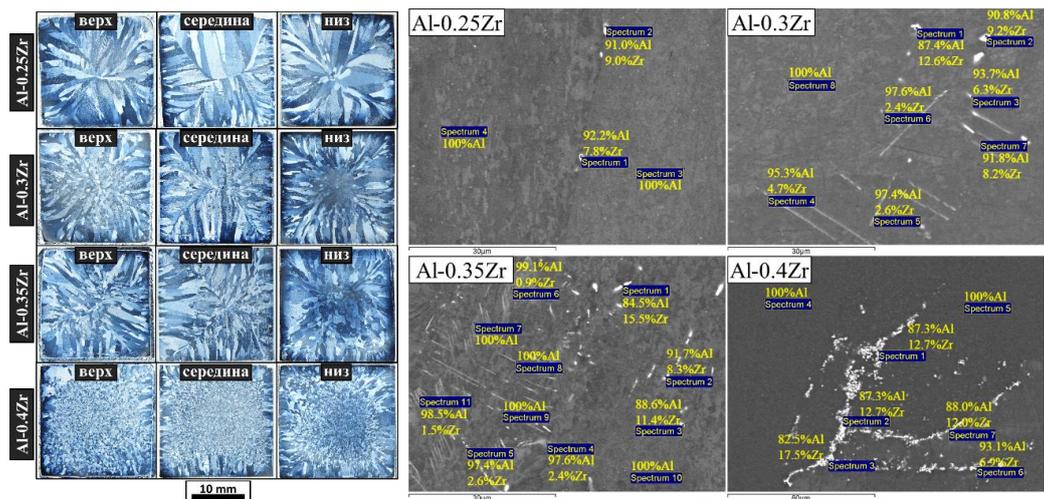


Рисунок 2 – Слева: макроструктура слитков Al-Zr (металлография).  
Справа: анализ состава первичных частиц в литых сплавах (РЭМ)

В табл. 1 приведены значения микротвердости и УЭС сплавов в исходном состоянии.

Таблица 1 – Микротвердость (HV) и УЭС сплавов

Сплав	HV, МПа	$\rho$ , мкОм·см
Al-0.25%Zr	214 ± 4	3.15 ± 0.01
Al-0.3%Zr	215 ± 5	3.23 ± 0.02
Al-0.35%Zr	212 ± 4	3.3 ± 0.01
Al-0.4%Zr	215 ± 5	3.35 ± 0.01

Для исследования термической стабильности твердого раствора Al-Zr проводились отжиги литых образцов при температуре 500°C. На рис. 4 приведены зависимости HV и УЭС литых сплавов от времени отжига при температуре 500°C.

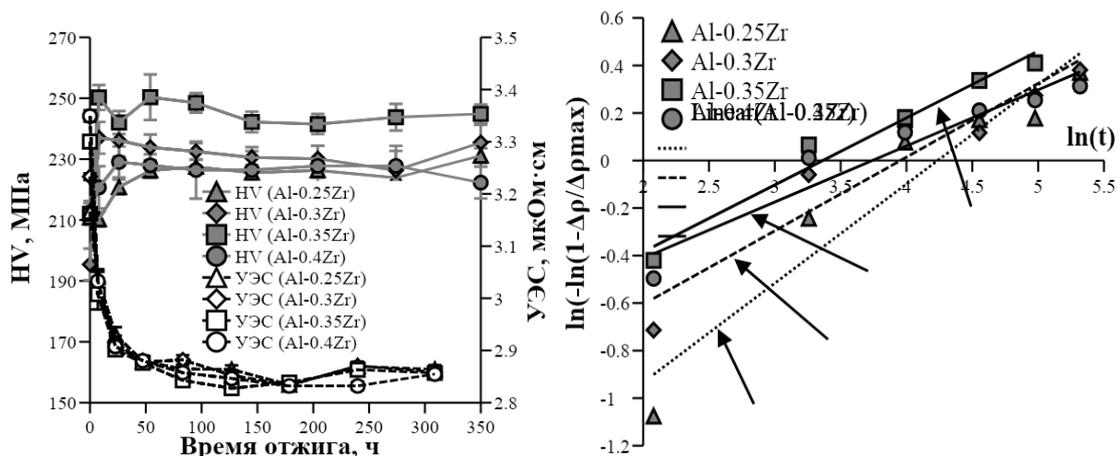


Рисунок 4 – Слева: зависимость HV и УЭС сплавов от времени отжига при 500°C. Справа: зависимость изменения УЭС от времени отжига в двойных логарифмических координатах  $\ln(-\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t)$

## АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макроструктура сплавов состоит из столбчатых кристаллов, направленных от края к середине слитка, и зоны равноосных зерен в центральной части (рис. 2). В сплаве Al-0.4%Zr наблюдается явно выраженное модифицирование макроструктуры слитков, связанное с влиянием первичных частиц на процесс кристаллизации [2].

Энергодисперсионный микроанализ показал наличие во всех сплавах частиц Al<sub>3</sub>Zr (рис. 2). Повышение содержания Zr в сплаве увеличивает объемную долю и меняет морфологию частиц.

Изготовленные слитки обладают высоким уровнем однородности свойств (величины HV и УЭС близки в разных частях слитков).

В процессе отжига наблюдается уменьшение УЭС сплавов, обусловленное процессом старения. Твердость литых сплавов в процессе отжига увеличивается на 5-20 %.

Экспериментальные значения УЭС сплавов сопоставлялись со своими теоретическими значениями (th), рассчитанными в соответствии с правилом аддитивности [3]:

$$th=0+\Delta ZrXZr \quad (1)$$

где 0 – УЭС чистого алюминия; XZr – содержание Zr в сплаве (в ат. %);  $\Delta Zr = 5.85 \text{ мкОм}\cdot\text{см/ат.}\%$  – изменение УЭС при увеличении концентрации Zr на 1 ат.% [4].

Уменьшение УЭС при отжиге обусловлено распадом твердого раствора и выделением вторичных частиц Al<sub>3</sub>Zr (см. [3]). Анализ кинетики распада твердого раствора при отжиге может быть проведен с использованием уравнения Джонса-Мела-Аврами-Колмогорова [3]:

$$fv=fv01-\exp\left[-\frac{t}{n}\right] \quad (2)$$

где fv0 – максимально возможная объемная доля частиц Al<sub>3</sub>Zr, n – коэффициент скорости распада, зависящий от механизма выделения частиц, t – время отжига,  $\tau$  – характерное время диффузионного процесса:

$$\tau=0\exp\left[\frac{Q1}{kT}\right] \quad (3)$$

где 0 – предэкспоненциальный множитель, Q1 – энергия активации процесса выделения частиц второй фазы, T – температура отжига (в К).

Связь объемной доли выделившихся частиц с изменением УЭС  $\Delta\rho(t,T)$  может быть представлена в виде:

$$fv=\Delta\rho(t,T)/C \quad (4)$$

где C – константа, зависящая от типа легирующих элементов и выделяющихся частиц [3].

Из рис. 4 видно, что зависимости  $\ln(-(\ln(1-\Delta\rho(t)/\Delta\rho_{\max})) - \ln(t))$  с хорошей точностью могут быть аппроксимированы прямыми линиями (коэффициент достоверности линейной аппроксимации  $R^2 > 0.9$ ).

Значения коэффициентов  $n$  приведены на рис. 4. Анализ результатов показывает, что при увеличении содержания Zr от 0.25 до 0.4% наблюдается уменьшение  $n$  от 0.42 до 0.24.

#### ВЫВОДЫ

Коэффициент скорости распада  $n$  в уравнении Джонса-Мела-Аврами-Колмогорова имеет аномально низкие значения (0.24-0.4) и понижается с увеличением содержания Zr. Вероятно, это связано с образованием первичных частиц при кристаллизации сплава, которые ускоряют процесс выделения вторичных частиц  $Al_3Zr$  при старении. Выделяющиеся в процессе отжига дисперсные частицы могут присоединяться к крупным первичным интерметаллидам, затрачивая меньше энергии на образование межфазной границы с кристаллической решеткой алюминия. В пользу данного предположения косвенно свидетельствует малый масштаб изменения твердости при отжиге (см. рис. 4).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда  
(грант №20 19-00672)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров, В.В. Легирование алюминиевых сплавов переходными металлами / В.В. Захаров // *Металловедение*. – 2011. – №1. – С. 22–28.
2. Елагин, В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами / В.И. Елагин // *Москва: Металлургия* – 1975. – С. 19–27.
3. Чувильдеев, В.Н. Исследование механизмов распада твердого раствора в литых и микрокристаллических сплавах системы Al-Sc. III. Анализ экспериментальных данных / В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Е.С. Смирнова, В.И. Копылов // *Металлы*. – 2012. – №6. – С. 82–91.
4. Шматко, О.А. Структура и свойства металлов и сплавов / О.А. Шматко, Ю.В. Усов // *Электрические и магнитные свойства металлов*. Киев: Наукова думка – 1987. – С. 325.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ  
ПОВЕРХНОСТИ  $ZnFe_2O_4$ , СИНТЕЗИРОВАННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ  
МЕТОДОМ**

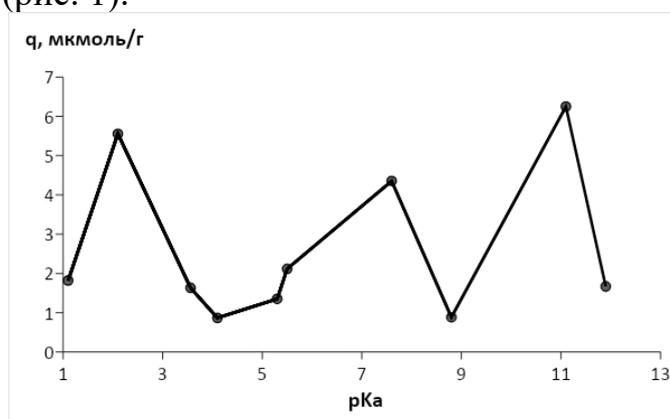
Феррит цинка со структурой типа шпинели относится к экологически безопасным и стабильным полупроводниковым материалам, обладающим сорбционными и каталитическими свойствами. Наноразмерный  $ZnFe_2O_4$  применяется в таких областях как очистка водных объектов от тяжелых металлов, красителей и лекарственных препаратов, создание газочувствительных сенсоров, органический синтез. Возможность целенаправленного использования феррита цинка и материалов на его основе в данных процессах обусловлена характеристиками его поверхности, в том числе количеством активных центров определенной кислотности [1, 2]. Одним из наиболее простых и информативных методов исследования свойств поверхности твердого тела является индикаторный метод, позволяющий определить спектр распределения поверхностных центров адсорбции по кислотно-основному типу.

Целью данной работы является исследование распределения центров адсорбции по кислотно-основному типу на поверхности наноразмерного феррита цинка, полученного золь-гель методом.

В качестве исходных веществ для синтеза феррита цинка использовали  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $C_6H_8O_7$ . К водному раствору, содержащему нитрат железа (III) и нитрата цинка (II), добавляли лимонную кислоту в соответствии с мольным соотношением:  $Zn : Fe : CA = 1 : 2 : 3$ , перемешивали до однородного состояния. Реакционную смесь нагревали на песчаной бане до образования гелеобразного продукта. Термическую обработку полученного промежуточного продукта проводили в муфельной печи при температуре  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Получение целевой фазы феррита цинка подтверждено рентгенофазовым анализом.

Кислотно-основные характеристики поверхности полученного материала были изучены методом селективной адсорбции из водных растворов ряда кислотно-основных индикаторов с различными собственными значениями  $pK_a$  в интервале от 1,1 до 11,9. Методика исследования кислотности поверхности твердого тела индикаторным методом была описана в работе [3]. Оптические плотности растворов индикаторов измеряли на фотоколориметре КФК-2МП. Распределение кислотно-основных центров на поверхности  $ZnFe_2O_4$  носит неод-

нородный характер и проявляется в дискретности полос сорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению  $pK_a$  (рис. 1).



**Рисунок 1 – Спектр распределения кислотно-основных центров на поверхности наноразмерного феррита цинка.**

Интенсивные максимумы, наблюдаемые на кривой РЦА при  $pK_a$  2,1; 5,5; 7,6; 11,1; 11,9. Полосы с  $pK_a = 8–12$  относятся к протонодонорным центрам адсорбции типа  $Me-(OH)^{\delta-}$ , образованным в результате адсорбции молекул воды по координационному механизму на кислотных центрах Льюиса. Полосы в области  $1 < pK_a < 6$  связаны с наличием на поверхности синтезированного материала протоноакцепторных центров, концентрация которых не превышает 2 мкмоль/г при  $pK_a > 2$ . Таким образом, для наноразмерного  $ZnFe_2O_4$ , синтезированного золь-гель методом с использованием лимонной кислоты, наиболее характерны интенсивные полосы двух типов бренстедовских центров: кислотные  $Me-(OH)^{\delta+}$  ( $pK_a = 2,1$ ), основные  $Me-(OH)^{\delta-}$  ( $pK_a = 7,6; 11,1$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Денисова, К.О. Взаимосвязь кислотно-основных свойств феррита кобальта с его каталитической активностью в реакции разложения оксида азота(I) / К.О. Денисова, А.А. Ильин, Р.Н. Румянцев, А.П. Ильин // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90, № 6. – С. 948–952.
2. Nalimova, S.S. Study of Surface Acid-Base Properties Of Gas-Sensitive Metal Oxides / S.S. Nalimova, V.M. Kondrat'ev // 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). – 2020. – P. 987–990.
3. Нечипоренко, А.П. Специализированный практикум по физико-химическим методам анализа / А.П. Нечипоренко, С.М. Орехова, Л.В. Плотникова, Е.Н. Глазачева, К.В. Волкова, М.В. Успенская // Санкт-Петербург.: Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО. – 2016.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫЛА ЖИРНЫХ КИСЛОТ И АМИДА ПРИ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА ПОЛИПРОПИЛЕН/ ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ**

Полипропилен (ПП) является широко используемым термопластом благодаря своим превосходным механическим свойствам, легкого веса, экономичности и применяется в производстве проводов и кабелей, автомобилестроении, бытовой электронике и электротехнике, архитектурных материалах. Большинство коммерческих полимеров, в том числе ПП легко воспламеняются из-за их углеводородной основы. Они способны гореть даже в средах с относительно низким содержанием кислорода. Снижение горючести достигается введением различных наполнителей и добавок, способных действовать в различных режимах. Добавление антипиренов не делает полимеры негорючими. Их основная цель задерживая возникновение и распространение пожара, предоставить людям больше времени для эвакуации.

Традиционные галогенные огнестойкие добавки могут обеспечить лучший огнестойкий эффект, но они выделяют в воздух ядовитые галогены водорода и наносят вред человеческому организму и окружающей среде. В последние годы применение традиционных галогенных антипиренов ограничено, поскольку многие галогенные огнестойкие системы при горении выделяют большое количество токсичного дыма и агрессивных веществ. Учитывая токсичность обычных огнестойких материалов и во избежание их широкого использования, разработка новых нетоксичных огнестойких материалов привлекла внимание из-за возросшего спроса на новые, экологически чистые огнестойкие материалы для смягчения загрязнения окружающей среды, вызванного выбросами парниковых газов, закисление почвы и загрязнение воды. В результате разработка и применение безгалогенных антипиренов привлекли широкое внимание.

Среди многих методов получения огнестойких ПП композитов весьма перспективным является использования гидроксида алюминия [1, 2]. Огнестойкие полимерные материалы могут быть получены за счет трех механизмов [3]: газофазного механизма, конденсационно-фазового механизма и физического эффекта за счет эндотермического разложения. Исследования показали [4], что огнестойкость полимерных композитов содержащих гидроксид алюминия происходит за счет

несколько одновременных механизмов: эндотермическое разложение, которое замедляет термическое разложение за счет охлаждения полимерной матрицы; разбавление дымовых газов парами воды, выделяющимися при разложении гидроксидов при горении; тем самым уменьшая концентрацию огнераспространяющих радикалов; оксид алюминия, образует защитный слой угля, который препятствует диффузии кислорода через полимер и действует как физический теплозащитный барьер; большой объем гидроксида алюминия действует как твердофазный разбавитель.

Хотя гидроксиды металлов ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) по существу нетоксичны и относительно недороги, высокие уровни, необходимые для адекватной огнестойкости, часто приводят к трудностям в обработке и заметному ухудшению других важных характеристик полимера (например, механических и физических свойств). Добавление компатибилизаторов может улучшить совместимость наполнителей с матричными полимерами [5].

Цель исследования – улучшение физико-механических свойств композита на основе ПП/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В исследовании использовался статистический сополимер полипропилена (PP-R) марки Topilene® R200P производства NYOSUNG CHEMICAL CORPORATION (Сеул, Корея). Topilene® R200P это специально разработанный статистический сополимер полипропилена, который обеспечивает превосходную долговременную стойкость к гидростатическому давлению и термостабильность. Показатель текучести расплава при температуре 230°C и нагрузке 2.16 кг составляет 0.25 г/10 мин. (ASTM D1238). В качестве антипирена использовали частицы гидроксида алюминия размером 10-159 нм в диапазоне 1-50 мас.%.

Размер частиц определяли с помощью лазерного анализатора Mastersizer 3000 (Malvern Instruments, Англия). Один из основных приемов, позволяющих исключить или снизить негативное влияние несовместимости компонентов смеси, заключается в введении в эту смесь третьего компонента, компатибилизатора (совместителя), на стадии термомеханической переработки смеси. LIVAID T-2 это уникальная технологическая добавка, разработанная для применений, где наполнители должны быть равномерно диспергированы в полимерной матрице. Он представляет собой смесь металлического мыла жирных кислот и амида. Преимущества использования LIVAID T-2 в минерально-наполненных полиолефиновых компаундах: улучшает текучесть при температурах обработки; лучшие дисперсионные наполнители и добавки. LIVAID T-2 имеет места для образования водородных связей и, следовательно, может действовать как физический связую-

щий агент между полимером и рядом материалов наполнителей. Это позволяет LIBAID T-2 действовать как эффективный смешивающий или диспергирующий агент в сильнонаполненных системах, обеспечивая более однородную и гомогенную исходную смесь.

В исследованиях использовали 1 мас. % указанной добавки. Композиты получали путем смешивания компонентов на валках при температуре 170°C, затем их прессовали в прессе и вырезали из них лопатообразные образцы для испытаний. Результаты исследований показали, что образец, содержащий 3 мас. % гидроксида алюминия, показал наилучшие физико-механические свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Parida, M.R. Influence of aluminum trihydrate (ATH) particle size on mechanical, thermal, flame retardancy and combustion behavior of polypropylene composites / M.R. Parida, S. Mohanty, M. Biswal, et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2023. – V. 148. – P. 807–819.
2. Shah, A. ur R. Effect of concentration of ATH on mechanical properties of polypropylene/aluminium trihydrate (PP/ATH) composite / A. ur R. Shah, D.-w. Lee, Y.-q. Wang, et al. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2014. – V. 24. – P. s81-s89.
3. Lu, H. Fire performance of flame retardant polypropylene and polystyrene composites screened with microscale combustion calorimetry / Lu, H., & Wilkie, C. A. // *Polymers for Advanced Technologies*. –2010. – V. 22(1). P. 14–21.
4. Yücesoy, A. Improvement of flame retardancy and thermal stability of highly loaded low density polyethylene/magnesium hydroxide composites / A. Yücesoy, Y. Balçik Tamer, H. Berber // *Journal of Applied Polymer Science*. –2023. –V. 140(30). ID e54107.
5. Mustafayeva, F.A. The effect of compatibilizer on the properties of a highly filled composite based on aluminum hydroxide and a mixture of high- and low-density polyethylenes / F.A. Mustafayeva, N.T. Kakhramanov, I.A. Ismayilov // *Inorganic Materials: Applied Research*. –2022. –V. 13. P. 225–230.

## **ГИБРИДНАЯ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ10 В ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ**

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – динамично развивающаяся технология поверхностного модифицирования, позволяющая кратно повышать коррозионную стойкость магниевых сплавов (МС) за счет формирования конверсионного «покрытия» на основе оксида металла (подложки) и дополнительного привнесения компонентов из электролита [1].

Существенный прогресс последние годы наблюдается в области применения дисперсных (нерастворимых) микро- и наноразмерных частиц в качестве модификаторов электролита и их привнесения в формирующийся оксидный слой [2]. Подобная гибридная плазменно-электролитическая обработка (ГПЭО), как правило, приводит к кратному повышению защитных характеристик «покрытий». Однако опыт ГПЭО МС с редкоземельными металлами (РЗМ) в составе весьма ограничен по сравнению со сплавами систем Mg-Al-Zn, Mg-Zn-Zr и других. Таким образом, до сих пор не отработаны надежные и воспроизводимые технологические режимы ГПЭО МС с РЗМ и слабо изучены эффекты от применения в качестве модификаторов наночастиц различных веществ [3,4].

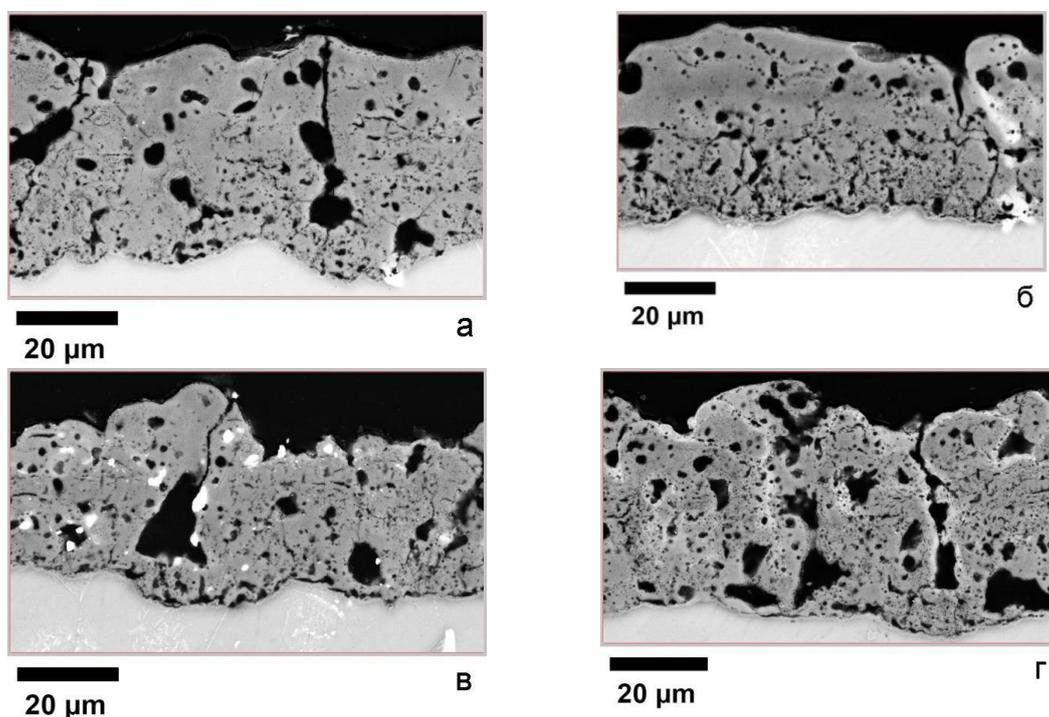
Цель работы – исследование влияния на антикоррозионные свойства «покрытий» нанодисперсных веществ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiC}$ , применяемых в качестве модификаторов при гибридной плазменно-электролитической обработке сплава МЛ10 (система Mg-2.4Nd-0.4Zn-0.8Zr, масс.%).

ГПЭО сплава проводили в течение 12 минут на переменном токе при частоте формовочных импульсов 250 Гц в симметричном анодно-катодном цикле. Плотность тока, соотношение катодного и анодного действующих токов полупериодов (К/А), коэффициент заполнения импульсов и температура электролита поддерживались постоянными (10 А/дм<sup>2</sup>; 0,50, 35% и 285 К). В качестве базового электролита использовали водный раствор на основе щелочи NaOH (1 г/л), фторида натрия NaF (10 г/л), натрия фосфорнокислого двузамещенного двенадцативодного  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (10 г/л) и алюмината натрия  $\text{NaAlO}_2$  (15 г/л). Для проведения гибридной обработки в базовый элект-

тролит вводили дисперсную фазу на основе наночастиц (НЧ) оксида кремния  $\text{SiO}_2$ , оксида циркония  $\text{ZrO}_2$  или карбида титана  $\text{TiC}$  в концентрации 5 г/л.

Исследование структуры и толщины оксидных слоев выполняли на поперечных шлифах с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа, а коррозионную стойкость образцов изучали методами потенциодинамической поляризации (PDP) и импедансной спектроскопии (EIS) в 3,5 масс.%  $\text{NaCl}$  при температуре  $\sim 295$  К.

ПЭО в базовом электролите приводит к формированию оксидного слоя с крупными порами и глубокими поперечными трещинами вплоть до барьерного слоя, что позволяет предполагать негативное влияние исходной структуры сплава на его оксидируемость (рис. 1, а).

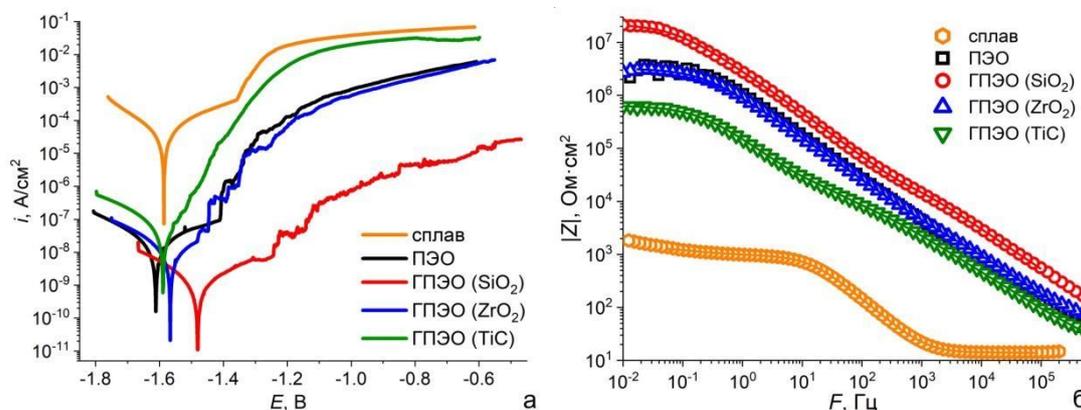


**Рисунок 1 – Микроструктура оксидных слоев на сплаве МЛ10, сформированных в базовом электролите (а) и при добавке в электролит 5 г/л различных наночастиц:  $\text{SiO}_2$  (б),  $\text{ZrO}_2$  (в),  $\text{TiC}$  (г)**

Введение в электролит НЧ  $\text{SiO}_2$  наряду с повышением толщины оксидного слоя (таблица 1) приводит к некоторому улучшению его структуры: снижаются размеры пор во внешней зоне гибридного «покрытия» и практически полностью отсутствуют крупные поры ( $\sim 5$ – $10$  мкм) в барьерном слое, а также визуально снижается его пористость и увеличивается сплошность (рис. 1,б).

При обработке МС в электролите с дисперсной фазой на базе НЧ  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiC}$  структура, морфология пор и микротрещин гибридного «покрытия» практически не отличаются от базового оксидного слоя.

Однако присутствуют явно выделяющиеся светлые зоны фазового контраста, обусловленные привнесением вещества НЧ (Zr и Ti) в оксидный слой (рис. 1, в и г).



**Рисунок 2 – Кривые Тафеля (а) и Боде (б) исходного сплава МЛ10 и образцов с оксидными слоями, сформированными ПЭО и гибридной обработкой в электролите с различной дисперсной фазой.**

Исходный сплав МЛ10 имеет низкую коррозионную стойкость (рис. 1, таблица 1). ПЭО позволило снизить  $i_{\text{corr}}$  сплава и повысить сопротивление естественной оксидной пленки до 3–4 порядков.

**Таблица 1 – Толщина и антикоррозионные характеристики образцов**

Образец	Толщина, мкм	$i_{\text{corr}}$ , нА/см <sup>2</sup>	$R_p$ , МОм*см <sup>2</sup>	$ Z _{f=0,01\text{Гц}}$ , МОм*см <sup>2</sup>
сплав	–	$(7,9 \pm 2,0) \cdot 10^3$	$(4,6 \pm 1,2) \cdot 10^3$	$(0,3 \pm 0,8) \cdot 10^3$
ПЭО	$40,3 \pm 7,8$	$10,6 \pm 6,1$	$5,9 \pm 3,4$	$5,1 \pm 3,2$
ГПЭТ (SiO <sub>2</sub> )	$46,9 \pm 6,1$	$1,1 \pm 0,6$	$38,0 \pm 18,4$	$19,6 \pm 6,9$
ГПЭТ (ZrO <sub>2</sub> )	$39,5 \pm 4,9$	$10,1 \pm 7,6$	$4,2 \pm 1,6$	$2,9 \pm 0,8$
ГПЭТ (TiC)	$38,1 \pm 8,0$	$31,2 \pm 10,9$	$0,6 \pm 0,2$	$0,7 \pm 0,4$

Введение в электролит дисперсной фазы неоднозначно сказалось на антикоррозионных характеристиках формируемых «покрытий». Наилучший эффект достигнут при ГПЭО с дисперсной фазой диоксида кремния. НЧ SiO<sub>2</sub> позволяют дополнительно снизить скорость коррозии обрабатываемого сплава на 1 порядок до  $\approx 1,1$  нА/см<sup>2</sup>, повысить поляризационное сопротивление более чем в 6 раз и модуль импеданса до 4 раз (до  $\approx 38$  МОм\*см<sup>2</sup>).

Добавление НЧ ZrO<sub>2</sub> при обработке не оказало явного влияния на антикоррозионные свойства формируемых гибридных покрытий, характеристики которых находятся на уровне базового оксидного слоя (таблица 2). НЧ TiC, напротив приводят к ухудшению показателей: до 3 раз повышается скорость коррозии сплава по сравнению с базовым

слоем. Снижение  $R_p$  на 1 порядок происходит не только за счет повышения  $i_{\text{corr}}$ , но и значительного возрастания скорости анодного процесса. Модуль импеданса снижается до 7 раз, что указывает на снижение сопротивления переноса заряда через внутренний барьерный слой и «облегчение» протекания коррозионного процесса на границе раздела со сплавом.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки  
и высшего образования Российской Федерации  
(проект FEMR-2023-0003)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sikdar, S. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications / S. Sikdar; P.V. Menezes; R. Maccione; T. Jacob; P.L. Menezes // *Nanomaterials*. –2021. – Vol. 11, Iss. 6, P. 1375.
2. Molaei, M. Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes: A review / M. Molaei, K. Babaei, A. Fattah-alhosseini // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2021. – Vol. 9, Iss. 4., P. 1164–1186.
3. Krishtal M.M. The effect of silica NPs incorporation on protective properties of oxide layers formed by PEO on  $\text{Mg}_{97}\text{Y}_2\text{Zn}_1$  alloy with LPSO-phase / M.M. Krishtal, A.V. Katsman, A.V. Polunin, A.O. Cheretaeva // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9, Iss.11. P. e22435.
4. Mashtalyar D.V. Effect of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on the photocatalytic properties of PEO coatings on Mg alloy / D.V. Mashtalyar, I.M. Imshinetskiy, K.V. Nadaraia, A.S. Gnedenkov, S.N. Suchkov, D.P. Opra, E.V. Pustovalov, A. Yu Ustinov, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2023. – Vol. 11, Iss. 2, P. 735–752.

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Современное состояние водных ресурсов, ужесточение требований к качеству воды, как при ее потреблении, так и при выпуске в водоем, требует создание высокоэффективных водоочистных технологий. Реконструируемое и вновь вводимое оборудование по водоочистке требует новых материалов с заданными свойствами.

Одними из наиболее востребованных и перспективных являются мембранные методы очистки воды, к которым относятся ультра- и нанофильтрация, обратный осмос [1].

Нанофильтрационные мембраны имеют огромные перспективы применения, поскольку данный метод показывает высокую эффективность при очистке воды от органических веществ различной природы, а также от поливалентных ионов минеральных солей. Не все мембранные материалы, производимые в настоящее время, обладают необходимыми свойствами: требуемой селективностью, проницаемостью, механической прочностью, стойкостью в агрессивной среде и др. Придать товарным мембранам новые свойства возможно путем их модификации. К нанофильтрационным относятся мембраны с размерами пор в диапазоне 3 до 10 нм. Их селективный слой обладает зарядом, что обусловлено присутствием заряженных функциональных групп на поверхности пор. На данных материалах реализуются такие механизмы разделения, как капиллярно-фильтрационный и электростатический [2].

На данный момент известно несколько направлений модификаций мембранных материалов. Их подразделяют по методам воздействия (химические и физические), по глубине протекания (поверхностные и объемные) и т.д. Строгого разграничения между физическими и химическими методами модификации мембранных материалов не существует, поскольку в полимере происходят как химические, так и физические превращения [3]. Наиболее перспективным способом является объемная модификация существующих промышленно выпускаемых мембран, при которой преобразующий агент вводится в объем полимера, а не только на поверхность.

Целью работы являлась модификация нанофильтрационных материалов, предполагающая повышение селективности при очистке воды от загрязнителей органической природы.

В качестве исходных мембран (объект исследования) были выбраны капроновые, полиэфирсульфоновые мембранные материалы, производителя ЗАО НТЦ «Владипор». Модифицирующими агентами являлись: полиэтиленгликоль, поливинилхлорид, глицерин, хитозан, хитозан с карбонатом кальция. Для укрепления мембран использовалась эпоксидная смола. Одним из источников модификатора хитозана являлись раковины моллюсков рода *Achatina*. Эксперимент заключался в растворении исходных мембран в различных реагентах и введении в раствор модифицирующих компонентов в количестве от 1 % до 15 % от массы мембранного материала.

В ходе экспериментальных исследований изучалось влияние дозы реагента на порометрические и механические свойства мембран.

Для увеличения пористости мембран вводили порообразующие агенты (воду, растворимые в воде соли, глицерин, этанол). При этом изучалось также влияние на пористость мембраны условий испарения растворителей. Новую мембрану получали методом сухого формования. Для этого раствор полимера с модифицирующим агентом переносили в чашку Петри и выдерживали на воздухе до полного испарения растворителя. Полученные мембраны проходили испытание на лабораторной ячейке, при этом изучалось влияние модификации на способность материала извлекать из воды ионы тяжелых металлов.

Способы формования мембраны, использованные в работе, не обеспечивают необходимую механическую прочность, тем не менее, было отмечено, что эффективность очистки воды от ионов меди на модифицированной хитозаном мембране была выше на 24 % в сравнении с исходным материалом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Комарова, Л. Ф. Инженерные методы защиты гидросферы : учебное пособие / Л. Ф. Комарова, В. А. Сомин. – Барнаул : АлтГТУ, 2019. – 283 с. – ISBN 978-5-7568-1319-7. – Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. – URL: <https://e.lanbook.com/book/292832> (дата обращения: 11.03.2024). – Режим доступа: для авториз. пользователей.

2. Михалева О.В., Кулапина Е.Г. Наночисточные мембраны. Способы получения. Применение/ Деп. обзор. ВИНТИ. М., 2007. №75- В2007. 39с.

3. Черников Н.А. Применение коагуляции, флокуляции и флотации при очистке воды / А.С. Наврузова, М.В. Попова // БРНИ. –2012. – №4.– С. 182–187.

**ПРОИЗВОДНЫЕ ПОЛИАНИЛИНА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ  
СЕНСОРОВ ПАРОВ АММИАКА**

В связи с ежегодным повышением уровня загрязнения атмосферного воздуха все более актуальной становится задача мониторинга окружающей среды и входящего в нее воздуха. Использование различных датчиков позволяет принимать, регистрировать, обрабатывать и передавать информацию о состоянии различных систем [1–5].

К современным датчикам предъявляются высокие требования по чувствительности, точности, линейности, быстродействию и взаимозаменяемости. Датчики должны обладать высокой надежностью, большим сроком службы и безотказностью в работе. Приборы должны быть технологичными, иметь малые габариты и вес, быть простыми по конструкции и иметь невысокую цену. Весьма распространенным загрязнителем воздуха, образующимся на животноводческих и птицеводческих фермах, а также при производстве минеральных удобрений, является аммиак. Наиболее перспективными устройствами для контроля газовых сред в современном мире являются химические датчики – малогабаритные, быстродействующие датчики с достаточно низкой стоимостью. На основе тонких полимерных пленок могут быть изготовлены такие газовые датчики, в том числе и на пары аммиака.

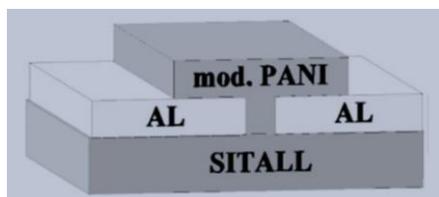
В последнее время широко исследуются сенсорные свойства как полианилина (ПАНИ), так и композитных конфигураций на его основе. В частности, особое внимание уделяется пониманию потенциала органических тонкопленочных датчиков для аммиачного газа ( $\text{NH}_3$ ). Такие датчики считаются важными в различных аспектах повседневной жизни человека, в частности, при анализе состава выдыхаемого воздуха. Кроме того, они являются перспективными для неинвазивной диагностики таких состояний, как заболевание почек и гепатит.

Данная работа посвящена разработке датчика паров аммиака на основе тонких пленок органических материалов – в качестве чувствительного слоя использованы новые модифицированные производные форм полианилина: ПА (поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин]), ПБ (поли[2-(1-метилбутил)анилин]) и ПЦ (поли[2-(2-аминофенил)пентан-2-ол]).

Исследована зависимость тока, проходящего через пленку производного ПАНИ (1-ПА, 2-ПЦ, 3-ПБ), от концентрации паров аммиака в объеме воздуха. Получены зависимости тока, протекающего через образец пленки датчика, от концентрации паров аммиака. Данные

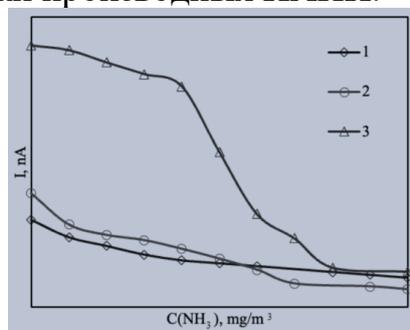
показывают, что с увеличением концентрации паров аммиака проводимость пленок уменьшается. При этом наиболее выражено это уменьшение у пленок ПБ. В то же время образцы ПЦ демонстрируют постепенное и практически линейное уменьшение проводимости во всем диапазоне изменения концентрации паров аммиака. Разработанные датчики обнаружения  $\text{NH}_3$  на основе пленок полианилина обладают рядом достоинств, в частности, высокой чувствительностью и минимальным гистерезисом.

На зазор алюминиевых контактов, находящихся на стекле, методом центрифугирования наносилась пленка полианилина. В других образцах осаждалась пленка фуллерена методом термического распыления из ячейки Кнудсена (рисунок 1). Толщина полученных полимерных пленок достигала 300 нм.



**Рисунок 1 – Структурная схема резистивного датчика**

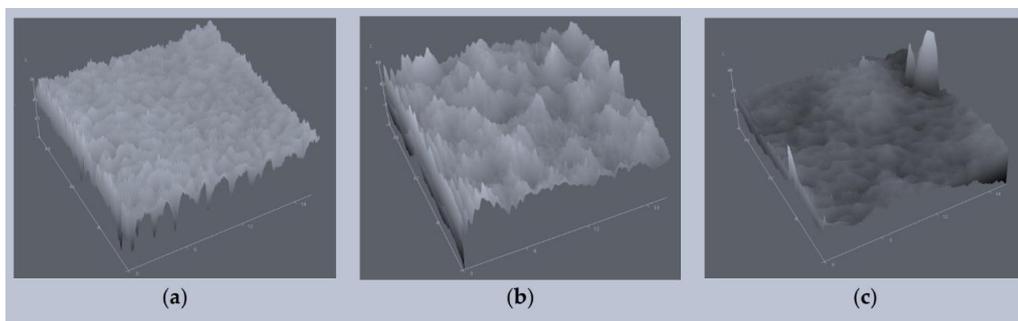
Тщательно регистрировались изменения тока, проходящего через образец пленки датчика, в ответ на изменение концентрации паров аммиака. На рисунке 2 представлены зависимости тока, проходящего через различные пленки производных ПАНИ.



**Рисунок 2 – Зависимости тока, проходящего через различные пленки производных ПАНИ ПАНИ (1-ПА, 2-ПЦ, 3-ПБ)**

Построенные графики показывают, что наибольшей чувствительностью к парам аммиака обладают полимерные пленки ПБ. Однако эти графики, представляющие полимерные пленки ПБ, разделяются на два практически линейных участка, характеризующихся различными углами наклона, в интервалах от 0 до 20  $\text{mg}/\text{m}^3$  и от 20 до 50  $\text{mg}/\text{m}^3$ . В то же время графики для полимеров ПА и ПЦ, хотя и имеют меньшие углы наклона, но сохраняют их постоянными во всем диапазоне измерений. Наименьшей чувствительностью к парам аммиака об-

ладают пленки полианилина ПА. Используя образовательный комплект сканирующих микроскопов Nanoeducator II, были получены поверхностные изображения изученных полимерных пленок (Рисунок 3).



**Рисунок 3 – Изображение поверхности пленок, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ): (а) ПА; (b) ПБ; (c) ПЦ.**

Шкала цветовых оттенков рельефа поверхности показана справа от изображения. Сравнительный анализ АФМ-изображений показывает, что пленки полимера Р-МВ имеют самые неровные и шероховатые поверхности. Среднеквадратичная шероховатость этих пленок достигает 11 нм.

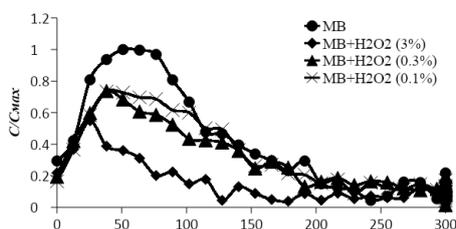
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Andriianova A.N., Salikhov R.B., Latypova L.R., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Mustafin A.G. The structural factors affecting the sensory properties of polyaniline derivatives. *Sustain. Energy Fuels*, 2022, V. 6, pp. 3435–3445.
2. Salikhov R.B., Zilberg R.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Teres Y.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and graphene oxide fillers. *Mendeleev Commun*, 2022, V. 32, pp.520–522.
3. Latypova L.R., Andriianova A.N., Usmanova G.S., Salikhov R.B., Mustafin A.G. Influence of copolymer composition on the properties of soluble poly(aniline-co-2-[2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl] aniline)s. *Polym.Int.*2023, V.72, pp.440–450.
4. Khuzin A.A., Tuktarov A.R., Venidiktova O.V., Barachevsky V.A., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Dzhemilev U.M. Hybrid molecules based on fullerene C60 and dithienylethenes. synthesis and photochromic properties. optically controlled organic field-effect transistors. *Photochem. Photobiol*, 2002, V. 98, pp. 815–822.
5. Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Badretdinov B.R., Ostaltsova A.D., Sadykov T.T., Mustafin AG. Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors. *Lett. Mater*, 2022, V.12, pp. 309–315.

## ВЛИЯНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В МЕТИЛЕНОВОМ СИНЕМ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ КРАСНЫМ ЛАЗЕРОМ

В настоящее время проблема очистки сточных вод от органических загрязнителей приобретает всё большее значение. Тиазиновый краситель метиленовый синий канцерогенен и токсичен, он вызывает покраснение глаз и кожи, не способен к биологическому разложению [1]. Известно, что метиленовый синий способен разлагаться под действием красного лазерного света [2,3]. В данной статье было рассмотрено влияние пероксида водорода на процесс образования радикалов ( $\bullet\text{OH}$ ) в метиленовом синем при воздействии лазера с длиной волны 660 нм. Для детектирования гидроксильных групп применялась ЭПР спектроскопия в сочетании со спиновой ловушкой 5,5-диметилпирролин-N-оксид (ДМПО). Этот метод позволяет доказать формирование и количественно определить содержание гидроксильных радикалов  $\bullet\text{OH}$  в реакционной системе [4,5].

В эксперименте водный раствор метиленового синего смешивался со спиновой ловушкой ДМПО в соотношении 1:5. После чего к 9 мкл смеси добавляли 1 мкл водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  различной концентрации и непрерывно облучали красным лазером с длиной волны 660 нм и мощностью 0,5 Вт в течении 300 секунд. Детектирование  $\text{OH}$  групп производили с помощью ЭПР спектрометра SPINSCAN X. Свободный радикал ( $\bullet\text{OH}$ ) способен вступать в реакцию со спиновой ловушкой ДМПО, образуя при этом более долговечный парамагнитный спиновый аддукт (ДМПО- $\text{OH}$ ), который и фиксируется с помощью спектрометра ЭПР.



**Рисунок 1 – Зависимость концентрации  $\text{OH}$  групп в метиленовом синем от времени облучения лазером мощностью 0,5 Вт при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  различной концентрации**

На полученных графиках видно, что изначально концентрация  $\bullet\text{OH}$  групп изначально возрастает, а затем дойдя до пикового значения лавинообразно уменьшается. Лавинообразное снижение концентрации  $\bullet\text{OH}$  групп не связано с временем жизни спиновых аддуктов, которое

составляет около 30 минут. Его можно объяснить другим фактором, который связан с тем что аддукт (ДМПО-ОН) начинает окисляться из-за избытка радикалов  $\bullet\text{OH}$  в системе. С увеличением концентрации пероксида водорода количество детектируемых при помощи ЭПР гидроксильных групп заметно уменьшается. Эти результаты можно объяснить следующим образом. При добавлении перекиси водорода в систему скорость реакций по механизму (1) замедляется, с другой стороны возможно формирование новых радикалов согласно (2).



При высокой концентрации пероксид водорода способен поглощать  $\bullet\text{OH}$  радикалы с образованием  $\bullet\text{OONH}$ , которые имеют гораздо более низкую окислительную способность в соответствии с уравнением:



Таким образом, при облучении метиленового синего лазером с длиной волны 660 нм в нём происходит активное образование гидроксильных радикалов. При добавлении перекиси водорода количество образующихся гидроксильных групп заметно уменьшается в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Полученные результаты могут быть использованы в области экологии для промышленной очистки сточных вод от органических загрязнителей, таких как метиленовый синий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khan I., Saeed K., Zekker I., Zhang B., Hendi A.H., Ahmad A., Ahmad S., Zada N., Ahmad H., Shah L.A., Shah T., Khan I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. Vol. 14. - MDPI, 2022.
2. Sáenz-Trevizo A., Pizá-Ruiz P., Chávez-Flores D., Ogaz-Parada J., Amézaga-Madrid P., Vega-Ríos A., Miki-Yoshida M. On the Discoloration of Methylene Blue by Visible Light//Journal of Fluorescence, 2019, Vol. 29, No. 1, P. 15-25.
3. Ye Y., Bruning H., Yntema D., Mayer M., Rijnaarts H. Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer//Chemical Engineering Journal, 2017, Vol. 316, P. 872-881.
4. Sanna D., Fadda A. Role of the Hydroxyl Radical-Generating System in the Estimation of the Antioxidant Activity of Plant Extracts by Electron Paramagnetic Resonance (EPR)//Molecules, 2022, Vol. 27, No. 14.
5. Matsumoto K.I., Ueno M., Shoji Y., Nakanishi I. Estimation of the Local Concentration of the Markedly Dense Hydroxyl Radical Generation Induced by X-rays in Water//Molecules, 2022, Vol. 27, No. 3.

## ТОНКОПЛЁНОЧНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА

Измерение влажности имеет важное значение в широком спектре промышленных применений, включая фармацевтическую, пищевую, медицинскую и электронную промышленность. Некоторые датчики влажности были разработаны на основе обратимого взаимодействия между материалом и водяным паром и, следовательно, действуют как датчик газа. Недавно сообщалось, что использование наноструктур, таких как наночастицы, нанопроволоки, нанотрубки и полимерные нанокомпозиты, в качестве материалов, чувствительных к влажности, может значительно улучшить характеристики датчиков влажности. Для этих наноструктурированных материалов поверхностный эффект становится доминирующим из-за их большого отношения поверхности к объему, что полезно для создания датчиков влажности и датчиков газа [1-5].

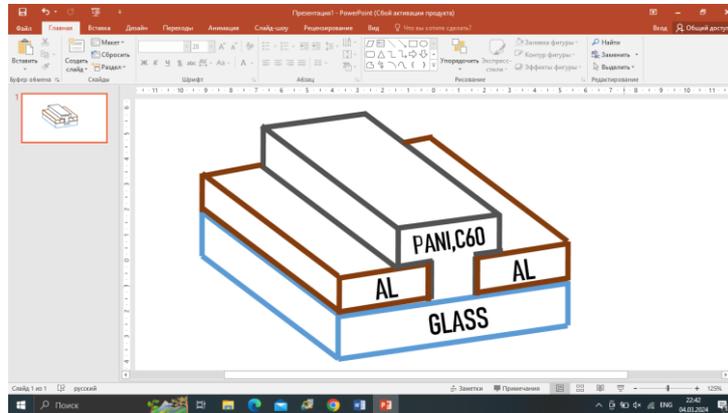
Проводятся исследования новых функциональных наноматериалов и композитов на основе полианилина. В работе исследованы тонкие пленки органических материалов – фуллеренов (C60), полианилинов (ПАНИ) и полиимида. В резистивных датчиках в качестве подложки использовалось стекло. На стеклянную пластину сверху были нанесены алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке ВУП-5 (Рис.1) толщиной около 400 нм, зазор создавался с помощью теневой маски. Для одних образцов в область зазора между электродами в 200 мкм наносилась пленка полианилина методом центрифугирования из раствора.



Рисунок 1 – Установка УВП-250

Полученный слой подвергался термическому отжигу для удаления остатков растворителя путем нагрева до 150 °С в течение 20-25 мин. Для других образцов в область зазора наносилась пленка фулле-

рена термическим испарением из ячейки Кнудсена в вакууме. Ячейка Кнудсена представляла собой кварцевую цилиндрическую трубку длиной 25 мм с внутренним диаметром 4 мм, рабочая температура варьировалась в диапазоне 130-380 °С.

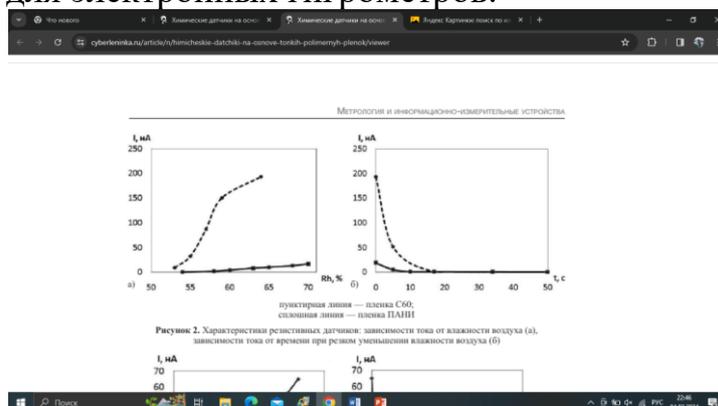


**Рисунок 2 – Структурная схема резистивного датчика**

На зазор алюминиевых контактов, находящихся на стекле методом центрифугирования наносилась пленка полианилина.

По результатам измерений были построены графики зависимости тока от влияния внешней среды. На рисунке 3 представлены зависимости тока от влажности и времени при резком уменьшении влажности воздуха для резистивных датчиков на основе тонких пленок полианилина и фуллерена С60. Полученные на основе С60 резистивные датчики при изменении влажности имеют большие значения тока по сравнению с датчиками на пленках ПАНИ (рисунок 2, а).

Результаты по определению быстродействия датчиков относительной влажности воздуха приведены на рисунке 2, б. Время срабатывания датчиков составляет не более 2-3 с, что является хорошим показателем для электронных гигрометров.



**Рисунок 3 – Характеристики резистивных датчиков: зависимости тока от влажности воздуха (а), зависимости тока от времени при резком уменьшении влажности воздуха (б)**

В ходе исследования было изучено влияние заместителей в полимерной цепи и возможности практического применения, была оценена растворимость веществ в органических растворителях различной природы.

Полученные результаты объясняются тем, что увеличение электропроводности полимерной пленки с увеличением влажности окружающей среды связано с увеличением подвижности легирующего иона, слабо связанного с полимерной цепью силами Ван-дер-Ваальса, либо обусловлено процессом протонирования полимера. При повышении влажности окружающей среды полимерная пленка поглощает влагу, что приводит к набуханию полимера и последующему разворачиванию компактной спиральной формы полимерной цепи. Формирование более выровненной структуры производного ПАНИ облегчает процесс переноса заряда по полимерной цепи. Адсорбция молекул воды на поверхности полимерной пленки происходит непосредственно за счет образования водородной связи между молекулами воды и аминогруппами в полимерной цепи производных ПАНИ. При дальнейшем увеличении влажности возможно образование нескольких слоев, состоящих из молекул воды.

Предполагается также, что насыщение полимера влагой может сопровождаться образованием комплекса за счет переноса неподеленной электронной пары от атома азота полимера к молекулам воды. Далее, после адсорбции влаги на поверхности полимера, под действием электростатического поля молекулы воды могут ионизироваться с образованием ионов гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$ ). Образовавшиеся ионы гидроксония могут участвовать в процессе переноса заряда. Кроме того, следует отметить, что при высокой влажности окружающей среды за счет образования сети водородных связей и вследствие диссоциации молекул воды может достигаться протонная проводимость Гротгуса. Таким образом, наблюдается уменьшение сопротивления из-за процесса переноса заряда. Можно предположить, что взаимодействие полимерной цепи с молекулами воды протекает аналогично процессу легирования полимера кислотой. Полученные на основе С60 резистивные датчики при изменении влажности имеют большее увеличение тока по сравнению с ПАНИ. К положительным характеристикам полученных абсорбционных датчиков влажности воздуха на основе полиимидных пленок следует отнести линейную зависимость емкости от относительной влажности, малый гистерезис (не более 1-2 %), высокую крутизну характеристик и небольшую постоянную времени. Применение новых производных ПАНИ в каче-

стве детектирующего элемента сенсора открывает новые возможности в области создания более точных и быстродействующих датчиков влажности воздуха. Тонкие пленки с развитой поверхностью и проницаемые для аналита обеспечивают высокую чувствительность и точность измерения. Благодаря низкой инерции и быстрому времени отклика, такие датчики могут быть использованы в широком спектре задач, связанных с измерением влажности воздуха в различных условиях.

Таким образом, подводя итог исследованию, можно сделать вывод, что использование новых производных ПАНИ в качестве детектирующего элемента сенсора является одним из перспективных направлений в развитии сенсорных технологий. Дальнейшие исследования и улучшение свойств датчиков на основе производных ПАНИ позволят создавать все более точные и эффективные датчики влажности воздуха.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Mustafin A. G. et al. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors //RSC advances. – 2021. – Т. 11. – №. 34. – С. 21006-21016.
2. Salikhov R. B., Lachinov A. N. Polymer thin film chemical sensors //Advances in chemical sensors. – 2012. – С. 215.
3. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Rakhmееv R. G. Conduction mechanisms in silicon-polymer-metal heterostructures //Semiconductors. – 2007. – Т. 41. – С. 1165-1169.
4. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Rakhmeyev R. G. Mechanisms of conductivity in metal-polymer-Si thin film structures //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2007. – Т. 467. – №. 1. – С. 85-92.
5. Salikhov R. B. et al. Properties of the transport layer formed at the interface between two polymer films //Technical Physics. – 2009. – Т. 54. – С. 575-579.

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

В области нанотехнологий одной из самых популярных областей текущих исследований и разработок являются полимерные нанокompозиты и область исследований охватывает широкий круг тем: наноэлектронику и полимерные бионаноматериалы. Полимерные нанокompозиты являются важной категорией материалов, демонстрирующих отличные физико-химические свойства, недоступные отдельным компонентам, действующим в одиночку [1-5].

На основе тонких пленок PEC-SWCNT были получены многослойные структуры резистивных сенсоров (рис. 1). В резистивных датчиках в качестве подложки использовалась стеклянная подложка. На стеклянную подложку сверху были нанесены алюминиевые электроды методом термического распыления в вакуумной камере на установке УВП-250 толщиной около 400-500 нм, зазор создавался с помощью теневой маски. Для одних образцов в область зазора между электродами в 50 мкм наносилась пленка полимера PEC с SWCNT.

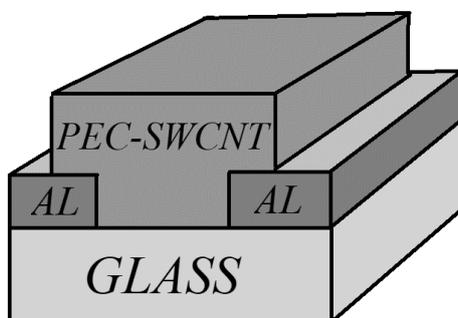
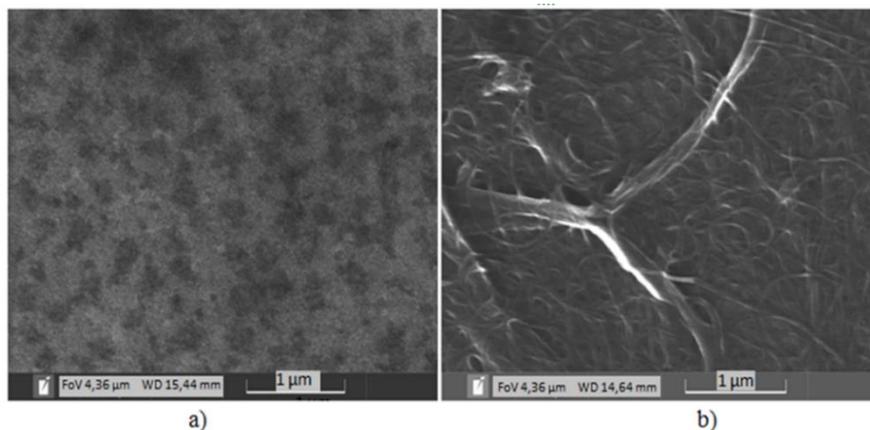


Рисунок 1 – Структура тонкопленочного резистивного датчика

Образец датчика влажности помещали под колпак, содержащий контрольный датчик влажности и емкость для воды. Значения входного сигнала снимались при определенных значениях влажности или концентрации паров аммиака. Влажность контролировали с помощью датчика DHT11 (погрешность до 5%). Пары аммиака регистрировали через датчик MQ135 (погрешность до 10%). Емкость с водным раствором  $\text{NH}_3$  помещали под колпак. Значения влажности и значения концентрации паров аммиака принимали через Arduino UNO и USB на экране ноутбука. Измерения проводились при комнатной температуре 25С, напряжение на образцах 30В.

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA LMS и программного обеспечения TESCAN Essence были получены изображения поверхности исследуемого полимера ПЭС и ПЭС-SWCNT-3. В отличие от поверхности чистого ПЭС, поверхность нанокompозитной структуры ПЭС с SWCNT, покрыта образованиями в виде нитей (рисунок 2).



**Рис 2. СЭМ изображения микроструктур образцов пленок (а) чистый ПЭС, (б) ПЭС-SWCNT-3**

В отличие от поверхности чистого ПЭК, поверхность нанокompозитной структуры ПЭС с SWCNT, покрыта образованиями в виде нитей. Можно предположить, что эти нити представляют собой комплексные образования, сформированные углеродными нанотрубками.

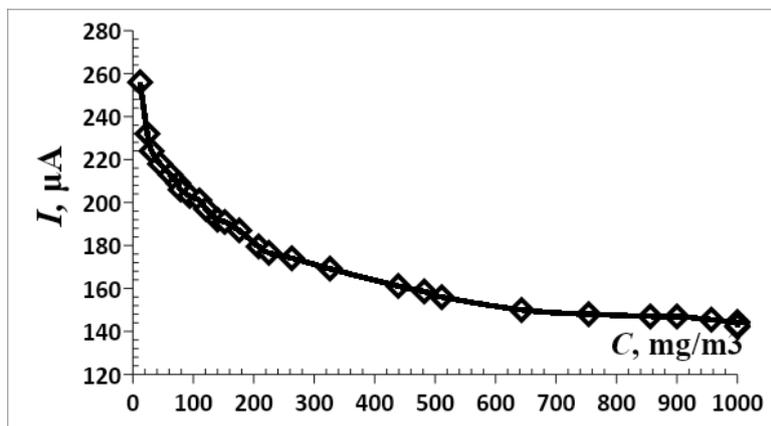
Значения шероховатости были получены с применением программы обработки АСМ изображений Gwyddion. Шероховатость поверхности (таблица 1) нанокompозитных структур выше шероховатости чистого полимера. Скорей всего, это объясняется наличием нитевидных образований, образованных углеродными нанотрубками, что подтверждается СЭМ изображениями.

**Таблица 1 – Значения шероховатости образцов**

Образец	Чистый ПЭС			ПЭС-SWCNT-3		
	4	8	100	4	8	100
Размер участка сканирования, мкм						
Шероховатость $R_a$ , мкм	0,07	0,08	0,08	0,1	0,1	0,11
Максимальная высота пика, мкм	0,16	0,19	0,24	0,27	0,33	0,41

Пленки производных ПЭС с SWCNT реагируют на присутствие паров аммиака в окружающей среде уменьшением протекающего тока (рисунок 3). Ток уменьшается от значения 260 мкА практически до

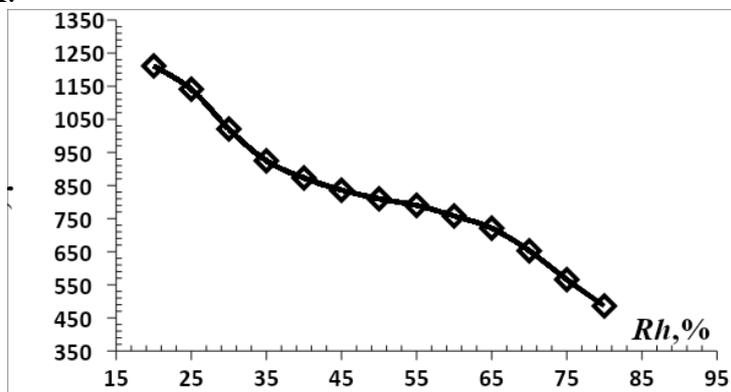
140 мкА при изменении концентрации паров аммиака от 0 до 1000 мг/м<sup>3</sup>. ПДК аммиака равна 20 мг/м<sup>3</sup>. Характеристика является нелинейной: до концентраций 200 мг/м<sup>3</sup> ток снижается довольно быстро, далее скорость уменьшения тока резко спадает. Погрешности на рисунке были приведены не на всех точках, чтобы не загромождать рисунок.



**Рисунок 3 – Зависимости протекающего тока через пленки PEC-SWCNT-3 при концентрации паров аммиака.**

Существует два возможных механизма: первый связан с переносом заряда между молекулами аммиака и углеродной нанотрубкой, второй – с изменением барьера Шоттки между нанокompозитной пленкой с нанотрубками и электродом из алюминия. В обоих механизмах полупроводниковая природа нанотрубок имеет важное значение.

На основе предложенного нанокompозита PEC-SWCNT разработан датчик определения влажности воздуха (рис. 4). Диапазон изменения влажности варьировался в диапазоне от 20% до 80% под колпаком в рабочей камере. Значения тока через резистивный датчик по мере увеличения влажности воздуха и изменяются в диапазоне от 450 до 1250 мкА.



**Рисунок 4 – График зависимости протекающего тока через пленки PEC-SWCNT-3 от относительной влажности воздуха**

Зависимость не линейная, скорость уменьшения значения тока примерно одинаковая во всем диапазоне измерений. Начальные значения тока на рисунке 3,4 отличается друг от друга тем, что образцы сенсоров отличаются толщиной нанокompозитных тонких пленок, которые в них использовались. По току погрешности не указаны, потому что они не более 1 %.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (код научной темы FZWU-2023-0002)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Salikhov, R. B., Mullagaliev, I. N., Badretdinov, B. R., Ostaltsova, A. D., Sadykov, T. T., & Mustafin, A. G. Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors // Letters On Materials – 2022. – Т. 12. – №. 4. – С. 309-315.
2. Salikhov R.B., Ostaltsova A.D., Salikhov T.R. Nanocomposite thin-film structures and sensors based on them // В книге: International Conference “Functional Materials” ICFM-2023. BOOK OF ABSTRACTS. –2023. – С. 124.
3. Ostaltsova A.D., Salikhov T.R., Salikhov R.B. Investigation of the morphology of the surface of films // В книге: International Conference “Functional Materials” ICFM-2023. BOOK OF ABSTRACTS. –2023. –С. 132.
4. Yumalin T.T., Salikhov R.B. Cnt-epoxy based transistor: fabrication and application // В книге: International Conference “Functional Materials” ICFM-2023. BOOK OF ABSTRACTS. – 2023. – С. 125.
5. Ostaltsova A.D., Salikhov T.R., Salikhov R.B. Electronic sensors of ammonia vapor concentration // В книге: International Conference “Functional Materials” ICFM-2023. BOOK OF ABSTRACTS. –2023. –С. 140.

В.Д. Сидоров, студ.,

Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

А. В. Кобыляцкий, инженер-технолог  
(НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск)

## **МАТРИЧНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК CdS**

Среди актуальных тенденции развития функциональных пленочных структур можно отметить переход от микро- к наноструктурированным пленкам индивидуальных соединений и твердых растворов, а также замену функциональных контактов в виде р-п-перехода или контакта Шоттки на гетеропереход, что позволяет существенно повысить эффективность микро-, нано- и оптоэлектронных приборов благодаря эффектам сверхинжекции, широкозонного окна, электронного и оптического ограничения.

При этом гетеропереходы уже давно находят широкое практическое применение в полупроводниковых лазерных и светодиодных функциональных структурах. В области создания фотовольтаических пленочных структур гетеропереходы широко исследуются, но имеют ограниченное применение по причине недостаточно высокой интенсивности таких солнечных элементов.

В настоящее время для фотовольтаических гетероструктур в качестве наиболее перспективных материалов поглощающего узкозонного слоя рассматриваются CdTe, сложные халькогенидные и другие полупроводники. В качестве слоя, выполняющего функцию широкозонного окна, активно изучаются такие широкозонные полупроводники, как CdS, ZnS, ZnO и другие [1]. В сравнении с другими сульфидными полупроводниками, например, с ZnS, ярко желтый CdS характеризуется существенно меньшим значением ширины запрещенной зоны около 2,4 эВ, несущественно более низкой температурой плавления, более высокой плотностью. Электронная проводимость сульфида кадмия с повышенной подвижностью носителей обусловлена обычно наличием вакансий серы в решетке. Важной особенностью CdS является малое значение произведения растворимости порядка  $10^{-28}$ , что облегчает процессы получения таких пленок с использованием процессов химического осаждения.

Целью нашей работы было исследование процессов получения пленок CdS в рамках создания фотовольтаических гетероструктур на основе смешенного халькогенидного светопоглощающего слоя состава

ва  $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_{1-y}\text{Se}_y$  и двухслойного широкозонного окна на основе относительно узкозонного CdS и более широкозонного ZnO. В этом случае пленки CdS должны иметь толщину от 50 до 100 нм, ширину запрещенной зоны не менее 2,4 эВ и оптическое пропускание в видимом диапазоне не менее 50 %.

Пленки CdS наносились на планарные подложки из стекла методом гидрохимического осаждения (CBD). При этом кроме чистых стеклянных подложек в ряде предварительных опытов использовались подложки с напыленным слоем Mo толщиной порядка 400 нм. При осаждении пленок CdS в качестве катионного прекурсора использовался аммиакатный раствор  $\text{CdSO}_4$ , а в качестве анионного прекурсора – раствор  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . Температура осаждения в первой серии опытов составляла 62°C, а продолжительность обработки варьировалась от 5 до 30 мин.

В данной серии методом рентгенофазового анализа подтверждено образование фазовых пленок кубического CdS в случае химического осаждения на поверхность поликристаллической пленки молибдена. При осаждении на поверхность аморфного стекла пики фазы CdS проявляются слабо. Спектрофотометрические данные указывают практически для всех образцов первой серии на высокую прозрачность пленок около 70 % и наличие края собственного поглощения в области энергий 2,4-2,6 эВ.

С целью количественной оценки влияния основных технологических параметров на функциональные свойства пленок CdS нами был проведен полнофакторный матричный эксперимент, в котором в качестве входных переменных были выбраны концентрация ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , температура и продолжительность осаждения. Диапазоны двухуровневого варьирования выбранных факторов составили: 0,79–1,06 моль/л; 60–65 °C; 5–15 мин.

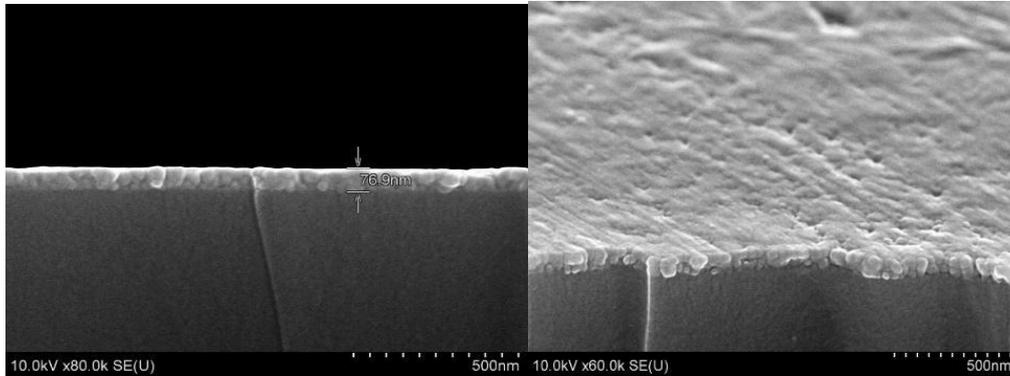
В качестве выходной переменной на данном этапе выступало оптическое пропускание при длине волны 700 нм.

В поле значений параметров матричного эксперимента были выборочно получены электронномикроскопические изображения поверхности и сколов полученных подложек, а также данные энергодисперсионного микроанализа.

Эти результаты подтвердили низкую кристалличность пленок наряду с их однородностью и невысокой шероховатостью. Толщина пленок составляла около 80 нм, что соответствует требованиям (рисунок 1) и согласуется с результатами [2].

Данные энергодисперсионного микроанализа указывают на наличие отклонений от стехеометрического состава моносульфида в

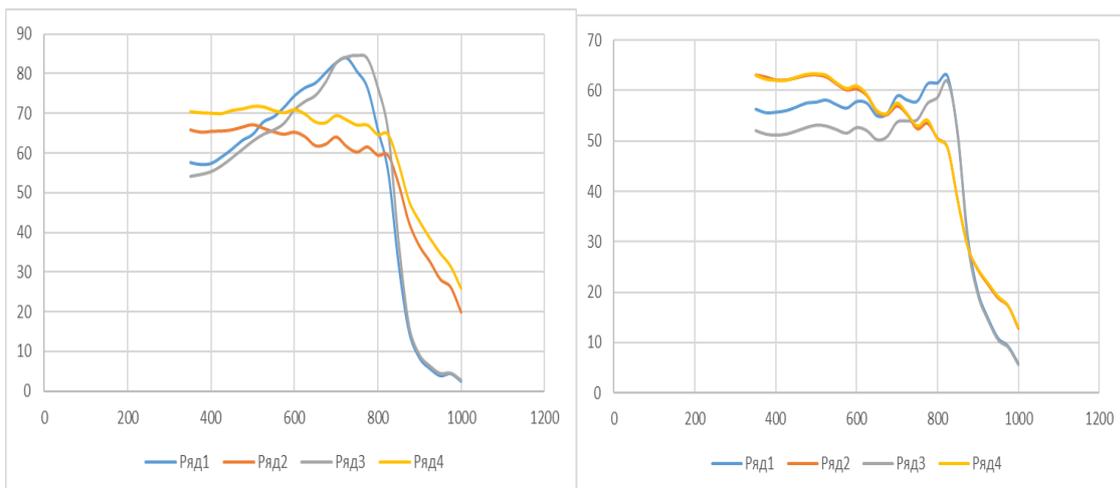
виде недостатка серы, что характерно для CdS. Повышенное значение стехеометрических отклонений на уровне 25 % может быть связано с участием поверхностного кислорода в химическом связывании кадмия, что особенно заметно в случае наноразмерных пленок.



**Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения скола (а) и поверхности (б) подложек CdS/стекло, полученных при температуре 65 °С и продолжительности осаждения 5 мин**

Спектры оптического пропускания образцов матричного исследования имели вид, аналогичный образцам первой серии (рисунок 2), но характеризовались пониженным пропусканием, что было связано не с физико-химическими особенностями пленок, а с особенностями методики спектрофотометрических измерений подложек повышенной длины.

В этих опытах пропускание всех подложек CdS/стекло составило не менее 50 % (таблица 1), что соответствует требованиям, предъявляемым к материалу контактного слоя многослойного широкозонного окна для фотовольтаических структур.



**Рисунок 2 – Спектры оптического пропускания подложек CdS/стекло, полученных по матричному эксперименту при температуре 60 (а) и 65 (б) °С**

Таблица 1 – Данные матричного эксперимента по химическому осаждению пленок CdS

Номер образца	X1 $C_{Cd^{2+}}$ , моль/л, $\times 10^{-3}$	X2T, °C	X3т, мин	YТ <sub>700 нм</sub> , %
1	1,06	65	15	55,0
2	0,79	65	15	55,8
3	1,06	60	15	77,6
4	0,79	60	15	61,9
5	1,06	65	5	50,2
6	0,79	65	5	56,1
7	1,06	60	5	74,5
8	0,79	60	5	67,9

В результате моделирования процесса химического осаждения пленок CdS с использованием статистической модели в рамках трехфакторного двухуровневого эксперимента получено уравнение регрессии (1), которое отражает различное и по знаку, и по величине влияние двух значимых факторов (концентрации  $X_1$  и температуры  $X_2$ ) на оптическое пропускание пленок. В частности, повышение температуры от 60 до 65 градусов существенно уменьшает пропускание, а увеличение концентрации ионов  $Cd^{2+}$  незначительно улучшает этот показатель.

$$Y = 62,375 + 1,98 X_1 - 8,1 X_2 \quad (1)$$

В целом, полученные результаты указывают на то, что опробованные условия гидрохимического осаждения позволяют получить на поверхности стекла пленки нестехиометрического сульфида кадмия с недостатком неметалла толщиной менее 100 нм и оптическим пропусканием не менее 50%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices / Jueli S. [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33, Is. 50. – Ar. 2006230. – 25 p.
2. Optical properties of chemical band deposition CdS thin films / V.F. Gremenok [et al.] // X Inter. Science conference «Actual problems of solid state physics», Minsk, 2023. – P. 134–137.

А.А. Слесаренко<sup>1</sup>, Н.А. Слесаренко<sup>1</sup>, А.В. Черняк<sup>1,2</sup>,  
Г.Р. Баймуратова<sup>1</sup>, А.В. Юдина<sup>1</sup>, Г.З. Тулибаева<sup>1</sup>, О.В. Ярмоленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия;

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН,  
г. Черноголовка, Московская обл., Россия

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖИДКОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЕГО ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПО ДАННЫМ МЕТОДОВ ЯМР С ИМПУЛЬСНЫМ ГРАДИЕНТОМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ, КОНДУКТОМЕТРИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Разработка новых безопасных нанокompозитных полимерных электролитов (НПЭ) для литиевых аккумуляторов является важной задачей на сегодняшний день. Но в таких системах необходимо понимать механизм взаимодействия наночастиц с компонентами электролитов, а именно, с жидкой фазой, которые имеют решающее значение на границе раздела фаз, как было показано в работе [1].

Целью данной работы является расчет энергий связи сольватных комплексов катиона лития с молекулами гамма-бутиролактона (ГБЛ) и 1,3-диоксолана/диметоксиэтана (ДОЛ/ДМЭ) с поверхностью наночастиц SiO<sub>2</sub>, а также расчет экспериментальных энергий активации диффузии на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F, полученных методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) и эффективных энергий активации проводимости, полученных методом кондуктометрии [2-3].

Составы жидких органических электролитов:

1. 1 М LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ (LiBF<sub>4</sub> – ГБЛ)
2. 1 М LiBF<sub>4</sub> в ДОЛ/ДМЭ (1:1 об.) (LiBF<sub>4</sub> – ДОЛ/ДМЭ)
3. 1 М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (1:1 об.) (LiTFSI – ДОЛ/ДМЭ)
4. 1 М LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ + 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (1:1 об.) (LiBF<sub>4</sub> – LiTFSI – ГБЛ/ДОЛ/ДМЭ)

Проводимость электролита измеряли методом кондуктометрии в стеклянной электрохимической ячейке с плоскими Pt – электродами в диапазоне температур от 22 до 60 °С. Значения проводимости представлены в таблице 1. Для прямой оценки подвижности молекул растворителей, а катиона (Li<sup>+</sup>) и аниона (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), был использован метод ЯМР с ИГМП на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li и <sup>19</sup>F соответственно.

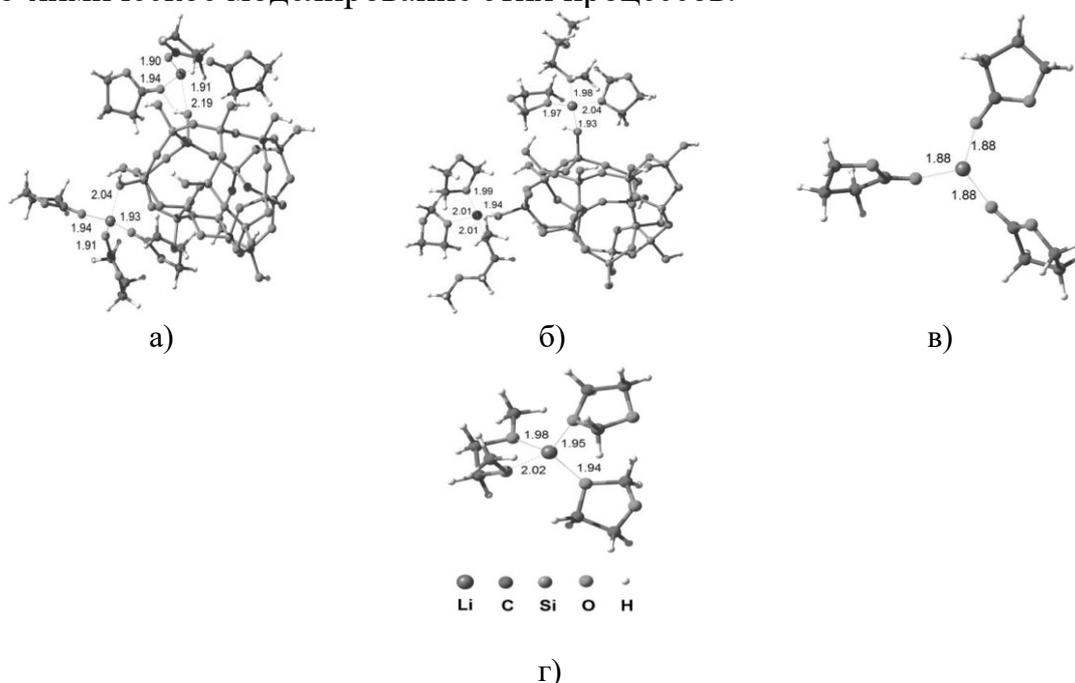
Были получены температурные зависимости *D*, на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li и <sup>19</sup>F в диапазоне от 22 °С до 60 °С, которые носят Аррениусовский характер. Рассчитанные значения энергии активации диффузии по уравнению Аррениуса приведены в таблице 1. Из таблицы 1 видно, что

значения  $E_{a\Phi}(\sigma_{уд})$  сильно зависят от состава электролита, а энергии активации диффузии, измеренной на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$  нет. Это связано, с тем, что проводимость характеризует ионную подвижность, а метод ЯМР определяет подвижность всех ядер вне зависимости, где они находятся (ион, ионная пара, ассоциат, тройник, двойник и т.д.).

**Таблица 1– Энергия активации коэффициентов диффузии  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$  и эффективной энергии активации удельной проводимости  $E_{a\Phi}(\sigma_{уд})$**

Электродолит	LiBF <sub>4</sub> ( $^7\text{Li}$ )	LiTFSI ( $^7\text{Li}$ )	LiBF <sub>4</sub> ( $^{19}\text{F}$ )	LiTFSI ( $^{19}\text{F}$ )	ГБЛ ( $^1\text{H}$ )	ДОЛ ( $^1\text{H}$ )	ДМЭ ( $^1\text{H}$ )	$E_{a\Phi}(\sigma_{уд})$ , кДж/ моль	$\sigma$ , мСм/ см
1	14,3 ± 2,0		13,0 ± 2,0		14,1 ± 2,0			8,9	6,2
2	12,9 ± 2,0		11,9 ± 2,0			10,2 ± 2,0	10,9 ± 2,0	1,7	2,7
3		15,1 ± 2,0		13,8 ± 2,0		12,2 ± 2,0	14,2 ± 2,0	3,5	9,1
4	13,3 ± 2,0		12,4 ± 2,0	12,4 ± 2,0	12,8 ± 2,0	12,2 ± 2,0	13,1 ± 2,0	6,0	

Таким образом, большую роль играет степень диссоциации, и чем она выше, тем больше сходности в результатах кондуктометрии с ЯМР-данными, что можно наблюдать на примере состава 1. Для понимания молекулярной природы сольватации-десольватации, которые происходят на границах электрод/электролит, было проведено квантово-химическое моделирование этих процессов.



**Рисунок 1 – Молекулярные структуры комплексов**  
**а)  $(\text{SiO}_2)_{17}(\text{Li}^+\text{ГБЛ}_3)_2$ , б)  $(\text{SiO}_2)_{17}(\text{Li}^+\text{ДОЛ}_2\text{ДМЭ}_1)_2$ , в)  $\text{Li}^+\text{ГБЛ}_3$ ,  
 г)  $\text{Li}^+(\text{ДОЛ}_2\text{ДМЭ}_1)$**

На рис. 1 приведена оптимизированная структура изолированных сольватных комплексов катиона лития с молекулами ГБЛ и ДОЛ/ДМЭ, а также продуктов их связывания с поверхностью наночастиц SiO<sub>2</sub>, которые моделировались кластером (Si<sub>17</sub>O<sub>28</sub>)(OH)<sub>12</sub>, изменение энергии при образовании хемосорбционного комплекса (Si<sub>17</sub>O<sub>28</sub>)(OH)<sub>12</sub> (Li<sup>+</sup>ГБЛ<sub>3</sub>)<sub>2</sub> равно 154,1 ккал/моль, а комплекса (Si<sub>17</sub>O<sub>28</sub>)(OH)<sub>12</sub>Li<sup>+</sup>ДОЛ<sub>2</sub>ДМЭ<sub>1</sub>)<sub>2</sub> – 141,1 ккал/моль [3].

Для эфирного атома кислорода не характерно образование прочных водородных связей, поэтому энергия хемосорбции ионов Li<sup>+</sup> в сольватных оболочках из молекул ГБЛ на 13 ккал/моль больше за счет образования дополнительных связей атомов О карбонильных групп ГБЛ с –ОН группами на поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub>. Поэтому, можно полагать, что пересольватация на границе НПЭ/LiTFSI–ДОЛ/ДМЭ возможна, а на границе НПЭ/LiBF<sub>4</sub>–ГБЛ затруднена, что и показал эксперимент в работе [1].

*Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).*

Измерения ЯМР выполнены на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН и центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки института физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Баймуратова, Г.Р. Дизайн твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO<sub>4</sub>-катодом и полимерным гель-электролитом с наночастицами диоксида кремния / Г. Р. Баймуратова, К. Г. Хатмуллина, А. В. Юдина, О.В. Ярмоленко // Электрохимия. – 2022. – №3. – С. 188-199.
2. Chernyak, A.V. The effect of the solvate environment of lithium cations on the resistance of polymer electrolyte/electrode interface in solid-state lithium battery / A.V. Chernyak, N.A. Slesarenko, A.A. Slesarenko, G.R. Baymuratova, G.Z. Tulibaeva, A.V. Yudina, V.I. Volkov, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko // Membranes. – 2022. – V.12. , Iss. 11 – 1111 -1126. DOI:10.3390/membranes12111111.
3. Slesarenko, A.A. Influence of the Composition of Liquid Electrolyte on Its Transport Properties According to Pulsed-Field-Gradient NMR, Conductometry, and Quantum Chemical Modeling Data / A.A. Slesarenko, N.A. Slesarenko, A.V. Chernyaka, G.R. Baymuratova, A.V. Yudina, G.Z. Tulibaeva, A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko. // High Energy Chemistry. – 2023. – Vol. 57., Suppl. 2. – P. S348–S354.

УДК 544.6.018.462

Н.А. Слесаренко<sup>1</sup>, А.А. Слесаренко<sup>1</sup>, А.В. Черняк<sup>1,2</sup>,  
Г.Р. Баймуратова<sup>1</sup>, К.Г. Хатмуллина<sup>1</sup>, О.В. Ярмоленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Московская обл., Россия;

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,  
г. Черноголовка, Московская обл., Российская федерация.

## **ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИОННОГО И МОЛЕКУЛЯРНОГО ТРАНСПОРТА 5-ТИ КОМПОНЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ СИСТЕМЫ ДАК-ПЭГ-LiBF<sub>4</sub>-EMIBF<sub>4</sub>-ЭК-ПБ С НАНОЧАСТИЦАМИ TiO<sub>2</sub> МЕТОДОМ ЯМР**

Разработка новых полностью безопасных и в тоже время высокопроводящих электролитных систем для металл-ионных аккумуляторов является актуальной задачей на сегодняшний день. Взрывоопасные жидкие органические электролиты могут быть заменены составами на основе различных ионных жидкостей (ИЖ). ИЖ обладают уникальными физико-химическими свойствами: термической стабильностью, незначительной летучестью, малой горючестью и высокой ионной проводимостью. Нанокompозитные гелевые электролиты на основе ионных жидкостей обладают повышенной проводимостью, что делает их одним из перспективных классов для полностью твердотельных литиевых и литий-ионных аккумуляторов [1].

При пластификации полимерных матриц ионными жидкостями также улучшаются их термические и механические свойства. Однако при введении ИЖ в литий проводящие полимерные электролиты происходит конкурентный транспорт различных ионов и реализуется очень низкие числа транспорта для катионов Li<sup>+</sup>. Увеличить числа переноса целевых ионов и улучшить электрохимические свойства гелевой системы можно путем введения в состав керамических нанонаполнителей (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> и др.). Данный класс электролитов получил название нанокompозитных полимерных электролитов (НПЭ).

В настоящее время метод ЯМР является основным аналитическим инструментом исследования особенностей ионного транспорта электролитов как жидких, так и полимерных систем [2,3].

Изучение трансляционной подвижности методом ЯМР катионов Li<sup>+</sup> в электролитной системе полимер – соль – ионная жидкость – наночастицы с целью решения проблемы конкурентного катионного транспорта является очень актуальной задачей в данных системах

[4,5]. Совместно с другими методами, такими как спектроскопия электрохимического импеданса, можно получить информацию об особенностях формирования сольватных комплексов ионов, измерения проводимости и трансляционной подвижности в различных пространственных масштабах. Это даст возможность глубже понять процессы конкурентного катионного транспорта в НПЭ.

Целью данной работы было изучение методом ЯМР взаимодействия компонентов системы ДАК-ПЭГ – LiBF<sub>4</sub> – EMIBF<sub>4</sub> – ЭК – TiO<sub>2</sub>, которые могут повлиять на электрохимические свойства электролита. Составы НПЭ приведены в таблице 1, где ДАК-ПЭГ – диакрилат полиэтиленгликоля, EMIBF<sub>4</sub> – 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат, ЭК – этиленкарбонат, ПБ – перекись бензоила.

Таблица 1 – Составы НПЭ

	Содержание	ДАК-ПЭГ <sub>700</sub>	LiBF <sub>4</sub>	EMIBF <sub>4</sub>	ЭК	TiO <sub>2</sub>	ПБ
НПЭ0	моль	1	1	6	4		
	масс%	27	4	55	12	0	1
НПЭ2	моль	1	1	6	4		
	масс%	30	4	51	12	2	1
НПЭ6	моль	1	1	6	4		
	масс%	29	4	49	11	6	1

Для подтверждения чистоты исследуемых составов были зарегистрированы одномерные ЯМР спектры высокого разрешения на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F и <sup>11</sup>B, а также двумерные <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY и <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HSQC. Для расшифровки спектров полимерных электролитов были получены спектры (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F и <sup>11</sup>B) чистой ионной жидкости EMIBF<sub>4</sub>. С помощью корреляция <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HSQC установлено расположение сигнала от -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- полимерной матрицы с максимумом ~3 м.д (Рис.1).

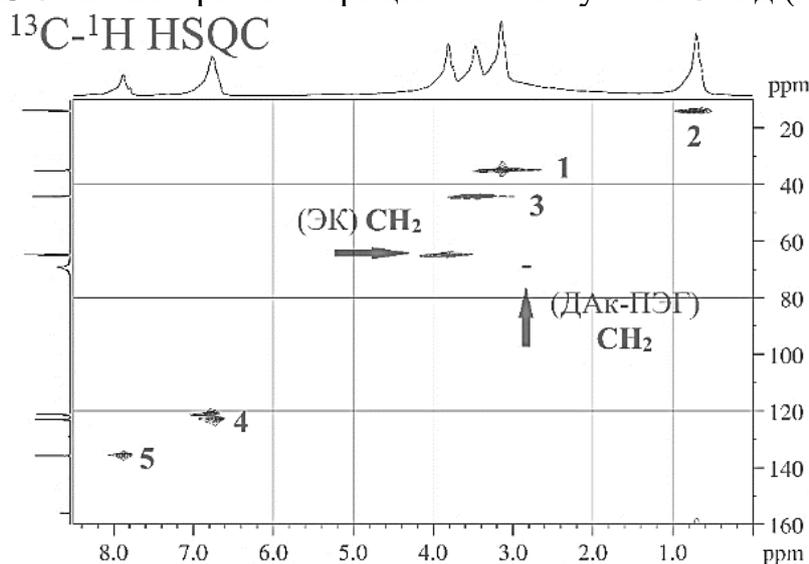


Рисунок 1 – ЯМР спектр <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H HSQC НПЭ6.

Введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  приводит к неоднородности системы, что подтверждается уширением и расщеплением сигналов на спектрах ЯМР и не экспоненциальностью диффузионных затуханий.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) были измерены коэффициенты самодиффузии ( $D_s$ ) на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$ . Диффузионные затухания на всех ядрах для составов с наночастицами имели не экспоненциальный характер (Рис.2). Измерения на ядрах  $^1\text{H}$  позволили определить парциальные коэффициенты самодиффузии  $D_s$   $\text{EMIBF}_4$  и ЭК.  $D_s$  на ядрах  $^7\text{Li}$  соответствует подвижности катионов лития  $\text{Li}^+$ , на ядрах  $^{19}\text{F}$  – аниона  $\text{BF}_4^-$ .

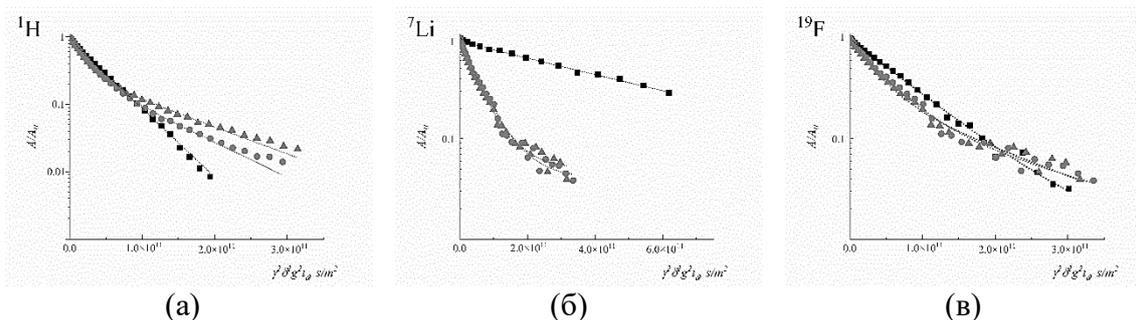


Рисунок 2 – Диффузионные затухания - НПЭ0, - НПЭ2, - НПЭ6 на ядрах а)  $^1\text{H}$ , б)  $^7\text{Li}$  в)  $^{19}\text{F}$

Было обнаружено, что в электролите в присутствии  $\text{TiO}_2$  существует два типа транспорта ионов и молекул (быстрый и медленный), с заселенностью фаз 0.7 и 0.3, соответственно.

Получены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии  $D_s$  на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$ ,  $^{19}\text{F}$  в интервале от 20 до 60°C. Зависимости имели аррениусовский характер. Рассчитаны энергии активации диффузии. Коэффициент самодиффузии  $D_s$  на ядрах  $^{19}\text{F}$  (подвижность  $\text{BF}_4^-$ ) ниже, чем на ядрах  $^1\text{H}$  (подвижность  $\text{EMI}^+$ ). При нахождении аниона и катиона ионной жидкости  $\text{EMIBF}_4$  в сетке полимерной матрицы коэффициент самодиффузии заметно ниже (в 3-3,5 раза). Как было показано ранее, замедление частиц ионной жидкости вызывает заметное уширение сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре.

Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер гос. регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

Измерения ЯМР выполнены на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН и центра коллективного пользования Федерального государственного бюджетного учреждения науки института физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

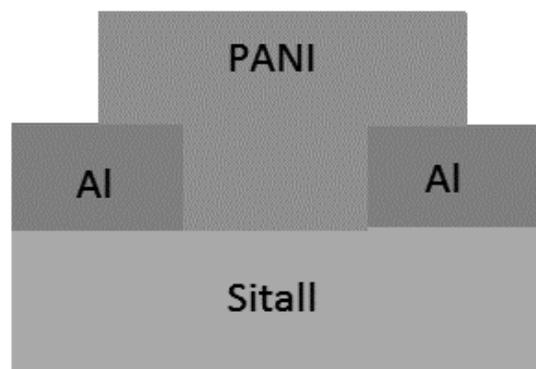
1. Yarmolenko, O.V. Nanocomposite Polymer Electrolytes for the Lithium Power Sources / O. V. Yarmolenko, A. V. Yudina, K. G. Khatmullina. // Russ. J. Electrochem. – 2018. – V.54, P. 325–343.
2. Volkov, V.I. Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Studied by NMR Techniques / V. I. Volkov, O. V. Yarmolenko, A. V. Chernyak, N. A. Slesarenko, I. A. Avilova, G. R. Baymuratova, A.V. Yudina. // Membranes. – 2022. – V.12, – P.416.
3. Chernyak A. V. The effect of the solvate environment of lithium cations on the resistance of polymer electrolyte/electrode interface in solid-state lithium battery / A. V. Chernyak, N. A. Slesarenko, A. A. Slesarenko, G. R. Baymuratova, G. Z. Tulibaeva, A. V. Yudina, V. I. Volkov, A. F. Shestakov, O. V. Yarmolenko. // Membranes. – 2022. – Vol. 12 – P. 1111–1126.
4. Slesarenko, N.A. Nanocomposite Polymer Gel Electrolyte Based on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Lithium Batteries / N. A. Slesarenko, A. V. Chernyak, K. G. Khatmullina, G. R. Baymuratova, A. V. Yudina, G. Z. Tulibaeva, A. F. Shestakov, V. I. Volkov, O. V. Yarmolenko. // Membranes. – 2023. – Vol. 13 – P. 776.
5. Khatmullina, K.G. New Network Polymer Electrolytes Based on Ionic Liquid and SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Energy Storage Systems. / K. G. Khatmullina, N. A. Slesarenko, A. V. Chernyak, G. R. Baymuratova, A. V. Yudina, M. P. Berezin, G. Z. Tulibaeva, A. A. Slesarenko, A. F. Shestakov, O. V. Yarmolenko. Membranes. – 2023. Vol. 13 – P. 548

**EFFECT OF THE MORPHOLOGY OF POLYANILINE FILMS  
ON SENSORY SENSITIVITY**

New polymer-based materials have attracted great attention in the development of electronic sensor systems, due to their low cost, ease of manufacture, and relatively simple modulation of properties using functionalization.

Various materials such as organic polymers, inorganic composite materials and ceramics are widely used for sensor sensors, for example, for air humidity sensors and various gases [1-5].

Multilayer structures of resistive sensors were obtained based on thin films (Fig. 1). In resistive sensors, a glass-ceramic substrate was used as a substrate. Aluminum electrodes were deposited on top of the glass-ceramic substrate using thermal spraying in a vacuum chamber on a VUP-5 installation with a thickness of about 400-500 nm, the gap was created using a shadow mask. For some samples, an P1 and P2 (P1- methyl, P2- cyclo) film was deposited into the gap area between the electrodes of 50  $\mu\text{m}$  by centrifugation from a solution. The resulting layer was subjected to thermal annealing to remove residual solvent by heating to 150°C for 20-25 minutes.

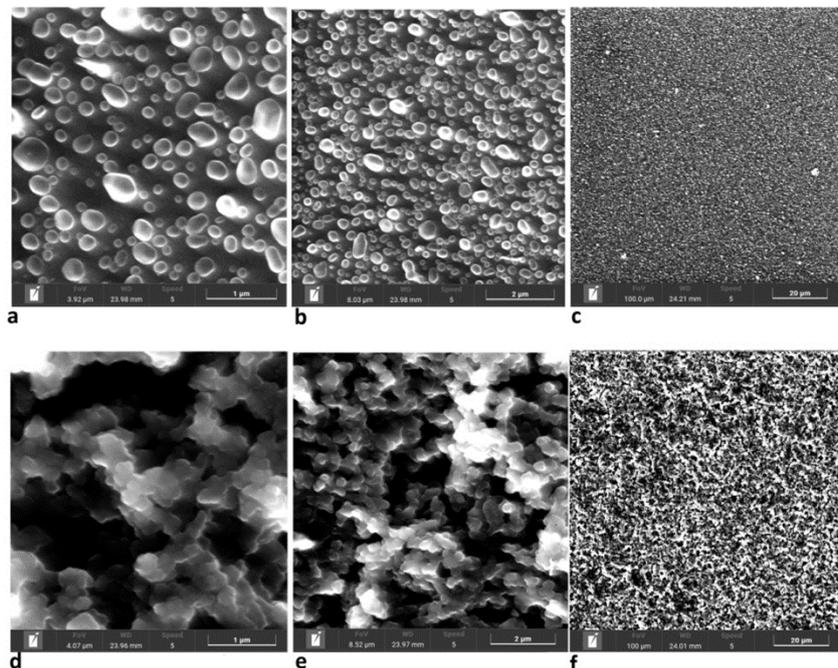


**Figure 1 – Structure of a thin-film resistive sensor**

Images of the surface of the studied polymers were obtained using the TESCAN MIRA LMS scanning electron microscope (SEM) and the TESCAN Essence software (Fig 2.).

The morphology of the surface of P2 is ragged, heterogeneous, with large dips in depth, which reduces the surface area available to the molecules of the analyzed gas. The surface of P1 has a homogeneous

spherical globular structure, which facilitates the access of a large number of gas molecules, compared with P2.



**Figure 2 – SEM images of microstructures of film samples. The size of the scanning area of sample P1 (film thickness 500 nm): a – 4 microns, b – 8 microns, c – 100 microns; sample P2 (film thickness 400 nm): g – 4 microns, d – 8 microns, e – 100 microns.**

The roughness values (Table 1) were obtained using the Gwyddion SEM image processing program. The values of the rms roughness over the Sq area and the surface area of the obtained films.

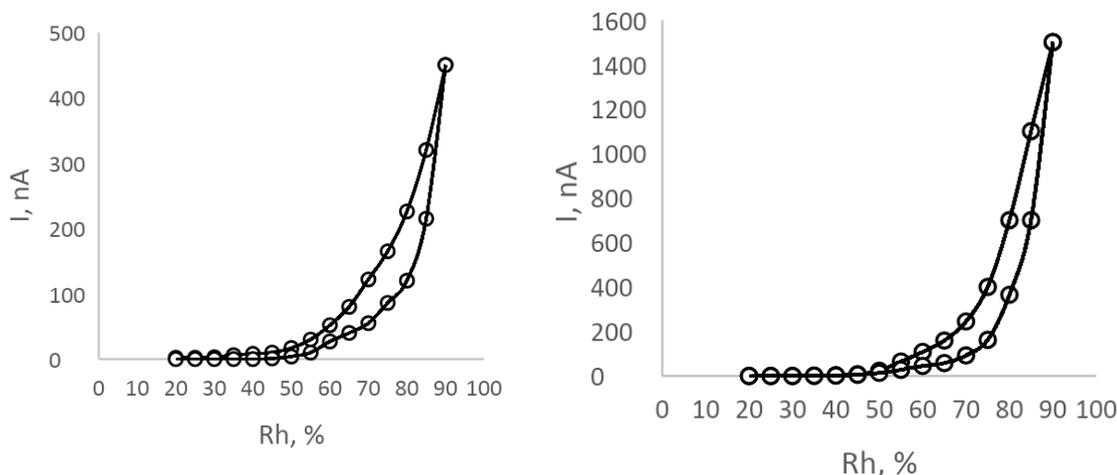
**Table 1 - Roughness values of the samples**

	P2			P1		
	4 microns	8 microns	100 microns	4 microns	8 microns	100 microns
Root-mean-square roughness in area, nm	225	296	349	230	221	288
Surface area, mm <sup>2</sup>	144	375	20570	366	695	30950

P2 begins to react to humidity as early as 30% due to its porous structure. The current growth in samples with P1 begins only at 50%, it is characterized by a sharp increase in current, and the maximum value is 3 times higher than the corresponding value for samples with P2.

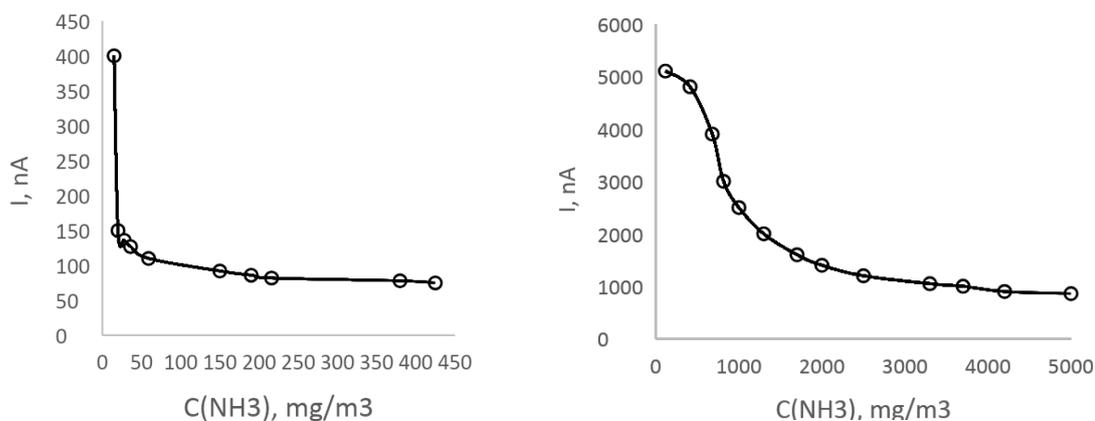
According to the data, it can be seen that the film of sample P1 has the highest conductivity (the conductivity is proportional to the magnitude of the current, since the applied voltage was fixed) at the same relative humidity values (section 1).

The higher conductivity of the film of sample P1 can be explained by the difference in the polar properties of the substituents in the ortho position and associated with a larger dipole moment of sample P1 than that of sample P2. It is also possible to note a small hysteresis at the P2 sensor (section 2). In the sample P2, the current hysteresis ranges from 0 to 105 nA, in P1 from 0 to 400 nA in Fig.



**Figure 3 – The dependence of the current flowing through the films p2ir1 on the relative humidity of the air in the air volume.**

Films of polyaniline derivatives react to the presence of ammonia vapors in the environment by reducing the flowing current (Fig. 4.). The results obtained are explained by protonation/deprotonation of the polymer chain. An increase in the concentration of ammonia in the medium leads to a decrease in the degree of doping. It is assumed that when the polymer interacts with  $\text{NH}_3$ , ammonia molecules absorb protons from the PANI, forming energetically advantageous ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), as a result of which PANI deprotonation occurs and conductivity decreases.



**Figure 4 – The dependence of the current flowing through the films P1 and P2 on the concentration of ammonia vapors, at  $U_{obr} = 30 \text{ V}$  and room temperature  $25^\circ \text{ C}$**

*The research was funded with the support of a state assignment  
(scientific code FZWU-2023-0002)*

#### REFERENCES

1. Mustafin, A. G., Latypova, L. R., Andriianova, A. N., Mullagaliev, I. N., Salikhov, S. M., Salikhov, R. B., & Usmanova, G. S. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors //RSC advances. – 2021. – T. 11. – №. 34. – C. 21006-21016.
2. Salikhov R. B., Lachinov A. N. Polymer thin film chemical sensors //Advances in chemical sensors. – 2012. – C. 215.
3. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Rakhmееv R. G. Conduction mechanisms in silicon-polymer-metal heterostructures //Semiconductors. – 2007. – T. 41. – C. 1165-1169.
4. Salikhov R. B., Lachinov A. N., Rakhmееv R. G. Mechanisms of conductivity in metal-polymer-Si thin film structures //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2007. – T. 467. – №. 1. – C. 85-92.
5. Salikhov, R. B., Lachinov, A. N., Kornilov, V. M., & Rakhmееv, R. G. Properties of the transport layer formed at the interface between two polymer films //Technical Physics. – 2009. – T. 54. – C. 575-579.

Р.Б. Салихов, д-р физ.-мат. наук;

А.А. Айдагулов, студ.

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия;

Д.Д. Карамов, доц., канд. физ.-мат. наук

Институт физики, молекулы и кристаллов УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ДОПИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ УФ - СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Проводящие полимеры находят активное применение в органической электронике [1-3]. Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из наиболее распространенных полимеров, который обладает многими уникальными свойствами, такими как высокая прозрачность, механическая прочность и химическая стойкость. Допирование пленок ПММА позволяет изменять их физические и химические свойства, что может быть использовано в различных приложениях, таких как оптические устройства, сенсоры и микроэлектроника [4-5].

Одним из важных параметров при исследовании допированных пленок ПММА является их толщина, которая должна быть контролируемой и удовлетворять требованиям конкретного устройства. Для измерения толщины пленок используются различные методы, в том числе и оптическая спектроскопия, которая позволяет получить информацию о поглощении и пропускании пленки в зависимости от ее толщины и химического состава.

В данной работе рассмотрено применение УФ-спектрофотометрии для измерения толщины допированных пленок ПММА.

Объектом исследования является полимер ПММА. В качестве допантов использовали фенолфталеином и 3-бензолиденфталидом, концентрация допантов 10 вес.% массы ПММА.

В работе были изготовлены тонкие пленки ПММА, ПММА допированная фенолфталеином и ПММА допированная 3-бензолиденфталидом. Пленки формировались методом центрифугирования на кварцевой подложке из 10 % раствора в циклогексаноне. После нанесения раствора образец подвергался процедуре сушки на воздухе в течение 1 часа и затем в вакуумном термошкафу при 95 С для удаления остатков растворителя.

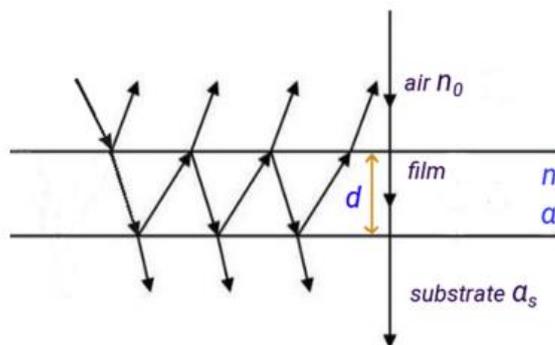
Основной метод исследования УФ-спектрофотометрия проводился на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. Диапазон измерения спектров пропускания от 190 до 800 нм. Контроль толщины получае-

мой пленки осуществлялся методом атомно-силовой микроскопии в прыжковом режиме на оборудовании NT-MDT Ntegra II.

Одним из наиболее популярных методов анализа спектра пропускания для определения оптических свойств материала является метод Свейнпола [5]. Метод Свейнпола применим к любому спектру передачи, показывающему заметные интерференционные полосы, когда видны хорошо разрешенные интерференционные экстремумы. Метод конверта очень полезен и очень прост. Он дает те же результаты, что и другие методы анализа, но дает только значения показателя преломления на длинах волн в области регистрации интерференционных полос.

Механизм пропускания и отражения в толщине пленки на прозрачной подложке выглядит так, как показано на рис. 1, где  $n$ ,  $\alpha$ ,  $d$  и  $T$  обозначают показатель преломления, коэффициент поглощения, толщину и коэффициент пропускания пленки соответственно.

Если толщина  $d$  постоянна, то интерференционные эффекты создают спектр. Как упоминалось выше, интерференционные полосы использовались для расчета оптических констант пленки, таких как показатель преломления и толщина пленки.



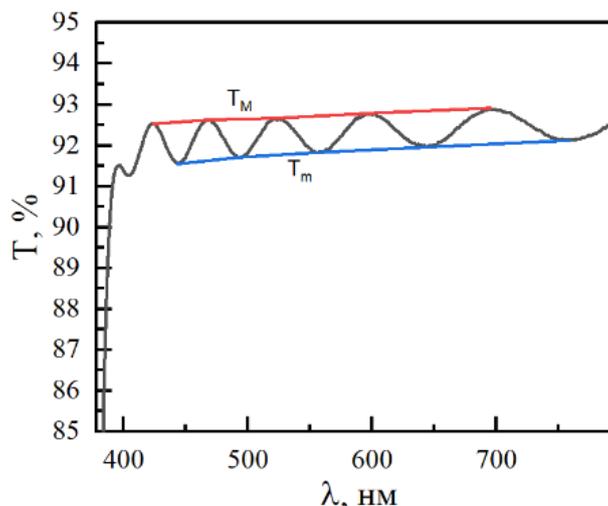
**Рисунок 1 – Принципиальная схема тонкой пленки на подложке. Стрелки указывают на передачу и отражение на разных интерфейсах**

Коэффициент пропускания  $T$  максимума или минимума интерференционных полос (рис.2) при нормальном падении в результате интерференции волны, прошедшей от трех границ раздела, можно рассчитать по уравнениям (1-2).

Определяются максимум и минимум интерференционных полос (рис.3) из следующих уравнений:

$$T_M = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (1)$$

$$T_m = \frac{Ax}{B + Cx + Dx^2} \quad (2)$$



**Рисунок 2 – Спектр пропускания вместе с конвертными кривыми.**

Показатель преломления подложки находится из следующего соотношения, где  $T_s$  – максимальное значение коэффициента пропускания подложки:

$$s = \frac{1}{T_s} + \left( \frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (3)$$

Из приведенных выше уравнений устанавливается показатель преломления образцов  $n$  применяя уравнение (4):

$$n = [N + (N^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (4)$$

Среднее значение теоретической толщины пленок ПММА допированных фенофталеином и 3-бензолиденфталидом, рассчитанное по методу Свейнполу указаны в таблице 1. Допирование пленки ПММА влияет на толщину. Уменьшению толщины органических пленок примерно на 59% в случае допирования фенолфталеином и на 56% в случае – 3-бензолиденфталидом. Это, по-видимому, связано с уменьшением вязкости раствора за счет наличия низкомолекулярных соединений и улучшением смачиваемости поверхности подложки.

**Таблица 1 – Толщина пленок ПММА допированные Фенолфталеином и 3-бензолиденфталидом.**

Образец	Толщина конвертным методом, нм	Методом АСМ морфологии, нм
ПММА	2571,8	2653
ПММА+ФФ	1521,8	1751
ПММА+БФ	1430,7	1451

Таким образом, в работе приведены исследования спектров пропускания оптически прозрачных субмикронных пленок ПММА с различными допантами. Результаты показывают, что метод Свейнпола предназначен для оценки толщины полупроводниковых материалов неорганических материалов подходит для органических пленок.

Толщина пленки, оцененная методом Свейнпола совпадают с экспериментальными результатами полученные методом атомно-силовой микроскопией.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Akhmetov A. R., Aminov, R. I., Sadretdinov Z. R., Salikhov R.B., Mullagaliev I. N., & Salikhov T. R. Covalent Binding of Fullerene C60 to Strained Polycyclic Hydrocarbons: Promising Organic Field-effect Transistors Based on them. *Current Organic Chemistry*, 27(14), 1277-1287.

2. Salikhov R. B. et al. Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors // *Letters On Materials* – 2022. – Т. 12. – №. 4. – С. 309-315.

3. Кондрашин В. И. Определение толщины тонких оптически прозрачных пленок SnO<sub>2</sub> конвертным методом // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки.* – 2016. – №. 2 (38). – С. 93-101.

4. Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Badretdinov B.R., Ostaltsova A. D., Sadykov T. T., & Mustafin A. G. (2022). Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors. *Letters on Materials*, 12(4), 309-315.

5. Swanepoel R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *Journal of Physics E: Scientific Instruments.* – 1983. – Т. 16. – №. 12. – С. 1214. - DOI 10.1088/0022-3735/16/12/023

**STUDY OF THE ENVIRONMENTAL INFLUENCE ON THE  
ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF A PANI GLOVE BOX**

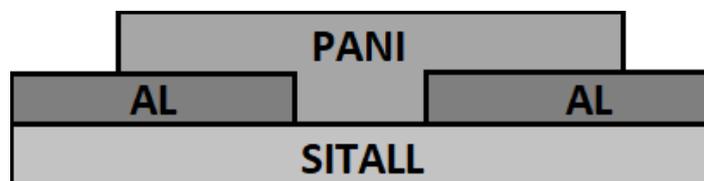
Polyanilines (PANI) are a class of conductive polymers that have received considerable attention due to their unique electrical properties, environmental stability, and ease of synthesis [1–3]. It is known that the electrical conductivity of polyanilines is affected by the environment in which they are prepared and stored, especially the presence of oxygen and nitrogen.

On the other hand, nitrogen was found to have different effects on the electrical conductivity properties of polyanilines. When PANI is produced in a nitrogen environment, they exhibit higher electrical conductivity compared to those synthesized in an oxygen environment.

Several studies have been carried out to understand the effect of oxygen and nitrogen on the electrical conductivity of PANI. For example, the study [4] emphasized the effect of oxygen on increasing the electrical conductivity of PANI. On the contrary, the research paper [5] discussed the decrease in the electrical conductivity of PANI in a nitrogen environment.

Our study examines the influence of environments such as nitrogen and oxygen on changes in the electrical conductive properties of thin films based on polyaniline derivatives of PANI in various ratios of toluidine and aniline. Based on the obtained samples, multilayer electronic devices in the form of resistors were obtained (Fig. 1).

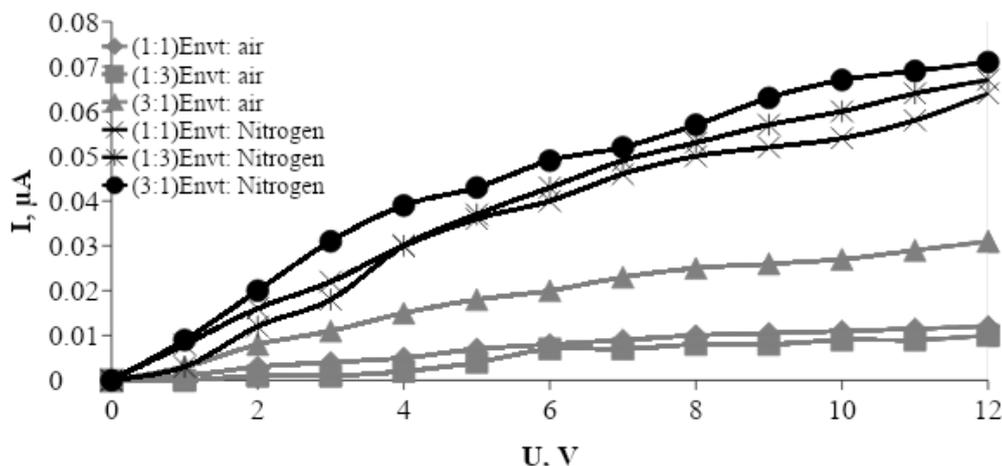
Aluminum electrodes were deposited onto glass ceramic using the thermal spraying method, onto which films of PANI derivatives were deposited from a solution by centrifugation at 1000 rpm into the gap area between the electrodes. The thickness of the resulting films is 500 nm. The samples were then dried at 60°C for 1 hour.



**Figure 1 – Structure of thin film resistive sensor**

Film application and research were carried out on stands in 2 environments: in open air and in a glove box with nitrogen gas. Based on the results obtained, graphs of the dependence of the current on the influence of the external environment were constructed (Fig. 2).

According to the data obtained (Fig. 2), it is clear that at the same voltages, samples in open air have a lower current than in nitrogen, i.e. the electrical conductive properties of these polyaniline derivatives deteriorate in air.



**Figure 2 – Current-voltage characteristics of polyaniline derivatives in 2 environments at different ratios**

Thanks to the nitrogen environment, polyaniline derivatives retain their electrical conductive properties longer, as shown by the current-voltage characteristic.

The study showed that the adsorption of molecules of various gases onto the surface of PANI significantly changes their electronic properties and has a strong influence on surface electronic processes that determine many properties of thin-film systems.

The influence of oxygen and nitrogen environments on the conductive properties of polyanilines opens several directions for further research. It is critical to understand the precise mechanisms by which these environments interact with polymer chains and influence their conductivity, as evidenced by various studies with varying results. In conclusion, we can say that the influence of oxygen and nitrogen environments on the electrically conductive properties of polyanilines is multifaceted and complex and have a significant impact on the electrically conductive properties of polyanilines.

These effects are not only of academic interest, but also have significant implications for the practical application of polyanilines. Thus, a detailed understanding of these effects is essential for the development of PANI-based technologies.

*This publication is based on support by the State assignment for the implementation of scientific research by laboratories (Order MN-8/1356 of 09/20/2021).*

## LITERATURE

1. Salikhov, R. B. Polymer thin film chemical sensors / R. B. Salikhov, A. N. Lachinov // *Advances in chemical sensors*. – 2012. – P. 215-234.
2. Mustafin, A. G. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors / A. G. Mustafin, L. R. Latypova, A. N. Andriianova, I. N. Mullagaliev, S. M. Salikhov, R. B. Salikhov, G. S. Usmanova // *RSC advances*. – 2021. – V.11, №34. – 21006-21016.
3. Salikhov, R. B. Conduction mechanisms in silicon-polymer-metal heterostructures / R. B. Salikhov, A.N. Lachinov, R. G. Rakhmееv, // *Semiconductors*. – 2007. – V.41. – P. 1165-1169.
4. Bhadra, S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / Bhadra. S, Khastgir. D., Singha. N. K., Lee. J. H // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – V.34, №8. P. 783–810.
5. Trchová, M. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report) / M. Trchová, J. Stejskal // *Pure Appl. Chem*. – 2011. – V. 83, № 10. – P. 1803-1817.

В.С. Сердюков<sup>1,2</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>3</sup>, А.И. Баранов<sup>3</sup>,  
И.В. Владыко<sup>1,2</sup>, О.А. Володин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический  
университет им. Ж.И. Алфёрова, г. Санкт-Петербург, Россия

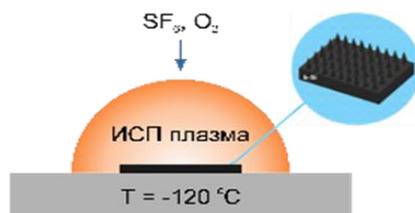
## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ЧЕРНОГО КРЕМНИЯ НА КАПИЛЛЯРНОЕ РАСТЕКЕНИЕ ЖИДКОСТИ**

Наблюдаемое развитие высокопроизводительных устройств таких, как вычислительные модули дата центров, устройства авиационной, космической и силовой электроники, топливные элементы и т.д. в ближайшее время потребует отведения огромных тепловых мощностей вплоть до  $10^3$ - $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Существующие традиционные однофазные теплообменные системы, даже при достижении их максимальной эффективности не могут быть использованы для отвода такого количества тепла. По этой причине использование двухфазных систем, в т.ч. основанных на кипении теплоносителя, является одним из наиболее перспективных методов для безопасного охлаждения и термостабилизации различных высокопроизводительных устройств. Многими авторами было показано, что с помощью управления такими свойствами поверхности, как смачивание, пористость и шероховатость удастся заметно повысить интенсивность теплообмена и критические нагрузки при кипении, а также снизить температурный порог закипания и стабилизировать характер кипения. Однако, несмотря на колоссальное количество успешно апробированных методов модификации поверхности для повышения эффективности кипения, поиск наиболее простых и надежных из них, а также разработка новых, сегодня продолжается.

Целью настоящей работы было исследование влияния морфологии капиллярных поверхностей микроструктурированного плазмохимическим травлением кремния (т.н. черный кремний) на характеристики капиллярного растекания, применительно к задаче повышения критического теплового потока (КТП) при кипении жидкости.

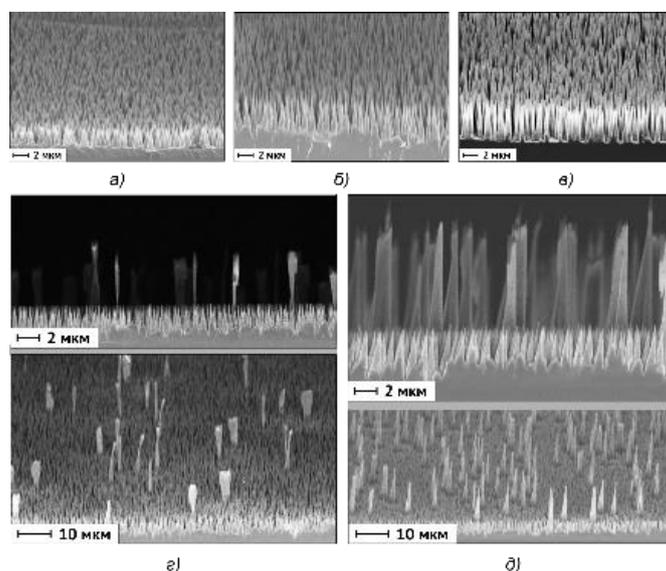
В качестве образцов для изготовления рабочих участков в экспериментах были использованы круглые подложки из кристаллического кремния р-типа проводимости, диаметром 100 мм и толщиной 460 мкм. Модификация поверхностей проводилась с помощью метода криогенного сухого плазмохимического травления в газовой среде

$SF_6/O_2$ . Схема процесса криотравления черного кремния представлена на рис. 1, более подробно методика создания поверхностей черного кремния описана в работах [1,2].



**Рисунок 1 – Схема процесса криотравления черного кремния**

В работе было создано 5 образцов черного кремния с различными геометрическими характеристиками, полученными за счет варьирования времени обработки образца и состава газовой смеси  $SF_6/O_2$ . РЭМ изображения образцов приведены на рис. 2.



**Рисунок 2 – РЭМ изображения изготовленных в работе образцов черного кремния: а) S-1; б) S-2; в) S-3; г) S\_hyb-1; д) S\_hyb-2**

В первую очередь, за счет изменения времени обработки были получены 3 образца с различной высотой микроструктур (S-1, S-2, S-3). Как видно из РЭМ изображений морфология данных образцов черного кремния представляет собой равномерно распределённые микроструктуры конусообразной формы одной высоты. Структуры расположены достаточно близко друг к другу, образуя капилляры переменного сечения.

На следующем этапе исследования были созданы гибридные образцы (S\_hyb-1, S\_hyb-2), представлявшие собой микроструктуры различной высоты. Такая морфология была достигнута за счет травления в две стадии. В первую были созданы высокие структуры, после

чего было проведено повторное травление для образования слоя из структур меньшей высоты.

Видно, что при повторном травлении часть первичных структур была стравлена, в итоге, более высокие структуры имеют не всегда одинаковую форму, а их распределение по поверхности неоднородно.

Как показал анализ смачивания, проведенный методом сидячей капли на установке KRUSS DSA-100, все изготовленные образцы обладают супергидрофильными свойствами ( $\theta_{CA} < 10^\circ$ ). Ключевое отличие в их свойствах, принципиально важное для задач по кипению жидкости, связано именно с капиллярным растеканием.

Анализ характеристик капиллярного растекания был проведен с использованием методики, описанной в работе [3]. Полученные в результате обработки данных согласно выражению:

$$Wi = \frac{\dot{V}_{жидк}'' \rho}{\rho_n^{1/2} [\sigma g (\rho_{жс} - \rho_n)]^{1/4}}$$

значения числа  $Wi$ , отвечающего за капиллярное растекание жидкости, для изготовленных поверхностей приведены на рис. 3.

Анализ полученных данных показывает, что изготовленные поверхности характеризуются достаточно широким диапазоном числа  $Wi$ , что важно для дальнейшего анализа влияния данной величины на особенности теплообмена и развития кризисных явлений при кипении жидкости.

Кроме того, гибридные поверхности демонстрируют наиболее большие значения числа  $Wi$ , что также говорит о высоком потенциале разработанных поверхностей для задач по кипению жидкости.

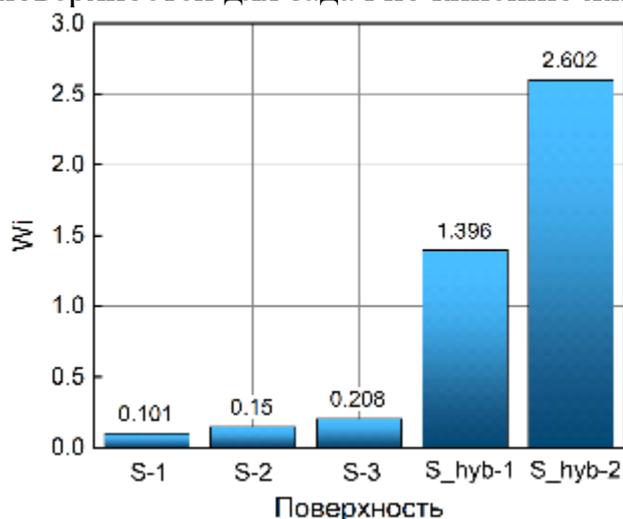


Рисунок 3 – Значения числа  $Wi$  для изготовленных поверхностей черного кремния

Для того, чтобы продемонстрировать высокую перспективность изготовленных поверхностей для решения задачи повышения КТП при кипении жидкости, в работе был проведен расчет величины КТП для поверхностей черного кремния согласно модели Рахмана и др. (2014) [3].

Обнаружено, что при использовании гибридных поверхностей черного кремния величина КТП при кипении воды может достигать рекордных значений порядка 4 МВт/м<sup>2</sup>.

Ближайшей задачей авторов является проведение экспериментов по кипению насыщенной воды с использованием ранее успешно апробированных методик высокоскоростной видео- и термографической съемки на представленных в данной работе поверхностях черного кремния.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ  
(проект № 23-29-10092) и Правительства Новосибирской области  
(соглашение № р-48)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Vyacheslavova E.A. et al. Study of Cryogenic Unmasked Etching of “Black Silicon” with Ar Gas Additives // ACS Omega. 2022. – Vol. 7. – P. 6053–6057.
2. Kondratev F.M. et al. Silicon Nanowire-Based Room-Temperature Multi-environment Ammonia Detection // ACS Applied Nano Materials. – 2022. – Vol. 5. – P. 9940–9949.
3. Rahman M. M., Olceroglu E., McCarthy M. Role of wickability on the critical heat flux of structured superhydrophilic surfaces // Langmuir. – 2014. – Vol. 30, No. 37. – P. 11225–11234.

**БЕТАИНОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НА ОСНОВЕ ТИАКАЛИКСА-  
РЕНА: ДИЗАЙН И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ**

Разработка самособирающихся микро- и наноразмерных супрамолекулярных систем, обладающих заданными свойствами, является одним из перспективных направлений исследований в органической и супрамолекулярной химии. Отличительной особенностью различно модифицированных макроциклов является склонность к самосборке и самоассоциации за счет самого разного вида специфических и неспецифических взаимодействий. Все эти факторы позволяют варьировать конформации центров связывания «хозяина», что позволяет создавать рецепторные системы, не только сопоставимые с природными аналогами, но и в ряде случаев их превосходящие.

Дизайн синтетических рецепторов, способных к распознаванию различных типов «гостей», востребован при конструировании биосенсоров, катализаторов, биомиметических систем, селективных экстрагентов, систем доставки лекарственных веществ и программируемых материалов. Потенциальными объектами, для создания таких систем являются (тия)каликс[4]арены. Одним из недостатков платформы является низкая растворимость в воде. Решением проблемы макроциклических соединений может стать функционализация (тия)каликсареновой платформы бетаиновыми фрагментами. Сочетание нетоксичности тиакаликсареновой макроциклической платформы и бетаиновых производных может привести к получению водорастворимых соединений, обладающих способностью к самосборке [1,2].

Таким образом, были синтезированы производные *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащие по нижнему ободу бетаиновые фрагменты. Методом динамического светорассеяния была исследована агрегационная способность в воде полученных производных в конфигурации *конус* и *1,3-альтернат*, соответственно. Изучена способность полученных систем ингибировать ацетилхолинэстеразу и бутирилхолинэстеразу. Также оценена острая токсичность синтезированных соединений на мышах.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Razuvayeva, Y. Calixarene-based pure and mixed assemblies for biomedical applications / Y. Razuvayeva, R. Kashapov, L. Zakharova // Supramol. Chem. – 2020. – V. 32. – № 3. – P. 178-206.

2. Tian, H.W. Assembling features of calixarene-based amphiphiles and supra-amphiphiles / H.W. Tian, Y.C. Liu, D.S. Guo // Mater. Chem. Front. – 2020. – V. 4. – № 1. – P. 46-98.

УДК 546.05

Г.В. Толстяк, Е.М. Баян, В.В. Петров  
Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ОЛОВА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ ЛАНТАНА (3+)**

В наши дни довольно важную роль играют полупроводники. Они используются во многих сферах: производство бытовых приборов, электроники, космической аппаратуры. Именно благодаря уникальным свойствам данные материалы вызывают повышенный интерес со стороны многих ученых. Одним из перспективных материалов является диоксид олова SnO<sub>2</sub>. Этот оксид является одним из наиболее изученных оксидов олова и широко используется в сенсорах и электронике, в качестве анодного материала – в литий-ионных батареях. Одним из методов улучшения свойств исследуемого вещества является модификация различными металлами [1]. Довольно перспективной считается добавка лантана [2].

Целью данной работы было изучение влияния температуры синтеза на характеристики полученных пленок диоксида олова, модифицированного ионами лантана (3+).

Синтез проводили по пиролитической методике в два этапа [3]. В качестве исходных веществ использовали: La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Первый этап - получение промежуточного продукта, содержащего смесь органических солей La<sup>3+</sup> и Sn<sup>4+</sup>. Содержание добавки La<sup>3+</sup> составляло 7 мол. %. На втором этапе получали готовый продукт путем пиролиза при температурах 600, 700 и 800 °С в течение 2 часов.

Полученные материалы были изучены с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL с использованием CuK<sub>α1</sub>-излучения в качестве источника рентгеновских лучей. Для обработки полученных рентгенограмм использовали программы OriginPro и WinPLOTR. Установлено, что полученные вещества кристаллизованы в фазе касситерита и состоят из наноразмерных кристаллитов. Размеры частицы были оценены по областям когерентного рассеяния и рассчитаны по формуле Шеррера.

По данным РФА (рис. 1) установлено, что все полученные материалы однофазны. Все имеющиеся на рентгенограмме пики принадлежат фазе касситерита, характерной для диоксида олова.

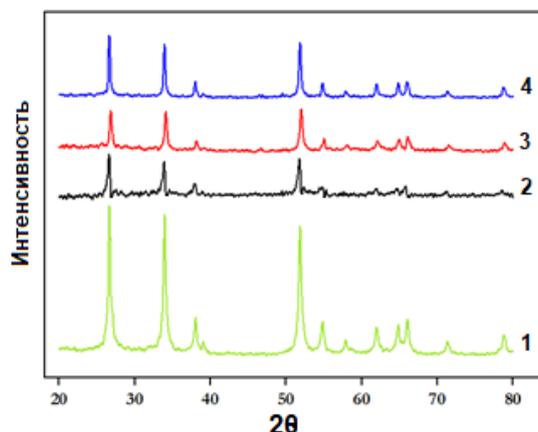


Рисунок 1 – Рентгенограммы чистого (1) и модифицированного SnO<sub>2</sub>, полученного при 600 (2), 700 (3) и 800 (4) °С

Материалы являются наноразмерными, что подтверждается расчетами ОКР по формуле Шеррера. Средний размер кристаллитов, формирующих пленки, составляет 22, 23 и 27 нм для материалов, полученных при температурах 600, 700 и 800 °С соответственно. По полученным данным можно сделать вывод о том, что повышение температуры пиролиза привело к увеличению средних размеров частиц синтезированных материалов.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-29-00203, <https://rscf.ru/project/24-29-00203/>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Roy H. et al. Toxic dye removal, remediation, and mechanism with doped SnO<sub>2</sub>-based nanocomposite photocatalysts: A critical review // *Journal of Water Process Engineering*. – 2023. – V. 54. – P. 104069.
2. 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.
3. Petrov, V. V. High Gas Sensitivity to Nitrogen Dioxide of Nanocomposite ZnO-SnO<sub>2</sub> Films Activated by a Surface Electric Field / Petrov, V. V., Ivanishcheva, A. P., Volkova, M. G., Storozhenko, V. Y., Gulyaeva, I. A., Pankov, I. V., Volochaev, V.A., Khubezhov, S.A., Bayan, E. M. // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12, №12. – P. 2025.

S.A. Hanna<sup>1</sup>, A.A. Leonova<sup>2</sup>, O.A. Bulavchenko<sup>2</sup>,  
A.V. Ishchenko<sup>1,2</sup>, N.F. Ereemeev<sup>1,2</sup>, Y.N. Bepalko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

## ACTIVE AND STABLE CATALYSTS BASED ON HIGH-ENTROPY OXIDES WITH PEROVSKITE STRUCTURE FOR ETHANOL REFORMING

One of the most significant processes for industry and energy is the conversion of hydrocarbons into hydrogen and synthesis gas. The formation of hydrogen by the steam reforming of ethanol has garnered significant attention lately due to growing concerns about the efficient use of bio-ethanol and its possible usage in fuel cells. It's an endothermic process, the ethanol steam reforming reaction yields six moles of H<sub>2</sub> for every mole of reacting ethanol.



With a high hydrogen capacity, ethanol is a transportable, non-toxic, renewable material. The primary problem with ethanol conversion catalysts is that the coke formation occurs quickly, deactivating them in the process. One of the key characteristics of perovskites is their high oxygen mobility, which can be used to create catalysts with high activity and stability. The structure of substituted manganites with general formula ABO<sub>3</sub> is correspond to that of perovskite. The impact of compositional variations on characteristics when two cations are present in both the A and B locations has been the focus of numerous investigations. High-entropy oxides (HEOs) are systems containing numerous cations in the equimolar ratio are particularly interesting to research. LaMnO<sub>3</sub>, La(Cr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> and La(Ti<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> were synthesized via Pechini and citrate methods. Catalysts with 5 wt. % Ni were prepared by the incipient wetness impregnation of obtained oxides with a water solution of Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> followed by drying and calcination at 700°C in air. XRD, N<sub>2</sub>-adsorption desorption, TEM with EDX analysis, H<sub>2</sub>-TPR, temperature-programmed oxygen isotope exchange were used for the characterizations. The single-phase nature of all the samples and their matching perovskite-structured oxide were shown by the XRD data. According to the N<sub>2</sub>-adsorption isotherms the supports match the II type in the IUPAC classification, which is typical of macro-porous materials. The HEOs have a specific surface area of about 20 m<sup>2</sup>/g, which marginally reduces after Ni deposition. Using ethanol 2%, H<sub>2</sub>O 8% and the remaining N<sub>2</sub>, the catalytic activity was conducted at 500-800°C. The principal products produced were H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. Both

the yield of hydrogen and the conversion of reagents increase with temperature. The full conversion of ethanol occurs at 650°C, which is a comparatively low temperature. In the TEM pictures the homogeneous distribution of cations of the HEOs before and after Ni deposition was observed. The results after the catalytic test indicate that the sample surface contains relatively little carbon. After 16 hours of reaction the catalyst was stable with high conversion of ethanol and hydrogen yield.

*The work was supported by the Russian Science Foundation  
(Project 24-23-20119)*

УДК 538.911

А.А. Чуракова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН;

<sup>2</sup>Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

## **КОРРОЗИОННО-МЕХАНИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА TiNi С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ**

Сплавы с памятью формы (СПФ) нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов. Особый класс сплавов с памятью формы составляют сплавы никеля и титана - сплавы NiTi. Диапазон их применения зависит от температуры мартенситного превращения и механических свойств [1-2]. Для использования сплавов TiNi в качестве устройств, работающих в коррозионных средах, или в качестве материалов имплантатов, предъявляет к ним повышенные требования по коррозионной стойкости в различных средах.

Результаты исследований коррозионных характеристик никелида титана противоречивы. Потенциодинамические измерения, проведенные в различных работах, показали, что оба компонента сплавов никелида титана пассивируются в серной кислоте.

Поляризационные кривые, снятые в речной воде состава (мг/л: NaHCO<sub>3</sub> – 300, CaCl<sub>2</sub> – 50, MgSO<sub>4</sub> – 50), свидетельствуют о том, что на чистом титане возможно лишь слабое и кратковременное выделение кислорода при потенциале 1,6 В, то оно подавляется параллельно протекающему анодному окислению титана, что приводит к утолщению оксидной пленки. Напротив, никель из-за наличия в речной воде хлоридов плохо поддается пассивации и при потенциале 0,4–0,5 В подвергается точечной коррозии. Никель вносит значительный вклад в увеличение электронной проводимости пленок, образующихся на его

сплавах с титаном. Защита никелида титана от коррозии, особенно локальной коррозии, обусловлена наличием на его поверхности наружного слоя пленки оксидов титана, причем чем плотнее и однороднее по структуре и фазовому составу оксидный слой, тем выше коррозионная стойкость никелида титана и тем ближе он по коррозионным свойствам к титану и сплавам на его основе. Но особенности сплавов TiNi и широкий диапазон характеристик данных сплавов предполагает то, что возможно расширение сферы применения в том числе и в нефтяной и нефтехимической промышленности.

Однако отсутствуют исследования коррозионно-механической стойкости сплавов TiNi в различных коррозионных средах.

В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав TiNi с большим содержанием Ni относительно стехиометрии:  $Ti_{49,3}Ni_{50,7}$ , имеющие при комнатной температуре структуру аустенита B2.

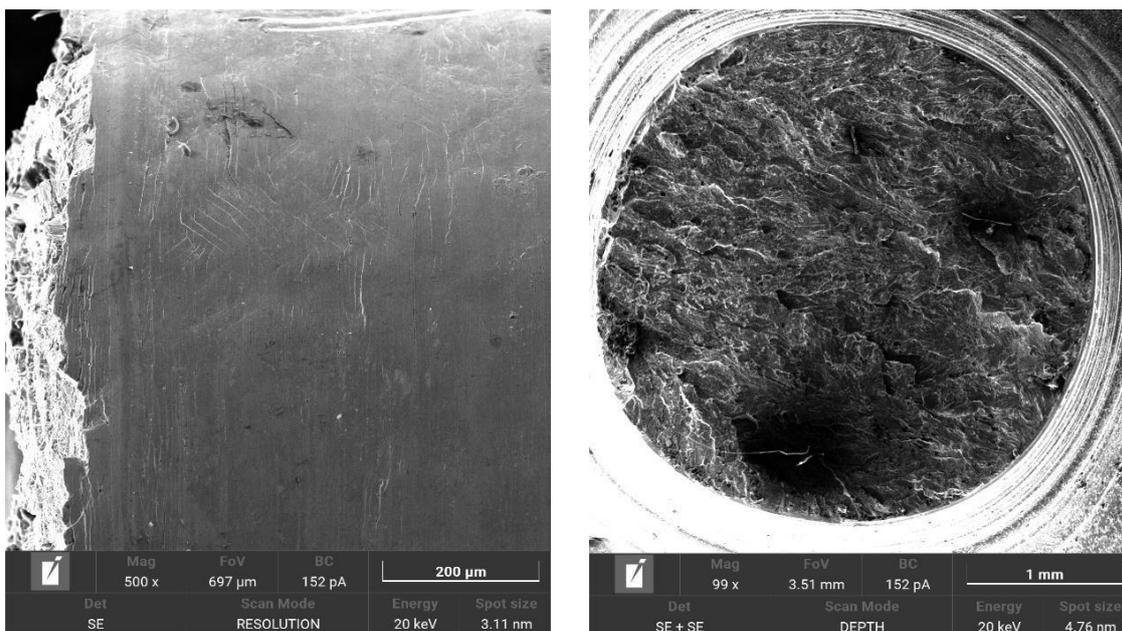
Для формирования твердого раствора на основе фазы TiNi и исключения предыстории получения материала проводилась закалка сплава из области гомогенности (от 800 °C 1 час) в воду. В качестве коррозионных сред использовались следующие растворы: 0,9 % NaCl, растворы Рингера и Хэнкса.

Исследования коррозионной прочности проводились на стандартных объемных образцах в крупнозернистом состоянии путем механических испытаний на растяжение по схеме одноосного растяжения со скоростью перемещения траверсы  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (0,0216 мм/мин). Испытания проводились как на воздухе при температуре 24 °C, так и в среде растворах Хэнкса, Рингера и 0,9% NaCl при температуре 37 °C.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в коррозионных средах наблюдается снижение предела прочности и предела текучести от 1 до 6,3 % в зависимости от коррозионной среды. Наибольшее снижение характерно для раствора Хэнкса, наименьшее для раствора Рингера.

В исходном состоянии на поверхности наблюдаются полосы деформации с характерным рельефом, излом квази-хрупкий с характерными ступеньками и гребнями, однако при больших увеличениях можно наблюдать ямки более характерные для вязкого разрушения.

Испытания в растворе Рингера не приводят к изменениям характера разрушения, на поверхности наблюдаются более выраженные полосы деформации.



**Рисунок 1 – Фотография поверхности (а) и фрактография излома (б) сплава TiNi в исходном крупнозернистом состоянии при испытаниях в растворе Рингера**

В растворе 0,9% NaCl на поверхности образца помимо полос деформации наблюдаются в небольшом количестве продукты коррозии, излом имеет более выраженный вязкий характер с ямками различного диаметра и глубины.

На образце после испытания в растворе Хэнкса по всей поверхности образца наблюдаются продукты коррозии и незначительные питтинговые коррозионные повреждения небольшого диаметра расположенные ближе к оси растяжения. Характер разрушения не изменился, для него также характерны как гребни, так и ямки.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. K. Otsuka. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys / K. Otsuka, X. Ren // Prog. Mater. Sci. – 2005. – V. 50. Is. 5. – pp. 511-678.
2. Устинская, Т.Н. Состав, электрохимические и защитные свойства анодных пленок на интерметаллиде TiNi / Т.Н. Устинская, Н.Д. Томашов, Е.Н. Лубник // Электрохимия. – 1987. – вып. 23 – С.254-259.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)  
И ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЭТИХ ПРОЦЕССОВ  
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ  
СВОЙСТВА**

**Введение**

В последние годы особое место в области материаловедения занимают материалы, обладающие наноразмерными геометрическими параметрами: ультрадисперсные частицы, микрокластеры, наночастицы, тонкие пленки [1]. Технологии тонких плёнок – одни из наиболее интенсивно развивающихся областей техники, которые включают: сенсорику, оптику, электронику, энергетику, химические источники тока и др. [2].

Наиболее перспективной областью применения тонких пленок оксида вольфрама ( $WO_3$ ) в оптике – это технология переменной оптической плотности в так называемых «Умных» окнах или Smart Window, основанная на электрохромном эффекте [3]. Электрохромный эффект (электрохромизм) в пленках  $WO_3$  – способность изменять собственную оптическую плотность в видимом диапазоне длин волн при инжекции и экстракции ионов ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $K^+$  и др.) возникающих под действием электрического поля или автономно в результате солнечного излучения (фотохромизм) [3,4]. Открытие электрохромного эффекта в пленках  $WO_3$  S.K. Deb в последней четверти прошлого столетия [4] привело к созданию «умных» и энергетически эффективных стекол с изменяемой оптической плотностью, управляемых электрическим сигналом. Дальнейшее развитие технологий электрохромных пленок  $WO_3$  связано с применением неэмиссионных индикаторных устройств (дисплей); антибликовых автомобильных зеркал заднего и бокового вида с управляемым коэффициентом светоотражения; оптических модуляторов и светофильтров [5].

Таким образом, задачи, связанные с получением тонких пленок  $WO_3$  актуальны в области современных технологий.

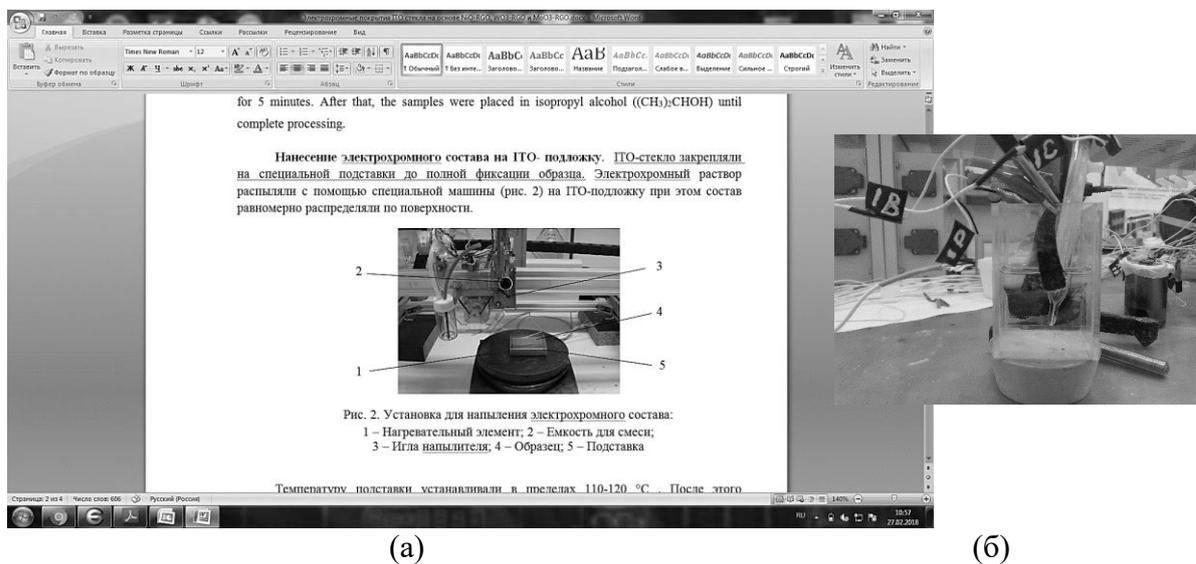
Цель работы: установление закономерностей формирования тонких пленок  $WO_3$  и разработка на их основе технологий получения

электрохромных покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами.

### Материалы и методы

Получение электрохромных пленок  $WO_3$  на поверхности прозрачного электрода ИТО осуществлялось двумя методами. Это механическое распыление жидкофазного электрохромного состава (суспензия) на основе гидратированных наночастиц  $WO_3$  и методом электрохимического (катодного) осаждения с нерастворимым анодом (платиновый или угольный электрод) из электролита (пероксидвольфрамовая кислота, разбавленная 30% изопропиловым спиртом), полученного путем растворения наноразмерного металлического вольфрама в 30%  $H_2O_2$ .

На рисунке 1 представлены технологии получения электрохромных пленок.



(а) (б)  
**Рисунок 1 – Установка для получения электрохромных пленок  $WO_3$  механическим распылением (а) и (б) – трехэлектродная ячейка для катодного осаждения пленок  $WO_3$ : 1 – нагревательный элемент; 2 – емкость для суспензии на основе гидратированного  $WO_3$ ; 3 – распылительная форсунка; 4 и 7 – ИТО-стекло; 5 – подставка; 6 – электролит осаждения на основе пероксидвольфрамовой кислоты; 8 – угольный анод; 9 – электрод сравнения.**

После получения пленок оксида вольфрама, образцы подвергались термической обработке для образования кристаллической структуры при температуре 250, 300 и 400 °С соответственно. Затем образцы исследовали электрохимическими и спектроскопическими методами. Методом электронной сканирующей микроскопии (СЭМ) была исследована морфология поверхности и структурные особенности полученных пленок.

## Результаты и их обсуждение

СЭМ-изображения структуры образцов электрохромных пленок  $WO_3$ , полученных механическим распылением и отожженных с помощью CVD-установки представлены на рис. 2а и катодным осаждением рис. 2б соответственно. Исходя из рис. 2, пленки, нанесенные механическим распылением, имели иерархическую структуру, представленную массивом наночастиц  $WO_3$  (рис. 2а). В то же время пленки  $WO_3$ , полученные катодным осаждением обладали гладкой поверхностью, что наблюдалось даже при большем масштабировании образца (рис. 2б).

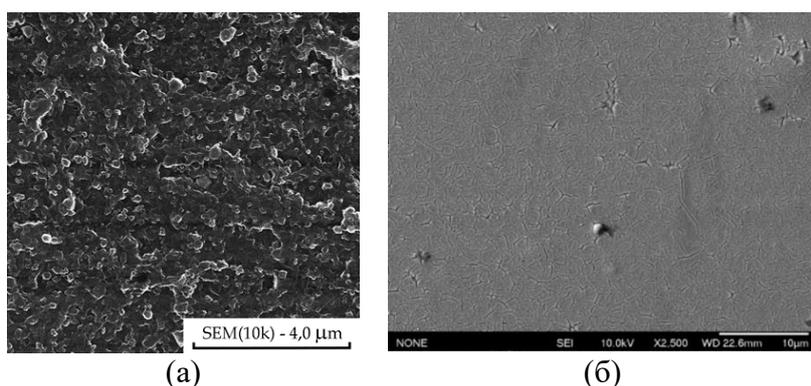


Рисунок 2 – СЭМ-изображения нанокompозитных электрохромных пленок  $WO_3$ , полученных механическим распылением при температуре  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и (б) – катодным осаждением.

Образцы электрохромных пленок  $WO_3$  были получены электрохимическим (катодным) осаждением из электролита и механическим распылением с последующей термической обработкой (отжиг при температуре  $250\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе). Для этих образцов исследованы ЦВА-зависимости на разных скоростях развертки потенциала  $20 - 50\text{ мВ/с}$  в  $0,01\text{ М H}_2\text{SO}_4$  (рис. 3).

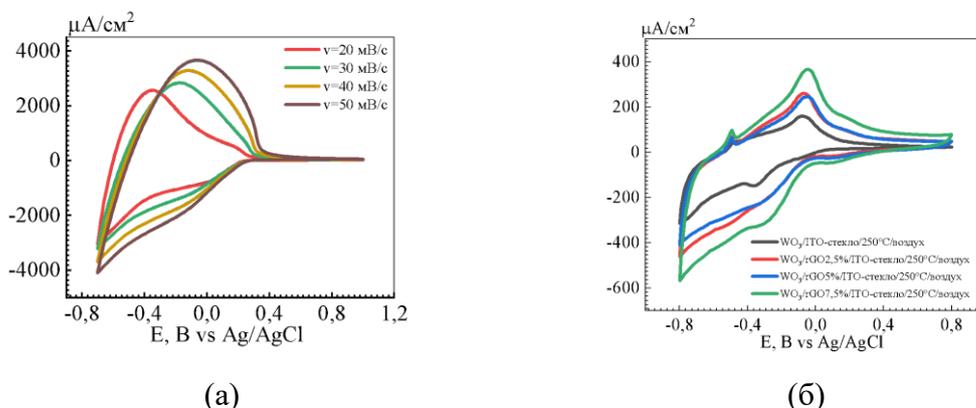


Рисунок 3 – ЦВА-зависимости в  $0,01\text{ М H}_2\text{SO}_4$  при  $v = 20\text{ мВ/с}$  электродов  $WO_3$ , полученных электрохимическим (катодным) осаждением (а) и (б) – механическим распылением и отожженных при температуре  $250\text{ }^\circ\text{C}$

В соответствии с рис. 3б, ЦВА-зависимости пленок  $WO_3$ , нанесенных механическим распылением имели дополнительные анодные пики по сравнению с рис. 3а, что незначительно увеличивало продолжительность электрохромного переключения.

### **Заключение**

В результате проведенных исследований, исходя из электрохимического анализа, было выявлено, что пленки  $WO_3$ , полученные электрохимическим осаждением, обладали рядом преимуществ:

- 1) Меньшим временем электрохромного переключения 1-2 с;
- 2) Лучшей эффективностью окрашивания за счёт образования равномерного слоя и отсутствия отдельных центров окрашивания, меньшей толщины от 10 нм до 10 мкм по сравнению с пленками, полученными механическим распылением, толщина которых составляла 100 – 400 мкм.

Таким образом электрохромные пленки  $WO_3$ , полученные электрохимическим (катодным) осаждением могут быть рекомендованы в технологиях электрохромного стекла. В свою очередь, пленки  $WO_3$ , нанесенные механическим распылением имели высокую пористость, что делает их перспективными в технологиях суперконденсаторов нового поколения.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке  
Московского Политехнического Университета  
в рамках программы грантов им. П.Л. Капицы.*

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Тонкопленочные неорганические наносистемы/ под ред. В.В. Козика. – Томск: Томский государственный университет, 2012. – 134 с.
2. Методы получения тонких пленок: практическое пособие/В.А. Гольдаде, Н.Н. Федосенко. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2015. –41 с.
3. Щегольков А.В., Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Щегольков А.В., Туголуков Е.Н. Оптически регулируемые нанокompозитные электрохромные пленки  $WO_3/rGO$  для управления светопропусканием и защита от электромагнитного излучения// Вопросы материаловедения. – 2020. – №1(101). – С. 85-96.
4. Deb S.K. A Novel Electrophotographic System // Applied Optics. 1969. V. 8. P. 192-195.
5. Granqvist C.G., Pehlivan I.B., Green S.V., Lansaker P.C., Niklasson G.A. Oxide-Based Electrochromics: Advances in Materials and Devices // Mater Res. Soc. Symp. Proc. 2011. V. 1328. P. 11-22.

## ГРАНИЧНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Углеродные нанотрубки, являющиеся одним из наиболее известных и изучаемых в настоящее время наноматериалов, обладают большим потенциалом для практического применения в самых различных сферах. Посредством присоединения атомов, молекул, функциональных групп к поверхности нанотрубки и к ее границе возможна реализация управления свойствами материала и, соответственно, получение продукта с требуемыми характеристиками.

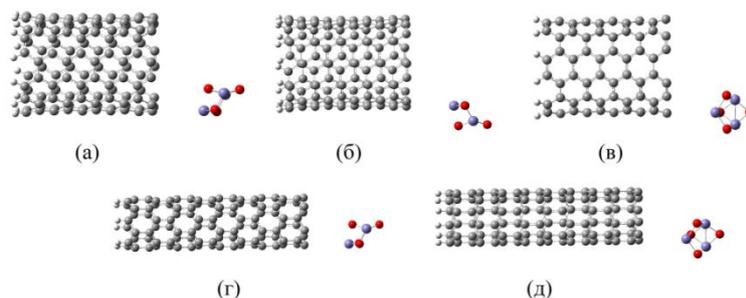
В литературе описаны способы экспериментального получения модифицированных оксидом железа углеродных нанотрубок [1]. Обосновывается их использование для очистки жидкостей от соединений металлов, органических веществ и для биомедицинских приложений [2-4]. Это обуславливает **актуальность** исследования механизмов взаимодействия углеродных нанотрубок с оксидом железа.

**Целью** настоящей работы являлось изучение процесса граничного модифицирования углеродных нанотрубок оксидом железа (II, III). Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. провести компьютерное моделирование присоединения кластера оксида железа (II, III) к границам углеродных нанотрубок типа “кресло” (6,6) и “зигзаг” (6,0);
2. построить профили поверхности потенциальной энергии, определить расстояние и энергию адсорбции.

Все расчеты производились в рамках теории функционала плотности на уровне теории B3LYP/6-31G. Рассмотрение взаимодействия углеродных нанотрубок и оксида железа (II, III) проводилось в рамках кластерной модели. Для компенсации оборванных на одной из границ нанотрубки химических связей ее конец замыкался псевдоатомами, в качестве которых выступали атомы водорода.

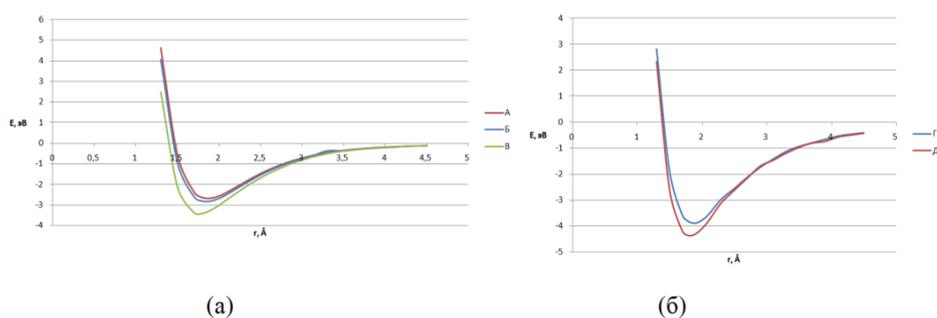
Присоединение кластера оксида железа к границе углеродной нанотрубки (6,6) производилось при трех различных ориентациях взаимодействующих объектов, обозначим их как ориентации А (рис. 1а), Б (рис. 1б), В (рис. 1в). В случае нанотрубки (6,0) рассматривались две ориентации, обозначим их как ориентации Г (рис. 1г) и Д (рис. 1д).



**Рисунок 1 – Взаимная ориентация нанотрубок (6,6) (а, б, в) и (6,0) (г, д) и оксида железа**

На каждом этапе приближения фиксировалась энергия системы для построения профиля поверхности потенциальной энергии взаимодействия. По нему впоследствии определялась энергия адсорбции  $E_a$  и расстояние  $r_a$ , на котором образуется связь.

Рассмотрим построенные профили поверхности потенциальной энергии (рис. 2). Здесь наблюдается взаимодействие во всех рассмотренных положениях для обоих типов нанотрубок. Для нанотрубки типа “кресло” наиболее энергетически выгодным является присоединение при ориентации В. В таком случае энергия адсорбции  $E_a$  составляет 3,4 эВ, а расстояние адсорбции составляет 1,8 Å (рис. 2а). Для нанотрубки типа “зигзаг” более энергетически выгодным является присоединение при ориентации Д. Энергия адсорбции  $E_a$  в таком случае составляет 4,4 эВ, расстояние адсорбции составляет 1,8 Å.



**Рисунок 2 – Профили поверхности потенциальной энергии взаимодействия нанотрубки (6,6) (а) и (6,0) (б) и оксида железа (II, III).**

Таким образом, в ходе работы были изучены механизмы взаимодействия оксида железа (II, III) с углеродными нанотрубками с различной хиральностью, получены профили поверхностей потенциальной энергии взаимодействия, определены энергетические характеристики процесса адсорбции при граничном модифицировании. На основании всего вышесказанного можно сделать следующие **выводы**:

- энергетические характеристики процесса граничного модифицирования углеродных нанотрубок оксидом железа зависят от хи-

ральности нанотрубок и взаимной ориентации взаимодействующих объектов;

- при граничном модифицировании нанотрубки типа “кресло” более энергетически выгодным является присоединение при ориентации В, типа “зигзаг” – при ориентации Д.

*Работа выполнена в рамках государственного задания  
Министерства науки и высшего образования РФ  
(тема “FZUU-2023-0001”).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sadegh, H. Study in synthesis and characterization of carbon nanotubes decorated by magnetic iron oxide nanoparticles / H. Sadegh, R. Shahryari-ghoshekandi, M. Kazemi //International Nano Letters. – 2014. – V. 4. – P. 129-135.

2. Peng, X. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pb (II) and Cu (II) from water / X. Peng, Z. Luan, Z. Di, Z. Zhang, C. Zhu //Carbon. – 2005. – V. 43. – №. 4. – P. 880-883.

3. Yu, F. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles functionalized multi-walled carbon nanotubes for toluene, ethylbenzene and xylene removal from aqueous solution / F. Yu, J. Ma, J. Wang, M. Zhang, J. Zheng //Chemosphere. – 2016. – V. 146. – P. 162-172.

4. Choi J.H. et al. Multimodal biomedical imaging with asymmetric single-walled carbon nanotube/iron oxide nanoparticle complexes / J.H. Choi, F.T. Nguyen, P.W. Barone, D.A. Heller, A.E. Moll, D.Patel, S.A. Boppart, M.S. Strano //Nano letters. – 2007. – V. 7. – №. 4. – P. 861-867.

**SELECTION OF A CHIRAL MODIFIER AS A COMPOSITION  
OF AN ENANTHIOSELECTIVE COMPOSITE SENSOR  
BY CALCULATED REDOX POTENTIAL DIFFERENCES**

Using the example of optically active analytes, we have shown that the effectiveness of a porous chiral modifier as part of a composite voltammetric sensor [1] can be predicted by the difference in adsorption energies of the analyte enantiomers in the modifier cavity [2].

We believe that  $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$  (1) may turn out to be a more universal parameter, since its applicability is not limited to the case of porous chiral modifiers.

$$\Delta E_{\text{Red/Ox}} = E_{\text{Red/Ox}}(S_{\text{Analit}} * R_{\text{Mod}}) - E_{\text{Red/Ox}}(R_{\text{Analit}} * R_{\text{Mod}}) \quad (1)$$

In this study, we compared the calculated values of  $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$  obtained for analytes (Trp, Tyr, Nap) with experimentally found differences  $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$  for the same analytes on sensors: Carbon Black Paste Electrode (CBPE) and Glassy Carbon Electrode (GCE/ PEC).

The following amino acids were used as chiral modifiers both in the experiment and in the calculations (Table 1). As a calculation method, we used semi-empirical approximations SM5.2/AM1, which provide adequate accuracy when calculating the Red/Ox potentials of organic compounds [3,4].

**Table 1 – Potential differences  $\Delta E_{\text{Red/Ox}}(\text{R/S})$ , eV between complexes of R- or S-analytes with a modifier on CBPE and GCE/PEC sensors**

Sensor	Analit											
	CBPE						GCE/PEC					
	$i_{p1}/i_{p2}$ D/L ... L/D			$\Delta E_p$ , mV D-L ... L-D			$i_{p1}/i_{p2}$ D/L ... L/D			$\Delta E_p$ , mV D-L ... L-D		
Modifier	Trp	Tyr	Nap	Trp	Tyr	Nap	Trp	Tyr	Nap	Trp	Tyr	Nap
w/o	–	–	–	–	–	–	1.11	–	1.1	26	–	14
L-His	1.09	1.08	1.27	4	5	12	1.12	1.20	1.06	2	18	5
L-Glu	1.05	1.12	1.17	1	3	4	1.02	1.01	1.04	20	16	19
L-Pro	1.09	1.04	1.10	15	20	2	1.15	1.05	1.16	31	4	1
L-Asp	1.03	1.40	–	17	21	–	1.09	1.78	1.17	1	3	26
L-Ala	1.38	1.22	–	27	24	–	1.09	1.03	1.37	11	9	18
L-Ile	1.57	–	–	25	–	–	1.06	1.29	–	9	7	–
L-Hyp	1.80	1.47	1.09	25	13	15	1.44	1.38	–	5	9	–
L-Thr	1.00	–	1.29	14	–	7	–	1.08	–	–	12	–

The calculated differences  $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$  for chiral analytes show that the value of  $\Delta E_{\text{Red/Ox}}$  depends on the structure and type of modifier used. In addition, we observe a correlation for the CBPE sensor, which allows us to

use this approach to theoretically predict the amount of enantioselectivity provided by the selector in the composite sensor.

The work was carried out with the financial support of the Russian Scientific Foundation (project No. 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>)

#### LITERATURE

1. V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 75, No. 12. – P. 1514-1526. – DOI 10.1134/S1061934820120102. – EDN SRLPLA.

2. R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // *Chirality*. 34:11 (2022) 1472-1488

3. I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // *Electrochimica Acta*. 298 (2019) 423-430

4. И.В. Вакулин, Д.В. Бугаец, Р.А. Зильберг // *Бутлеровские сообщения*. – 2017. – Т. 52, № 11. – С. 53-59. – EDN YSXHKH.

## CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES FOR SUPERCAPACITORS

Carbon nanomaterials are very promising new materials in modern times. This work mainly includes the use of strong oxidizing solutions to modify carbon nanotubes and their characterization and analysis [1, 2]. However, there is currently no report on the composite manufacturing of graphene and carbon nanotubes for supercapacitors. Research on this topic can provide a theoretical and experimental basis for future research on supercapacitors.

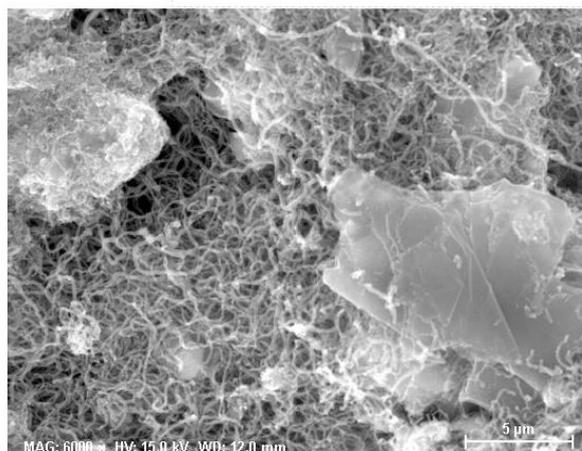
We investigate the CNMs synthesized from methane-air mixture by the electric-arc method at atmospheric pressure in the presence of the Ni catalyst. The aqueous suspension (0.1 wt.%) of synthesized carbon masses undergoes ultrasonic treatment to separate them [1]. The fraction of CNMs is observed on the surface of the suspension after ultrasonic treatment at specific power of  $7 \text{ kJ ml}^{-1}$  and frequency of 20 kilohertz.

For the treatment of carbon nanotubes, the sample was accurately weighed 0.5 g of CNT and dissolved in 50 ml of 20% sulfuric acid solution, and add 25 ml of 63% nitric acid and 25 ml of 37% hydrogen peroxide was slowly added and all mixture was heated on the electric furnace to  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  and held in 2 hours.

Pour the heated carbon nanotube mixed solution into the separatory funnel, add an appropriate amount of distilled water, and let it sit for 20 minutes. After activation, the mixture is repeatedly (5-6 times) washed with distilled water, followed by settling and decantation to  $\text{pH} = 3-4$ . It was filtered (on a vacuum filter) and dried at a temperature of  $110 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  to a constant mass. The amount of dissolved product was estimated from the mass difference of the CNT before and after the experiment.

The composition and structure of CNTs were determined by scanning electron microscopy and energy dispersive chemical analysis using a JSM-5610 LV scanning electron microscope and EDX JED-2201 JEOL chemical analysis system (Japan).

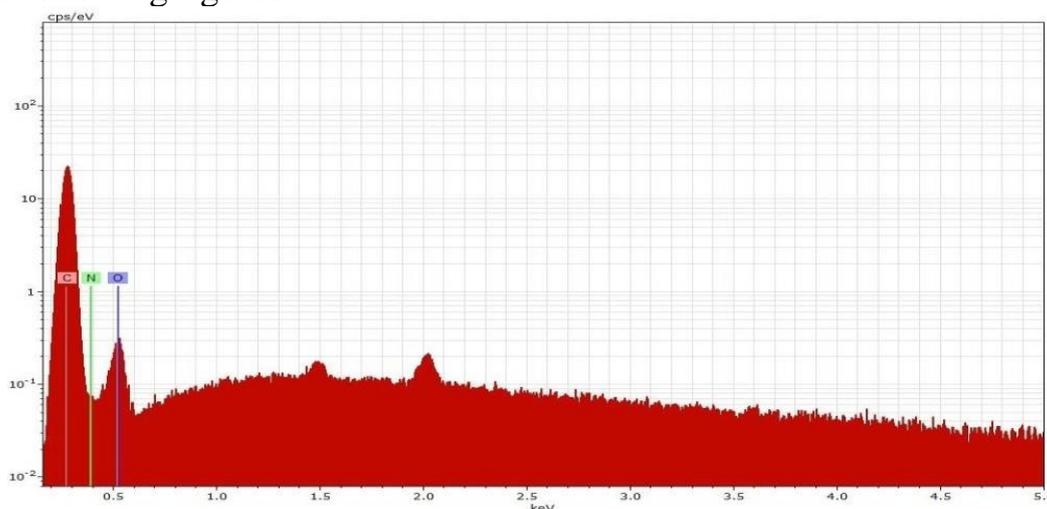
The results of research sample unmodified carbon nanotube. According to scanning electron microscopy, sample of unmodified carbon nanotube consisted of carbon nanotubes, nanofibers, and amorphous carbon. Following figure shows an image of sample of unmodified carbon nanotube taken using a scanning electron microscope.



**Figure 1 – SEM image of unmodified carbon nanotube**

The results of EDX analysis confirmed the crystalline nature of nanotubes activated in a nitric-sulphuric acid medium. In this work, we studied the electrochemical activity and X-ray spectra of carbon nanotubes treated in various ways. This is expected to form the basis for the development of high-performance carbon supercapacitors.

Fluoroscopy of CNT sample of modified carbon nanotube is shown in the following figures.



**Figure 2 – EDX fluoroscopy of CNT sample of modified carbon nanotube**

The analysis showed two peaks corresponding to C  $K\alpha$ , O  $K\alpha$ , respectively, related to the presence of C, and O elements in the sample of unmodified carbon nanotube.

The quantitative analysis for carbon nanotubes before and after treatment confirms that the percentage weight of C, which corresponds to CNTs, was lost 0.12%. It cannot be used to determine amorphous carbon content.

The O refers to the groups of oxide which are produced by a purification process by using nitric acid.

According to the elemental analysis results, it can be seen that after sulfuric acid and nitric acid treatment, the carbon content increased by 2.84 wt.% compared with the original CNT, while the oxygen content increases, the heavy metal (Al, Ni) impurities decrease.

Elemental analysis of modified carbon nanotube proved that chemical treatment with a mixture of sulfuric acid and hydrogen peroxide increased the carbon and oxygen content and decreased the heavy metal and catalyst content.

The carbon content decreased, but the oxygen content increased, which indicated the presence of various functional groups. Elemental analysis of modified carbon nanotube proved that chemical treatment with hydrogen peroxide.

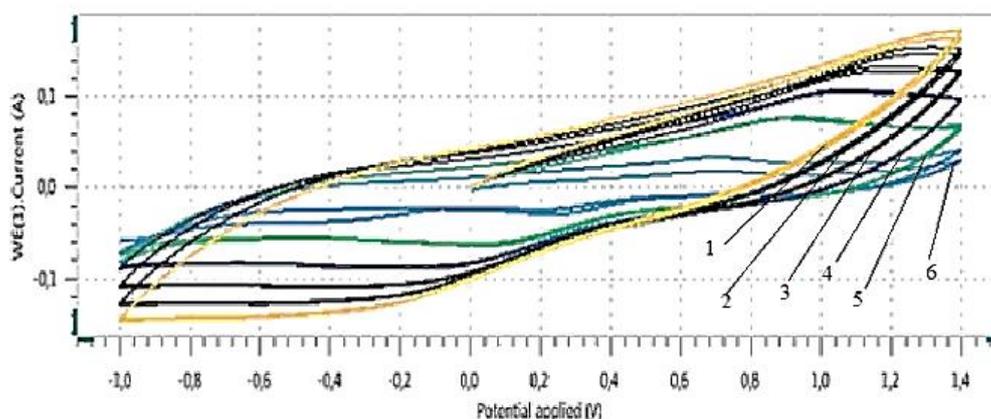
The functional group characteristics of the carbon nanotube sample surface before and after modification were analyzed by infrared spectroscopy, and the results are shown in the figure. It can be seen from the figure that the intensity of the COOH peak at a wave number of around  $1720\text{ cm}^{-1}$  is enhanced, and the intensity of the C-OH peak at a wave number of around  $1090\text{ cm}^{-1}$  is somewhat weakened.

**Table 2– Results of elemental analysis of CNTs**

Element	unmodified carbon nanotube, masses. %	modified carbon nanotube, masses. %
C	84,32	89,44
O	2,56	10,56
Al	8,5	–
Ni	4,02	–
Ca	0,6	–

Cyclic voltammetry tests were conducted at five different sweep rates of 5, 10, 28, 46, 64, 82 and 100 mV/s in the potential range of -1 to 1.4 V.

It can be seen from Figure 4 that as the scanning speed increases, the current densities of the oxidation peaks and reduction peaks corresponding to the two electrodes increase and shift toward the scanning direction, which shows that the modified carbon nanotubes have improved conductivity.



**Figure 3 – Cyclic voltammetry curves of modified carbon nanotube electrodes at different scanning speeds in 20% sulfuric acid solution**

Moreover, it can also be seen that the peak current density values on the modified carbon nanotube electrode at different scanning speeds are greater than those of the unmodified carbon nanotube electrode, indicating that the modified carbon nanotube has better catalytic activity for the electrode reaction.

#### REFERENCE

1. Pulse-reverse treatment of carbon nanomaterials for the electrochemical storage of energy / V.V. Zhylinski [et al.] / J. Phys.: Conf. Ser. – 2011. – Vol. 291, N. 1. – 012024
2. Effect of carbon nanotube composite electrode modified by liquid phase oxidation method on the performance of vanadium batteries // Lian Wei [et al.] / J. Nonferrous Metals (Smelting Part). – 2023. – Vol. 11. – P. 96-105.

**POLYMER COMPOSITE AND NANOCOMPOSITE THIN-FILM  
STRUCTURES FOR ORGANIC ELECTRONICS**

Flexible conductive polymers one of the most important materials for creating new-generation small-sized, energy-efficient wearable electronic devices. In addition to the basic requirements for the components of such devices, for example, charge mobility, gate resistance, permissible current, opening voltage, resistivity and others, parameters such as elasticity, flexibility and biocompatibility play an important role. It is important that in many cases these requirements are mutually exclusive, and it seems to be a non-trivial task to obtain a material with all the noted properties at the proper levels at the same time.

One of the drawbacks of conductive polymers is that they have low conductivity in thin films, and increasing the thickness to increase conductivity leads to a deterioration of the physical and mechanical properties, up to the loss of the required flexibility. One of the successful strategies to overcome the noted shortcomings in the creation of materials for flexible wearable devices is to use composites [1-3]. With this approach, it is possible to increase the conductivity or provide semiconductor properties by introducing nanoparticles of substances with the desired properties into the matrix of a conductive polymer.

Using atomic force microscopy, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, the morphology and mobility of charge carriers in composite films with a thickness of no more than 500 nm obtained on the basis of a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinimide [4, 5]. with addition of particles of carbon materials were studied and estimated.

The following carbon materials were used: single-walled carbon nanotubes, graphene oxide, and carbon-containing sorbents with different specific surfaces (Carboblack C and Carbopack). Moreover, the studied materials in the form of films were used as a transport layer in the structure of field-effect transistors.

The output and transfer characteristics of the transistors obtained were measured. According to the results of measurements of the mobility of charge carriers,  $\mu$ , ranges from 0.341 to 1.123  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , depending on the type of carbon material added.

The best result was demonstrated by films based on a composite containing simultaneously single-walled carbon nanotubes and graphene oxide ( $\mu = 10.972 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

## LITERATURE

1. Composite and Nanocomposite Thin-film Structures Based on Chitosan Succinamide / R. Salikhov, R. Zilberg, I. Mullagaliev [et al.] // *Current Nanomedicine*. – 2023. – No. 6/II. – P. 1-5. – DOI 10.2174/0124681873279865231126034248. – EDN QZSIKI.

2. Nanocomposite thin-film structures based on a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide with SWCNT / R. B. Salikhov, R. A. Zilberg, E. O. Bulysheva [et al.] // *Letters on Materials*. – 2023. – Vol. 13, No. 2(50). – P. 132-137. – DOI 10.22226/2410-3535-2023-2-132-137. – EDN QQXFPB.

3. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and graphene oxide fillers / R. B. Salikhov, R. A. Zilberg, I. N. Mullagaliev [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32, No. 4. – P. 520-522. – DOI 10.1016/j.mencom.2022.07.029. – EDN PQGBMB.

4. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488. – DOI 10.1002/chir.23502. – EDN JWSNCA.

5. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // *Inorganics*. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117. – EDN CLFIKF.

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОМ АППАРАТЕ**

Водные растворы электролитов наиболее эффективно разделять в поле действия электрических сил с участием ионообменных мембран. В случаях небольших объемов разделяемых водных растворов и в исследовательских целях целесообразно использование электромембранного аппарата [1], состоящего из пары ионообменных мембран и электродов, помещенных в емкость с раствором. В результате образуются две электродные камеры и одна камера с разделяемым раствором – рабочая. Если со стороны анода расположить анионообменную мембрану, а со стороны катода – катионообменную, то исследуемый раствор будет обессоливаться в процессе прохождения электрического тока.

Основной трудностью при осуществлении описываемого процесса является возникающее на границе раздела мембрана/раствор явление концентрационной поляризации. Различия в скорости движения ионов в фазе мембраны и в фазе раствора приводит к образованию областей растворов с пониженной концентрацией ионов в растворе с отдающей стороны мембраны (диффузионных слоев). В трехкамерном обессоливающем электромембранном аппарате эти области будут располагаться у поверхности ионообменных мембран в рабочей камере. Возникновение подобных областей приводит к увеличению общего омического сопротивления аппарата и снижению эффективности разделения.

Одним из путей увеличения эффективности разделения является уменьшение толщины диффузионного слоя [2], для чего увеличивают скорость движения раствора вдоль мембраны, уменьшают расстояние между мембранами, располагают турбулизаторы в межмембранном канале [3]. Однако, если конструктивно уменьшить расстояние между мембранами невозможно и аппарат работает в непроточном режиме, описанные способы невозможно осуществить.

Уменьшить толщину диффузионного слоя возможно добавлением в разделяемый раствор микрочастиц инертных не растворимых в воде. При движении данного раствора в камере частицы будут создавать свои линии тока и частично разрушать диффузионный слой.

Исследования проводились с использованием твердых частиц размером от 10 до 100 мкм. Содержание частиц 0,1%(масс.). Были исследованы два образца:

1. более половины частиц имели одинаковый размер;
2. с частицами различного размера из указанного диапазона.

В результате разделение водного раствора с содержанием твердых частиц второго образца проходило более интенсивно, чем с частицами первого образца, что можно объяснить большей степенью турбулизации водного раствора, содержащего твердые частицы различного размера.

Анализ полученных данных показал незначительное увеличение омического сопротивления аппарата, содержащего раствор с твердыми частицами по сравнению с аппаратом, заполненным раствором без частиц. Однако, эффективность разделения в первом случае значительно повышается, и итоговая величина выхода по току, характеризующая эффективность разделения и показывающая отношение фактической и теоретической перенесенной массы компонента под действием электрического тока, увеличивается для растворов, содержащих твердые частицы.

Использование предлагаемого способа интенсификации процесса разделения в электромебранном аппарате предполагает последующее разделение раствора от твердых частиц фильтрованием или в гидроциклоне.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Липин А.Г. Очистка сточных вод от моноаммонийфосфата в электромебранном аппарате / А.Г. Липин, А.А. Липин, Н.А. Архипов // Российский химический журнал. – 2019. – Т. 63. № 3-4. – С. 45-49.
2. Васильева В.И. Концентрационные поля и явления переноса в электромебранных системах / В.И. Васильева // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. – Воронежский государственный университет. Воронеж, – 2008.
3. Свитцов А.А. Снижение влияния концентрационной поляризации с помощью турбулизирующих элементов, выполненных в виде дисковых мешалок / А.А. Свитцов, Р.А. Одинцов // Мембраны. –2002. – № 13. – С. 33-36.

УДК 544.6.018

Г.Р. Баймуратова<sup>1</sup>, О.В. Ярмоленко<sup>1</sup>, П.А. Трошин<sup>1,2</sup>, О.А. Краевая<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия;

<sup>2</sup>Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Longyuan East 7th 26,  
Jinshui District, Zhengzhou 450003, China

## РАЗРАБОТКА ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СИСТЕМ СО СНИЖЕННОЙ ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬЮ ДЛЯ КАЛИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Разработка новых полностью безопасных электролитных систем для аккумуляторов с анодами из металлического калия является актуальной задачей на сегодняшний день. Однако стоит отметить, что использование калиевых анодов ограничено двумя факторами. Во-первых, дендриты калия, образующие на поверхности анода при циклировании провоцируют короткие замыкания. Во-вторых, металлический калий очень реакционноспособен и зачастую вступает в реакции с электролитом, что резко сокращает срок службы и уменьшает безопасность ячеек.

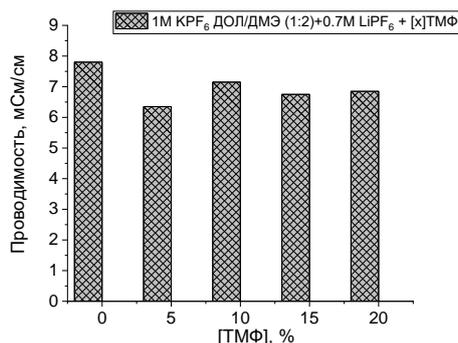
Нами ранее был получен гель-электролит на основе смеси 1М LiTFSI в смеси 1,2-диметоксиэтан /1,3-диоксолан (ДМЭ/ДОЛ) и 1М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (ЭК/ДМК), который позволил улучшить работу литиевых аккумуляторов, поднять величину их разрядной емкости и стабилизировать процессы заряда-разряда до 177-188 мАч/г [1]. В данной работе используется похожий подход для получения, образующегося *in situ* гель-электролита, но уже для калиевых аккумуляторов. Данная работа направлена на создание гель-электролитов для калиевых аккумуляторов, отличающихся высокой безопасностью. В работе предлагается использовать простой подход для получения гель-электролитов на основе 1М KPF<sub>6</sub> в смеси диоксолан/диметоксиэтан (1:2), 0.7М LiPF<sub>6</sub>, который служит инициатором полимеризации растворителей, и добавки триметилфосфата (ТМФ), которая позволяет увеличить безопасность аккумуляторов [2].

В таблице 1 приведены составы электролитов на основе 1М раствора KPF<sub>6</sub> в смеси ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF<sub>6</sub> с различной концентрацией ТМФ (0%, 10%, 15%, 20%, 30%, 40%, 50%).

Методом электрохимического импеданса была исследована ионная проводимость при температуре 20 °С. На рис.1 изображена зависимость удельной ионной проводимости от концентрации ТМФ для полученных электролитов. Видно, что добавка ТМФ в электролитную систему практически не влияет на ионную проводимость, которая составила 8-6 мСм/см.

**Таблица 1 – Составы образующихся *in situ* гель-электролитов**

№	Электролит
I	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub>
II	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub> + 5об.% ТМФ
III	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub> + 10об.% ТМФ
IV	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub> + 15об.% ТМФ
V	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub> + 20об.% ТМФ
VI	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub> + 30об.% ТМФ
VII	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub> + 40об.% ТМФ
VIII	1М KPF <sub>6</sub> ДОЛ/ДМЭ (1:2) + 0.7М LiPF <sub>6</sub> + 50об.% ТМФ

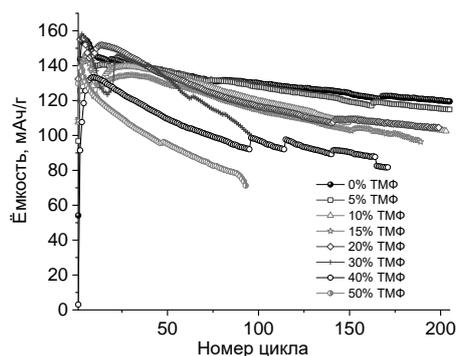


**Рисунок 1 – Зависимость ионной проводимости от концентрации триметилфосфата при T=20 °С.**

Термическую стабильность всех электролитов оценивали методом ТГА/ДСК. Показано, что снижение веса для 0 об. % ТМФ заканчивается при 150 °С, а с увеличением количества ТМФ заканчивается при 200-270 °С. Было измерено время горения электролитов без и с 20 об. % ТМФ с помощью теста зажигания [3]. Значительные огнезащитные свойства были достигнуты у *in situ*-электролита с содержанием ТМФ 20 об. %. Время самозатухания снизилось с 7 до 5 сек/г, что соответствует негорючим электролитам. Таким образом, 20 об. % ТМФ достаточно, с чтобы гарантировать огнестойкость, что хорошо согласуется с результатами более ранних исследований [4].

Вольтамперометрические исследования показали, что верхняя граница окна электрохимической стабильности (отн. К+/К) электролитов находится в диапазоне 4.1-4.5 В.

Результаты испытаний в ячейках К//PI (где PI-катодный материал на основе полиимида) (рис. 2) показали, что лучшие показатели по величине и стабильности разрядной емкости были получены для составов без ТМФ и с 5 об. % ТМФ – 154 и 144 мАч/г при плотности тока 35 мА/г. Следует отметить, как значение емкости, так и стабильность ячеек К//PI у составов с 0-20% ТМФ значительно лучше, чем у 30-50% ТМФ. Возможно, что резкое падение емкости вызвано тем, что добавка ТМФ вредит формирующемуся на поверхности анода/катада SEI (solid electrolyte interface).



**Рисунок 2 - Зависимость удельной емкости от номера цикла ячеек K//PI, циклирующихся в диапазоне потенциалов 1.5-3.5 В при плотности тока 35 мА/г**

Таким образом, путем введения триметилфосфата в 1М KPF<sub>6</sub> в смеси ДОЛ/ДМЭ (1:2) с иницирующим агентом 0.7М LiPF<sub>6</sub> разработан новый негорючий образующийся *in situ* гель-электролит. Полученные электролиты в прототипах аккумуляторов позволили получить удельную разрядную емкость ~145-115 мАч/г при плотности тока 35 мА/г в течение 200 циклов. Полученные огнестойкие гель-электролиты позволят улучшить безопасность и увеличить срок службы калий-ионных аккумуляторов с органическими катодами.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, проект FFSG-2022-0001 (122111700046-3) «Лаборатория перспективных электродных материалов для химических источников тока».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Baymuratova, G.R., Komissarova, E.A., Tulibaeva, G.Z., Yarmolenko, O.V., Troshin, P.A., Kraevaya, O.A. Ni(II) and Cu(II) Coordination polymers as anode material and their compatibility with electrolytes // *Mendeleev Communications*. – 2023. - Vol. 33. - №6. – P. 861–863.
2. Zheng J., Yang Y., Feng X., Li X., Zhen Xi., Chen W., Zhao Y. The polymerization capability of alkenyl phosphates and application as gel copolymer electrolytes for lithium ion batteries with high flame-retardancy // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 149. – P. 104535.
3. Xu, K., Ding M.S., Zhang, S., Allen, J.L., Jow T.R. An Attempt to Formulate Nonflammable Lithium Ion Electrolytes with Alkyl Phosphates and Phosphazenes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149. – P. A622.
4. Wang, X., Yasukawa, E., Kasuya, S. Nonflammable Trimethyl Phosphate Solvent-Containing Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: I. Fundamental Properties // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148. – P. A1058.

С.Н. Бегманов, Б.Ф. Мухиддинов,  
Х.М. Вапоев, О.Д. Турдиева  
Навоийский государственный горно-технологический университет,  
г. Навои, Узбекистан

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЙОДСОДЕРЖАЩИХ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВЫХ ВОД МЕСТОРОЖДЕНИЯ «УМИД»

Йод – это элемент с ярко выраженной биологической активностью, обладающий антисептическими свойствами, широко используемый в медицине, пищевой, фармацевтической промышленности.

Йодиды, молекулярный иод и йодаты являются основными формами йода, которые присутствуют в питьевой и морской воде и применяются в обогащении продуктов и биологических активных добавок для устранения дефицита йода в питании. Молекулярный йод используют в качестве бактерицидного средства, он также является важным реагентом или продуктом во многих аналитических реакциях.

В республике достаточно богата запасами йода, который содержится в гидротермальных попутных нефтяных водах. Йодсодержащие подземные воды расположены в основном в Ферганском, Бухаро-Каршинском артезианских бассейнах и на плато Устюрт. В Бухаро-Каршинском артезианском бассейне выявлено месторождений йодсодержащих вод, образование которых также связано с нефтяными залежами и нефтеносными породами: Крук, Умид. В этих подземных соленых водах содержится достаточное количество йода и его соединений для промышленного извлечения [1,2].

В качестве объекта исследования были взяты пластовые воды нефтяного месторождения «Умид» в Кашкадарьинской области. Исследования по определению количества исходного йодида в пластовой воде и остаточного йодида в переработанной воде проводили с использованием фотометрического и йодометрического методов анализа. Анализ состава пластовой воды месторождения «Умид» был проведён в центральной лаборатории АО «Навоиазот», результаты которого приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Результаты химического анализа пластовых вод месторождения «Умид»**

№	Месторождение	Катионы г/л				Анионы г/л			
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
1	Умид	6,4	0,9	35,5	0,6	0,2	0,4	69,4	0,05523

Для извлечения йодного компонента из пластовых вод нефтяного месторождения был использован электрохимический метод. Целесообразно чтобы, в этой работе, рН- среда была кислой. Было изучено изменение среды раствора под действием электрического тока. Для достижения этой среды раствора объемом 100 мл с рН =6,9 до рН=2,0 потребовалось напряжение тока 6 вольт в течение 40 мин.

Со временем, под воздействием тока, выделившийся хлор взаимодействуя с водой образует кислую среду. Провели исследования при разном объемном расходе 10-литрового потока воды за счет гидростатического давления. Анализ показал, что при расходе 1,5 мл воды, выделяется 98 % йода. Поскольку в пластовой воде высока концентрация хлора, то на аноде сперва начинает выделяться хлор [3]. Этот хлор окисляет йодид. Было изучено влияние температуры на выход йода в процессе электролиза. Учитывая повышение растворимости газообразного хлора при низких температурах, испытания проводились от 15<sup>0</sup>С до 65<sup>0</sup>С. С повышением температуры выход йода уменьшался. Основная причина этого состоит в том, что высвобождающиеся молекулы хлора в результате выхода из процесса электролиза, не успевают окислить йод, содержащийся в воде. Это приводит к снижению выхода продукта.

Со временем, под воздействием тока, выделившийся хлор взаимодействуя с водой образует кислую среду. Провели исследования при разном объемном расходе 10-литрового потока воды за счет гидростатического давления. Анализ показал, что при расходе 1,5 мл/мин воды, выделяется 98 % йода. Поскольку в пластовой воде большая концентрация хлора, то на аноде сперва начинает выделяться хлор [3]. Этот хлор окисляет йодид. Было изучено влияние температуры на выход йода в процессе электролиза. Учитывая повышение растворимости газообразного хлора при низких температурах, испытания проводились от 15<sup>0</sup>С до 65<sup>0</sup>С. С повышением температуры выход йода снижается. Основная причина этого состоит в том, что высвобождающиеся молекулы хлора в результате выхода из процесса электролиза, не успевают окислить йод, содержащийся в воде. Это приводит к снижению выхода продукта.

При выборе органических растворителей необходимо учитывать следующие свойства растворителя- как низкая растворимость в воде, хорошая растворимость в нём йода и отсутствие реакции взаимодействия с галогенами в обычных условиях. Для проведения экстракции, в отобранную воду из электролизера объемом 1000 мл, добавляли в различных объемах аликвоту из органической фазы и перемешивали. В качестве органического растворителя был взят бензол. Установлено,

что оптимальным соотношением органической фазы и водной фазы является 1:50. Важным аспектом процесса экстракции является достижение равновесия между органической и водной фазами. Было изучено влияние продолжительности времени экстракции (от 0 до 30 минут) на извлечение йода. Определено, что через 10 минут для окисленного йода было достигнуто равновесие процесса экстракции.

Йодную воду обогащали путем перевода йода из рафината в раствор. В качестве восстановителя был взят раствор сульфита натрия. Для обогащения были испытаны различные концентрации восстановителя. Для полного восстановления йода в йодид из 100 мл рафината израсходовали 25 мл 10% раствора сульфита натрия. Процесс восстановления проводился в нормальных условиях – при комнатной температуре и атмосферном давлении. За счет обогащения концентрация йодида в водной фазе возросла почти в 40 раз.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С.Н. Бегманов, Б.Ф. Мухиддинов, Х.М. Вапоев, А.Ф. Шодиев, “Извлечение йода из подземных вод химическими и электросорбционными методами” *O'zbekiston konchilik xabarnomasi* № 2 (81) 2020 79-82 бетлар.
2. S.N. Begmanov, B.F. Muhiddinov, H.M. Vapoyev, A.A. Barnoyev, “Umid neft koni qatlam suvlaridan yod komponentini ajratib olishning elektrokimyoviy usuli” *NamDU ilmiy axborotnomasi–2023-yil\_6-son* 46-51 b.
3. В.И. Ксензенко, Д.С. Стасиневич *Химия и технология брома, йода и их соединений: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1995. – 432 с.*

## ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ЖЕЛЕЗНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И УПРОЧНЕНИЯ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

В процессе резания древесных материалов экстрактивные вещества и кремнезем, содержащиеся в древесине, инициируют коррозию и механический износ стальных ножей режущего инструмента [1]. В результате, долговечность фрезерного инструмента сокращается и снижается эффективность промышленного производства. Кроме разработки новых твердых сплавов и быстрорежущих сталей, большое внимание уделяется защите от износа поверхностного слоя инструмента и сохранению его геометрии при повышенных режимах обработки [1]. В связи с этим дальнейшие исследования направлены на разработку новых концепций, инновационных процессов и передовых технологий получения покрытий для режущего инструмента, позволяющих уверенно прогнозировать дальнейшее значительное повышение эксплуатационных свойств режущего инструмента.

Среди основных направлений такого развития можно выделить, в частности, покрытия с нанометрической структурой, многослойные композиционные, градиентные и многокомпонентные покрытия. Исследования в этом направлении активно ведутся в последние годы [1]. В настоящее время достигнут существенный прогресс в улучшении ключевых характеристик инструментальных материалов путем нанесения гальванических покрытий [2].

Электролитическое осаждение железа широко применяется в промышленности для получения покрытий с повышенной твердостью. Различные варианты железных упрочняющих покрытий способствуют снижению износа материалов, экономии ресурсов, повышению качества [2].

Существует множество электролитов, представляющих собой водные растворы солей двухвалентного железа, которые разработаны и применяются на практике. Хлоридные электролиты являются наиболее распространенными и широко применяемыми в промышленности. Они отличаются высокой концентрацией солей и обеспечивают быстрое и эффективное осаждение железа [2]. Благодаря этому, возможно получение качественных покрытий с различными свой-

ствами, такими как твердость и блеск. Серноокислые электролиты также нашли свое применение в электрохимическом осаждении железа. Они обладают своими особенностями и применяются в тех случаях, когда требуется получить покрытия с определенными характеристиками или при особых условиях процесса [2].

Целью работы было электролитическое осаждение на поверхности лезвий стальных (сталь 60С2А) строгальных ножей дереворежущего фрезерного инструмента гальванического железного покрытия и исследование его морфологии и физико-механических свойств.

В данном исследовании использовалась методика нанесения упрочняющего железного покрытия на деревообрабатывающие ножи. Заранее подготовленные металлические пластинки обезжирили в 10%-м растворе NaOH при температуре 60 °С, затем промыли в горячей дистиллированной воде. Далее травили в 50%-м растворе HCl для очистки поверхности от оксидов и промывали для полного удаления кислоты с поверхности образца. Электролитическое осаждение железа из хлоридного электролита железения проводили при температуре 90° С и плотностях тока 10, 15, 20 А/дм<sup>2</sup>. После окончания процесса электроосаждения образцы тщательно промываются в горячей воде для удаления остатков электролита. Далее образцы погружаются в 10%-й раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> для нейтрализации остатков кислоты на их поверхности. После нейтрализации образцы снова промываются в горячей воде, чтобы удалить остатки соды и другие примеси, которые могут остаться после нейтрализации.

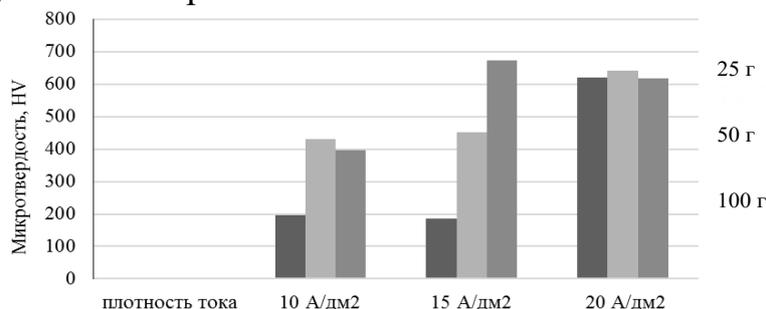
Подготовленные образцы с железными покрытиями после сушки использовали в дальнейшем для оценки их механических свойств и морфологии покрытия (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Морфология электролитически осаждённого железа при температуре 90 °С и плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup>.**

Покрытия, полученные при высоких температурах, малых плотностях тока и высокой концентрации FeCl<sub>2</sub>, имеют гладкую поверхность серебристо-белого цвета. Однако, они быстро темнеют после контакта с воздухом. С увеличением плотности тока матовость покрытий уменьшается, сменяясь слабым блеском, а при достаточно большой плотности тока (около 100 А/дм<sup>2</sup>) покрытия становятся блестящими.

С увеличением плотности катодного тока увеличивается микротвердость покрытия (рисунок 2) и, соответственно, прочность железного осадка, однако уменьшается его вязкость, что приводит к повышенной хрупкости покрытий



**Рисунок 2 – Зависимость микротвёрдости железного покрытия от нагрузки по методу Виккерса и плотности тока гальванического осаждения железа из хлоридного электролита.**

При плотности тока 10-15 А/дм<sup>2</sup> наблюдается мягкое покрытие с микротвёрдостью 180-200 HV<sup>25</sup>, что соответствует электролитическому железнению. Повышение нагрузки до 50-100 г позволяет измерить микротвердость основы при толщине покрытия 5 мкм. В этом случае имеет место общая микротвердость покрытия и основы из закалённой стали 60С2А, которая составляет 450-670 HV. Повышение плотности тока до 20 А/дм<sup>2</sup> позволяет получать осадки железа с микротвёрдостью 610 HV, что сопоставимо с микротвёрдостью основы и является важным шагом в повышении эффективности и долговечности данных инструментов. Такое покрытие не только улучшает трибологические свойства ножей, но также способствует сокращению потерь материалов и повышению качества обработки древесины.

В заключении можно подчеркнуть, что использование упрочняющего железного покрытия для деревообрабатывающих ножей, изготовленных из закалённой стали 60С2А, позволит сократить расходы на обслуживание оборудования, увеличить интервалы между заменами ножей и повысить общую производительность в деревообрабатывающей индустрии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эффективность применения TiN-, ZrN-, Ti-Zr-N- и Ti- покрытий на твердосплавных резцах при обработке ламинированных древесностружечных плит концевыми фрезами / А.А. Гришкевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. Минск, 2008. Вып. XVI. С. 52-54.
2. Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х томах Т.1. / М.А. Шлугер, Л.Д. Ток. М.: Машиностроение, 1985. 240 с.

**АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КОМБИНИРОВАННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ**

Комбинированные аккумуляторы, сочетающие в себе преимущества топливных элементов и систем накопления электрической энергии, открывают новые горизонты в области хранения и использования энергии [1]. Данные воплощения химических источников тока становятся визитной карточкой современного прогресса, символизируя неуклонное движение человечества к более продвинутому, эффективному и экологически чистому будущему. Таблица 1 демонстрирует электрохимические свойства и потенциал аккумуляторов с хорошими перспективами.

**Таблица 1 – Электрохимические характеристики перспективных аккумуляторов**

Аккумулятор	Электролит	$U, В,$ В	$W_m,$ Вт·ч/кг	$P_m,$ Вт/кг	Количество циклов заряд/ раз- ряд
Pb - кислот- ный	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,9–2,0	35–60	50–100	250–700
Ni-Fe	КОН	1,1–1,3	40–80	40–140	до 2000
Ni-Cd	КОН	1,1–1,3	15–35	100–300	500–2000
Ni-Zn	КОН	1,5–1,7	46–70	130	250–370
Ag-Cd	КОН	1,08	75	–	300–500
Fe- воздушный	КОН	1,1	30–40	80	200 (до 1000)
Zn- воздушный	КОН	1,4–1,6	300–1000	–	500–600
Li-серный	расплав серы	2,1	250–500	–	50–1000
Na-серный	расплав серы	2,1	40–350	–	до 1000
Zn- Ag <sub>2</sub> O(AgO)	КОН	1,3–1,5	75–160	100–800	100
Li-ионный	неводный растворитель	3,5–3,7	110–270	–	500–1000
Na-ионный	неводный растворитель	3,5–3,6	90	–	50–2000
Ni- металлогид- ридный	КОН	1,0–1,3	60–120	–	300–500 (до 2000)

При нынешнем и перспективном спросе на аккумуляторы для электромобилей существует вероятность того, что материалы для их производства могут стать критическими и ограничивающими фак-

торами. К 2050 г. потребность в электромобилях может приблизиться к 700 млн. Для сборки ожидаемого количества транспортных средств, изготовления необходимого количества аккумуляторов, двигателей и другого силового оборудования необходимо огромное количество ресурсов, таких как Li, Cd, Ni, Cu, Al, Fe, Zn, Mg и др.

Использование различных химических составов и конструкций аккумуляторов в одной системе позволяет оптимизировать важные характеристики: энергоёмкость, мощность, циклическая стойкость и стоимость. В табл. 2 отражены электрохимические параметры анодных материалов для гибридных аккумуляторов, включая металлы и их примерную стоимость.

**Таблица 2 – Электрохимические характеристики некоторых металлов (анодные материалы)**

Металл анода	Электродная реакция	$E^0, В$	$Q, А·ч/кг$	$W, Вт·ч/кг$	$d, г/см^3$	УЦ 1 А·ч
литий	$Li - e^- \rightarrow Li^+$	-3,05	3860	11770	0,53	20
калий	$K - e^- \rightarrow K^+$	-2,92	680	1986	0,86	–
кальций	$Ca - 2e^- \rightarrow Ca^{2+}$	-2,87	1340	3846	1,54	–
натрий	$Na - e^- \rightarrow Na^+$	-2,71	1170	3171	0,97	–
магний	$Mg - 2e^- \rightarrow Mg^{2+}$	-2,37	2204	5225	1,74	1
алюминий	$Al - 3e^- \rightarrow Al^{3+}$	-1,66	2980	4946	2,7	0,5
цинк	$Zn - 2e^- \rightarrow Zn^{2+}$	-0,76	820	623	7,13	1
железо	$Fe - 2e^- \rightarrow Fe^{2+}$	-0,44	960	422	7,87	–
кадмий	$Cd - 2e^- \rightarrow Cd^{2+}$	-0,40	477	191	8,65	20
никель	$Ni - 2e^- \rightarrow Ni^{2+}$	-0,25	913	234	8,91	–
свинец	$Pb - 2e^- \rightarrow Pb^{2+}$	-0,13	259	34	11,34	2

Критический анализ приведенного списка анодных материалов металлов выделяет основные проблемы их применения в аккумуляторах. Недостатки литиевых анодов включают риск термического разгона, чувствительность к воздействию влаги, необходимость в сложной системе управления батареей и высокую стоимость. Высокая стоимость литиевых анодов связана с дорогостоящим производственным процессом, необходимостью использования чистых и дорогих материалов и сложной системой безопасности [2].

Магний – металл с многообещающим потенциалом, применяемый в качестве анодного материала для электрохимических элементов питания. Теоретически металл обеспечивает отрицательный потенциал разряда и проявляет большую ёмкость в процессе разряда. При использовании магниевых анодов происходит налипание продуктов разряда на поверхность электрода, саморазряд, происходящий на материале анода, и отслоение металлических частиц, которые негативно влияют на его изначально хорошие характеристики [3]. К недостаткам кальциевых анодов относят трудности с интеркаляцией и деинтерка-

ляцией металла во время циклов заряда-разряда, а также ограниченная совместимость с электролитами, затрудняющая создание стабильных и долговечных батарей. Для металлов Li, Ca, Mg необходим электролит неводный, иначе протекают побочные реакции с выделением водорода, ухудшающие характеристики анодных процессов. Препятствием широкомасштабного использованию металлов в качестве анодов является их ограниченность в природе и проблемы добычи. В табл. 3 приведены примеры возникающих проблем на пути к материалам анодов (выбраны Li, Ca, Mg, с высокими значениями емкости).

**Таблица 3 – Сравнительная характеристика способов добычи лития, магния, кальция (анодные материалы)**

Металл анода	Месторождения, регионы	Способы добычи	Проблемы
литий	Чили, Аргентина, Боливия «литиевый треугольник». Месторождения Li(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> на Кольском полуострове РФ	Извлечение из руды, содержащей сподумен; из подземных рассолов	Экологический ущерб; высокая стоимость; ограниченные запасы; проблемы с утилизацией отходов
магний	Китай (большая часть мирового производства)	Добыча из морской воды; из минералов путем пирометаллургии или электролиза	Энергозатратность процессов добычи, особенно электролиза
кальций	Китай, США, Индия, Россия, Бразилия	Карьерная, подземная добыча	Отходы добычи и переработки загрязняют окружающую среду

Таким образом, перспективы использования анодных материалов для комбинированных аккумуляторов определяются балансом между эффективностью, стоимостью и экологической устойчивостью. Прогнозируемый рост спроса на аккумуляторы требует инноваций в области материаловедения, для обеспечения доступности и устойчивости будущих энергетических систем, а также решения проблем, связанных с ограниченностью природных ресурсов и способами их добычи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Современные электрохимические системы аккумулирования энергии / Т. Л. Кулова, И. И. Николаев, В. Н. Фатеев, А. Ш. Алиев // *Kimya Problemleri*. – 2018. – Т. 16, № 1. – С. 9-34.
2. Шиппер, Ф. Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор / Ф. Шиппер, Дорон Аурбах // *Электрохимия*. – 2016. – Т. 52, № 12. – С. 1229-1258.
3. Wu, C. Toward high-energy magnesium battery anode: recent progress and future perspectives / C. Wu, L. Xue, R. Xu, /, *Materials Today Energy*. – 2024. Vol. 40, P. 101485.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА МОРФОЛОГИЮ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПЕН НИКЕЛЯ

Водород – уникальное вещество, он может быть использован и как топливо, и как реагент в различных процессах (от химических до процессов в пищевой и металлургической промышленности). В последние годы вопрос о необходимости создания альтернативной энергетики встал еще более остро, поскольку заметно ужесточились технологические и экологические требования к используемым сырьевым материалам и технологиям.

Электролитическое разложение воды является наиболее перспективной технологией получения водорода в ближайшем будущем, хотя в настоящее время из-за высокой стоимости электроэнергии доля этого метода в мировом производстве водорода не превышает 3% или по другим данным 4–5% [1, 2].

Основной вклад в стоимость электролитического водорода (70–90%) вносят затраты на электроэнергию. В то же время, при наличии дешевой электроэнергии, например, вырабатываемой на атомной электростанции, электролитическое получение водорода может стать рентабельным.

Основными направлениями модернизации электролитического получения водорода являются применение новых электродных материалов с повышенной электрокаталитической активностью к реакциям выделения водорода и кислорода, объемно-пористых электродов с развитой поверхностью, разработка новых конструкций электролизеров, позволяющих улучшить массогабаритные характеристики электролизных установок, снизить энергозатраты, повысить безопасность их работы.

В настоящей работе исследовалось влияние токовой нагрузки на морфологию получаемых электролитических пен никеля.

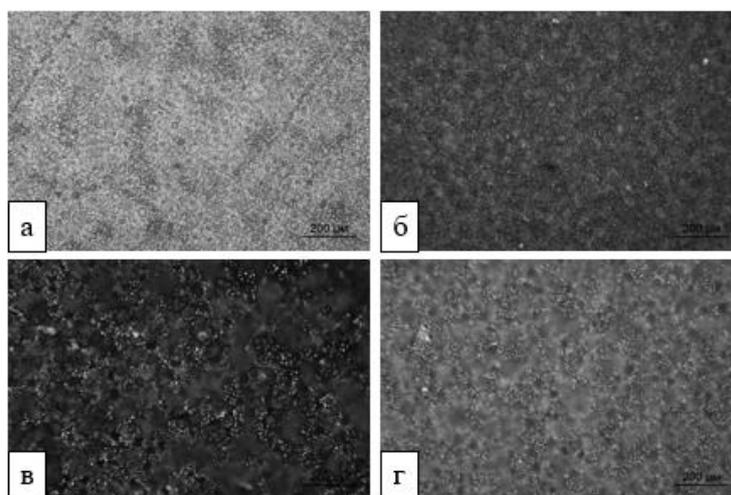
Получение электролитических пен никеля проводили в гальваностатическом режиме при стационарной токовой нагрузке. Электролиз протекал в два этапа с использованием двух электролитов:

1 этап – в электролите Уоттса при плотности тока  $0,015 \text{ А/см}^2$  и температуре электролита  $18\text{--}21^\circ\text{С}$  в течение 30 мин;

2 этап – в хлоридном электролите при плотностях тока 0,3; 0,6; 0,9 и  $1,2 \text{ А/см}^2$  и температуре электролита  $18\text{--}21^\circ\text{С}$ , в течение 5 и 10 мин при каждой плотности тока.

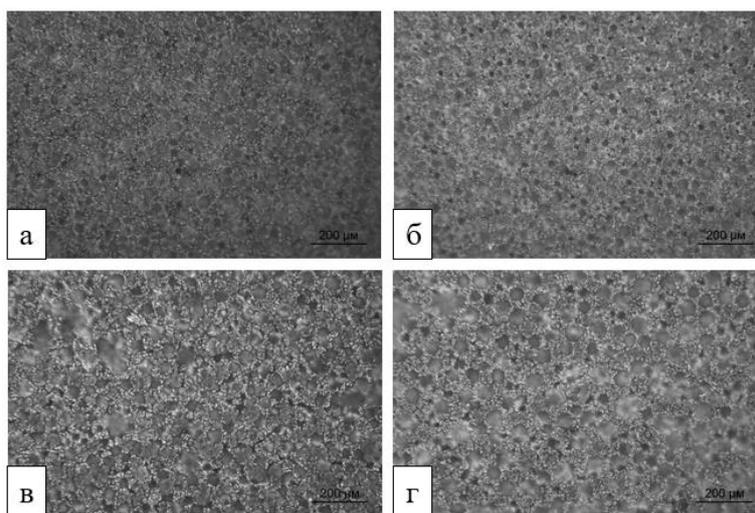
При стационарном гальваностатическом режиме никелирования формирование пористой структуры происходит за счет кристаллизации металла вокруг пузырьков водорода при параллельном протекании реакций восстановления ионов металла и выделения водорода в условиях высоких плотностей тока. В результате получается компактное пористое покрытие с высокими каталитическими свойствами.

Микроснимки поверхности образцов, полученных при различных плотностях тока и времени осаждения, представлены на рисунках 1–2.



Плотность тока осаждения никелевой пены,  $A/cm^2$ :  
а – 0,3; б – 0,6; в – 0,9; г – 1,2.

**Рисунок 1 – Микрофотографии электролитических пен никеля, полученных при длительности второго этапа электролиза 5 минут, с увеличением в  $\times 50$  раз**



Плотность тока осаждения никелевой пены,  $A/cm^2$ :  
а – 0,3; б – 0,6; в – 0,9; г – 1,2.

**Рисунок 2 – Микрофотографии электролитических пен никеля, полученных при длительности второго этапа электролиза 10 минут, с увеличением в  $\times 50$  раз**

Как видно из микроснимков электролитических никелевых пен, полученных при использовании стационарных режимов электролиза, с увеличением плотности тока осаждения и времени второго этапа электролиза, увеличивается количество и размер образующихся пор, что наиболее вероятно связано с увеличением общего количества выделяющегося водорода, непосредственно участвующего в формировании и росте пор.

В результате сравнения свойств электродов, полученных при стационарном режиме электролиза, было установлено, что оптимальными являются плотности тока осаждения равные 0,9 и 1,2 А/см<sup>2</sup>, поэтому в дальнейшем для получения электролитических пен никеля в нестационарных режимах электролиза были выбраны данные плотности тока.

Необходимо отметить, что при увеличении продолжительности этапа формирования пены более 10 минут, изменения морфологии поверхности никелевых пен практически не происходит, а в некоторых случаях наблюдается осыпание порошкообразного никеля с поверхности образцов.

В связи с этим исследование влияния длительности осаждения пористой фазы на электрокаталитические свойства электродов проводилось в интервале 5...10 минут.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка электродных наноматериалов для щелочного электролиза воды / М. В. Лебедева [и др.] // Теоретические основы химической технологии. — 2021. — Т. 55, №5. — С. 642—651.

2. Влияние плотности тока на структуру электролитических пен никеля и их каталитические свойства при получении водорода / Т.С. Трофимова [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2023. — №25 — С. 139—148.

3. Modeling of the porous nickel deposits formation and assessing the effect of their thickness on the catalytic properties toward the hydrogen evolution reaction / S. Tina-Tini [ et al.] // International journal of hydrogen energy. — 2021. — №46. — P. 16857—16867.

4. Козин, Л.Ф. Водородная энергетика и экология / Л.Ф. Козин, С.В. Волков — Киев: Наукова думка, 2002. — 335 с.

УДК 338.27:546.2:539.22:61

Д.В. Зиневич, асп., мл. науч. сотр. лаборатории ФПЯ  
ФТИ НАН Беларуси, г. Минск;

А. М. Кузей, д-р. тех. наук, зав. лабораторией  
ФТИ НАН Беларуси, г. Минск

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. Введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия. Цинк-никелевые сплавы (Zn-Ni) являются одним из наиболее эффективных антикоррозионных покрытий, используемых в различных отраслях промышленности. У таких покрытий по отношению к стали катодный механизм защиты от коррозии, что обеспечивает высокую стойкость к коррозии и отличную защиту для металлических поверхностей [1]. Однако, несмотря на их эффективность, есть потребность в дальнейшем изучении морфологии таких покрытий, так как микроструктура покрытия влияет на коррозионную стойкость самого покрытия [2].

Замена существующих цинковых покрытий с хромированием на покрытия сплавом Zn-Ni, исключая хромовые стоки, является важной задачей для предприятий Беларуси. Целью данной работы является обзор композиционных покрытий на основе цинк-никелевых сплавов.

Выбор хлоридно-аммонийного электролита обоснован его распространенностью в промышленности [3], относительной простотой приготовления и доступностью компонентов.

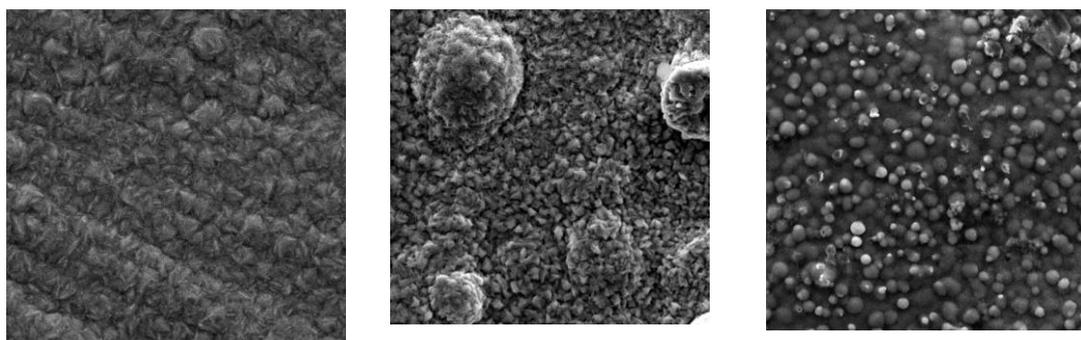
Приготовление электролита осуществлялось отдельным растворением компонентов электролита с последующим смешением полученных растворов. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода и реактивы марки «ХЧ», состав которых приведен в таблице 1. Навески компонентов были взяты на технических весах Масса-К ВК-600. Полученные образцы взвешивали на аналитических весах AS 220/C/2/N. Покрытия осаждали до получения привеса в 100 мг, примерно равным 10 мкм толщины на используемых образцах. Качество покрытий определяли визуально. Электрохимическое осаждение сплава цинк-никель проводили при температуре электролита 20-25 °С.

Композиционные материалы на основе цинк-никелевых сплавов представляют собой новый подход в области антикоррозионных покрытий. Эти материалы сочетают в себе преимущества цинк-

никелевых сплавов и других компонентов, таких как керамика или полимеры, чтобы улучшить их коррозионную стойкость и механические свойства.

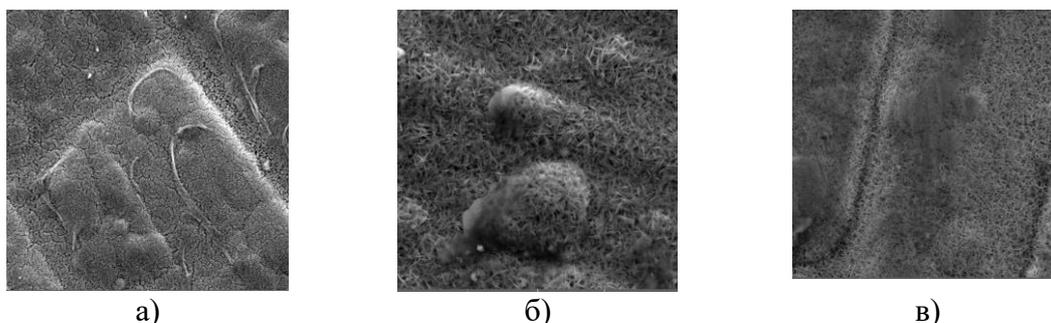
**Таблица 1 – Состав используемого электролита для осаждения сплавов Zn-Ni**

Компонент электролита	Концентрация, г/л
ZnCl <sub>2</sub>	50
NiCl <sub>2</sub>	100
NH <sub>4</sub> Cl	40



**Рисунок 1 – Обзор морфологий поверхности цинк-никелевых сплавов при различных плотностях тока.**

Более стойкими к коррозии являются мелкокристаллические покрытия, обработанные в растворе хромирования и покрытые полимером с отжигом при 100 °С для сшивания полимера. Многослойные покрытия показывают результаты лучше, чем чистые металлические.



**Рисунок 2 – Обзор морфологий поверхности композитных покрытий на основе цинк-никелевых сплавов: ПВС (а), хромирование и ПВС (б), хромирование, ПВС и отжиг при 100°С (в)**

Применение композиционных материалов на основе цинк-никелевых сплавов может привести к значительному улучшению антикоррозионных покрытий. Они могут быть использованы в различных отраслях, включая автомобильную, аэрокосмическую и оборонную промышленность.

Более того, они открывают новые возможности для разработки более эффективных и устойчивых антикоррозионных покрытий.

Композиционные материалы на основе цинк-никелевых сплавов представляют собой перспективное направление в области антикоррозионных покрытий. Однако необходимы дальнейшие исследования для изучения их свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рябчикова А.В. Перспективные использования цинк-никелевых сплавов, осажденных в полиэтиленполиаминовом электролите / Рябчикова А. В. // Технология и организация производства. – 1974. – № 1. – С. 50-51.

2. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.

3. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов. Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 2003;(2): 100–110. Режим доступа: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/31638>.

**ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ  
ТЕТРА-3-КАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ КОН ПРИ 298.15 К**

Фталоцианины (Pc) – класс органических соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки. В данной работе в качестве объекта исследования был выбран комплекс тетра-3-карбокситефталоцианина с медью ( $H_4P$ ). Хотя тетра-3-карбокситефталоцианины широко известны, однако термодинамика их растворения в водных растворах щелочей не изучена.

Целью данной работы было определение стандартных энтальпий образования комплексов тетра-3-карбокситефталоцианина меди и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения препарата в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

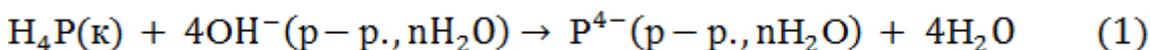
Синтез тетра-3-карбокситефталоцианина меди ( $H_4P$ ) осуществляли методом «мочевинного сплавления» согласно методике [1].

Измерения проводились в калориметре с изотермической оболочкой, снабженном реакционным сосудом объемом 60 см<sup>3</sup>, электрической градуировкой при  $T = (293.15–308.15) \pm 0.01$  К и  $P = 100.5 \pm 0.7$  кПа и автоматической регистрацией температуры [2]. Работу установки проверяли по интегральной энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде и считали годной для измерения, если определяемое в ней значение  $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.25 \pm 0.06$  кДж/моль отличалось от нормативного  $\Delta_{sol}H(\infty H_2O) = 17.22 \pm 0.04$  кДж/моль на 0.3 % [3]. Доверительный интервал среднего значения  $\Delta H$  рассчитывали с вероятностью 0.95.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Значения стандартных энтальпий образования тетра-3-карбокситефталоцианина рассчитаны с использованием аддитивного группового метода, основанного на групповой систематике с классификацией фрагментов типа Бенсона, учитывающей влияние первичного окружения атомов. Для тетра-3-карбокситефталоцианина меди величина энтальпии образования составила:  $\Delta_f H^\circ_{(к)} = 3239.4 \pm 2.9$  кДж/моль.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить следующей схемой:



Экспериментальные данные в табл.1.

**Таблица 1 Энтальпия растворения тетра-3-карбоксифталоцианина меди в растворе КОН при различных концентрациях и T = 298.15 К.**

m 10 <sup>-3</sup> , г	С <sub>кон.</sub> моль/л	-Δ <sub>sol</sub> НкДж/моль
0.0011	0.00205	80.13±0.36
0.0011		80.22±0.37
0.0013		80.28±0.38
0.0020	0.00511	81.35 ±0.36
0.0020		81.44 ±0.38
0.0020		81.34 ±0.35
0.0031	0.01866	84.34±0.38
0.0033		84.33±0.38
0.0031		84.35±0.36

Используя значения стандартных энтальпий образования гидроксид-иона Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup>(OH<sup>-</sup>, p-p, H<sub>2</sub>O, ст.с., 298.15К) = -230.04 ±0.08 кДж/моль и воды в водном растворе Δ<sub>f</sub>H<sup>0</sup>(H<sub>2</sub>O, ж, 298.15 К) = -285.83±0.04 кДж/моль, рекомендованные справочником [4], была рассчитана стандартная энтальпия образования депротонированного Р<sup>4-</sup>аниона.

$$\Delta_f H^\circ(\text{P}^{4-}, \text{p-p.}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.с.}, 298.15 \text{ К}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_4\text{P}, \text{к.}, 298.15 \text{ К}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p.}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.с.}, 298.15 \text{ К}) + \Delta_r H^\circ_{(1)} - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж.}, 298.15 \text{ К}) \quad (2)$$

Стандартные энтальпии образования частиц HP<sup>3-</sup>, H<sub>2</sub>P<sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>P<sup>-</sup>, H<sub>4</sub>P в водном растворе рассчитывали по уравнению:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_i\text{P}, \text{p-p.}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, \text{гип.}, \text{недис.}, 298.15 \text{ К}) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_{i-1}\text{P}, \text{p-p.}, \text{H}_2\text{O}, \text{ст.}, 298.15 \text{ К}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_i\text{P}, 298.15 \text{ К}) \quad (3)$$

Значения Δ<sub>dis</sub>H(H<sub>4</sub>P, 298.15 К); Δ<sub>dis</sub>H(H<sub>3</sub>P<sup>-</sup>, 298.15 К), Δ<sub>dis</sub>H(H<sub>2</sub>P<sup>2-</sup>, 298.15 К), Δ<sub>dis</sub>H(HP<sup>3-</sup>, 298.15К), были рассчитаны с помощью компьютерной программы HEAT [5].

Термодинамические характеристики растворения фталоцианина позволят нам получить много полезной информации о состоянии Рс в растворах. Значения стандартной энтальпии образования Рс в водном растворе получены в данной работе впервые. Они являются ключевыми величинами в термохимии Рс и открывают возможность проведения строгих термодинамических расчетов в системах с Рс.

Приведенные значения термодинамических характеристик существенно пополняют банк термодинамических данных для фталоцианинов. Вариациями центрального иона и строения заместителей в молекуле Рс удаётся изменять её термодинамические свойства, что подтверждается, в частности, данными по теплотам растворения тетра-3-карбокситфалоцианина меди в растворе КОН  $\Delta_rH(1) = -79.86 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$  и тетра-4-карбокситфалоцианина меди  $\Delta_rH(1) = -78.33 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$  [1], замена центрального иона металла на цинк делает это различие ещё более заметным  $\Delta_rH(1) = -59.64 \pm 0.4 \text{ кДж/моль}$  [1]. Измерения проводили в тех же концентрационных условиях. Особенно большое значение имеет определение термодинамической устойчивости отдельных изомеров.

*Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2023-0008.*

*Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, грант № 075-15-2021-671).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крутова О.Н., Термохимия растворения тетра-4-карбокситметаллофталоцианинов в водных растворах кон при 298.15 К / Крутова О.Н., Майзлиш В.Е., Лыткин А.И., Черников В.В., Волков А.В., Федотова А.Е., Крутов П.Д. // Журнал физической химии-2023.-Т. 97.- № 2.- с. 199–203
2. Tyunina E.Yu. L-Aspartic acid complexes with nicotinic acid isomers in aqueous solutions: Thermochemical and quantum-chemical studies /Tyunina E.Yu., Krutova O.N., Lytkin A. I. // Thermochimica Acta. – 2020. –Т. 690 – Р. 178704.
3. Wadsö I.,Standards in isothermal microcalorimetry (IUPAC Technical Report / Wadsö I., Goldberg R.N. // Pure Appl. Chem.– 2001.– V. 73 .– Р. 1625–1639
4. Термические константы веществ. / Спр. под ред. В.П. Глушко Вып. III. М.:ВИНИТИ. 1965-1971.
5. Meshkov A.N., KEV: A free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constants using UV-Vis and potentiometric data./ Meshkov A.N., Gamov G.A. // Talanta, – 2019.–Vol.198 – Р.200-205.

УДК 544.32

Ф.А. Кишева, Х.Б. Кушхов, М.К. Виндижева, Р.А. Мукожева  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
г. Нальчик, Россия

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА И НИКЕЛЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ KCl – NaCl – CsCl ПРИ 823К

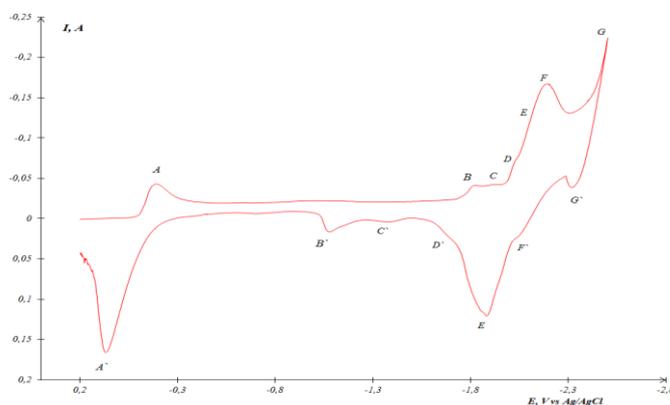
Интерметаллические соединения, образованные редкоземельными элементами (РЭ) и металлами триады железа (железо, кобальт, никель) представляют особый интерес с точки зрения их потенциального использования в качестве высококачественных функциональных материалов, таких как постоянные магниты и материалы для хранения водорода (обратимое поглощение большого количества газообразного водорода при комнатной температуре и почти при атмосферном давлении). Гидриды интерметаллических соединений достаточно хорошо изучены и уже применяются на практике. Для хранения водорода интерес представляют интерметаллиды на основе редкоземельных металлов и никеля. Благодаря своим привлекательным свойствам поглощения водорода, магнитным и каталитическим свойствам, сплавы лантана с переходными металлами, особенно сплавы La-Ni вызывают определенный интерес.

Только понимание механизма совместного электровыделения ионов лантана с ионами металлов триады железа делает возможным управление процессом электрохимического синтеза соединений и открывает практические пути для его эффективного использования. Обычно для электрохимического получения интерметаллических соединений редкоземельных металлов используют два способа. В первом – процесс электроосаждения редкоземельного металла проводят на реакционноспособном катоде с определенной деполяризацией [1,2]. Во втором способе совместное электровосстановление ионов редкоземельного металла с ионами металла интерметаллида осуществляется на инертном электроде. В работах [3,4] авторами показана принципиальная возможность электрохимического синтеза интерметаллидов самария, лантана, гольмия, церия с кобальтом и никелем. В работе [5] исследован процесс электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом в хлоридных расплавах при 973 К. Выявлено, что процесс электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде протекает в одну трёхэлектронную стадию:  $\text{LaCl}_6^{3-} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{La}^0 + 6\text{Cl}^-$ , то есть вольфрам является индифферентным катодным материалом для этого процесса. Так же, в работе [5] исследован меха-

низм совместного электровосстановления ионов лантана с ионами никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 К. Установлено, что происходит образование интерметаллических фаз лантана и никеля, различного фазового состава  $La_xNi_y$ .

В представленной работе нами был исследован методами циклической хроновольтамперометрии, хронопотенциометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения) процесс совместного электровосстановления ионов лантана и никеля на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К.

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) (рис.1) при совместном содержании ионов лантана и никеля в эквимольном расплаве KCl-NaCl-CsCl наблюдается волна восстановления ионов никеля при потенциале  $-0,208$  В (волна А), ионов лантана в области потенциалов  $-2,04$  В (Волна F), относительно хлорсеребряного электрода сравнения, а волна G соответствует выделению щелочных металлов. Кроме этих волн на вольтамперограмме имеется несколько волн (Волны В, С, D, Е), которые мы связываем с образованием интерметаллических фаз лантана и никеля различного состава  $La_xNi_y$ . На анодной ветви циклической вольтамперограммы мы наблюдаем соответствующие волны окисления (А', В', С', D', Е', F', G').



**Рисунок 1 – ЦВА расплава KCl-NaCl- CsCl-  $LaCl_3(3,5 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>)-  $NiCl_2(1,0 \times 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup>) на вольфрамовом электроде, T = 823 К, S катода=0,315см<sup>2</sup>**

Как видно из циклической вольтамперограммы, потенциалы выделения никеля и лантана разнятся в пределах 1,5 В и полного совмещения волн восстановления ионов лантана и никеля не достигается. Вследствие этого электросинтез интерметаллидов лантана и никеля можно реализовать в кинетическом режиме.

Таким образом, в результате проведенных вольтамперных измерений и хроновольтамперометрии разомкнутой цепи был исследован

механизм процесса совместного электровосстановления ионов лантана и никеля в эвтектическом расплаве KCl-NaCl- CsCl при T=823 K и установлено, что электрохимический синтез интерметаллических соединений на основе лантана и никеля возможен только в кинетическом режиме.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ  
№23-23-00360*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А. Получение сплавов - покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве LiCl-KCl-DyCl<sub>3</sub>. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия –2016, №3, – С. 51–57.

2. Кушхов Х.Б., Кишева Ф.А., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Кожемова К.Р., Бероева Л.М. Исследование механизма электровосстановления ионов лантана на никелевом электроде в хлоридном расплаве // Журнал Расплавы, 2023, № 6, – С. 652–660

3. Kushkhov, H.B.; Vindizheva, M.K.; Mukozheva, R.A.; Kalibatova, M.N. Electrochemical synthesis of ultrafine intermetallic powders based on lanthanum and cobalt from chloride melts. Izv. Vyzov. Poroshkovaya Metall. y Funktsionalnye Pokrytiya, 2014, №2, – С. 11–16

4. Vindizheva, M.K.; Mukozheva, R.A.; Tlenkopachev, M.R.; Kushkhov, H.B. Elektrokhimicheskiy sintez intermetallidaov na osnove samariya y kobalta v ionnykh rasplavah (Electrochemical synthesis of samarium and cobalt based intermetallic compounds in ionic melts). Perspect. Mater. 2010, 9, 255–257

5. Kh.B. Kushkhov, F.A. Kischeva, M.K. Vindizheva, R.A. Mukozheva. Electrochemical synthesis of a hydrogen storage material based on lanthanum and nickel intermetallics in the equimolar KCl–NaCl melt. // Int. J. of Hydrogen Energy. V. 48, Issue 59, 12 July 2023, P. 22502-22512

Н.О. Ковальчук<sup>1</sup>, А.А. Миненко<sup>2</sup>, С.А. Лоза<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет  
им. М.И. Платова (НПИ), г. Новочеркасск, Россия

<sup>2</sup>Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

## **ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ С НЕПРОТОЧНЫМИ КАМЕРАМИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ**

Электродиализ находит широкое применение в различных технологических процессах. Так, его используют для разделения компонентов раствора, обессоливания морской воды [1], получения кислот и щелочей из растворов соответствующих солей [2] и др.

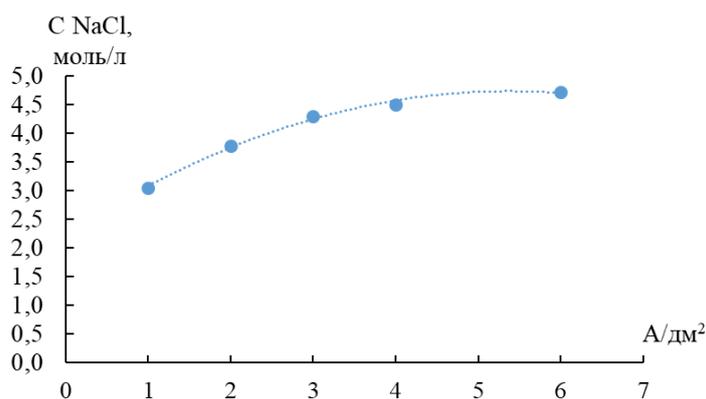
Не меньший интерес представляет собой процесс электродиализного концентрирования. Данный метод основан на способности ионообменной мембраны пропускать через себя ионы определённого знака заряда, задерживая при этом ионы с противоположным знаком заряда. При расположении мембран в чередующемся порядке и наложении на мембранный пакет внешнего электрического поля ионы начинают движение в сторону электродов со знаком заряда, противоположным собственному. Чередующиеся катионообменные и анионообменные мембраны образуют камеры концентрирования (КК) и камеры обессоливания (КО) в которых, соответственно, наблюдается повышение и понижение концентрации растворов, относительно концентрации исходного раствора.

В классическом исполнении камеры электродиализатора в начале работы заполнены исходным раствором с одинаковой концентрацией. Такая конфигурация позволяет эффективно проводить процессы обессоливания и разделения, однако высоких концентраций в КК достичь не удаётся. Поэтому для задач концентрирования предложено использовать аппараты с непроточными КК. Такие камеры изначально пустые и имеют лишь выходное отверстие-коллектор. При наложении электрического тока ионы начинают движение и попадают в КК, неся с собой воду в гидратных оболочках, а также за счёт «эффекта прокачивания». Это позволяет достигать намного более высоких концентраций по сравнению с классическими аппаратами.

В ходе выполнения исследования был использован электродиализный аппарат, состоящий из 4 катионообменных и 4 анионообменных мембран и двух титановых электродов. В качестве ионообменных мембран были использованы отечественные катионообменные мембраны МК-40 и анионообменные мембраны МА-41. В качестве исследуемого раствора использовался 1 М раствор NaCl. Эксперименты

проводились при плотностях тока от 1 до 6 А/дм<sup>2</sup>. В ходе выполнения эксперимента контролировались следующие показатели: электропроводность и значение рН растворов в электродной камере и камере обессоливания; объём получаемого концентрата; плотность раствора в КК; концентрация соли в КО и КК.

По результатам проведённых экспериментов были получены следующие данные. На рисунке 1 представлен график, отражающий зависимость концентрации раствора в КК в зависимости от плотности тока, накладываемой на аппарат.



**Рисунок 1 – График зависимости концентрации раствора в КК от плотности тока**

Как видно из представленных данных, с ростом плотности тока наблюдается рост концентрации соли в КК с постепенным выходом на плато. Это связано с транспортом воды в составе гидратных оболочек ионов (электроосмос), а также с обратной диффузией соли из КК в КО в результате разности концентраций по обе стороны от мембраны.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Российского научного фонда, проект № 22-13-00439  
(<https://rscf.ru/project/22-13-00439/>)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Doornbusch, G. Multistage electro dialysis for desalination of natural seawater / G. Doornbusch, M. van der Wal, M. Tedesco [et al.] // Desalination. – 2021. – Vol. 505.
2. Kuldeep, Bipolar membrane electro dialysis of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and industrial green liquor for producing NaOH: A sustainable solution for pulp and paper industries / Kuldeep, T. Ahonen, M. K. Rosenthal, L. Murtomäki // Chemical Engineering Journal Advances. – 2023. – Vol. 14.

Д.Н. Коновалов, С.И. Лазарев, О.С. Филимонова  
Тамбовский государственный технический университет,  
г. Тамбов, Россия

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ КОНСТРУКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО АППАРАТА В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ**

Электрохимические мембранные методы очистки промышленных растворов являются на сегодняшний день востребованными, так как позволяют на последних стадиях технологического процесса выделять компоненты, очищая при этом растворы и стоки, которые можно и нужно возвращать в технологический цикл основного производства. При этом производственный процесс предприятий меньше оказывает вредного воздействия на окружающую среду человека, а особенно его водного бассейна.

Одними из высокоэффективных методов являются электромембранные, для осуществления которых применяются электрохимические мембранные аппараты [1–4].

Для разделения, концентрирования, очистки слабоминерализованных растворов в химической, машиностроительной, пищевой, фармацевтической промышленности, аграрном секторе и т.д. используются электродиализаторы с ионопроводящим наполнителем.

Прототипом разрабатываемой конструкции является электроионитный аппарат, конструкция которого приведена в патенте [5]. Недостатками прототипа являются: низкая производительность и качество разделения слабоминерализованного раствора, отсутствие турбулизации, повышенное электросопротивление аппарата и высокая концентрационная поляризация в камерах обессоливания, сложность конструкции и обслуживания.

На рисунке 1 представлена эффективная конструкция электроионитного аппарата, принцип работы которого основан на совмещении процесса электродиализа и ионного обмена.

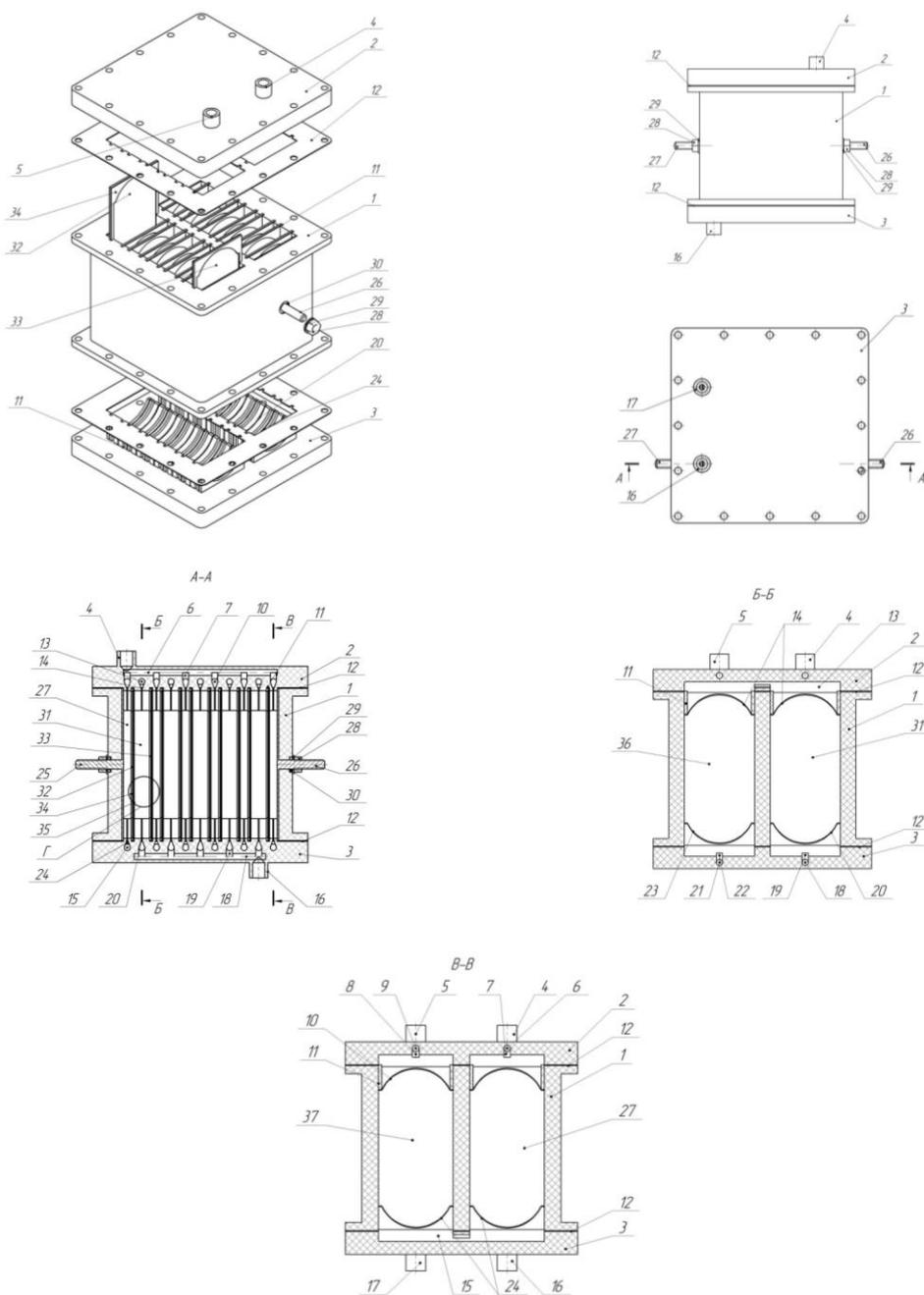
Исходный раствор для разделения подается в штуцер 16 подачи исходного раствора, далее по каналу 18 подачи исходного раствора направляется в каналы 19 подачи исходного раствора в камеры разделения и через сопло 20 каналов дилуата в турбулизированном потоке поступает в первую камеру 31 обессоливания, где ионы оседают на ионообменной смоле и под действием электрического тока транспортируются к катионообменной мембране 32 и анионообменной мем-

бране 33, в свою очередь транспорт ионов через мембраны обусловлен ионообменной селективностью мембран, затем обессоленный раствор поступает в сопло 14 переточных каналов дилюата, которое предотвращает унос ионообменной смолы, после подается в переточный канал 13 дилюата, откуда поступает во вторую камеру 36 обессоливания для полного удаления ионов из слабоминерализованных растворов, далее раствор поступает в сопло 23 отвода и предотвращения уноса ионообменной смолы, откуда по каналам 21, 22 отвода дилюата из камеры обессоливания отводится к штуцеру 17 отвода дилюата.

Одновременно с подачей исходного раствора на разделение в штуцер 4 подачи раствора для концентрирования подается раствор для концентрирования, затем по каналам 6, 7 подачи раствора для концентрирования в камеру концентрирования поступает в сопло 10 каналов раствора концентрата для создания турбулентных потоков и предотвращения сопутствующего уносу ионообменной смолы, и далее в турбулентном потоке распределяется по первой камере 27 концентрирования, откуда концентрат первой ступени поступает через сопло 24 переточного канала концентрата и переточный канал 15 концентрата во вторую камеру 37 концентрирования, и далее отводится через сопло 10 каналов раствора концентрата для создания турбулентных потоков и предотвращения сопутствующего уносу ионообменной смолы и каналы 8, 9 отвода концентрата из камеры концентрирования к штуцеру 5 отвода концентрата.

Повышение производительности и качества разделения слабоминерализованного раствора, турбулизация в камерах, уменьшение электросопротивления аппарата и снижение концентрационной поляризации достигается за счёт того, что камеры обессоливания и концентрирования разделены на первую и вторую камеры перегородкой корпуса, в камерах концентрирования размещена ионообменная смола, переточные каналы снабжены соплами турбулизаторами, за счёт формы крышек с выступами происходит уплотнение ионообменной смолы при сборке и обслуживании, что приводит к большему числу ионопроводимых частиц на единицу аппарата.

Простота сборки и обслуживания достигается за счет того, что мембранодержателями вставляются в пазы и фиксируются крышками.



**Рисунок 1 – Электроионитный аппарат**

### ЛИТЕРАТУРА

1. Коновалов, Д.Н. Совершенствование электрохимического мембранного аппарата для разделения технологических растворов / Д.Н. Коновалов, С.И. Лазарев, М.А. Хребтова // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии : материалы I Всероссийской научной конференции с международным участием (Казань, 20–23 ноября 2023 г.); Минобрнауки России; Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 52–53.

2. Полезная модель на пат. 222916 Российская Федерация, МПК В01D 61/48. Электродиализатор / Д.Ю. Бутыльский, М.А. Пономарь, В.Д. Рулева, И.А. Мороз, С.А. Мареев, М.В. Шарафан, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет». – № 2023130767; заявл. 24.11.2023; опубл. 23.01.2024, Бюл. № 3. – 6 с.

3. Промышленный дизайн рулонного электрохимического мембранного аппарата / Д. Н. Коновалов, С. И. Лазарев, Н. В. Шель, Д. Д. Коновалов // Виртуальное моделирование, прототипирование и промышленный дизайн [Электронный ресурс]: материалы IX Международной научно-практической конференции / под общ. ред. М. Н. Краснянского; ФГБОУ ВО «ТГТУ». – Тамбов: Издательский центр ФГБОУ ВО «ТГТУ». Вып. 9. – 2023. – С. 229–233.

4. Пат. 2812615 Российская Федерация, МПК В01D 61/42. Электродиализатор с улучшенной турбулизацией и охлаждением разделяемого раствора / К.В. Шестаков, С.И. Лазарев, А.В. Крылов, М.С. Гессен, К.К. Полянский, Д.С. Лазарев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2022134332; заявл. 26.12.2022; опубл. 30.01.2024, Бюл. № 4. – 19 с.

5. Пат. 2090251 Российская Федерация, МПК В01D 61/48. Электроионитная установка / Л.Г. Стариковский, А.Д. Рябцев; заявитель и патентообладатель Научно-производственное акционерное общество "Экостар". – № 93044267/26; заявл. 05.09.1993; опубл. 20.09.1997.

**СОВМЕСТНОЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ИОНОВ  
ДИСПРОЗИЯ И ЖЕЛЕЗА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ  
KCl-NaCl-CsCl ПРИ 823К**

Редкоземельные металлы (РЗМ) благодаря своим превосходным магнитным и электронным свойствам стали незаменимыми металлами в нашей современной жизни. Магниты на основе РЗМ широко используются во многих передовых приложениях, таких как миниатюрные жесткие диски большой емкости, магнитно-резонансная томография, двигатели гибридных автомобилей (HEV) и электромобилей (EV), эффективные конденсаторы и ветряные турбины [1].

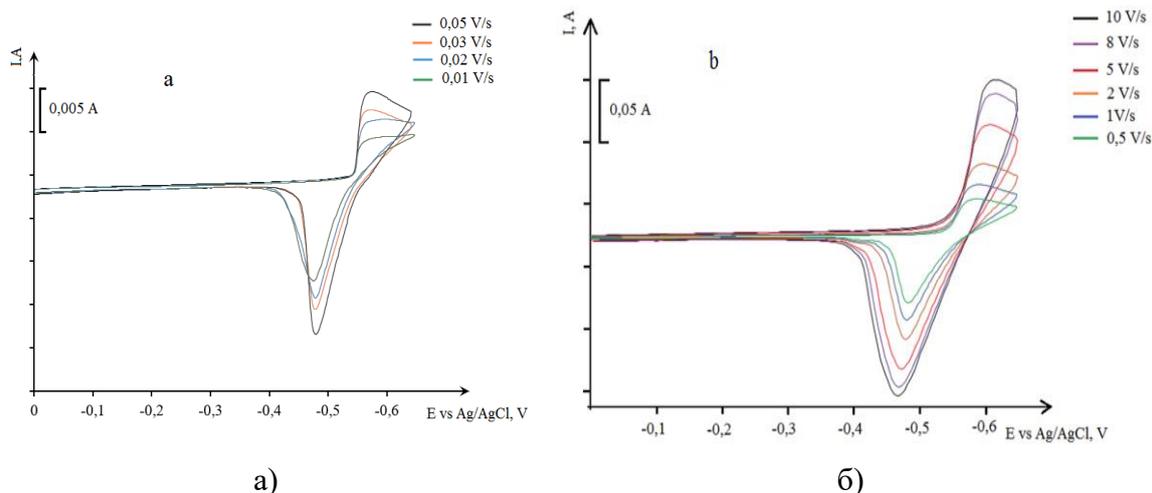
В настоящее время для получения интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов широкие перспективы открываются при использовании электрохимического синтеза в ионных расплавах [2–4].

Электрохимическое поведение ионов  $Dy^{3+}$  в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl на инертном вольфрамовом электроде было исследовано нами в работе [5]. Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперметрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи, потенцио- и гальванического электролиза было показано, что электровосстановление ионов  $Dy^{3+}$  протекает обратимо в одну трехэлектронную стадию до скоростей поляризации 0.1 В/с. При более высоких скоростях поляризации удается выявить замедленность стадии переноса заряда и переходу от обратимого к квазиобратимому характеру электродного процесса.

Изучению процесса электровосстановления ионов  $Fe^{3+}$  в ионных расплавах посвящено ограниченное число работ, так как эти процессы успешно реализуются из водных растворов.

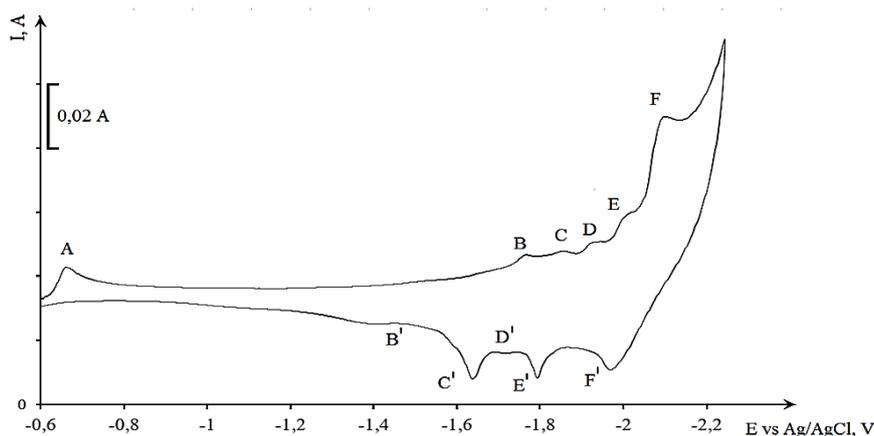
На рисунках 1а и 1б представлены циклические вольтамперограммы на вольфрамовом электроде процесса электровосстановления ионов  $Fe^{3+}$  на фоне эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl.

На катодной ветви циклической вольтамперограммы в области потенциалов  $-(0,55-0,6)$ В относительно хлорсеребряного электрода сравнения наблюдается волна восстановления ионов железа



**Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы на вольфрамовом электроде эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl содержащего  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> при различных скоростях поляризации. T = 823 К. S<sub>катода</sub> = 0,26 см<sup>2</sup>.**

С целью определения возможности реализации совместного электровосстановления ионов диспрозия и железа нами проведены вольтамперные измерения эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl содержащего ионы диспрозия и железа. При совместном содержании ионов диспрозия и железа в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К на вольтамперных зависимостях наблюдается волна восстановления ионов железа (волна А) при потенциалах  $-(0,6 - 0,65)$  В, еще несколько волн восстановления – волна В при потенциалах  $-(1,75 - 1,8)$  В, волна С при потенциалах  $-(1,8-1,9)$  В, волна D при потенциалах  $-(1,9 - 1,95)$  В, волна E при потенциалах  $-(1,95 - 2,05)$  В, волна F при потенциалах  $-(2,05 - 2,1)$  В (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Циклическая вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов Fe<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> на вольфрамовом электроде в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl содержащим  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> FeCl<sub>3</sub> и  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/см<sup>3</sup> DyCl<sub>3</sub>. T = 823 К, S катода = 0,26 см<sup>2</sup>**

Волна F соответствует потенциалу выделения чистого металлического диспрозия [5]. Появление волн B, C, D, E на вольтамперной зависимости мы связываем с восстановлением ионов диспрозия с определенной деполяризацией на предварительно выделившемся на вольфрамовом электроде металлического кобальта (волна A). На этих волнах происходит совместное электровосстановление ионов  $Dy^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  и образование интерметаллических фаз  $Dy_xFe_y$ . На анодной ветви циклической вольтамперограммы наблюдаются 6 волн электроокисления A', B', C', D', E', F'.

**Заключение.** Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии разомкнутой цепи исследовано совместное электровосстановление ионов  $Fe^{3+}$  и  $Dy^{3+}$  в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К. Определены кинетические закономерности электровосстановления иона  $Fe^{3+}$  в эвтектическом расплаве KCl-NaCl-CsCl при 823 К. Установлено, что потенциалы выделения металлического железа и диспрозия на инертном вольфрамовом электроде в расплавленной системе KCl-NaCl-CsCl различаются примерно на 1,5 В. Поэтому электрохимический синтез интерметаллидов железа и диспрозия возможен в кинетическом режиме.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта  
РНФ 23-23-00360.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. M. Tanaka, T. Oki, K. Koyama, H. Narita, and T. Oishi, Recycling of rare earths from scrap//Handb. Phys. Chem. Rare Earths, 2013, V.43, p. 159, DOI: 10.1016/B978-0-444-59536-2.00002-7
2. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. // Успехи химии. 1995. Т 64. №2. С. 133–144.
3. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р. // Журн. общ. хим. 2021. Т. 91. №2. С. 301–325.
4. Kushkhov Kh.B., Tlenkopachev M.R. // Curr. Top. Electrochem. 2020. V. 22. P. 57– 77.
5. Kh. B. Khushkhov, A. S. Kholkina, A. A. Khotov, Zh. Z. Ali, Z. A. Zhanikayeva, V. A. Kvashin, V. A. Kovrov, A. A. Mushnikova, D. P. Mirzayants. Electrochemical Behavior of Dysprosium Ion and Its Co - Electroreduction with Nickel Ions in the Molten KCl-NaCl-CsCl Eutectic// Processes 2023, 11(10), 2818; DOI: 10.3390/pr11102818

Е.Е. Мещерякова<sup>1</sup>, О.И. Чернышова<sup>1</sup>, В.И. Васильева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

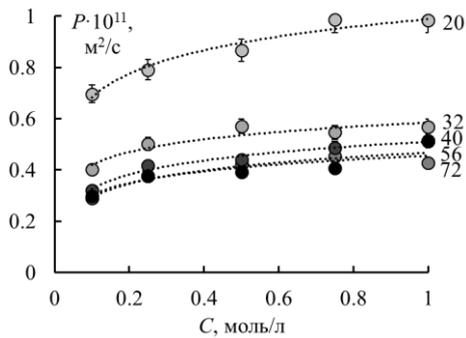
<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж, Россия

## **ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕМБРАН С ВАРЬИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

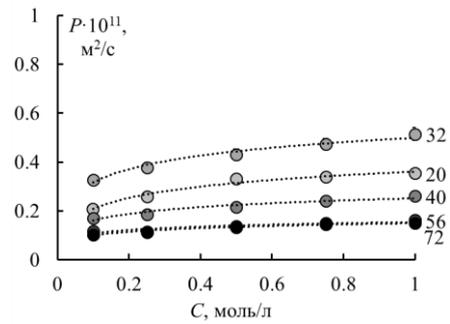
В настоящее время задачи очистки и переработки промышленных стоков, а также получения сверхчистой воды решаются с использованием электродиализа, который успешно применяется как основной процесс водоподготовки, так и в составе многостадийных технологических схем [1]. Изменение соотношения проводящих и непроводящих участков в мембране, достигаемое варьированием степени дисперсности ионообменной смолы, оказывает существенное влияние как на характеристики гетерогенных мембран, так и на массоперенос при электродиализе в сверхпредельных токовых режимах за счет развития гетероэлектроконвекции [2]. Целью работы является изучение влияния степени дисперсности ионообменной смолы в составе экспериментальных гетерогенных ионообменных мембран на их электротранспортные характеристики для получения улучшенных мембран для электродиализа отечественного производства.

В качестве объектов исследования использовались катионообменные мембраны МК-40 и анионообменные мембраны МА-41 (производство ОАО «Щекиноазот», г. Щекино, Россия) с различной степенью дисперсности частиц ионообменной смолы от 72 до 20 мкм. При этом соотношение ионообменная смола/инертное связующее не изменялось. Экспериментально определены удельная электропроводность и диффузионная проницаемость исследуемых мембран в растворах хлорида натрия. Полученные зависимости диффузионной проницаемости и удельной электропроводности представлены на рисунках 1 и 2.

Видно, что уменьшение размера частиц ионообменной смолы в составе катионообменных мембран МК-40 не оказывает значительного влияния на обе характеристики. Однако, увеличение степени дисперсности приводит к увеличению проводимости и проницаемости анионообменных мембран МА-41. Наблюдаемые различия, вероятно, обусловлены различной обменной емкостью образцов, так как величина обменной емкости катионообменных мембран больше, чем анионообменных в 2,3 раза.

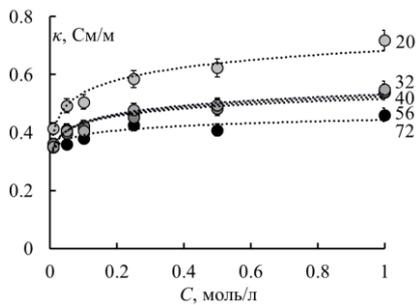


а)

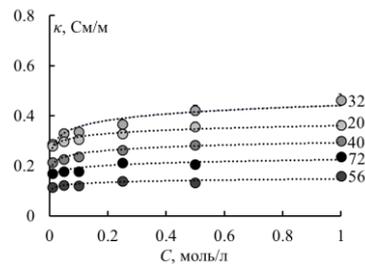


б)

**Рисунок 1 – Концентрационная зависимость диффузионной проницаемости катионо- МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран в растворах хлорида натрия**



а)



б)

**Рисунок 2 – Концентрационная зависимость удельной электропроводности катионо- МК-40 (а) и анионообменных МА-41 (б) мембран в растворах хлорида натрия.**

На основе концентрационных зависимостей удельной электропроводности были рассчитаны транспортно-структурные параметры (ТСП) расширенной трехпроводной модели [3], согласно которой ток в мембране переносится по трем параллельным каналам: гель, внутренний равновесный раствор или канал, представляющий собой чередование геля и раствора.

Результаты оценки ТСП показывают, что уменьшение размера частиц ионита приводит к увеличению проводимости гелевой фазы. С увеличением степени дисперсности частиц ионита происходит перераспределение долей тока между гелевым и смешанным каналом с уменьшением вклада переноса по гелю для катионо- и по смешанному каналу для анионообменных мембран. Перенос тока по каналу раствора для обеих серий мембран возрастает с уменьшением размера частиц смолы.

Анализ характеристик пористой структуры показывает, что в структуре гетерогенных мембран имеются также неоднородности с эффективным радиусом более 1000 нм. Это полости, образующиеся

между частицами смолы, полиэтилена и армирующей капроновой сеткой при изготовлении мембраны. Именно в этой области порометрической кривой для анионообменных мембран наблюдаются наиболее значимые изменения в пористой структуре.

Данный эффект наиболее выражен для образцов с размером частиц ионита менее 20 мкм и указывает на увеличение вклада неселективного переноса ионов через мембрану. В целом варьирование размера частиц ионита в диапазоне 30 – 70 мкм значимого влияния на удельную электропроводность и диффузионную проницаемость не оказывает.

*Работа выполнена при финансовой поддержке  
Российского научного фонда № 21-19-00397,  
<https://rscf.ru/project/21-19-00397/>*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yaqub, M. Zero-liquid discharge (ZLD) technology for resource recovery from wastewater: A review / M. Yaqub, W. Lee // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 681. – P. 551–563.
2. Akberova, E.M. Effect of the sulfonation-exchanger dispersity on the surface morphology, microrelief of heterogeneous membranes and development of electroconvection in intense current modes / E. M. Akberova, V. I. Vasil'eva, V.I. Zabolotsky, L. Novak // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 566. – P. 317–328.
3. Демина, О. А. Новый подход к характеристике ионообменных мембран с помощью набора модельных параметров / О. А. Демина, Н.А. Кононенко, И.В. Фалина // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2014. – Т. 4, № 2. – С. 83–94.

Т.С. Михайлова, канд. техн. наук;  
Т.Н. Мясоедова, доц., канд. техн. наук  
ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Таганрог, Россия

## АНАЛИЗ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК В СОСТАВЕ ИМПЕДАНСОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ МЕТОДОМ МОТТА-ШОТТКИ

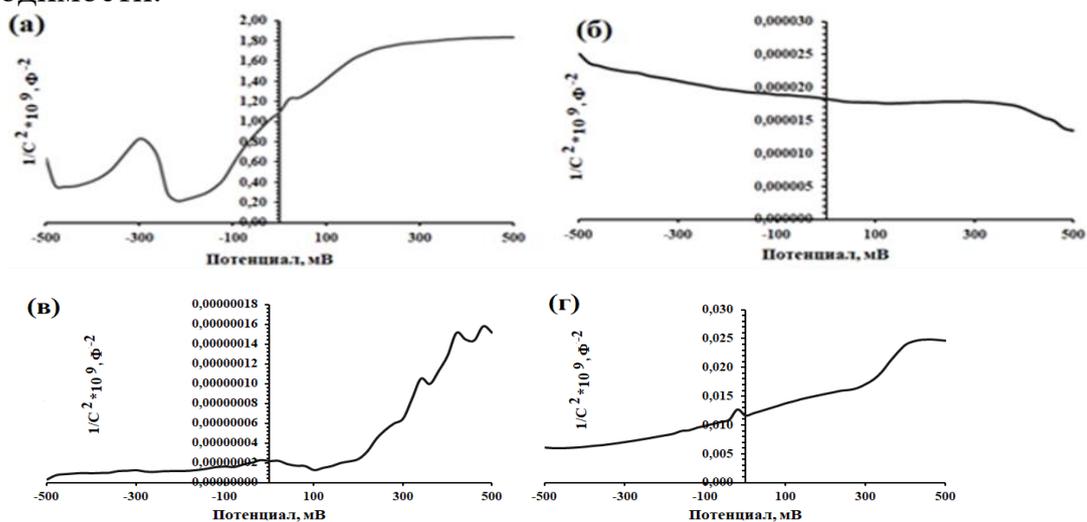
В последние годы появляется все больше исследований в области разработки новых функциональных материалов для высокочувствительных импедансометрических сенсоров паров органических веществ. Преимущество импедансометрических сенсоров состоит в том, что принцип их работы позволяет оценивать вклад различных релаксационных процессов в общий наблюдаемый сигнал и, в отдельных случаях, детектировать целевое вещество в концентрациях на уровне 1 ppm [1]. Ранее, в работе [2] были разработаны импедансометрические сенсоры на основе кремний-углеродных пленок, в том числе модифицированных атомами марганца и меди. Кремний-углеродные пленки были получены разработанным авторами методом электрохимического осаждения из растворов органических электролитов [3]. Для стабилизации структуры кремний-углеродных пленок был проведен их двухчасовой термический отжиг на воздухе при 500°C. Сенсоры проявили селективную газочувствительность по отношению к парам толуола и изопропанола в концентрациях до 50 ppm при комнатной температуре в диапазоне влажности 40-90 %.

В данной работе дополнительно были исследованы характеристики кремний-углеродных пленок с помощью метода Мотта-Шоттки. Данный метод изучает поведение полупроводника в растворе электролита при применении смещения потенциала и измерении изменения емкости как функции приложенного потенциала и, тем самым, позволяет определить тип проводимости полупроводника, концентрацию носителей заряда ( $N_d$  или  $N_a$ ) и потенциал плоской зоны ( $V_{FB}$ ). Исследование проводилось по отношению к следующим материалам: «чистые» (без модифицирующих добавок) кремний-углеродные пленки, отожженные при температуре 500°C (КУП500), отожженные при температуре 500°C кремний-углеродные пленки, модифицированные атомами марганца (КУПМn500) и меди (КУПCu500), а также, для сравнения, «чистые» кремний-углеродные пленки, не прошедшие термическую обработку (КУП0).

В данной работе зависимость Мотта-Шоттки была получена путем измерения импеданса кремний-углеродных пленок в диапазоне

потенциалов от -500 до +500 мВ (с шагом 20 мВ) в растворе 3,5 М NaOH. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, погруженный в 3,5 М раствор KCl, а в качестве вспомогательного электрода пластинку пиролитического графита. Потенциал плоской зоны и концентрация носителей заряда были определены через зависимости емкости области пространственного заряда ( $C$ ) в пленках от потенциала ( $V$ ) [4, 5].

Из графика, представленного на рис. 1 (а), следует, что образец КУПО обладает преимущественно n-типом проводимости, хотя на графиках присутствует область, отвечающая за присутствие носителей заряда р-типа. Применительно к теории Мотта-Шоттки это означает, что полупроводниковые свойства могут меняться в зависимости от приложенного напряжения к межфазной границе. В пленках, отожженных при 500 °С, наблюдается р-тип проводимости (рис. 1 (б)). Согласно литературным данным, это может быть связано с образованием фазы пиролитического графита, обладающего р-типом проводимости.



**Рисунок 1 – Графики Мотта-Шоттки на рабочих частотах образцов: КУПО (а), КУП500 (б), КУПMn500 (в), КУПСu500 (г)**

Для образцов на основе кремний-углеродных пленок, модифицированных металлами, наблюдается n-тип проводимости (рис. 1, в, г), что может быть связано с образованием оксидов металлов, в частности,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

Значения потенциала плоской зоны представлены в табл. 1. Чем больше величина потенциала плоской зоны, тем меньшее перенапряжение (разность электрических потенциалов) требуется для старта процесса переноса заряда.

Наибольшими значениями потенциала плоской зоны обладают образцы кремний-углеродных пленок, модифицированных атомами меди (0,12 В) и марганца (0,24 В). Следовательно, для старта процесса переноса заряда требуется меньшее перенапряжение, что позволяет снизить энергию активации проводимости так, что процесс становится возможным при заданных условиях. Согласно экспериментальным данным указанные образцы проявляют импедансометрический отклик по отношению к низким концентрациям паров органических веществ и не требуют нагрева [2].

**Таблица 1 – Результаты анализа графиков Мотта-Шоттки**

Наименование образца	Тип проводимости	$N_d, \text{cm}^{-3}$	$N_a, \text{cm}^{-3}$	$V_{FB-n}, \text{В}$	$V_{FB-p}, \text{В}$
КУПО	р и n	$9,11 \cdot 10^{18}$	-	-0,38	-
КУП500	р	-	$1,06 \cdot 10^{17}$	-	0,31
КУПМn500	n	$1,88 \cdot 10^{10}$	-	0,24	-
КУПСu500	n	$4,25 \cdot 10^{18}$	-	0,12	-

Таким образом, итоги исследований характеристик кремний-углеродных пленок, используемых в качестве функциональных материалов импедансометрических сенсоров, наглядно показали влияние состава пленок на их тип проводимости, концентрацию носителей заряда и потенциал плоской зоны. Полученные результаты могут быть использованы для объяснения механизмов газочувствительности импедансометрических сенсоров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications / Edited by: Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald. - John Wiley & Sons, 2005. – 608 p.
2. Михайлова, Т.С. Разработка импедансометрического сенсора на основе кремний-углеродных пленок для обнаружения паров летучих органических веществ / Т. С. Михайлова, Т. Н. Мясоедова, В. В. Пташник, А. А. Бут // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2022. – № 5 (00216). – С. 114-121.
3. Myasoedova, T.N. Fabrication of gas-sensor chips based on silicon-carbon films obtained by electrochemical deposition / T. N. Myasoedova [et al.] // Chemosensors. – 2019. – Vol. 7. – P. 52.
4. Gelderman, K. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott-Schottky equation / K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne // J. Chemical Education – 2007. – Vol. 84(4). – P. 685-688.
5. Daideche, K. Electrodeposition of tin oxide thin film from nitric acid solution: the role of pH / K. Daideche, A. Azizi // J. of materials science: materials in electronics. – 2017. – Vol. 28. – P. 8051-8060.

В.С. Никитин, Т.Н. Останина, С.Д. Сретенский  
Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина, химико-технологический институт, кафедра технологии  
электрохимических производств, г. Екатеринбург, Россия

## **ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПЕН НИКЕЛЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

Одним из способов получения водорода является щелочной электролиз воды, сопровождающийся выделением кислорода на аноде. Эти электродные реакции протекают при высоких перенапряжениях, поэтому для снижения энергозатрат широко используются электроды с высокоразвитой поверхностью. К таким каталитически активным материалам относятся никелевые пены, которые в дальнейшем могут служить носителями как катодных, так и анодных катализаторов.

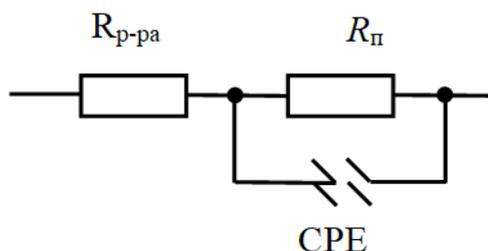
Целью данной работы была оценка каталитических свойств никелевых пен, полученных при разных плотностях тока, по отношению к реакции выделения кислорода с помощью импедансной спектроскопии.

Рабочие электроды были изготовлены из медных пластин, на поверхность которых предварительно наносили слой никеля толщиной 9 мкм из электролита Уоттса (250 г/л  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 40 г/л  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 30 г/л  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) при плотности тока 0,015 А/см<sup>2</sup>. Рабочая площадь поверхности была равна 0,84 см<sup>2</sup>.

Пены никеля осаждали из хлоридного раствора 0,2 М  $\text{NiCl}_2$ , 2 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (рН = 3,2) [1] при температуре 25 °С и плотностях тока 0,3; 0,6; 0,9 А/см<sup>2</sup> в течение 5, 10 и 15 минут. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую пластину. Ток задавали при помощи электрохимической станции Solartron 1280С.

Для оценки каталитических свойств пен снимали импедансные спектры в растворе 1 М NaOH при стационарном потенциале с амплитудой входного сигнала 10 мВ в диапазоне частот от 10 кГц до 0,1 Гц. Импедансные характеристики полученных пен сравнивали со свойствами гладкого никелевого покрытия. Рабочим электродом была никелевая пена, вспомогательным электродом – платиновая пластина, электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, опущенный в насыщенный раствор KCl. Импедансные спектры обрабатывали в программе ZView для определения сопротивления поляризации и оценки площади поверхности пен никеля, доступной для электрохимического процесса.

Для фитинга импедансных спектров была использована эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора  $R_{p-ра}$  и элемента постоянной фазы CPE, соединенного параллельно с сопротивлением поляризации  $R_{п}$  (рисунок 1). Элемент CPE характеризуется емкостным ( $T$ ) и экспоненциальным ( $p$ ) параметрами и позволяет учесть распределение емкости двойного слоя на пористой поверхности электрода.



**Рисунок 1 – Эквивалентная схема импеданса никелевых пен:**  
 $R_{p-ра}$  – сопротивление раствора,  $R_{п}$  – сопротивление поляризации,  
 CPE – элемент постоянной фазы

Электрохимически активную площадь пен ( $S$ ) определяли, как отношение усредненной ( $C_{дс}$ ) и удельной емкостей двойного слоя ( $C_{дс, гл}$ ):  $S = C_{дс} / C_{дс, уд}$ .

Усредненную емкость  $C_{дс}$  находили по параметрам эквивалентной схемы, используя формулу [2]:

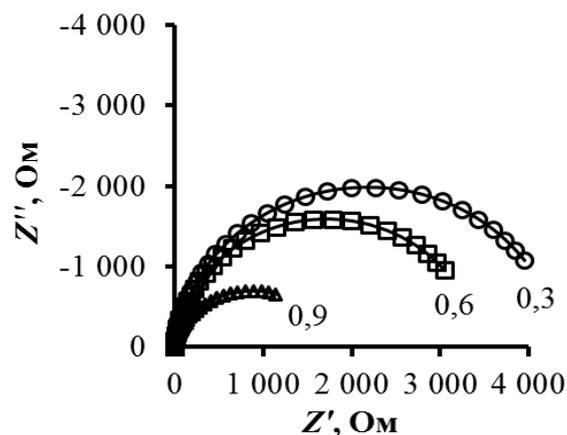
$$C_{дс} = \left( \frac{T}{\left(1/R_{p-ра} + 1/R_{п}\right)^{1-p}} \right)^{1/p}.$$

Удельную емкость определяли, как отношение емкости двойного слоя на гладком никелевом электроде к его рабочей площади поверхности:  $C_{дс, уд} = 6,9 \text{ мкФ/см}^2$ .

Анализ импедансных спектров (рисунок 2) показал, что использование никелевых пен в качестве электродов при щелочном электролизе позволяет снизить сопротивление поляризации  $R_{п}$  (таблица 1) по сравнению с гладким никелевым покрытием ( $R_{п, гл} = 6095 \text{ Ом}$ ). При этом повышение плотности тока осаждения пен приводит к снижению  $R_{п}$ , благодаря развитию поверхности осадков (таблица 1).

**Таблица 1 – Сопротивления поляризации и площади поверхности никелевых пен**

$i, \text{ A/см}^2$	$R_{п}, \text{ Ом}$			$S, \text{ см}^2$		
	5 мин	10 мин	15 мин	5 мин	10 мин	15 мин
0,3	4353	2174	4557	6,54	19,02	21,98
0,6	3434	1202	3071	18,72	53,46	56,94
0,9	1710	518	294	44,29	115,96	161,47



**Рисунок 2 – Импедансные спектры, снятые на никелевых пенах в 1 М NaOH. Время осаждения – 10 минут. Числами на графике указаны плотности тока осаждения пены ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ). Маркеры – экспериментальные данные, линии – расчет по эквивалентной схеме**

Таким образом, по результатам импедансной спектроскопии установлено, что повышение плотности тока осаждения приводит к снижению сопротивления поляризации  $R_p$  и площади поверхности никелевых пен (таблица 1). Это облегчает протекание реакции выделения кислорода на никелевой пене и, как следствие, должно способствовать снижению анодного перенапряжения при электролизе воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Plowman B.J., Jones L.A., Bhargava S.K. Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. // *Chemical Communications*. 2015. Vol. 51. P. 4331–4346.
2. Jurczakowski R., Hitz C., Lasia A. Impedance of porous Au based electrodes. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 572. P. 355–366.

**КОНВЕРСИЯ СУЛЬФАТА ЛИТИЯ В ГИДРОКСИД ЛИТИЯ  
МЕТОДОМ БИПОЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА**

Литий встречается в природе в небольших количествах. Основные источники лития – почвы, горные породы и воды. В почве и каменных отложениях литий обычно находится в различных минералах. Сподумен, является наиболее распространенным и минералом в богатых литием пегматитах.

Для получения гидроксида лития используется многостадийный процесс, включающий возможные стадии каустификации карбоната или сульфата лития, или электролиз раствора хлорида лития.

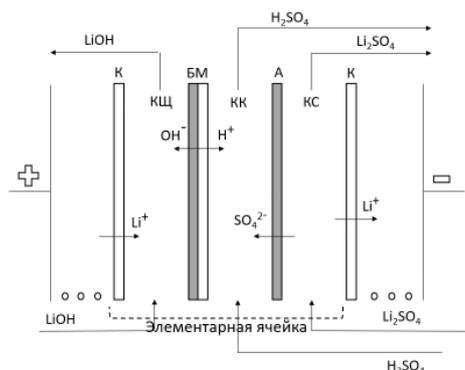
Электрохимические методы производства гидроксида лития постепенно вытесняют классические методы. У них есть преимущество в сокращении отходов, которые необходимо утилизировать и возможность использования возобновляемых источников энергии, что делает процесс более экологичным. Однако для электрохимических процессов необходима очистка исходных растворов от мешающих ионов, таких как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  или другие сопутствующие ионы.

Биполярные мембраны являются эффективными инструментами для диссоциации молекул воды на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ . В отличие от мембранного электролиза, где диссоциация воды приводит к образованию газов, биполярные мембраны позволяют получить кислоту и основание из раствора соли без формирования  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  или других побочных продуктов [1].

В процессе электродиализа некоторые анионы, включая сульфат-ионы, могут проникать через биполярные мембраны в смежную щелочную камеру и присутствовать в полученном щелочном растворе в качестве примеси [2]. Следовательно, концентрированные кислоты и щелочи не могут быть получены с чистотой выше 99 моль% (по растворенным ионам).

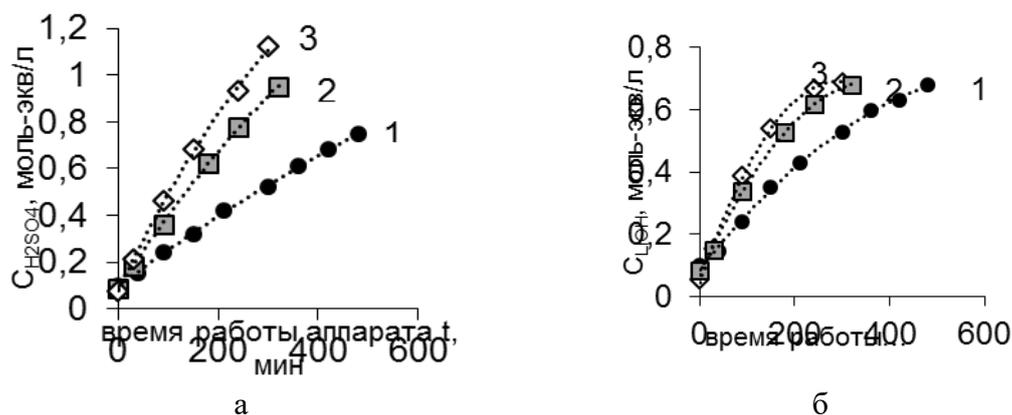
Для конверсии сульфата лития использовался синтезатор LabED с трехкамерной элементарной ячейкой (рис. 1). В ячейке использовались три типа мембран: биполярная МБ-3, анионообменная МА-41 и катионообменная МК-40. Все мембраны производства ООО «ЩекиноАзот», Россия. Рабочая площадь каждой мембраны 1 дм<sup>2</sup>. В качестве исходного раствора использовался  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  с концентрацией 0,5 моль- экв/л. В кислотную и щелочную камеры электродиализатора для снижения сопротивления мембранного пакета при запуске аппа-

рата. подавались растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{LiOH}$  с концентрацией 0,1 моль-экв/л. Скорость прокачки растворов составляла 10 л/ч, что соответствует линейной скорости 6,2 см/с.



**Рисунок 1 – Схема мембранного пакета электродиализного аппарата**

Получены результаты зависимости изменения концентрации гидроксида лития и серной кислоты во времени. Номер кривой соответствует приложенной плотности тока,  $\text{А/дм}^2$  (рис.2).

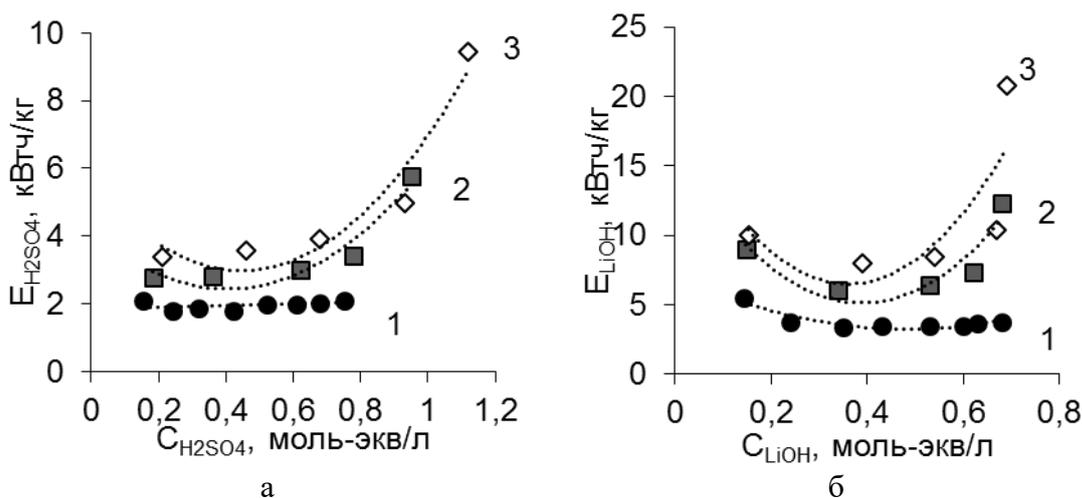


**Рисунок 2 – Зависимость концентрации серной кислоты (а) и гидроксида лития (б) от времени работы аппарата при различной плотности тока**

Установлено, что плотность тока не влияет на конечную концентрацию гидроксида лития, которая оставалась на уровне 0,7 моль-экв/л во всех экспериментах (рис. 2б). Концентрация получаемой серной кислоты увеличивается с увеличением плотности поляризующего тока (рис. 2а).

Однако, продолжение работы электродиализного аппарата для достижения больших концентраций серной кислоты не является целесообразным.

Поскольку достижение плато по концентрации гидроксида лития приводит к резкому скачку напряжения в системе и значительному росту удельных энергозатрат (рис. 3).



**Рисунок 3 – Зависимость удельных энергозатрат серной кислоты (а) и гидроксида лития (б) от концентрации соответствующих компонентов при различной плотности тока**

Таким образом, результаты исследования позволяют сделать вывод о необходимости дальнейшей оптимизации процесса конверсии сульфата лития в соответствующие кислоту и щелочь. Одним из предложенных путей является интеграция электродиализаторо-концентраторов для каждого продукта в качестве дополнительной ступени процесса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-13-00439 <https://www.rscf.ru/project/22-13-00439/>*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pourcelly, G. Electrodialysis with Bipolar Membranes: Principles, Optimization, and Applications. Russian Journal of Electrochemistry. –2002. – Vol. 38. – P.919–926.
2. Xia Chen. Production of lithium hydroxide by electrodialysis with bipolar membranes / Xia Chen, Xinyu Ruan, Sandra E. Kentish [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 274. –P. 119026.

УДК: 621.357.7

И.М. Рожков, Н.А. Хазанов, Н.А. Аснис, В.С. Дубровский  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
г. Москва, Россия

## **КАТАЛИЗАТОР РЕАКЦИИ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ЯЧЕИСТОГО МАТЕРИАЛА**

Разработан состав электролитов и параметры процессов осаждения медных слоев с целью увеличения удельной поверхности и пористости высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ). Установлено, что губчатая медь способствует увеличению выхода целевого продукта в процессе одностадийного синтеза этилацетата из этанола.

Ключевые слова: металлизация ВПЯМ, поляризационные измерения, меднение, медные ВПЯМ, синтез этилацетата.

Изделия на основе ВПЯМ используются в ряде отраслей таких, как аэрокосмическая, авиационная, энергетическая, химическая промышленности, биомедицина, оптика, акустика. По причине низких динамических сопротивлений, катализаторы на основе медных ВПЯМ, в отличие от порошковых и гранулированных, могут эксплуатироваться в условиях высоких скоростей потока. Структура ВПЯМ, сочетающая в себе транспортные макропоры размером 0,5-4,5 мм с микропорами узлов и перегородок диаметром 0,1-10 мкм, позволяет эффективно осуществлять массообменные процессы с высокой степенью перемешивания и создавать малообъемные катализаторы с высокими удельными площадями поверхности [1].

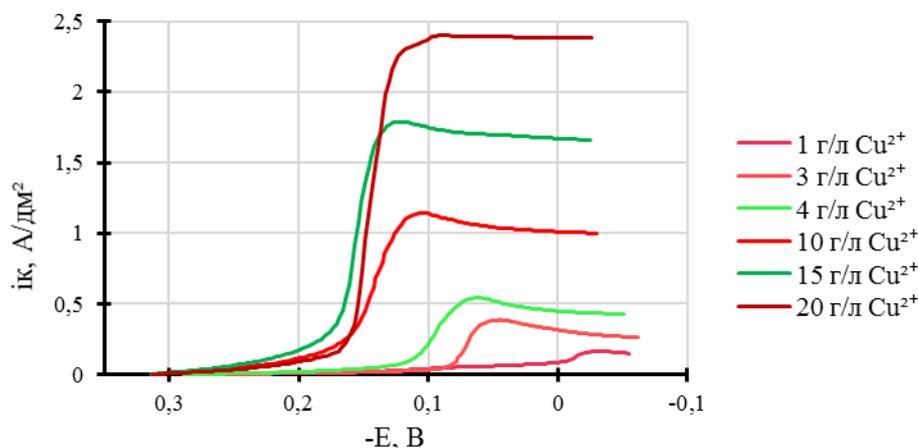
При использовании ВПЯМ в качестве катализаторов требуется высокая удельная поверхность материала.

В работе были изучены параметры процесса гальванической металлизации ВПЯМ из сернокислого электролита меднения. Полученные образцы были исследованы на каталитическую активность в процессе одностадийного синтеза этилацетата из этанола.

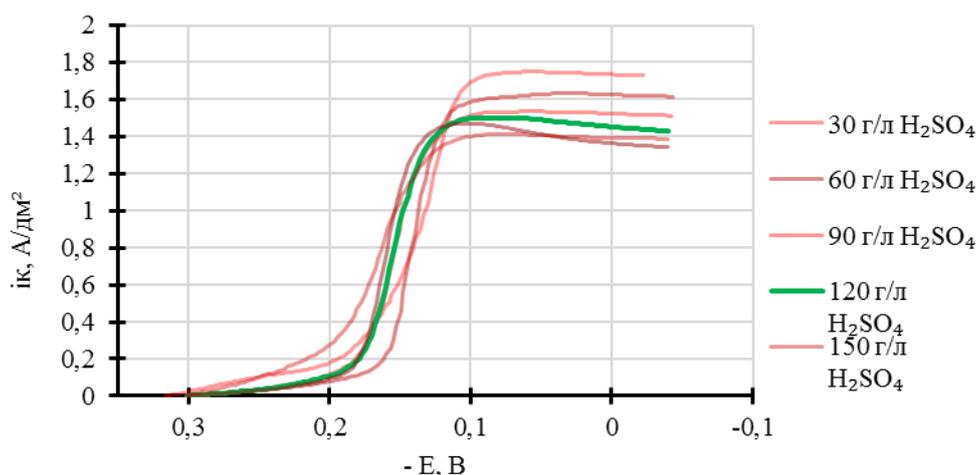
Для определения составов электролитов были получены катодные поляризационные кривые восстановления меди из базового раствора на медном вращающемся дисковом электроде при скорости развортки 3 мВ/с [2].

Были получены катодные кривые для растворов с содержанием серной кислоты 120 г/л и концентрацией ионов меди от 1 до 20 г/л (рис. 1), растворов с содержанием ионов меди 15 г/л и концентрацией серной кислоты в диапазоне от 30 до 180 г/л (рис. 2) и растворов с со-

держанием ионов меди 4 г/л и концентрацией серной кислоты в интервале от 30 до 180 г/л (рис. 3).



**Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые осаждения меди при содержании  $H_2SO_4$  120 г/л**



**Рисунок 2 – Катодные поляризационные кривые осаждения меди при содержании ионов  $Cu^{2+}$  4 г/л**

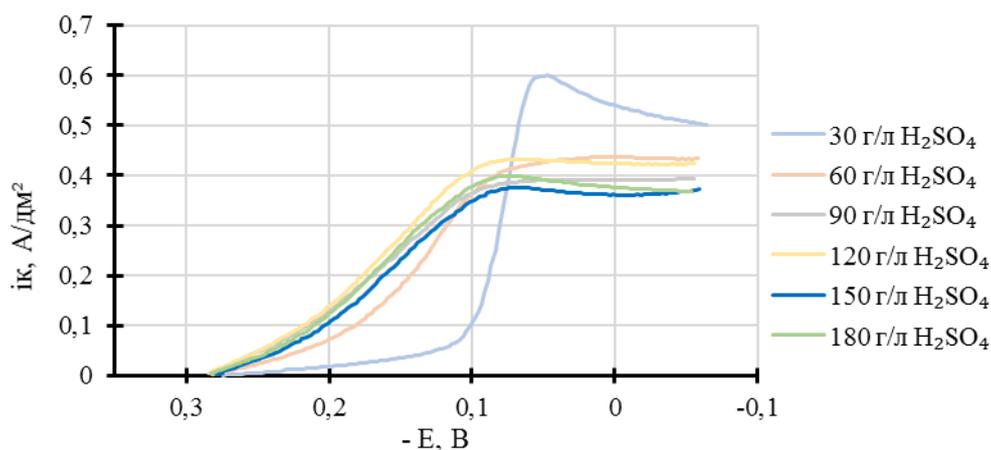
С учетом результатов поляризационных исследований (оптимальные кривые выделены зелёным) были подобраны рабочие составы растворов электролитов.

Гальваническая металлизация осуществлялась в три этапа: затыжка, заравнивание и нанесение слоя губчатой меди с развитой поверхностью.

Для процесса затыжки выбран электролит с концентрацией ионов меди 4 г/л, характеризующийся высокой поляризуемостью и рассеивающей способностью (г/л):  $H_2SO_4 - 120, CuSO_4 \cdot 5H_2O - 16$  (рис.1).

Для процесса затяжки выбран электролит с концентрацией ионов меди 15 г/л, для которого значение предельного тока довольно высоко, что позволит наносить слои 40-70 мкм, не затрачивая большое количество времени. В раствор электролита в качестве добавки был введён также этиловый спирт и хлорид натрия, увеличивающие рассеивающую способность электролита (г/л):  $H_2SO_4 - 120, CuSO_4 \cdot 5H_2O - 60, \text{ этиловый спирт} - 50, NaCl - 0,06$  (рис.2).

Для процесса нанесения губчатой меди выбран электролит с концентрацией 150 г/л серной кислоты, обеспечивающий наименьший предельный ток, выход на который необходим при получении покрытия (г/л):  $H_2SO_4 - 150, CuSO_4 \cdot 5H_2O - 16, \text{ желатин} - 1$  (рис. 3). По причине неудовлетворительной адгезии покрытия, осаждаемого при потенциостатическом режиме, процесс проводился без перемешивания при ступенчатом наложении потенциала 2,6 и 0,5 В в течение 3 и 10 секунд соответственно [3].



**Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые осаждения меди при содержании ионов  $Cu^{2+}$  4 г/л**

Образцы медных ВПЯМ были испытаны в процессе одностадийного синтеза этилацетата из этанола, при использовании лабораторной установки, включающей поршневой насос, трубчатый реактор, холодильник, сепаратор и расходомер пузырькового типа. Эксперименты проводились при начальном давлении 10 бар. Установлено, что губчатая медь на поверхности медного ВПЯМ, полученная при ступенчатом наложении потенциала 2,6 и 0,5 В в течение 3 и 10 секунд соответственно, способствует увеличению выхода целевого продукта (этилацетата) более чем в 4 раза по сравнению с медным ВПЯМ, а слой хромата на губчатой меди благоприятно влияет на конверсию этанола и выход целевого продукта. Наличие поверхностного хромат-

ного слоя позволяет увеличить выход продукта в 2 раза по сравнению с катализатором с нанесенной губчатой медью и более чем в 8 раз по сравнению с медным ВПЯМ (табл.1).

**Таблица 1 – Селективность катализаторов на основе медных ВПЯМ**

Катализатор	Условия		Степень конверсии, %	Селективность
	Т, °С	Расход спирта, мл/мин		Этилацетат
Медный ВПЯМ	300	0,21	6,2%	0,0%
	320	0,1	12,5%	1,9%
Медный ВПЯМ с покрытием губчатой меди	320	0,1	23,9%	4,5%
	340		13,0%	7,9%
Медь (1,68 г)	320	0,07	12,1%	4,8%
Медный ВПЯМ с покрытием губчатой меди с хроматным слоем	320	0,07	26,5%	15,5%

## ЛИТЕРАТУРА

1. Солонин М. Д., Субботин И. С., Семенова Е. И. Высокоэффективные катализаторы для аэрокосмической отрасли на основе высокопористых ячеистых металлических материалов // Успехи в химии и химической технологии. – Т.32. - №13. – 2018. – С. 39-40.
2. Терешкин В., Фантгоф Ж., Григорьева Л. Гальваническое меднение при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. – Т.2. - №2. – 2005. – С. 20-22.
3. Рожков И.М., Хазанов Н.А., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Влияние параметров процесса осаждения меди на величину удельной поверхности и пористость покрытия // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии: материалы I Всероссийской научной конференции с международным участием, Казань, 20-23 ноября 2023 г. – Казань: Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – 2024. – С. 187-188.

В.А. Сухорукова, А.В. Сундукова,  
А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
г. Москва, Россия

## **КОНВЕРСИОННЫЕ БЕСХРОМАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ**

До настоящего времени наиболее распространенным методом улучшения коррозионной стойкости цинковых покрытий остается их пассивация в растворах, содержащих соединения шестивалентного хрома. Однако этот процесс имеет серьезный недостаток – высокую токсичность используемых растворов.

В развитых странах сегодня действуют законы, ограничивающие или полностью запрещающие использование соединений Cr (VI) в промышленной продукции, включая машиностроение и электронику.

Еще одним значительным недостатком процессов хромирования является низкая термостойкость образующихся покрытий. При нагреве до температур 160°C и выше их защитные свойства значительно снижаются, что не приемлемо для деталей, работающих в условиях высоких температур, например, в подкапотном пространстве автомобиля.

Учитывая ужесточение экологических требований к промышленной продукции, предполагается ограничение использования токсичных соединений металлов, таких как никель, кобальт и хром, при формировании защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованных деталях. Это приводит к необходимости разработки методов создания на поверхности цинка конверсионных покрытий, не содержащих эти металлы, что является важной задачей в настоящее время.

Для замены процесса хромирования при создании защитно-декоративных покрытий на гальванически оцинкованной стали могут применяться покрытия на основе соединений молибдена, ванадия, кремния, титана или циркония [1,2]. Среди альтернативных хроматам ингибиторов коррозии оцинкованной стали, в литературе описаны и соли редкоземельных металлов [3,4]. Однако молибдатные и ванадатные покрытия имеют недостаточную защитную способность по сравнению с хроматными слоями, а кремнийсодержащие покрытия не получили широкого распространения на практике.

С учетом этого, возможной заменой хроматных покрытий могут

стать конверсионные покрытия на основе соединений циркония и редкоземельных металлов.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации гальванически оцинкованной стали в растворах на основе соединений циркония и редкоземельных металлов.

Проведена оптимизация составов растворов для осаждения самостоятельных защитно-декоративных и адгезионных покрытий, исследованы физико-химические и механические свойства покрытий, которые могли бы стать альтернативой высокотоксичным хроматным покрытиям.

Разработаны растворы для бесхроматной пассивации оцинкованных поверхностей, содержащие:

1.  $\text{La}^{3+}$  2,5 г/л,  $\text{Y}^{3+}$  0,4 г/л,  $\text{Nd}^{3+}$  0,1 г/л,  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 мл/л,  $\text{H}_3\text{Cit}$  2 г/л; при pH 2,5-3,  $t$  30 °С,  $\tau$  90 с,  $t_{\text{сушки}}$  70 – 80 °С;  $\tau_{\text{сушки}}$  10 – 15 мин.

2.  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$  1,5 г/л, никель азотнокислый 0,4 г/л,  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,1 г/л, галловая кислота 1,5 г/л; при pH 4,8-5,  $t$  25 °С,  $\tau$  150 с,  $t_{\text{сушки}}$  70 – 80 °С;  $\tau_{\text{сушки}}$  10 – 15 мин [4,5].

Эллипсометрические измерения показали, что покрытия, сформированные в исследованных конвертирующих растворах независимо от природы металла, имеют толщину 150-250 нм, что примерно в 5 раз меньше, чем у хроматных покрытий, и при этом не уступают им по защитным характеристикам.

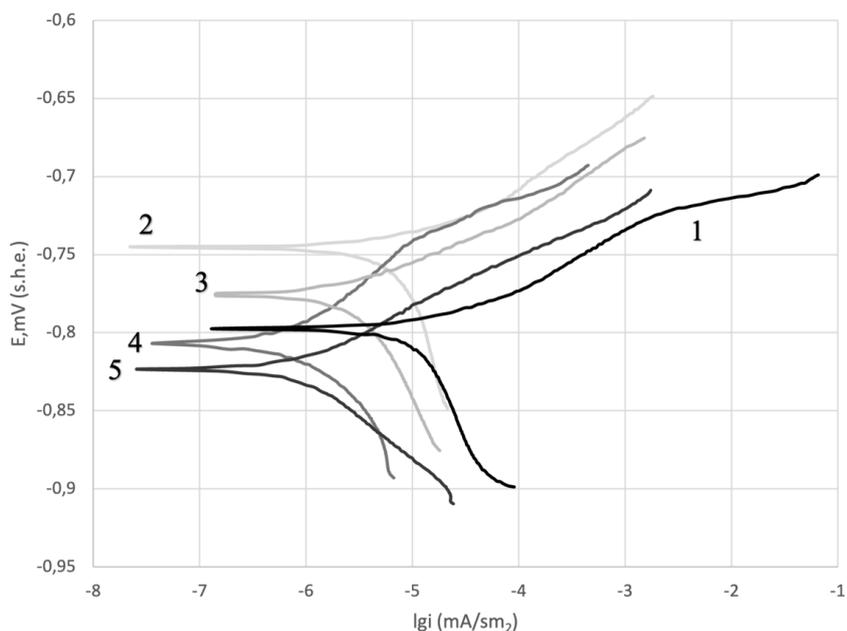
Стойкость к истиранию разрабатываемых покрытий изучалась на орбитальном шейкере SHO-1D (Heidolph, Германия). Исследования износостойкости покрытий показали, что наилучшей стойкостью к истиранию обладают Zr-содержащие покрытия, La-Ce-Y-содержащие пленки в 2 раза менее износостойкие. В обоих случаях у разработанных покрытий износостойкость значительно выше, чем у хроматных.

Показано, что наиболее приближенными по внешнему виду к бесцветному хроматному покрытию являются La-Y-Nd-содержащие покрытия, а вот Zr-содержащие пленки являются декоративными и имеют фиолетово-голубой оттенок. Zr-содержащее покрытие оказалось лучшим по защитной способности (310 с), по сравнению с La-Y-Nd-содержащими слоями (110 с).

Сравнение токов коррозии цинкового покрытия с пассивирующим конверсионным покрытием проводилось с применением потенциостата Autolab PGT302N (рис.1).

Диаграммы коррозии и значения токов коррозии показывают, что по защитной способности La-Y-Nd-содержащее покрытие сопоставимо с радужным, а Zr-содержащие пленки уступают радужным, но превосходят бесцветные хроматные слои. Токи коррозии равны

$9,11 \cdot 10^{-7}$ ;  $7,68 \cdot 10^{-7}$  и  $1,24 \cdot 10^{-6}$ ;  $11,01 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> соответственно.



**Рисунок 1 – Диаграммы коррозии оцинкованных образцов с конверсионным покрытием: 1. Zn без покрытия; 2. La – Y – Nd – cit.; 3. Бесцветное хроматирование (ЦКН-25); 4. Радужное хроматирование (ЦКН-23) 5. Zr<sup>4+</sup>.**

Результаты коррозионных испытаний в камере соляного тумана (ГОСТ ISO 4042 – 2015) коррелируют с электрохимическими исследованиями. Наибольшей защитной способностью обладают La,Y,Nd-содержащие покрытия: 86 часов до «белой» коррозии (коррозия оцинкованной стали). Покрытия на основе соединений циркония выдержали испытания в коррозионной камере в течение 70 часов.

С целью оценки возможности использования покрытий в условиях как высоких, так и низких температур, образцы подвергались термообработке.

Для оценки термостойкости покрытий их подвергали термошоку – нагреву в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 160°С с последующим охлаждением на воздухе.

Морозостойкость разрабатываемых покрытий определялась с помощью лабораторного горизонтального морозильника, в котором образцы выдерживались в течение 1 часа при температурах -30...-60 °С.

Было установлено, что нагревание оцинкованных образцов с нанесенным конверсионным покрытием до 160°С приводит к лишь незначительному снижению защитной способности PЗМ- и Zr-содержащих покрытий, в то время как хроматные покрытия практически утрачивают защитную функцию (ЗС 5 с).

Установлено, что скорость коррозии оцинкованной стали с Zr-

содержащим конверсионным покрытием после воздействия отрицательных температур снижается в 9 раз, а в случае La-Y-Nd- покрытия снижается примерно в 3 раза, что делает их привлекательными для использования в условиях отрицательных температур.

Таким образом, формирующиеся конверсионные покрытия выдерживают воздействие высоких и низких температур без ухудшения характеристик, по защитной способности сопоставимы с радужными и бесцветными хроматными покрытиями, а по износостойкости превосходят их.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрашов, А.А. Получение черных защитно-декоративных молибденсодержащих покрытий на оцинкованной стали / А.А. Абрашов, Н. С. Григорян, В. Х. Алешина, О. А. Шлома // Цветные металлы. – 2022. – 9. – С. 22–27.

2. Abrashov A. On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings / A. Abrashov, N. Grigoryan, T. Vagramyan, N. Asnis // Coatings. – 2020. – 10. – 4. – 328 (P. 1-11).

3. Абрашов, А.А. Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе на основе нитрата лантана / А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Н.Д. Кондратьева, Е.А. Желудкова, В.С. Мирошников, Д.В. Мазурова // Химическая безопасность. – 2020. – 4. – 2. – С. 198-211.

4. Abrashov, A. A. Protective conversion coatings based on rare-earth compounds for passivation of galvanized steel / A. A. Abrashov, A. V. Sundukova, N. S. Grigoryan, N. A. Asnis, N. A. Khazanov, T. A. Chudnova, E. A. Zheludkova // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2022. – 11, 4. – P. 1749-1762.

5. Abrashov A. A. Passivation of galvanized steel in a solution based on hexafluorozirconic acid / A. A. Abrashov, V. A. Sukhorukova, N. S. Grigoryan, A. V. Sundukova, O. Yu. Grafov, T. A. Vagramyan // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2023. – 12. – 3. – P. 1374-1391.

## ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО СЛОЯ В ОБЪЕМЕ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Металлические высокопористые ячеистые материалы с открытыми порами являются перспективными материалами для создания носителей катализаторов. Их высокая пористость и неравномерная структура обеспечивают необходимую интенсивность газофазных реакций на сильно развитой трехмерной каталитической поверхности [1].

Для создания металлических высокопористых ячеистых материалов (ВПЯМ) используется технология копирования пенополиуретановой (ППУ) матрицы с использованием методом гальванопластики [2]. На основу из непроводящего ППУ наносят токопроводящий слой, далее проводят гальваническую затяжку с целью закрыть поверхность токопроводящего слоя металлом [3].

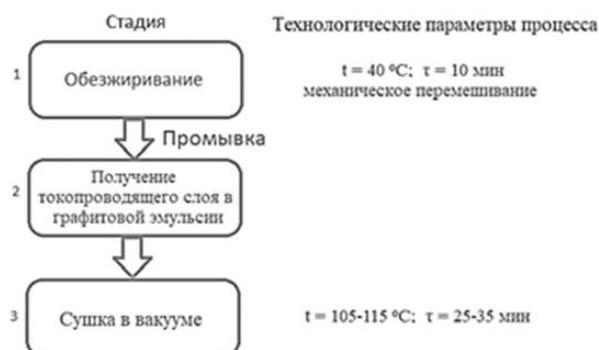
Для создания токопроводящего слоя на поверхности и в объеме пористого материала используют две принципиально различные методики: химическое осаждение металла (например, никелирование) или создание слоя на основе графита.



**Рисунок 1 – Схема технологического процесса химической металлизации ВПЯМ**

Технология химического осаждения широко применяется в промышленности. Однако, существует ряд недостатков: относительная низкая скорость нанесения покрытия, высокая стоимость покрытия (раствор активации содержит дорогостоящий металл – палладий), необходимо постоянно корректировать раствор химического никелирования или готовить новый. [4]. Технология создания токопроводящего слоя на основе графита является дешевой и более экономичной в

сравнение с технологией химической металлизации. Тестовые образцы с токопроводящим графитовым слоем  $\sim 20$  нм являлись пористыми и неравномерными в объёме и поверхности, что влияет на структуру последующего слоя металла, получаемого электрохимическим синтезом.



**Рисунок 2 – Схема технологического процесса создания токопроводящего слоя на основе графита**

Последующее электрохимическое никелирование необходимо для создания токопроводящего слоя, более устойчивого к механическим воздействиям.

Сравнительный анализ двух технологий нанесения токопроводящих слоев на пенополиуретане показал, что метод создания токопроводящего слоя на основе графита может конкурировать с химическим и обладает рядом преимуществ: большая толщина, создает более разветвленную поверхность в объёме пористого материала и является более технологичным процессом за счет уменьшения количества стадий обработки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Walther, U. Gaitzsch, T. Büttner, B. Kieback, T. Weißgärbe, R. Kolvenbach // Application of Foam as Catalyst Carrier, M. Lincke – 2017
2. Солонин М. Д., Субботин И. С., Семенова Е. И. Высокоэффективные катализаторы для аэрокосмической отрасли на основе высокопористых ячеистых металлических материалов // Успехи в химии и химической технологии. – Т.32. - №13. – 2018. – С. 39-40.
3. Хазанов Н.А., Трофимов А.В., Аснис Н.А., Писарев Д.А., Григорян Н.С. Интенсификация процесса металлизации пенополиуретановой матрицы // Успехи в химии и химической технологии, серия тезисы докладов II международной научно-практической конференции «Обработка поверхности и защита от коррозии», том 37, тезисы, с. 136-137
4. В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев Никелирование: учебное пособие. Под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.

К.Г. Хатмуллина<sup>1,2</sup>, Г.Р. Баймуратова<sup>1</sup>, А.В. Юдина<sup>1</sup>,  
А.А. Слесаренко<sup>1</sup>, О.В. Ярмоленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия;

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет  
«Московский энергетический институт», г. Москва, Россия

## **НОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И НАНОПОРОШКА TiO<sub>2</sub> И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ С ЛИТИЕВЫМ АНОДОМ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ**

Ионные жидкости (ИЖ), благодаря своим привлекательным свойствам, таким как термостабильность, незначительная летучесть, низкая горючесть и высокая ионная проводимость, нашли свое применение в качестве компонентов электролитов для различных электрохимических устройств.

Ранее в работах [1-2] нами было начато исследование новых нанокompозитных полимерных электролитов (НПЭ) на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ), соли LiBF<sub>4</sub>, этиленкарбоната (ЭК) и ионной жидкости тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF<sub>4</sub>) с введением SiO<sub>2</sub> [1] и TiO<sub>2</sub> [2].

Присутствие ИЖ повышало термостабильность пленок до 350°C, но для сборки твердотельных аккумуляторов с такими НПЭ возникла проблема высокого сопротивления на границе электрод/электролит. Одним из подходов к решению этой проблемы является “жидкофазная терапия”, которая заключается во введении жидких органических электролитов на межфазную границу электрод/НПЭ для увеличения обратимости электродной реакции за счет пропитки пористых катодов.

Данный подход был использован нами в работе по разработке электролитной системы ДАк-ПЭГ – SiO<sub>2</sub> – LiBF<sub>4</sub> - γ-бутиролактон [3], где поверхность LiFePO<sub>4</sub> смачивали 1 М LiTFSI в диоксолане/диметоксиэтаноле (2:1 об.), а поверхность Li-анода оставалась “сухой”. При использовании данного подхода к НПЭ на основе EMIBF<sub>4</sub> циклирование твердотельного аккумулятора Li/НПЭ/LiFePO<sub>4</sub> осуществить не удалось. Тогда была добавлена обработка жидким электролитом поверхности Li-анода, что позволило испытать твердотельный аккумулятор.

В литературе известны подходы для образования переходного слоя на границе с литием, но авторы использовали карбонатные электролиты в качестве пленкообразующих добавок для образования слоя SEI (solid electrolyte interphase) на литии [4].

Целью данной работы явилось создание переходного слоя за счет введения некарбонатных растворителей (1,3-диоксолан и 1,2-диметоксиэтан) на границе лития и НПЭ на основе 50 мас.% ионной жидкости, обладающей конкурентным транспортом.

Синтез нанокомпозитных полимерных электролитов на основе ИЖ проводили по реакции полимеризации ДАк-ПЭГ в присутствии радикального инициатора перекиси бензоила при ступенчатом режиме отверждения: 60°C – 3 часа, 70°C – 1 час, 80°C – 1 час. Состав исходного полимерного электролита (ПЭ): ДАк-ПЭГ-LiBF<sub>4</sub>-EMIBF<sub>4</sub>-ЭК (1:1:6:4 моль). НПЭ получали при добавлении к основному составу ПЭ 2 мас.% TiO<sub>2</sub> марки AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25, d~21 нм. Основной компонент электролитов – ионная жидкость (~50 мас.%). Полученные пленки ПЭ были прозрачными, с TiO<sub>2</sub> белого цвета.

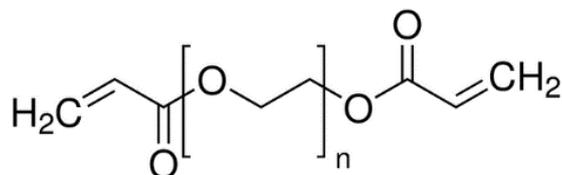


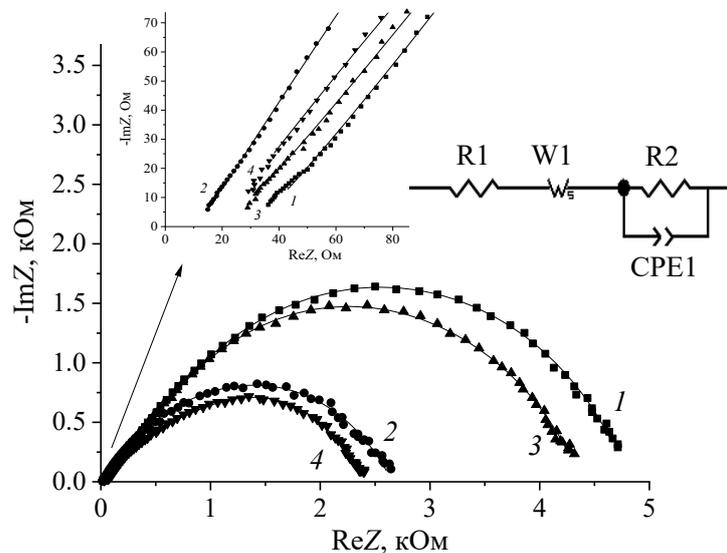
Рисунок 1 – Диакрилат полиэтиленгликоля

Поверхность электрода обрабатывали 1 М LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (LiTFSI) в смеси диоксолан/диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2:1 об.) (~5 мкл). В качестве электродов использовали литиевые диски толщиной 1 мм и площадью 2 см<sup>2</sup>.

Электрохимический импеданс измеряли в дисковых Li//Li ячейках CR2032 на импедансметре Z-2000 фирмы Elns (Россия) (интервал частот 1 Гц – 600 кГц) с амплитудой сигнала 10 мВ. Параметры эквивалентных схем рассчитывали по программе ZView2. Для температурных измерений использовали криотермостат марки ТЖ-ТС-01 (Россия). Проводимость пленок при 20 °С, измеренная в ячейках с электродами из нержавеющей стали, составила 3 и 4 мСм/см, соответственно.

Собраны и изучены 4 вида ячеек Li//Li без и с обработкой поверхности лития электролитом 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ. Годографы импеданса ячеек при 20°C и соответствующая им эквивалентная схема приведены на рис.2, где R1 – сопротивление электролита, R2 – сопротивление границы электрод/электролит, СРЕ1 - элемент постоянного угла сдвига фаз, W1 – закрытый элемент Варбурга, который характе-

ризует сопротивление диффузии конечной длины с пропускающей границей.



**Рисунок 2 –** Годографы импеданса ячеек Li//Li при 20°C с электролитами ПЭ (1), ПЭ\* (2), НПЭ (3) и НПЭ\* (4), где \*обработанные 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ, и соответствующая им эквивалентная схема. Значки - результаты эксперимента, а линии - расчетные значения.

Из рис.2 видно, что “жидкофазная терапия” поверхности лития уменьшает все сопротивления. Это может быть связано не с образованием SEI, а, наоборот, с присутствием жидкой фазы между двух твердых поверхностей для лучшей диффузии и растворения лития в органических электролитах. Тогда как ионная жидкость EMIBF<sub>4</sub>, наоборот, способствует ассоциации катиона лития с двумя противоионами [5].

Таким образом, показана необходимость “жидкофазной обработки” 1 М LiTFSI в смеси ДОЛ/ДМЭ (2:1 об.) поверхности металлического лития в случае присутствия в полимерном электролите большого количества (50 мас.%) ионной жидкости EMIBF<sub>4</sub> с конкурентным ионным транспортом. “Жидкофазная терапия” уменьшает сопротивление на границе Li/электролит в 2.5 раза при комнатной температуре и расширяет диапазон рабочих температур до -30 °С.

*Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации, проект № 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khatmullina, K.G., Slesarenko, N. A., Chernyak, A.V., Baymuratova, G.R., Yudina, A.V., Berezin, M.P., Tulibaeva, G.Z.,

Slesarenko, A.A., Shestakov, A.F. and Yarmolenko, O.V., New Network Polymer Electrolytes Based on Ionic Liquid and SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Energy Storage Systems, *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 548.

2. Slesarenko, N.A., Chernyak, A.V., Khatmullina, K.G., Baymuratova, G.R., Yudina, A.V., Tulibaeva, G.Z., Shestakov, A.F., Volkov, V.I. and Yarmolenko, O.V., Nanocomposite Polymer Gel Electrolyte Based on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Lithium Batteries, *Membranes*, 2023, vol. 13, p. 776.

3. Баймуратова, Г.Р., Хатмуллина, К.Г., Юдина, А.В., Ярмоленко, О.В. Дизайн твердотельного литиевого аккумулятора с LiFePO<sub>4</sub>-катодом и полимерным гель-электролитом с наночастицами диоксида кремния. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 188.

4. Wu, J.-Y., Ling, S.-G., Yang, Q., Li, H., Xu, X.-X. and Chen, L.-Q., Forming solid electrolyte interphase in situ in an ionic conducting Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> - polypropylene (PP) based separator for Li-ion batteries, *Chin. Phys. B*, 2016, vol. 25, A. 078204.

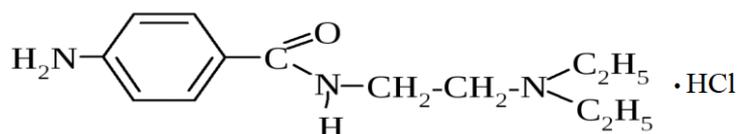
5. Ярмоленко, О.В., Юдина, А.В., Игнатова, А.А., Шувалова, Н.И., Мартыненко, В.М., Богданова, Л.М., Черняк, А.В., Забродин, В.А., Волков, В.И. Новые полимерные электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля – LiBF<sub>4</sub> – тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия с введением алкиленкарбонатов. *Известия АН. Сер.хим.* 2015. Т.64. С. 2505.

## ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НОВОКАИНАМИДА

Потенциометрическими методами называют группу методов количественного анализа, основанных на использовании зависимости равновесного потенциала электрода, опущенного в раствор, от активности (концентрации) ионов этого раствора. Метод основан на измерении напряжения на электродах ячейки в отсутствие тока, тогда один из электродов является индикаторным электродом, а другой электродом сравнения [1].

Прямая потенциометрия (ионометрия) – это потенциометрический метод, в котором индикаторным электродом является ионоселективный электрод. Ионометрия – удобный, простой, экспрессный современный метод анализа. Для его реализации достаточно подобрать соответствующий ионоселективный электрод для определяемого иона [2]. Применение этого метода для определения новокаинамида (4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамид) не описано в литературе, поэтому целью настоящей работы явилось создание ИСЭ для определения последнего, изучение его потенциометрических характеристик и разработка методики ионометрического определения 4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамид (в виде гидрохлорида) в готовых лекарственных формах.

Основное действующее вещество – новокаинамид (прокаинамид) – лекарственное средство, антиаритмический препарат Ia класса, оказывает мембраностабилизирующее действие. Белый/белый с кремовым оттенком кристаллический порошок.

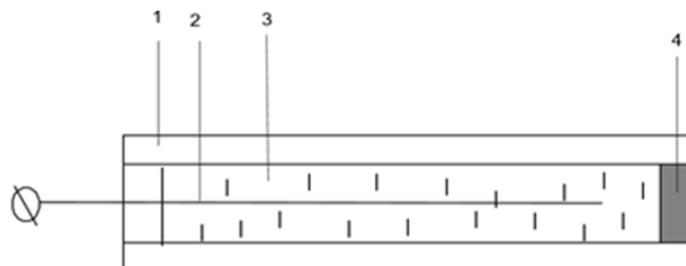


**Рисунок 1 – Структурная формула новокаинамида гидрохлорида**

В работе использовали 4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамид (в виде гидрохлорида) фармакопейной чистоты, фосфорно-молибденовую (ФМК) и фосфорновольфрамовую (ФВК) кислоты ч.д.а., диоктилфталат (ДОФ) ч.д.а., поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70 х.ч. Электродноактивные вещества (ЭАВ) получали добавлением к раствору новокаинамида растворов гетерополикислот (ФВК и ФМК) до полного выпадения осадка.

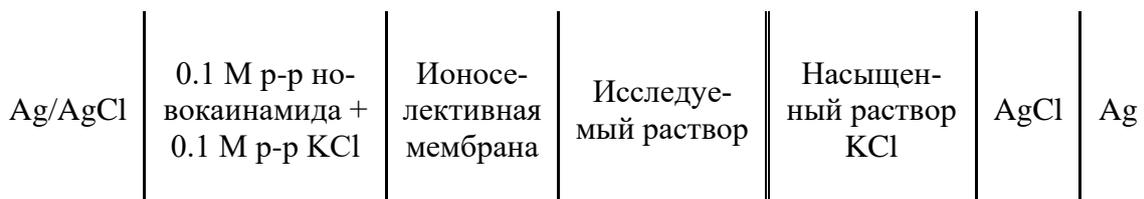
Пластифицированные мембраны ИСЭ изготавливались на основе новокаинамида и имели состав (в масс. %): ПВХ– 90, ДОФ– 5, ЭАВ– 5.

Для изготовления ИСЭ в цилиндрический корпус из ПВХ помещали токоотвод, который имел гибкий металлический вывод для присоединения к иономеру (Рис 2.).

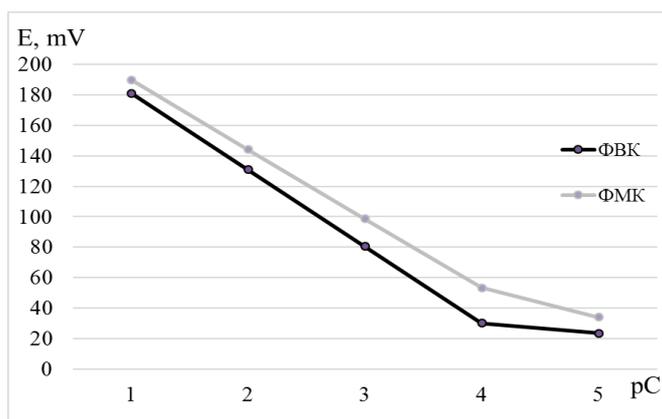


**Рисунок 2 – Схема электрода: 1 – корпус из ПВХ; 2 – токоотвод; 3 – раствор (0,01М новокаинамида гидрохлорид + 0,1 М р-р KCl); 4 – ион-селективная мембрана**

ИСЭ вымачивали в растворе 0,01 М. новокаинамида в течении 1–2 суток. Для определения электродных характеристик использовали электрохимическую ячейку:



**Схема 1 – Электрохимическая ячейка для определения электродных характеристик**



**Рисунок 3 – Зависимость электродного потенциала ИСЭ от концентрации раствора новокаинамида**

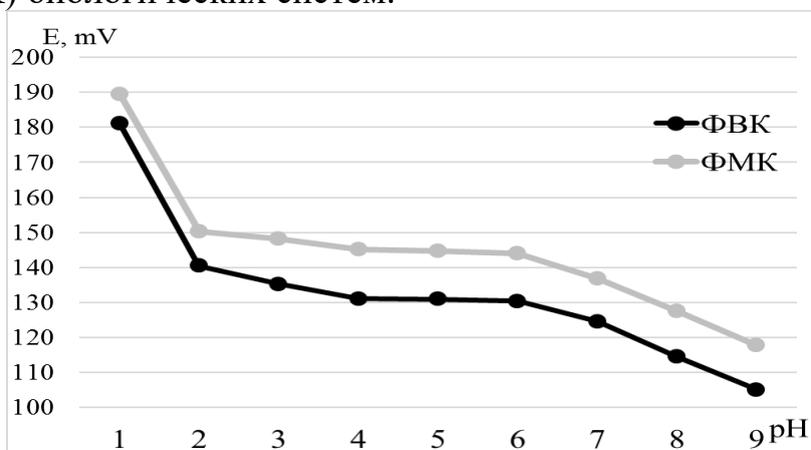
Изготовленные электроды обладают хорошими потенциометрическими характеристиками. Интервал линейности электродной функции находится в промежутке 1–4 рС, крутизна электродной функции

близка к теоретическому значению Нернстовской величины функции (59 мВ) и составляет 46,8 мВ/рС (ФМК) и 50,3 мВ/рС (ФВК), время отклика составляло 8–10 с.

**Таблица 1 – Логарифмы коэффициентов селективности ИСЭ к некоторым неорганическим катионам**

Определяемое вещество	ЭАВ	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Новокаинамид	ФВК	-3,2	-2,7	-4,0
	ФМК	-2,9	-2,6	-3,5

Работе электродов не мешало наличие неорганических катионов (Na, Ca, K) биологических систем.



**Рисунок 4 – Зависимость потенциалов ИСЭ от pH**

Функционирование электродов не зависит от pH в широком диапазоне, потенциалы постоянны в диапазоне pH от 4 до 6, что делает этот интервал наиболее подходящим для определения новокаинамида. Диапазон линейности электродной функции и ее крутизна позволяют надеяться на успешное практическое использование изготовленного ИСЭ.

Определение 4-Амино-N-[2-(диэтиламино)этил]бензамида (в виде гидрохлорида) в готовых лекарственных формах показало работоспособность созданного ИСЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Отто М. Современные методы аналитической химии / ред. А. В. Гармаш. – 3-е изд. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
2. Нечипоренко А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия: Учеб.-метод. пособие / Под ред. В.В. Кириллова. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 34 с.

А.А. Чернышев, С.П. Архипов;

А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН,  
г. Екатеринбург, Россия

## **ПОЛУЧЕНИЕ РЕНИЯ НЕСТАЦИОНАРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВА СОЛЕЙ**

Электроосаждение из расплавов солей известно как эффективный метод получения металлов, покрытий и композиционных материалов. Существует область исследований электрокристаллизации в расплавах солей, которые сосредоточены на определении условий электролиза, при которых химический элемент осаждается компактно. Компактное осаждение металлов при стационарном электролизе возможно при плотности тока электролиза не превышающую 0,2 – 0,3 доли предельной плотности тока. Электролиз, проводимый при плотностях тока близкой или выше предельной, сопровождается получением катодного осадка в дендритной или порошкообразной форме.

Нестационарные режимы электролиза обеспечивают получение менее шероховатых и компактных осадков. Изменение сочетания импульсов тока разной амплитуды и формы позволяет оказывать влияние на структуру и морфологическое устройство осадков. В момент отключения тока концентрация потенциалоопределяющего компонента в приэлектродном слое восстанавливается до состояния на момент начала электролиза. Импульсное электроосаждение эффективно способствует получению более гладких и компактных осадков.

Анализ литературных данных показывает [1-3], что нестационарное осаждение является перспективным направлением развития высокотемпературной электрохимии. Применение нестационарных режимов электролиза позволит существенно увеличить скорость осаждения компактных покрытий, регулировать их шероховатость. Существенное влияние импульсного электроосаждения наблюдается при длительностях стадий электролиза 100 мс и менее. Вместе с тем, теоретические основы нестационарного электролиза применительно к расплавленным солям требуют дальнейшего развития и находятся на стадии накопления фактического экспериментального материала.

Одним из наиболее востребованных и хорошо известных тугоплавких металлов является рений. Рений используют в различных отраслях промышленности для получения материалов и изделий, эксплуатируемых в условиях высоких температур. Электроосаждением из расплавов солей могут быть получены изделия из рения заданной

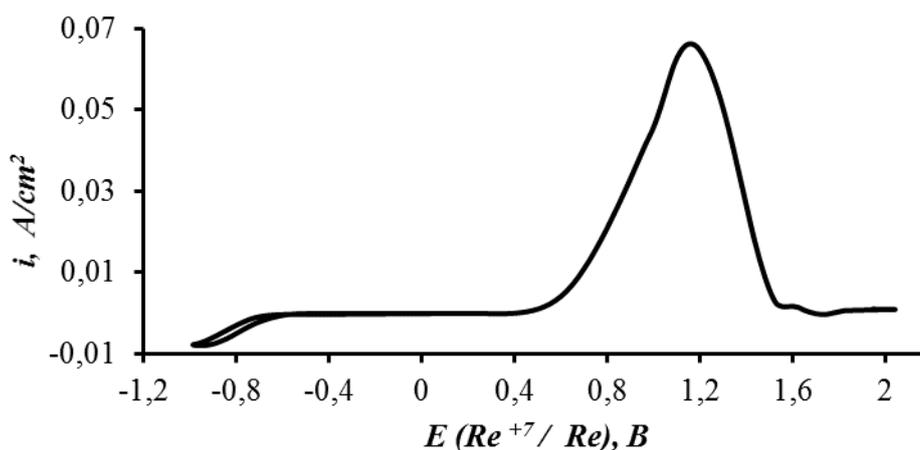
формы. Исследования по стационарному электроосаждению рения из расплавов солей выполнены для хлоридных, хлоридно-оксидных, борат-оксидных расплавов солей. Доступных данных по электроосаждению рения нестационарным электролизом не выявлено.

Целью данной работы является расширение практических представлений о возможностях электроосаждения рения из расплавов солей в условиях нестационарного (импульсного) электролиза.

Выбор параметров нестационарного электролиза позволит существенно увеличить плотности тока, при которых образуются сплошные осадки рения, что повышает эффективность получения готовых изделий за счет сокращения времени электроосаждения.

Для приготовления исходных солевых смесей использовали  $\text{KBF}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  марки “ХЧ” (производитель ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург). Солевою композицию  $\text{KF}$  (16,85 мас.%) –  $\text{KBF}_4$  (70,05 мас.%) –  $\text{V}_2\text{O}_3$  (10,1 мас.%) готовили сплавлением соответствующих навесок индивидуальных солей в стеклоуглеродном тигле при температуре 773 К с последующей выдержкой соли в расплавленном состоянии в течение 4 часов для удаления избыточного  $\text{HF}$  из состава электролита. Очистку приготовленной солевой смеси от остаточной влаги проводили методом гальваностатического электролиза при катодной плотности тока  $0,015 \text{ A/cm}^2$ . Приготовленную солевою композицию  $\text{KF}$  (16,85 мас.%) –  $\text{KBF}_4$  (70,05 мас.%) –  $\text{V}_2\text{O}_3$  (10,1 мас.%) тестировали методом циклической вольтамперметрии (рисунок 1).

Устройство электрода сравнения и ячейки для проведения электрохимических исследований детально описаны в работе [1].



**Рисунок 1 – Циклическая вольтамперограмма расплава  $\text{KF-KBF}_4\text{-V}_2\text{O}_3$  после очистного электролиза. Температура – 773 К. Рабочий электрод – платина. Электрод сравнения – рений**

На циклической вольтамперограмме наблюдается широкое окно потенциалов от -0,75 В до 0,5 В, зафиксированное относительно рениевого электрода сравнения, свободное от заметных электрохимических превращений.

Концентрацию рения в электролит задавали путем добавки порошка  $KReO_4$  в исходный расплав и контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV, USA).

Для определения режима электроосаждения рения проводили измерение катодной поляризации при температуре 773 К в расплаве  $KF-KBF_4-V_2O_5-KReO_4$  с концентрацией Re 3,861 мас.%, заданного в расплав порошком перрената калия.

На начальном участке поляризационной кривой при увеличении катодной плотности тока происходит незначительное отклонение потенциала от его равновесного значения.

При достижении определенных плотностей тока происходит резкое смещение потенциала в сторону более электроотрицательных значений с образование площадки предельного тока. Согласно полученным данным предельная плотность тока восстановления рения численно равна 0,4 А/см<sup>2</sup>. Импульсный режим электролиза позволяет применять рабочие плотности тока превышающие предельную.

В настоящей работе импульсный электролиз проводили при плотности тока в 1,5 и 3 раза выше предельной плотности.

В таблице 1 приведены параметры электролиза, при которых были получены осадки рения на стеклоуглеродной подложке.

**Таблица 4 – Параметры электролиза осадков рения**

№ п/п	$i_k, A/cm^2$	$Q, A \cdot c$	Время релаксации ( $T_R$ ), мс	Время импульса ( $T_c$ ), мс	$T_R/T_c$	$\eta, \%$
1	0,6	1200	30	5	6	100,3
2			60	10	6	101,3
3	1,2	1200	30	5	6	98,4
4			60	10	6	103,5

Расчетный выход по току полученных образцов близок к ста процентам, незначительное превышения выхода по току связано с захватом частичек электролита поверхностью осадка.

В таблице 2 приведен химический состав отмытых от соли осадков рения, полученных при различных параметрах электролиза.

**Таблица 2 – Химический состав осадков рения, полученных импульсным электролизом из расплава  $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$  при температуре 773 К**

№	Концентрация, мас.%							
	Re	B	K	Ni	Fe	Cr	Mo	W
1	99,554	0,025	0,021	<0,001	<0,001	<0,001	0,024	<0,004
2	99,569	0,066	0,033	<0,001	<0,001	<0,001	0,014	<0,001
3	99,662	0,034	0,024	<0,001	<0,001	<0,001	0,015	<0,001
4	99,613	0,045	0,028	<0,001	<0,001	<0,001	0,022	<0,001

Из результатов химического анализа полученных осадков следует, что во всех случаях были получены покрытия, состоящие из рения со средней чистотой 99,5 мас.% по основному компоненту. Концентрации таких металлов, как калий и бор малы, и их включение в катодный осадок связаны с частичным захватом электролита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chamelot, P. Niobium electrodeposition in molten fluorides using pulsed electrolysis. / P. Chamelot, P. Taxil, D. Oquab, J. Serp, B. Lafage // Journal of The Electrochemical Society. – 2000. – Vol. 147, №. 11. – P. 4131.
2. Gillesberg, B. Niobium plating processes in alkali chloride melts. / B. Gillesberg, J. V. Barner, N. J. Bjerrum, F. Lantelme. // Journal of applied electrochemistry. – 1999. – Vol. 29. – P. 939-949.
3. Cohen, U. High rate electrodeposition of niobium from molten fluorides using periodic reversal steps and the effects on grain size. / U. Cohen // Journal of the Electrochemical Society. – 1981. – Vol. 128, №. 4. – P. 731.
4. Chernyshev, A.A. Rhenium Electrodeposition and Its Electrochemical Behavior in Molten  $\text{KF-KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KReO}_4$  / A. A. Chernyshev, S. P. Arkhipov, A. P. Apisarov, A. S. Shmygalev, A. V. Isakov, Y. P. Zaikov // Materials. – 2022. – Vol. 15, №. 23. – P. 8679.

О.В. Чернышова, К.О. Лясников, К.О. Логинов  
МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва, Россия

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТОКСИДА ТАНТАЛА-КОБАЛЬТА

### Введение

В настоящее время быстро растет потребность в высококачественных и дешевых материалах. Характеристики современных сплавов необходимо постоянно повышать, а технологию их производства удешевлять. Свойства сплавов улучшаются за счет введения в них легирующих добавок, таких как кобальт, тантал, вольфрам, гафний, рений.

Удешевить процесс производства лигатуры можно путем использования в качестве соединений-предшественников алкоксиды тугоплавких металлов. Использование алкоксидов позволяет решить проблему перегрева расплава при внесении тугоплавкого компонента и сложности, связанные с разностью плотностей расплавов металлов в случае классического способа получения лигатур.

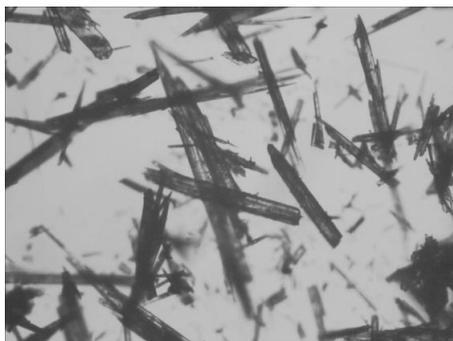
Помимо этого, алкоксиды могут применяться в синтезе функциональных материалов. Большой интерес при производстве микроэлектроники представляют сложные оксиды с необычными магнитными свойствами. Такие соединения, как, например,  $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  и  $\text{Co}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  сейчас получают длительным спеканием смеси оксидов при 1000 — 1100 °С [1].

### Экспериментальная часть

Синтез алкоксипроизводных Со-Та проводили в две стадии. На первой стадии получили метоксид тантала электрохимическим методом в гальваностатическом режиме в электролите на основе метилового спирта с токопроводящей добавкой хлорида аммония 2 % (масс.) при плотности тока ток 35 мА/см<sup>2</sup>. Для синтеза использовали ячейку без разделения анодного и катодного пространств с термостатированной рубашкой. В качестве катода использовали Pt (ГОСТ13498-2010) пластину площадью 7 см<sup>2</sup>, анода – Та пластину (ТУ 95 2789-2001). На второй стадии раствор метоксида тантала смешивали с рассчитанной навеской ацетилацетоната кобальта (III) (Merck, for synthesis) для получения соотношения металлов Та:Со–1:3 и выдерживали в течение часа при 60 °С, после чего отгоняли растворитель [2-3].

Полученный образец (рис.1) охарактеризован совокупностью методов: РФА, ДТА, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии с индустивно-связанной плазмой и СНН-анализа.

В результате термического анализа, проведенного на воздухе, установлено, что полное разложение биметаллического метоксида происходит в диапазоне 400–600 °С с образованием сложного оксида  $\text{Co}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  38-1461.



**Рисунок 1 – Метоксид тантала-кобальта**

Использование инертной или восстановительной атмосферы, вероятно, приведет к получению двойных сплавов.

### **Выводы**

Предложен управляемый и воспроизводимый способ получения биметаллических алкоксидов, позволяющий получать соединения-предшественники с различным соотношением компонентов для последующего низкотемпературного синтеза сложных оксидов, что значительно снижает энергозатраты.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Chaudhary S., Srivastava P., Kaushik S. D., Siruguri V., Patnaik S. Nature of magnetoelectric coupling in corundum antiferromagnet  $\text{Co}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Т. 475. – С. 508-513.
2. Turova, N. Y. Tantalum(V) Alkoxides: Electrochemical Synthesis, Mass-Spectral Investigation and Oxoalkoxocomplexes // Polyhedron, 1996, V. 15, № 21, P. 3869–3880.
3. К.О. Лясников, О.В.Чернышова, В.В. Рябов. Электрохимический синтез гетерометаллических алкоксидов на основе никеля. Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, No 2. С. 150–153.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России (RF2296.61321X0010, No 075-15-2021-689 от 01.09.2021)*

А.В. Щербакова, В.Х. Алешина, Н.С. Григорян, А.А. Абрашов  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия

## ПОЛУЧЕНИЕ РАВНОМЕРНОГО МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ В ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

С развитием электронной промышленности все более ужесточаются требования к качеству многослойных печатных плат, усложняется их конструкция и возрастает класс точности (ГОСТ 53.429-2009). Это означает уменьшение ширины дорожек ТПП, расстояния между краями соседних проводников, диаметра отверстий и увеличение аспектного соотношения – отношения толщины платы к диаметру отверстия (IPC-2221A и IPC-2222). В связи с этим становится все труднее обеспечивать качественную металлизацию отверстий многослойных печатных плат (далее МПП). Требуемые технические характеристики ПП в значительной степени обеспечиваются равномерностью распределения электроосажденного медного покрытия в отверстиях и на поверхности ПП. Для меднения отверстий современных МПП требуются высокотехнологичные электролиты, обеспечивающие равномерность медного покрытия при высоком значении аспектного соотношения ПП [1].

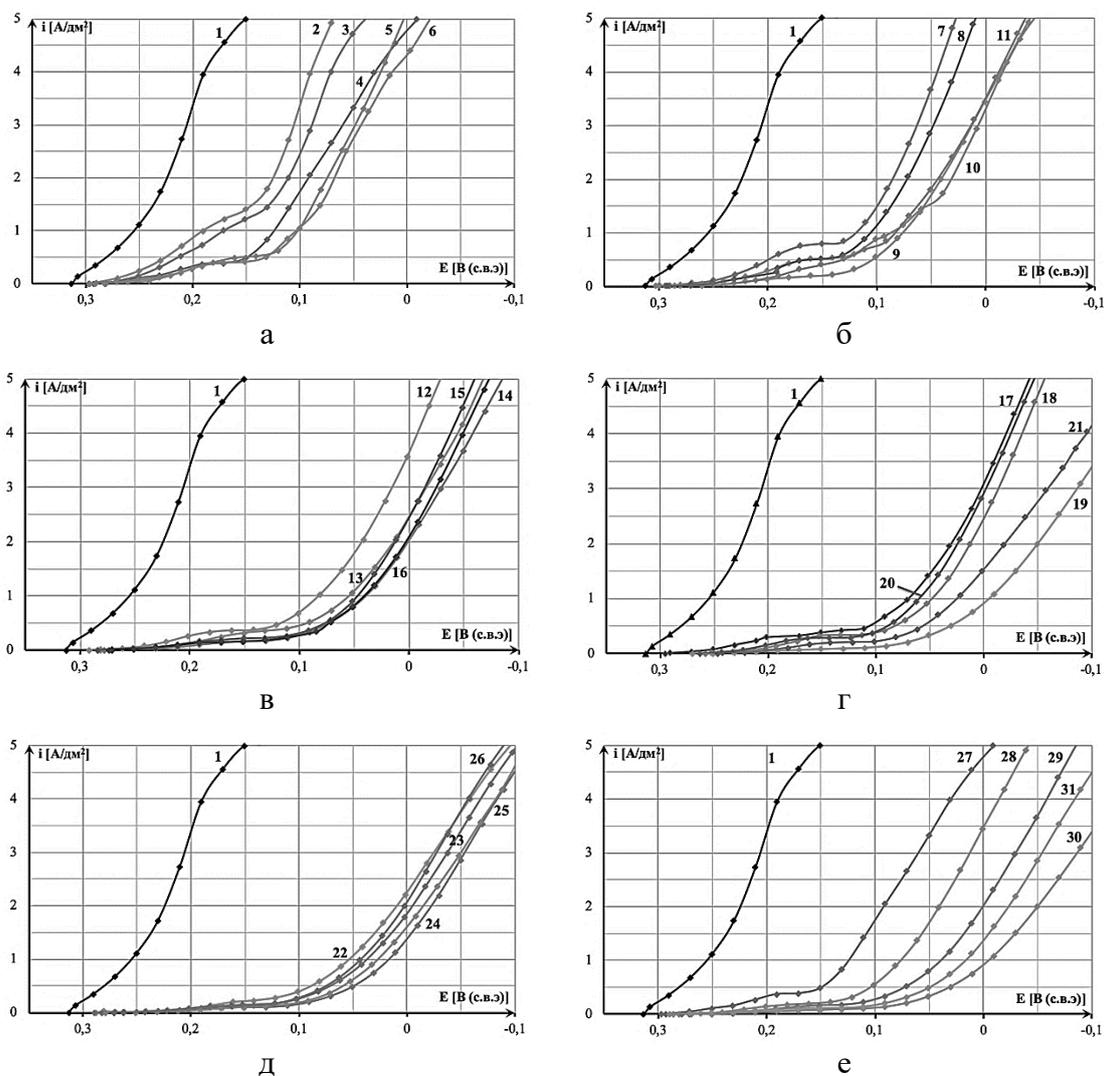
В технологиях меднения отверстий МПП используют сернокислые электролиты с функциональными добавками (ингибирующая, выравнивающая, ускоряющая), позволяющие добиться высокой рассеивающей способности, обеспечивающей равномерность покрытия в отверстиях ПП.

В качестве ингибирующей добавки используются полимерные соединения, большие молекулы которых, адсорбируясь на покрываемой поверхности и образуя барьер для проникновения ионов меди, ингибируют процесс осаждения меди, что способствует формированию более плотных мелкокристаллических осадков.

В качестве добавки-ингибитора были выбраны макромолекулярные соединения – полиэтиленгликоли с молекулярной массой (далее ММ) 400, 1000, 1500, 4000, 8000 г/моль. В работе исследовано влияние ММ и концентрации полиэтиленгликоля на характер поляризационных кривых процесса осаждения меди (рис.1). В качестве базового был выбран сернокислый электролит, содержащий (г/л): 100  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 200  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%); 0,11  $\text{NaCl}$ .

Катодные поляризационные кривые были получены в потенциостатическом режиме (шаг 20 мВ) с помощью потенциостата IPC-Pro

MF (Вольта) в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке. Значения поляризуемости оценивались в рабочем диапазоне плотностей тока электролита 1-5 А/дм<sup>2</sup>, поляризации – при 2 А/дм<sup>2</sup>.



**Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые восстановления меди из базового электролита (1) с ингибирующей добавкой (г/л):**

- а) ПЭГ 400: 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 5; 6 – 10;**
- б) ПЭГ 1000: 7 – 0,25; 8 – 0,5; 9 – 1,0; 10 – 5; 11 – 10;**
- в) ПЭГ 4000: 12 – 0,25; 13 – 0,5; 14 – 1,0; 15 – 5; 16 – 10;**
- г) ПЭГ 8000: 17 – 0,25; 18 – 0,5; 19 – 1,0; 20 – 5; 21 – 10;**
- д) ПЭГ 10000: 22 – 0,25; 23 – 0,5; 24 – 1,0; 25 – 5; 26 – 10;**
- е) 1 г/л ПЭГ с ММ: 27 – 400; 28 – 1000; 29 – 4000;**  
**30 – 8000; 31 – 10000**

Поляризационные исследования показали, что введение в базовый раствор полиэтиленгликоля приводит к поляризации процесса

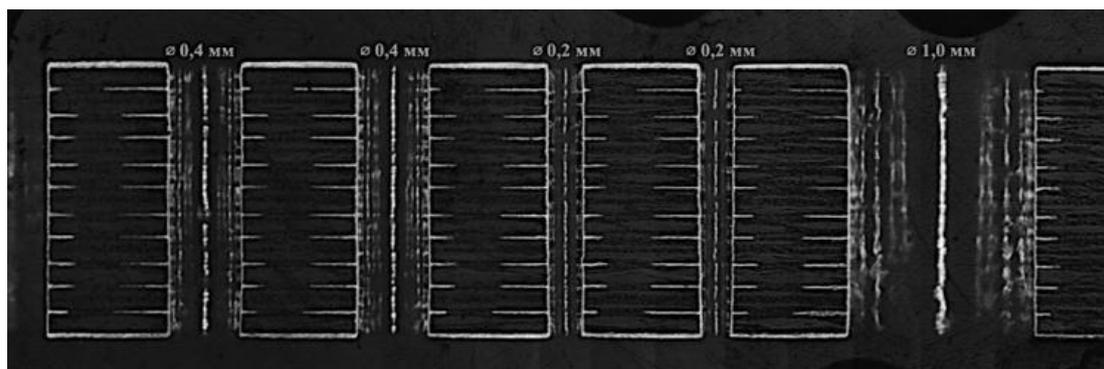
примерно на 100–300 мВ, в зависимости от длины цепи макромолекул, и некоторому возрастанию поляризуемости, причем значение поляризуемости в рабочем диапазоне плотностей тока примерно одинаково для всех исследованных полиэтиленгликолей (табл. 1).

Стоит отметить, что предельное значение поляризации достигается при концентрации 1 г/л полиэтиленгликоля. Дальнейшее повышение концентрации не приводит к заметному увеличению отклонения потенциала от равновесного значения, что по всей видимости объясняется адсорбцией комплекса ПЭГ-С1 на поверхности катода [2].

**Таблица 1 – Характеристики катодных поляризационных кривых**

	Концентрация, г/л	Поляризация $\eta$ , В	Поляризуемость $dE/di$ , мВ/(А/дм <sup>2</sup> )
ПЭГ 400	0,25	-0,165	30
	0,5	-0,178	33
	1	-0,203	33
	5	-0,215	28
	10	-220	30
ПЭГ 1000	0,25	-0,203	25
	0,5	-0,215	25
	1	-0,245	28
	5	-0,253	30
	10	-0,242	30
ПЭГ 4000	0,25	-0,250	28
	0,5	-0,277	29
	1	-0,290	30
	5	-0,278	28
	10	-0,290	28
ПЭГ 8000	0,25	-0,265	27
	0,5	-0,277	26
	1	-0,340	37
	5	-0,265	27
	10	-0,315	37
ПЭГ 10000	0,25	-0,278	34
	0,5	-0,295	34
	1	-0,315	35
	5	-0,303	35
	10	-0,290	35

Из электролита с ингибитором ПЭГ 4000 1 г/л, выравнивателем (гетероциклический азотсодержащий краситель) и ускорителем (органическое соединение, содержащее дисульфидную группу) при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> и температуре 25°С получено медное покрытие в отверстиях многослойных печатных плат (рис.2).



**Рисунок 2 – Фотография поперечного шлифа многослойной печатной платы с набором сквозных отверстий  $\varnothing$  0,2-1,0 мм с покрытием, полученным из электролита с ПЭГ 4000 1 г/л**

Таким образом, показано, что введение полиэтиленгликоля и повышение его молекулярной массы приводит к увеличению поляризации процесса восстановления меди из сернокислого электролита. При этом поляризация достигает предельной величины при концентрации 1 г/л для ПЭГ с ММ 1000-10000.

Поляризуемость, следовательно и рассеивающая способность электролита, практически не зависит от ММ и концентрации ПЭГ и является постоянной величиной  $\sim 30$  мВ/(А/дм<sup>2</sup>).

Также показано, что применение ПЭГ 4000 в качестве ингибирующей добавки позволяет получать равномерные покрытия в отверстиях ПП.

#### ЛИТЕРАТУРА

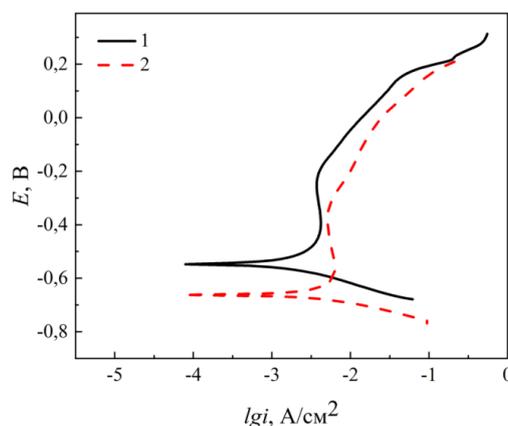
1. IPC-A-600G. Printed circuit board. 2004. 140 p.
2. Ashleigh Kreider. Mechanism of SPS acceleration in a PEG containing copper plating bath / Kreider Ashleigh. – University of New Hampshire. – 2012. – 110 p.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Ni-Mo-W ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТОКОВЫХ НАГРУЗКАХ

Среди перспективных как с теоретической, так и с прикладной точек зрения интерметаллических систем, обладающих уникальным комплексом свойств, особое место занимают сплавы. Покрытия из сплава никель-вольфрам-молибден (Ni-Mo-W) широко используются в микроэлектромеханических системах (МЭМС) из-за их термической стабильности, превосходной ударной вязкости и коррозионной стойкости [1]. По сути, увеличение спроса на покрытия на основе Ni объясняется развитием микропроизводства, микроэлектромеханических систем и аэрокосмических технологий. Осаждение сплава на основе Ni с переходными элементами, такими как W или Mo, было исследовано из-за их превосходных эксплуатационных свойств.

Для электрохимического осаждения сплава никель-молибден-вольфрам применяют электролиты с различными поверхностно-активными веществами [2]. В работе использовали электролит следующего состава (в г/л): NiSO<sub>4</sub> 61,9; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> 32,66; NaCl 19,87; NiCl<sub>2</sub> 12,96; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 19,79; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 9,68. Был подготовлен оптимальный режим осаждения покрытий:  $i = 100-900$  А/см<sup>2</sup>.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ,  $55^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 8,5$ .

Целью настоящего исследования является характеристика различных токовых нагрузок покрытия из тройного сплава Ni-Mo-W на медной подложке [3]. Потенциодинамические поляризационные кривые получали в 3% растворе NaCl со скоростью развертки потенциала 10 мВ, результаты представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Потенциодинамические поляризационные кривые в 3% растворе NaCl при  $i = 100$  А/см<sup>2</sup>, при  $i = 900$  А/см<sup>2</sup>.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .**

На основании рисунка 1 рассчитаны токи коррозии и потенциалы коррозии.

Анализ поляризационных кривых показал, что потенциал коррозии покрытия сплавом никель-молибден-вольфрам при  $i = 100 \text{ А/см}^2$  составил  $-0,49 \text{ В}$ , при  $i = 900 \text{ А/см}^2$  составил  $-0,63 \text{ В}$ . Произошло смещение потенциала в электроотрицательную область на  $14 \text{ мВ}$ . Ток коррозии электрохимического сплава Ni-Mo-W составил при  $i = 100 \text{ А/см}^2$   $4,37 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ , а при  $i = 900 \text{ А/см}^2$   $9,12 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$ . Установлено, что при повышении плотности тока увеличивается коррозионная стойкость, микротвердость и шероховатость покрытий.

Изучено влияние сплава на механические свойства (таблица 1). Установлено, что при осаждения сплава микротвердость увеличилась на 45 единиц по Виккерсу. Для композиционного сплава Ni-Mo-W значения микрошероховатости при  $i = 100 \text{ А/см}^2$  и  $i = 900 \text{ А/см}^2$ , равны  $3,81 \text{ мкм}$  и  $3,86 \text{ мкм}$  соответственно.

**Таблица 1 – Микротвердость и шероховатость покрытия при  $i = 100 \text{ А/см}^2$ , при  $i = 900 \text{ А/см}^2$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ .**

Плотность тока, $\text{А/см}^2$	Температура, $^\circ\text{C}$	Микротвердость, HV	Шероховатость $R_a$ , $\text{мкм}$
100	25	219,54	3,81
900		264,16	3,86

Таким образом, изучено влияние сплава на коррозионную стойкость покрытий. Установлено, что при повышении плотности тока сплава Ni-Mo-W способствует увеличению коррозионной стойкости, микротвердости и шероховатости покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нанесение покрытия из тройного сплава Ni-W-Mo на медь методом импульсного электроосаждения с повышенной коррозионной стойкостью и механическими свойствами. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100423>– Дата доступа: 01.04.2024.

2. Настройка расстояния нанодвойников в сплавах Ni-Mo-W посредством контроля состава и температуры подложки. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2024.115979>– Дата доступа: 02.04.2024.

3. Перспективные перспективы повышения коррозионной и износостойкости простой стали за счет электроосаждения толстого тройного сплава Ni-Mo-W. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.03.192>– Дата доступа: 02.04.2024.

## **ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТИ КАНАЛА УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНЦЕНТРАТОРА-ВОЛНОВОДА**

Применяемые в медицинской практике изделия медицинского назначения, в том числе внутрисосудистые ультразвуковые ступенчатые концентраторы-волноводы трубчатого типа (СКВТТ), должны быть коррозионностойкими в процессе эксплуатации и хранения, их поверхность должна выдерживать стерилизацию, легко очищаться от загрязнений, быть пассивной при контакте с биологическими жидкостями и тканями [1]. Кроме того, на поверхностях изделий не должно быть загрязнений, следов коррозии, окалины, заусенцев, острых кромок. Поэтому очистка поверхностей СКВТТ, изготовленных из стали 12Х18Н9, от окалины, образованной в результате термической обработки между переходами в процессах волочения и раздачи, является важнейшей стадией технологии изготовления СКВТТ.

Для очистки внутренней поверхности канала СКВТТ от окалины использовался химический метод. В ГОСТе 7350-77 указаны два способа очистки поверхности от окалины: травление и светлый отжиг. Светлый отжиг заключается в проведении процесса термообработки без доступа воздуха. Назначение отжига – устранение напряжений в металле, обезжиривание его поверхности, восстановление окислов, находящихся на поверхности материала, рекристаллизация и гомогенизация. В нашем случае его применить нельзя, в связи с разупрочнением материала в процессе термообработки.

Межгосударственный стандарт ГОСТ 6032-2017 (ИСО 3651-1:1998, ИСО 3651-2:1998) предлагает несколько способов и составов химического травления образцов из сталей аустенитного класса. Составы, применяемые для травления, являются в основном растворами кислот. В зависимости от состава и метода температура обработки варьируется в диапазоне от 20 до 60 °С, а время обработки может составлять 1 час и более. Реактивы наносят на поверхность ватным тампоном либо заготовку погружают в раствор кислот. При такой обработке необходимо быть заранее уверенными, что она не вызовет межкристаллитную коррозию, что весьма нежелательно в нашем случае.

Удалять окалину с поверхности нержавеющей сталей можно также щелочным раствором перманганата. Недостаток данного способа в том, что обработку необходимо вести при температуре раствора

80–100 °С в течение от 1 до 30 мин в зависимости от толщины окалина. К тому же перманганат калия является достаточно дорогим химикатом, что делает процесс очистки им весьма неэкономичным.

В качестве базового в данной работе использовался раствор производства компании «Газстройсервис» (РФ) StainClean следующего состава (массовая доля):  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (20–30%),  $\text{HNO}_3$  (4–5%),  $\text{HCl}$  (3–4%),  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$  (метилоранж) (1,0–1,5%), остальное –  $\text{H}_2\text{O}$ , применяемый для химического полирования при температуре 18–25°С.

Учитывая малодоступность поверхности, очищаемой от окалина из-за малого диаметра внутреннего канала СКВТТ (менее 1,0 мм) и его большой протяженности (свыше 500 мм), предложен новый способ очистки, при котором приготовленный раствор кислот подавался во внутреннюю полость СКВТТ (рис. 1) с помощью дозирующего шприцевого насоса Perfusor Compact S (B.Braun Melsungen AG, ФРГ). Расход раствора регулировался в диапазоне от 0,4 до 1,0 мл/мин.



Рисунок 1 – Схема очистки внутренней поверхности СКВТТ

Исходный вид внутренней поверхности образца трубки СКВТТ представлен на рис. 2

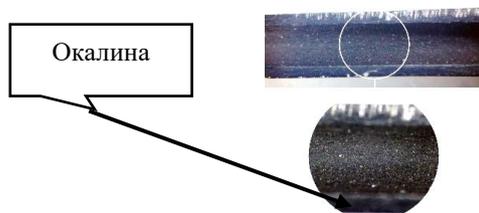


Рисунок 2 – Поверхность СКВТТ до химической очистки, x30

Оценку поверхности производили с учетом рекомендаций ГОСТа 27597-88. Коррозионные поражения, наличие окислов определяли визуально с площади поверхности до 5 мм<sup>2</sup>, используя стереомикроскоп Микромед МС-1 (РФ) с 30-ти кратным увеличением. Исходная поверхность СКВТТ покрыта сплошным слоем окалина темного окраса толщиной свыше 500 нм, прочно сцепленной с металлом, что явилось результатом тепловой коррозии путем прямого воздействием кислорода на металл в процессе закаливания на воздухе при температуре 1150 °С с охлаждением в воде. Образуются как простые окислы (оксид железа (II), оксид железа (III), оксид хрома (III) и оксид никеля), так и сложные оксиды ( $\text{NiO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и др.). По-

верхность соответствует состоянию поверхности «А» в зависимости от степени окисления по ГОСТ 9.402-2004 и ИСО 8501-1:2007. Также в процессе безоправочного волочения поверхность канала СКВТТ сжимается, что приводит к деформации слоя окалины (параметр шероховатости  $Ra \sim 6$  мкм).

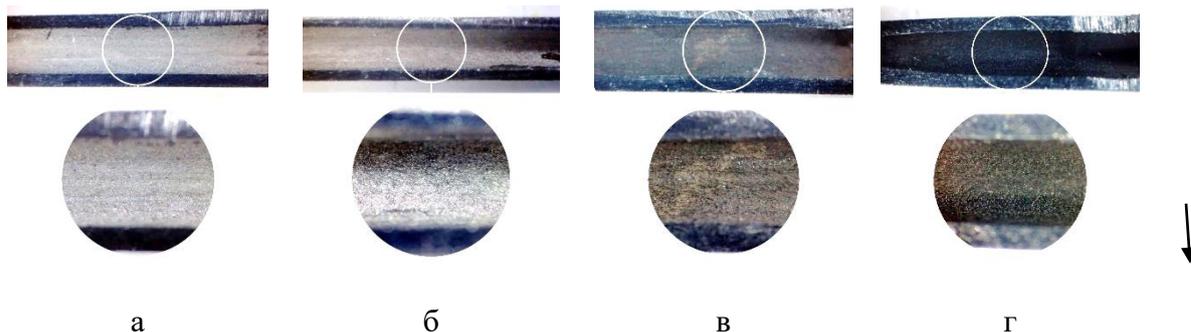
По результатам очистки базовым раствором установлено, что состояние внутренней поверхности СКВТТ после обработки практически не изменилось. Это объясняется тем, что обычно на практике время обработки данным составом составляет 40–50 мин, ввиду наличия в нем ингибитора, тормозящего химические реакции.

Для дальнейших испытаний использовался состав с повышенным содержанием тех же кислотных компонентов без добавления воды:  $H_3PO_4$  – 78 %,  $HNO_3$  – 11%,  $HCl$  – 11%. Обработка выполнялась при температуре 25 °С, расход смеси кислот составлял 0,4 и 1,0 мл/мин. Продолжительность обработки – 10 мин. При обработке кислоты вступают в реакцию с основными, амфотерными и сложными оксидами металлов с образованием солей и воды, которые вымываются вместе с кислотной струёй из канала СКВТТ. Фотографии внутренней поверхности образцов после обработки на указанных режимах представлены на рис. 3, а–б.

Наиболее качественная очистка достигается при меньшем расходе смеси 0,4 мл/мин – обеспечиваются необходимые условия для растворения и, соответственно, очистки поверхности за исследуемый промежуток времени (рис. 3, а). Осмотр поверхности показал, что она свободна от масла, консистентной смазки и грязи, а также от окалины, коррозии, посторонних покрытий и частиц, имеет равномерный металлический цвет, что соответствует 3-ей степени очистки по ГОСТ 9.402-2004 и ИСО 8501-1:2007 (параметр шероховатости поверхности  $Ra 0,32$  мкм) и обладает высокой коррозионной стойкостью [2].

При более высоком расходе смеси 1,0 мл/мин качество очистки значительно снижается из-за общей коррозии, возникающей после разрушения оксидной пленки, на всей поверхности стали при воздействии кислотной среды, в частности соляной кислоты. На поверхности имеется коррозия в начальной стадии, после разрушения окалины, что соответствует состоянию поверхности «В» в зависимости от степени окисления по ГОСТ 9.402-2004 и ИСО 8501-1:2007.

Исходя из характера распространения, такая коррозия может быть равномерной или неравномерной, что приводит к загрязнению зоны обработки продуктами растворения и закупориванию внутреннего канала образцов (рис. 3, б).



а) расход смеси 0,4 мл/мин, 25 °С; б) расход смеси 1,0 мл/мин, 25 °С; в) расход смеси 0,4 мл/мин, 50 °С; г) расход смеси 1,0 мл/мин, 50 °С.

**Рисунок 3 – Поверхность канала СКВТТ после очистки, х30**

Повышение температуры раствора до 50 °С вызывает чрезмерное растравливание поверхности с формированием очагов точечной коррозии – питтингов, которые проявляются при малейшем поражении защитного окисного слоя и воздействии агрессивной среды на поверхность стали (рис. 3, в–г). На поверхности стали отсутствует окалина, но наблюдается общий питтинг, видимый без увеличительных приборов (рис. 3, в), что соответствует состоянию поверхности «D» в зависимости от степени окисления; либо имеется видимая без увеличительных приборов незначительная точечная коррозия (рис. 3, г), что соответствует состоянию поверхности «С» в зависимости от степени окисления по ГОСТ 9.402-2004 и ИСО 8501-1:2007.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев Ю. Г. Комплексная технология изготовления изделий медицинской техники, основанная на пластическом деформировании и физико-технических методах / Ю. Г. Алексеев, В. Н. Страх, А. Ю. Королёв // *Литье и металлургия*. – 2005. – №. 4. – С. 180–187.
2. Дай, Вэньци. Влияние химической и электролитно-плазменной обработки на характеристики рабочих поверхностей ультразвуковых волноводов / Вэньци Дай, А. Ю. Королёв, Ю. Г. Алексеев // *Сб. материалов МНТК «Инновационные технологии в машиностроении» [Электронный ресурс]* – Новополоцк : Полоц. гос. ун-т им. Евфросинии Полоцкой, 2023. – С. 29–31.

С.Р. Мамбетова, А.В. Бахтиярова  
Санкт-Петербургский государственный лесотехнический  
университет им. С.М. Кирова, г. Санкт-Петербург, Россия

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ БЕРЕЗОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ МАЛОКИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

Кислотный гидролиз – это быстрый и простой метод получения раствора моносахаридов. Он является одним из наиболее изученных и широко используемых методов среди всех методов гидролиза, поскольку он эффективен и недорог [1].

На скорость гидролиза разбавленной кислотой влияют ряд технологических факторов: температура и продолжительность процесса, концентрация и расход катализатора, а также соотношение жидкости и твердого вещества (гидромодуль). Основным недостатком гидролиза разбавленной кислотой по сравнению с ферментативной обработкой является то, что в процессе гидролиза образуется не только сахара, но и побочные продукты реакции. Следовательно, важно выбрать оптимальные условия, которые позволят максимизировать выход ксилозы при минимизации образования побочных продуктов, таких как фурфурол, гидроксиметилфурфурол, уксусная кислота и продукты распада лигнина [1, 2].

Температуры гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы лигноцеллюлозного материала отличаются в значительной степени [3]. В данном исследовании изучалось влияние температуры на скорость гидролиза гемицеллюлоз березовой древесины.

Для проведения гидролиза брали навеску воздушно-сухой березовой стружки массой 2 г помещали в пробирки, равномерно пропитывали раствором серной кислоты и загружали в гидролизатор, где проводили гидролиз при технологическом режиме, указанном в таблице 1.

Таблица 1 – Технологический режим гидролиза

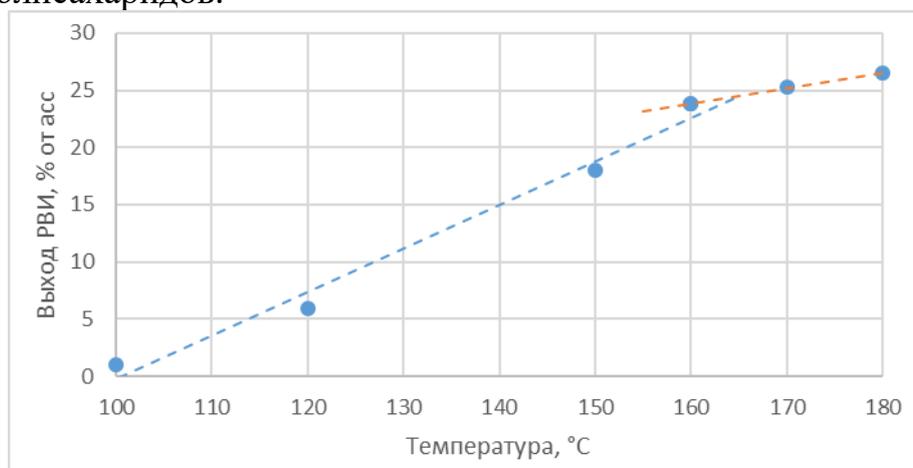
Продолжительность, мин	30
Концентрация $H_2SO_4$ , %	0,25-0,5
Температура, °С	100-180
Гидромодуль	5

По окончании гидролиза выделяли образовавшиеся моно- и олигосахариды методом экстракции горячей водой. В полученных экстрактах определяли содержание инвертируемых редуцирующих веществ (РВИ).

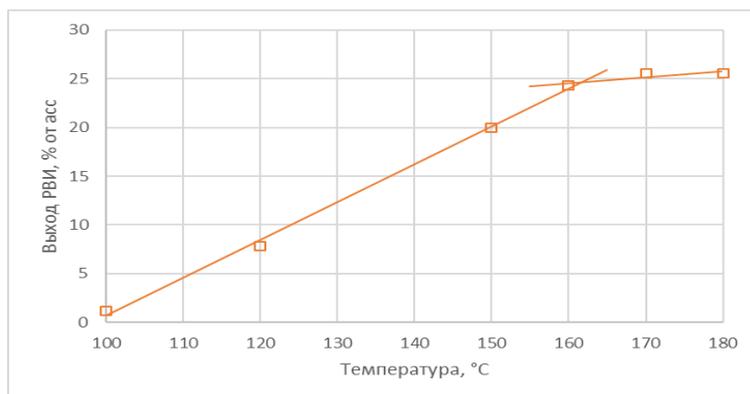
Данные по количественному выходу редуцирующих веществ, образующихся при гидролизе березовой древесины в условиях различной концентрации и при различных температурах, отражают поведение гемицеллюлоз в условиях гидролиза и зависят от применяемых параметров процесса. Из-за сложного состава гемицеллюлоз реакция их гидролиза является сложной с образованием промежуточных продуктов, поэтому в растворе присутствуют вместе декстрины, олигосахариды и моносахариды, а также уксусная кислота, образующаяся при деацетилировании гемицеллюлоз. Основным продуктом гидролиза легкогидролизуемой части березовой древесины является D-ксилоза, составляющая около 80% от общего количества сахаров [4].

Экспериментальные данные укладываются на прямые участки ломаной линии. Наличие перелома указывает на две фракции легкогидролизуемых полисахаридов. В первом периоде гидролизуются одновременно первая и вторая фракция, а после исчерпывания первой наблюдается перелом на графиках и далее гидролизуется только вторая фракция [5].

При температуре гидролиза 100°C выход редуцирующих веществ составляет всего около 1% от веса а.с.с. Увеличение температуры гидролиза до 160°C позволяет увеличить выход водорастворимых веществ в продуктах гидролиза до 23,8% при использовании 0,25 % серной кислоты и до 24,3% при применении 0,5% кислоты (рис.1,2), что составляет 94 и 96% соответственно от содержания легкогидролизуемых полисахаридов.



**Рисунок 1 – Выход инвертированных редуцирующих веществ при обработке 0,25% серной кислотой**



**Рисунок 2 – Выход инвертированных редуцирующих веществ при обработке 0,5% серной кислотой**

Дальнейшее увеличение температуры не приводит к значительному возрастанию выхода сахаров, что свидетельствует о завершении гидролиза легкогидролизуемой части сырья.

Таким образом, оптимальной для гидролиза гемицеллюлозной части березовой древесины при использовании в качестве катализатора серную кислоту с концентрацией 0,25-0,5 % является температура 160 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к значительному удорожанию процесса за счет повышенных энергозатрат.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Purnawan A., Thontowi A., Kholida L.N. dan Urip Perwitasari, U. Hidrolisis Biomasa Lignoselulosa Untuk Xilitol. Jurnal Ilmu Lingkungan, 19(3),– p. 485-496, 2021.
2. Delgado Y., Mandelli D., Carvalho W., Pontes L.A.M. (2021). Valorization of Corn cob by Hydrolysis-Hydrogenation to Obtain Xylitol Under Mild Conditions. Waste and Biomass Valorization. 12. 10.1007/s12649-021-01348-7.
3. Deng W., Feng Y., Fu J., Guo H., Guo Y., B. Han, Z. Jiang, L. Kong, C. Li, H. Liu, P.T.T. Nguyen, P. Ren, F. Wang, S. Wang, Y. Wang, Y. Wang, S.S. Wong, K. Yan, N. Yan, X. Yang, Y. Zhang, Z. Zhang, X. Zeng, H. Zhou, Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels, Green Energy & Environment, <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.07.003>.
4. Ротарь Е.Н., Никитин А.А., Бахтиярова А.В., Сизов А.И. Получение ксилозного гидролизата из лигноцеллюлозного материала, Деревообрабатывающая промышленность. №3, 2021 с. 72-78
5. Нагалюк Е.А., Чалов Н.В. Влияние гидромодуля на гидролиз сосновой древесины 2%-ной соляной кислотой при 100°С. – Химия древесины, 1978, №2, с.74-77.

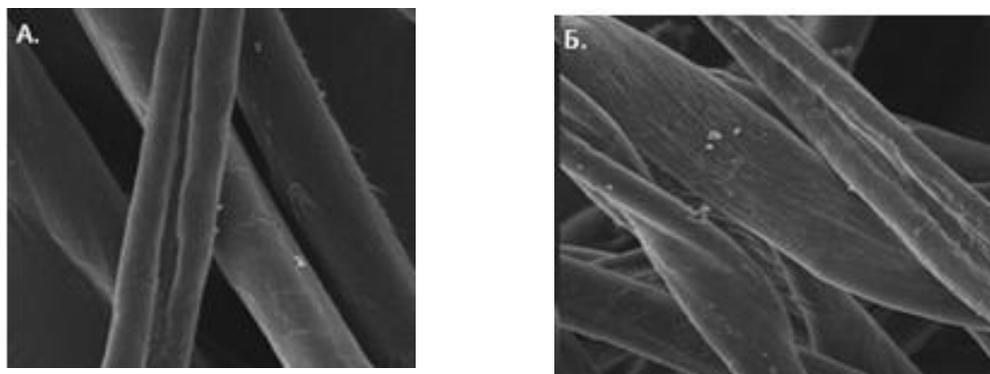
Ф.А. Быков, А.О. Владимирцев,  
М.Ю. Горский, Е.Л. Владимирцева  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ КРАСИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

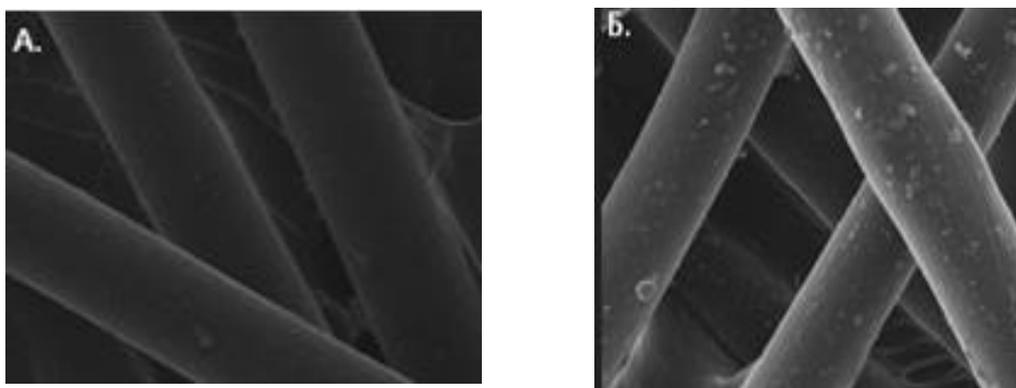
Текстильное производство характеризуется значительными объемами сточных вод. Основными загрязнителями сточных вод красильно-отделочных предприятий являются органические красители различных классов, которые попадают туда при промывке тканей, оборудования, с химических станций и т.д. Создание инновационных материалов, обладающих способностью поглощать красители и, таким образом, способствующих повышению экологичности текстильно-отделочного производства является актуальной задачей. В настоящее время в промышленно развитых странах широко применяется сорбционная технология очистки водного ресурса. Одним из вариантов такой очистки может стать применение природных адсорбентов – алюмосиликатов. Природные минералы, в частности бентониты, широко используются для удаления загрязнений, вредных примесей. Высокая сорбционная активность, хорошие физико-химические характеристики, а также дешевизна, большие запасы, возможность утилизации, а в некоторых случаях и регенерации, делает экономически целесообразным применение глин в процессах очистки воды [1,2].

На кафедре ХТВМ ИГХТУ был предложен способ очистки отработанных красильных растворов от синтетических красителей с применением композиционных материалов на основе природных глин и текстильных волокон. В исследовании использовались материалы разного химического строения: хлопчатобумажные (Хб), шерстяные (Ш), полиэфирные (ПЭ), полиамидные (ПА), полиакрилонитрильные (ПАН). Полиэфирное волокно применялось в 2-х, отличающихся по структуре вариантах: нестабилизированное (I) и стабилизированное (II). На волокнистый материал при постоянном перемешивании в водной дисперсии наносился природный алюмосиликат – бентонит. Это минерал светлого цвета, с брутто-формулой  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot NaO \cdot nH_2O$ . Отличительной особенностью бентонитов является их высокая адсорбционная способность и емкость катионного обмена (80-120 мэкв на 100 г). Именно благодаря этим свойствам монтмориллонитовые глины широко используются в процессах очистки различных объектов [3,4].

Количество закрепленного на волокне порошка оценивалось гравиметрическим методом и контролировалось СЭМ-анализом (рис. 1 и 2).



**Рисунок 1 – Микрофотографии хлопкового волокна: исходного (а); обработанного в дисперсии бентонита (б)**

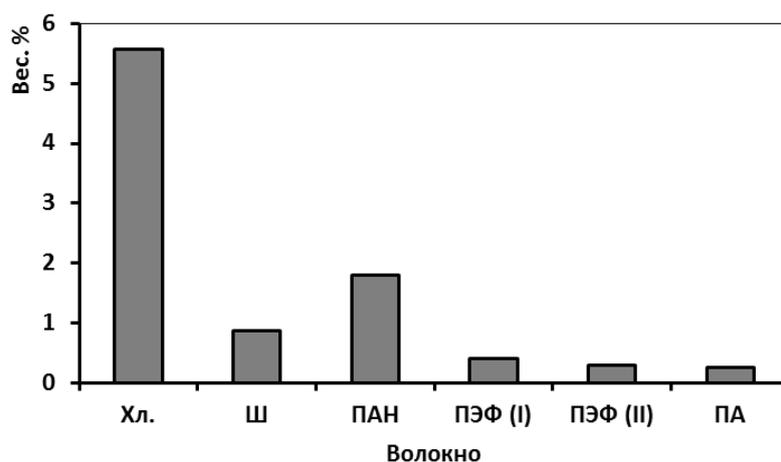


**Рисунок 2 – Микрофотографии полиэфирного волокна I: исходного (а); обработанного в дисперсии бентонита (б)**

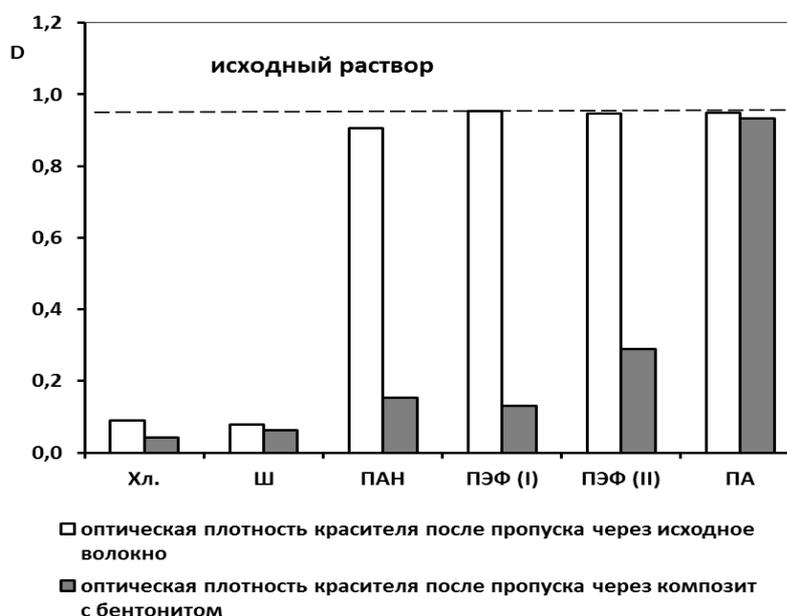
Установлено, что содержание алюмосиликата на волокнах составляет от 0,25 до 5,5 вес. % и зависит от природы волокнистого материала (Рис. 3).

Из обработанного волокна формировали фильтр длиной 30 мм через который пропускали раствор модельного соединения - красителя метиленового синего ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ) с исходной концентрацией 0,007 г/л.

Как видно из рисунка 4, интенсивность поглощения красителя в отфильтрованном растворе снижается практически до нуля. При этом следует отметить, что если натуральные волокна сами по себе эффективно сорбируют краситель, то с синтетическими такого не происходит. Они поглощают краситель только в том случае, если на них находятся частицы бентонита.



**Рисунок 3 – Изменение массы волокна после обработки в дисперсии бентонита**



**Рисунок 4 – Результаты сорбции красителя метиленового синего натуральными и модифицированными волокнами.**

Сравнивая эффект, достигнутый с обогащенными бентонитом стабилизированным и нестабилизированным ПЭ-волокном, отметили, что отфильтрованный через стабилизированный материал раствор не до конца обесцвечивается. Вероятно, это связано с более упорядоченной структурой волокна и меньшей сорбционной способностью, как по отношению к частицам бентонита, так и по отношению к красителю.

Бентонит в сочетании с полиамидным волокном краситель не сорбирует. Возможно основная причина низкой сорбционной активности в этом случае – небольшое содержание минерала на волокне.

Таким образом, установили, что закрепленные на поверхности волокон частицы бентонита значительно повышают сорбционную активность текстильного материала по отношению к красителям. Для натуральных материалов повышение составляет 10-20 %, а для химических 70-80 %. Для дальнейшей работы было выбрано хлопковое волокно, как наиболее доступное в настоящий момент.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бельчинская, Л. И. Изучение структурных и адсорбционных характеристик при активации и модификации природных силикатов / Л. И. Бельчинская, К. А. Козлов, А. В. Бондаренко и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7, Вып. 4. – С. 571-576.
2. Miyah, Y. Removal of cationic dye "Crystal Violet" in aqueous solution by the local clay / Y. Miyah, A. Lahrichi, M. Idrissi et al // Journal of Materials and Environmental Science. – 2017. – V. 8, N 10. – P. 3570-3582.
3. Уорелл, У. Глины и керамическое сырье / У. Уорелл; пер. с англ.; под ред. В.П. Петрова. – М.: Мир, 1978. – 236 с.
4. Куковский, Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е. Г. Куковский. – К.: Наукова думка, 1966. – 128 с.

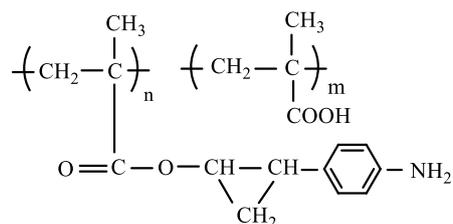
В.А. Вахабова, И.Р. Гасымова, К.Г. Гулиев  
 Министерства науки и образования Азербайджанской Республики  
 Институт полимерных материалов, г. Баку, Азербайджан

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПАРА-АМИНОФЕНИЛЦИКЛОПРОПИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛАТНОЙ КИСЛОТОЙ

Одной из важной составляющей, по которой молекула должна быть антимикробной, является его функциональная группа-активной. Есть несколько функциональных групп, которые являются высоко антимикробно активными, например: гидроксильные, карбоксильные, аминные или циклопропиловые группы [1,2]. Эти полимеры обладают широким спектром медико-биологической активности и используются в качестве бактерицидов, фунгицидов и как лекарственные препараты.

Ранее нами были синтезированы *пара*-аминофенилциклопропилметакрилата (*n*-АФЦМ) и определены его антимикробные свойства [3]. Данная работа, посвящена исследованию *n*-АФЦМ с метакриловой кислотой, изучению структуры и свойств сополимера, полученных на их основе с целью создания новых биоцидных полимеров. Сополимеризацию *n*-АФЦМ с метакриловой кислотой, проводили в присутствии ДАК при 343К, где указанный мономер вступает в реакцию сополимеризации с метакриловой кислотой, как в массе, так и в растворе бензола. При этом выход сополимера достигает 93%. Для изучения закономерности, сополимеризацию проводили до конверсии не выше 8-10%. Выявлено, что радикальная полимеризация протекает в изученных условиях без индукционного периода, с постоянной начальной скоростью.

С целью установления строения синтезированного сополимера, были проведены спектральные анализы (ИК-и ПМР-спектроскопии), синтезированных мономеров и полимерных образцов. На основании анализа ИК и ПМР спектров сополимеров, предполагается следующая структура сополимера



Показано, что сополимеры растворяются в растворе хлороформ,  $CCl_4$ , в воде и др.

Была проверена антимикробная активность сополимеров в отношении бактерий и грибов. Было замечено, присутствие циклопропановой группы и аминогруппы в синтезированных молекулах, придает им антимикробную активность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Vahabova, Synthesis and radical polymerization of benzamidmetacrylate // CHEMICAL PROBLEMS 2023 no. 1 (21), Pp 78-84 ISSN 2221-8688, <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2023-1-78-84>

2. El-Refaie Kenawy, Fouad I. Abdel-Hay, Abd El-Raheem R. El-Shanshoury, Mohamed H. El-Newehy, Biologically Active Polymers. V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Modified Poly(glycidyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) Derivatives with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts, Biologically Active Polymers. V, Journal of Polymer science Part A Polymer chemistry, Volume 40, Issue 14, Pages: 2215-2536, <https://doi.org/10.1002/pola.10325>

3. Kazim G. Guliyev, Vusala A. Vahabova, Aynura F. Mammadova, Synthesis and polymerization of para-aminophenyl cyclopropyl methacrylate, // Processes of Petrochemistry and Oil Refining, Vol. 23, No. 4, 2022, pp. 638-643

Р.А. Гришин, А.Р. Зимнуров, О.В. Козлова  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия

## **КОЛОРИРОВАНИЕ ПАРААРАМИДНОЙ ТКАНИ С ЭФФЕКТОМ МАСКИРОВКИ**

Проблема маскировки текстильных изделий в ближней инфракрасной области спектра, которая лежит в пределах от 700 до 1100 нм, продолжает оставаться актуальной. Такая ткань может быть предназначена для верхней одежды работников МЧС, рыболовов, охотников, а также может быть использована в спортивных играх.

Цели настоящей работы направлены на решение такой важной проблемы, как колорирование трудноокрашиваемых негорючих параарамидных материалов. Ранее на кафедре был разработан способ крашения таких тканей пигментом черным [1,2]. При высокой интенсивности окрасок недостатком все же была невысокая прочность окрасок. В связи с чем мы рассмотрели возможность получения на параарамидных и смесовых вискозно-параарамидных тканях окрасок пигментами, в том числе с ремиссией отражения в ИК лучах.

Ремиссия текстильного материала, зависит в большой степени от красителей, которыми окрашена или напечатана ткань. На уровень ремиссии также влияют инфракрасные свойства тела и волокнистого состава ткани. Камуфляж, способный маскировать объекты в видимой и инфракрасной области, должен быть сбалансирован, т.е. инфракрасный камуфляж не должен отвлекать от камуфляжа видимого цвета.

Классический способ придания текстильному материалу эффекта ИК-ремиссии подробно рассмотрен автором [3]. Технология заключается в добавлении в каждый оттенок камуфляжного рисунка чёрного пигмента, за счет которого уровень отражения в ИК-области спектра снижается. Этот способ хорош и имеет место в случае создания ответственных материалов, у которых должны быть четко соблюдены и колористические требования, и уровень ремиссии в соответствии с требованиями силовых структур.

Кроме того, авторами [4,5] рассмотрен оригинальный подход к снижению уровня ремиссии в ИК-области спектра, который явился менее затратный (не нужно подрабатывать концентрации к каждому цвету текстильного рисунка), более дешевый (не используются зарубежные препараты), и универсальный (возможность совмещения модифицирующей обработки с приданием дополнительных функцио-

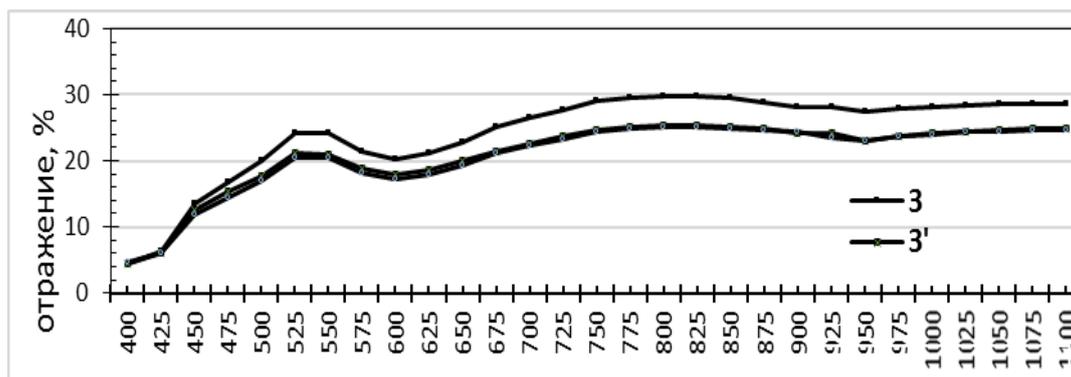
нальных свойств: масло-, грязе- и водоотталкивающих, огнестойких и др.).

Предложено вводить минеральную ахроматическую добавку в полимерную композицию, которой путем поверхностного ракельного нанесения модифицируют колорированную ткань. Технология проста, реализуется на любой сушильно-ширильной машине для заключительной отделки тканей, оборудованную устройством ракельного или валкового нанесения композиции, с последующей сушкой и фиксацией горячим воздухом в течение 3-5 мин при температуре 140-160°C

Эффект ИК-ремиссии оценен с помощью спектральных характеристик покрытия в сравнении с исходной колорированной под «камуфляж» ткани, снятых в рабочем диапазоне 250 - 1100 нм, с помощью спектрофотометра со специальной насадкой – интегрирующей сферой (фирма PerkinElmer Ltd, Великобритания).

Объектами исследований являлись 100% параарамидные и вискозно-параарамидные ткани, которые находят широкое применение в современной технике, транспорте, одежде для работников МЧС, а также для создания высоконагруженных текстильных конструкций, высокопрочных композитов и изделий на их основе и являются особенно перспективными за счет хорошей прочности, сверхвысокой термической устойчивости.

Результаты печати и спектрального анализа окрасок, полученных с использованием зеленого пигмента на вискозно-параарамидной ткани, представлены на рис. 1, с использованием пигмента желтого на параарамидной ткани – на рис.2.



**Рисунок 1 – Кривые отражения зеленого пигмента на вискозно-параарамидной ткани: 3 – по технологии прямой печати; 3' – по технологии 2; 3+ч – по технологии 3.**

Рассмотрено 3 варианта технологии:

1. классическая прямая печать пигментом без эффекта ИК-ремиссии (на рис.1 и 2 – 3 и Ж);

2. прямая печать с добавкой черного пигмента в печатную композицию (на рис.1 и 2 – Ж+ч и З+ч);

3. прямая печать пигментом с поверхностной модификацией пигментно-полимерной композицией (на рис.1 и 2 – Ж' и З').

Анализ спектральных кривых показал, что отражение в ИК-области снизилось на 10%, причем спектральные кривые как по 2, так и по 3 варианту практически совпадают, что нельзя сказать о трудоемкости и длительности процесса получения эффекта ремиссии. Предлагаемый авторами вариант в этом отношении значительно выигрывает.

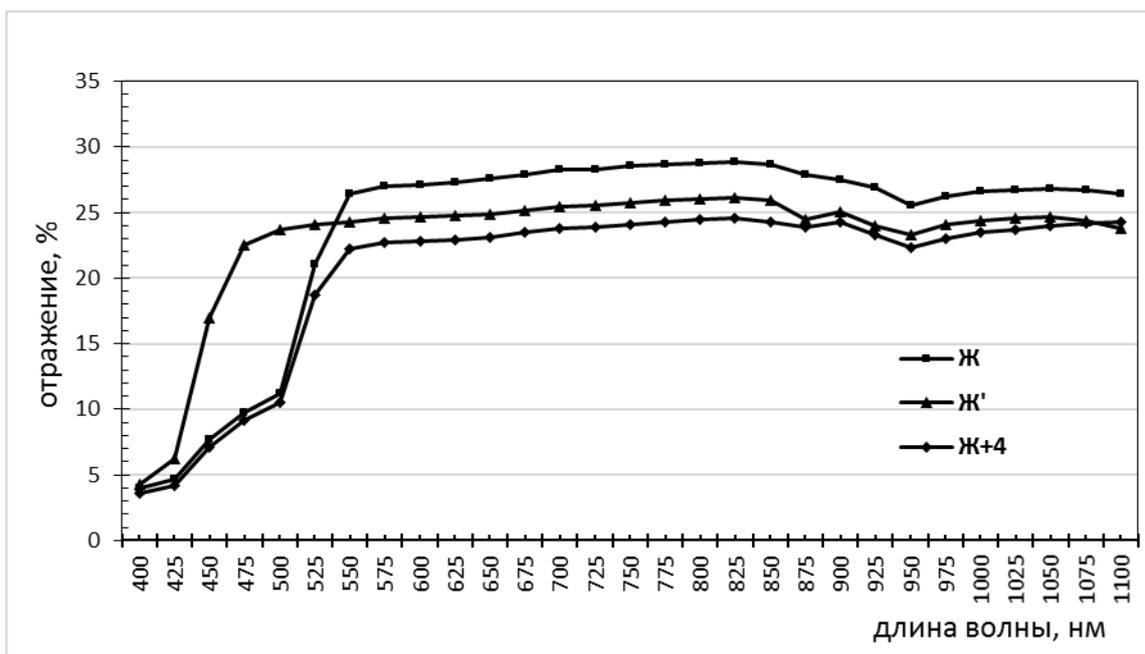
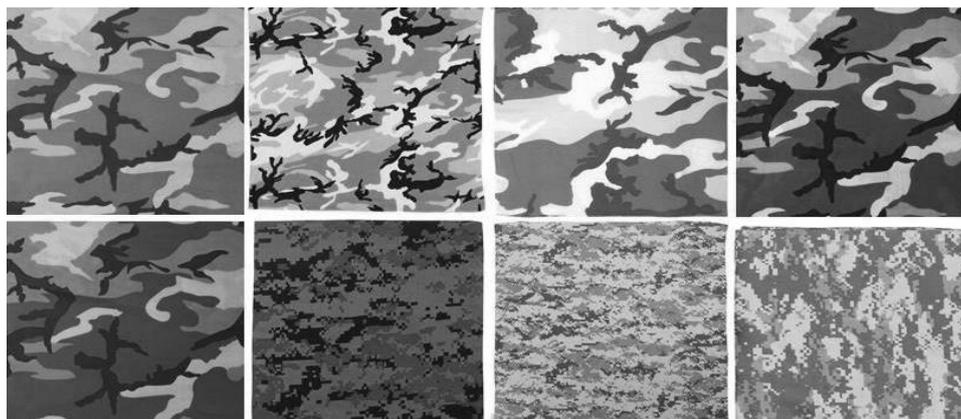


Рисунок 2 – Кривые отражения желтого пигмента на параарамидной ткани

Отработка технологии по параарамидным тканям, учитывая специфику исходной их окраски, с целью получения цвета, попадающего в «ремиссионный коридор», потребовала дополнительные исследования по подбору концентраций ахроматического пигмента в полимерной композиции для основных цветов, составляющих основу сложных цветов камуфляжа.

Исследования показали, что для камуфляжа различных цветовых колоритов (для степей, лесов, пустынь и др. – см.рис.3) количество ахроматических добавок, водимых в полимерно-пигментную композицию, может меняться от 0,25 до 5 г/кг.



**Рисунок 3 – Примеры рисунков под «камуфляж»**

Полученные результаты актуальны и имеют прикладное значение при производстве текстильных материалов с комплексом маскирующих свойств. Большим преимуществом технологии является возможность использования рисунков любого масштабного формата, полученных цифровой печатью.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Меленчук Е.В., Козлова О.В. Использование полимеров-модификаторов при колорировании параарамидных тканей /Изв.вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 8. С. 90-92.
2. Kozlova O.V., Odintsova O.I., Melenchuk E.V., Fedorinov A.S. Dyeing of para-aramid fabrics in the presence of domestic urethane polymers /Russian Journal of General Chemistry. 2016. Т. 86. № 2. С. 488-491.
3. Razouvaev A. Russia. CIS. Baltics. Textile Industry. Sulphur Dyes. Sulphur Dyes Bulletin Marketing No.5, Clariant Productos SA., 1998, 109-113.
4. Зимнуров А.Р., Козлова О.В., Одинцова О.И. Современное состояние и перспективы развития технологии получения текстиля с ИК-ремиссией // Изв.вузов. Технология легкой промышленности. 2020. Т. 50. № 4. С. 40-44.
5. Гришин Р.А., Зимнуров А.Р., Санжеева Е.Б., Козлова О.В., Одинцова О.И. Полимерное покрытие для придания текстильным рисункам эффекта ИК-ремиссии // Российский химический журнал. 2022. №. 2. Том LXVI. С. 28-32.

## **ПРОИЗВОДСТВО ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИЭФИРНЫХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ МЕТОДОМ РТМ**

Стеклопластик представляет собой композиционный материал, который состоит из синтетического полимерного связующего и стеклянного наполнителя. Наполнителями являются стекловолокна в виде нитей, ровингов, тканей, матов, рубленых волокон, связующим – феноло-формальдегидные, полиэфирные, эпоксидные и другие виды смол.

Производство стеклопластика не требует крупных вложений, а получаемые изделия отличаются высокой прочностью, гибкостью, теплоизоляционными и диэлектрическими свойствами. В России имеется значительное количество крупных предприятий, специализирующихся на производстве стеклопластиковых деталей и изделий.

Стеклопластик – это материал, предоставляющий широкие возможности для применения в разных отраслях, и продолжающий развиваться и улучшаться благодаря новым технологиям производства.

Композиционный состав стеклопластика состоит из полиэфирных смол, стекломатериалов, ускорителей, ингибиторов, инициаторов.

В производстве стеклопластика методом РТМ используется ортофталевая полиэфирная смола.

Ортофталевые смолы относятся к классу полиэфирных смол и являются раствором поликонденсации фталевого, малеинового ангидрида и различных гликолей. Они обычно относятся к смолам общего назначения и характеризуются наименьшей коррозионной стойкостью. Следовательно, они не рекомендуются для использования в сильно корродирующей среде.

В качестве компонентов синтеза ненасыщенных полиэфирных смол в качестве кислотного компонента часто используют фталевый ангидрид, орто- или мета-фталевою кислоты, малеиновый ангидрид или кислоту, а в качестве гликольного компонента – этиленгликоль, оксид пропилен гликоля, а также непредельные двухатомные спирты.

Приведен пример синтеза ортофталевого олигомера. В реакцию поликонденсации вступает ортофталевая кислота с двухатомным спиртом бутен -2 – диол - 1,4. Стирол участвует как растворитель. Мономер имеет две функциональные группы образуется линейный полимер.

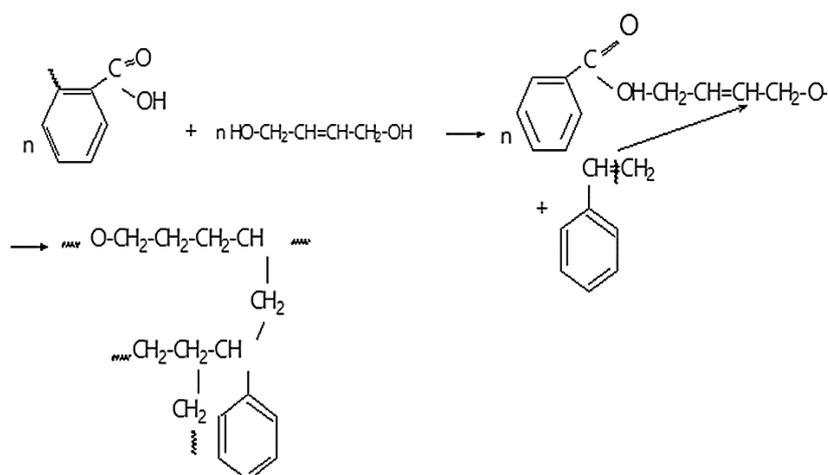


Рисунок 1 – Синтез ортофталевого олигомера

Ненасыщенные полиэфирные смолы на самом деле представляют собой растворы ненасыщенных олигомерных полиэфиров в жидких мономерах. Характерным для этих олигомеров является наличие двойных связей, что позволяет им быстро вступать в реакцию сополимеризации с мономерами под влиянием инициаторов радикальной полимеризации. При отверждении ненасыщенных полиэфирных смол не происходит выделение низкомолекулярных продуктов, как это имеет место в реакциях поликонденсации. Именно поэтому эти смолы могут быть переведены из жидкого в отвержденное состояние без применения давления.

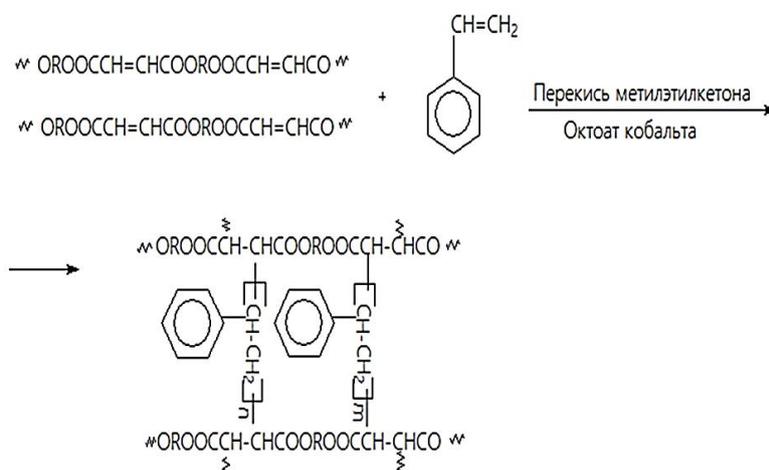
Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол – это сложный процесс, для которого требуется оптимальный выбор иницирующих систем и ускорителей отверждения. Тем не менее, это является эффективным и перспективным методом для получения твердых материалов с определенными свойствами.

Полиэфиры, как правило, неподвижны в течение длительного времени. В связи с этим, для ускорения процесса отверждения их соединяют с мономером, который имеет свойства сополимеризации с полиэфиром. Скорость сополимеризации двойных связей между полиэфиром и мономером превышает скорость взаимодействия двойных связей полиэфира между собой. Это позволяет значительно ускорить процесс полимеризации.

Дополнительно, смешивание мономера с полиэфиром также позволяет изменить физико-химические свойства конечного продукта, включая устойчивость к термическому воздействию, механическую прочность и стойкость к химическому воздействию. Исходя из вышесказанного, использование мономеров для сополимеризации с поли-

эфиром является одним из эффективных методов для ускорения процесса полимеризации и изменения свойств конечного продукта.

В общем виде процесс отверждения ненасыщенных полиэфирных смол можно представить следующей реакцией:



**Рисунок 2 – Химизм отверждения ортофталевой смолы**

R – мономерное звено, содержащее остаток гликоля и фталевой кислоты (чаще всего, ортофталевой, реже – метафталевой).

Процесс отверждения полиэфирной смолы инициируется радикалами, сформированными при распаде органических пероксидов и происходит следующим образом: после введения пероксида (инициатора) и ускорителя в течение некоторого времени внешне ничего не наблюдается.

Несмотря на отсутствие видимых изменений, внутри смолы уже начинается реакция отвердителя с ингибитором (замедлителем). Фактически, реакция полимеризации начинается только после преодоления действия ингибиторов. Называемый индукционным период, он является возможностью механически перемешать содержащую инициатор смолу с армирующим агентом или инертным наполнителем и разместить ее в необходимую форму до начала реакции полимеризации.

Таким образом, процесс отверждения полимера является сложным химическим процессом, который требует тщательного подхода и контроля.

RTM – это технология инжектирования ненасыщенной полиэфирной смолой в закрытых формах. Технологическая оснастка для процесса «RTM» состоит из матрицы и пуансона.



**Рисунок 3 – Технологическая схема метода RTM**

По этой технологии стекломатериал раскраивается и выкладывается на поверхность матрицы. На матрицу специальными прижимами прижимается пуансон. Благодаря специальному оборудованию смола вводится в форму под давлением, которое необходимо для получения нужного результата. После полного пропитывания стекломатериалов смолой инъекция смолы прекращается. В форме застывает ламинат до полного застывания. Затверждение может происходить как при обычной температуре, так и в условиях повышенной температуры.

Таким образом, закрытое формование (RTM) позволяет существенно улучшить условия и производительность труда.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Связующие для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / В.И. Кулик, А.С. Нилов – Санкт-Петербург: 2019-55 с.
- 2 Ненасыщенные полиэферы: учеб. Пособие / Л.Н. Седов, З.В. Михайлова. – М.: Химия, 1977. – 232 с.
- 3 Временный технологический регламент. Тверь: ООО «НПО «Вояж», 2019
- 4 Полимерные композиционные материалы, кн.1: учеб. пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
- 5 Композиционные материалы: учеб. пособие / А.А Батаев, В.А. Батаев. – М.: 2006. – 509 с.

О.С. Дмитриев, А.А. Барсуков, С.О. Дмитриев  
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»  
г. Тамбов, Россия

## **РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ МАССИВНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

Расширение ассортимента и областей применения полимерных композитов (ПК) приводит к необходимости повышения эффективности проектных работ по разработке режимов отверждения изделий из ПК. Основой ПК являются полимерная матрица (смола) и армирующие наполнители (ткани, волокна, маты). В результате получают стеклопластики, органопластики, углепластики, асбопластики, боропластики и другие полимерные композиты. Особое место ПК занимают в космической технике и авиастроении [1].

Основной химико-технологический процесс, в котором происходит синтез материала и образование формы изделия является отверждение. При отверждении формируется структура материала, закладываются физико-механические свойства ПК, которые определяются температурно-временными технологическими режимами. Отверждение термореактивной матрицы начинается с момента приготовления связующего, протекает во время пропитки им армирующего наполнителя и заканчивается в готовом изделии при термической обработке. При отверждении композита по неоптимальному температурно-временному режиму в массивных изделиях большой толщины могут возникать перегревы слоев ПК, термическое разложение связующего и накапливаться внутренние напряжения, снижающие прочность ПК и приводящие к искажению геометрической формы и размеров изделия. Чтобы нивелировать эти проблемы и получить качественное изделие необходимо при производстве ПК применять строго определенный для данного материала и толщины изделия температурно-временной режим, т.е. необходимо разработать оптимальный режим  $U(t)$ , задаваемый технологической оснасткой на поверхности изделия [2].

Основными этапами разработки оптимального технологического режима процесса отверждения полимерных композитов являются постановка и решение задачи минимизации некоторого критерия оптимальности с использованием математической модели процесса и ограничений технологического характера, налагаемых на решение задачи.

Математическая модель должна быть адекватна применяемой технологии изготовления изделий из ПК [2, 3]. Наибольшее распространение получили следующие технологии производства изделий из ПК: горячее прессование, вакуумное формование в термокамере и намотка с последующей термообработкой в автоклаве. Математическая модель процесса отверждения изделий из термореактивных ПК представляет собой систему следующих дифференциальных уравнений: теплопереноса, кинетики отверждения, течения связующего и уплотнения материала.

Параметрами математической модели процесса отверждения ПК являются свойства материала: объемная теплоемкость, теплопроводность, плотность, коэффициент проницаемости, пористость впитывающего слоя; параметры химической кинетики реакции отверждения: энергия активации, кинетическая функция, полный тепловой эффект; параметры массопереноса связующего между слоями: энергия активации вязкого течения, динамическая вязкость связующего, а также параметры изделия: масса, толщина изделия, толщина плотно сжатых слоев, количество слоев препрега в изделии и другие параметры. Указанные параметры модели исследуются экспериментально с помощью стандартного научного оборудования с использованием специальных методов или с помощью созданной информационно-измерительной системы (ИИС) исследования процесса отверждения полимерных композитов [4]. Полученные в результате эксперимента и обработки опытных данных свойства ПК автоматически заносятся в базу данных ИИС и в дальнейшем используются для расчета оптимальных режимов отверждения изделий из ПК различной толщины.

Расчет и выбор режимов отверждения массивных толстостенных изделий базируется на математическом моделировании и использовании исследованных с помощью ИИС свойств ПК. В результате решения оптимизационной задачи получаем оптимальные режимы отверждения для любых по толщине и конфигурации изделий из ПК.

Постановка задачи оптимизации режимов отверждения ПК формулируется следующим образом. Необходимо найти количество ступеней  $k_{ст}$ , температуру изотермических выдержек на каждой ступени  $T_0(t)$ ,  $T_L(t)$  на поверхностях изделия, являющейся управляющим воздействием

$$U(t; t_k) = \{T_0(t), T_L(t)\}, \quad i = 1, 2, \dots, k_{ст},$$

скорость повышения граничной температуры  $\tilde{K}$  и продолжительность изотермических выдержек  $t_k$  при которых минимизируются критерий оптимальности, обеспечивающий создание качественного готового изделия с минимальной продолжительностью процесса:

$$I_{t_k} = \min_{U(t;t_k)} \int_0^{t_k} d\tau.,$$

при выполнении связей в виде математической модели [2, 3] или моделей, соответствующих рассматриваемому методу формирования изделий

$$\mathfrak{R}(C, \lambda, Q_{\text{п}}, E_{\beta}, \varphi, E_{\mu}, \tilde{\mu}, P, \rho, S, n) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, k_{\text{ст}},$$

а также ограничений в виде неравенств, налагаемых на процесс

$$\begin{aligned} \max_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_0 < t \leq t_k}} T(x, t) \leq T_{\text{max}}, \quad \max_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_0 \leq t \leq t_k}} \left| \frac{\partial T}{\partial x} \right| \leq \bar{\chi}, \\ \max_{t_0 \leq t \leq t_k} \left\{ \max_{0 \leq x \leq L} T(x, t) - \min_{0 \leq x \leq L} T(x, t) \right\} \leq \bar{\theta} \end{aligned}$$

с учетом допустимых оборудованием температурно-временных режимов

$$U_{i_{\text{min}}}(t) \leq U_i(t) \leq U_{i_{\text{max}}}(t), \quad i = 1, 2, \dots, k_{\text{ст}}.$$

Искомое управляющее воздействие отыскивается в виде

$$U_i(t) = \begin{cases} \tilde{T}_{i-1} + \tilde{K}_i t, & t_{i-1} < t < t_{n_i} \\ \tilde{T}_i, & t_{n_i} \leq t \leq t_i \end{cases}, \quad i = 1, 2, \dots, k_{\text{ст}},$$

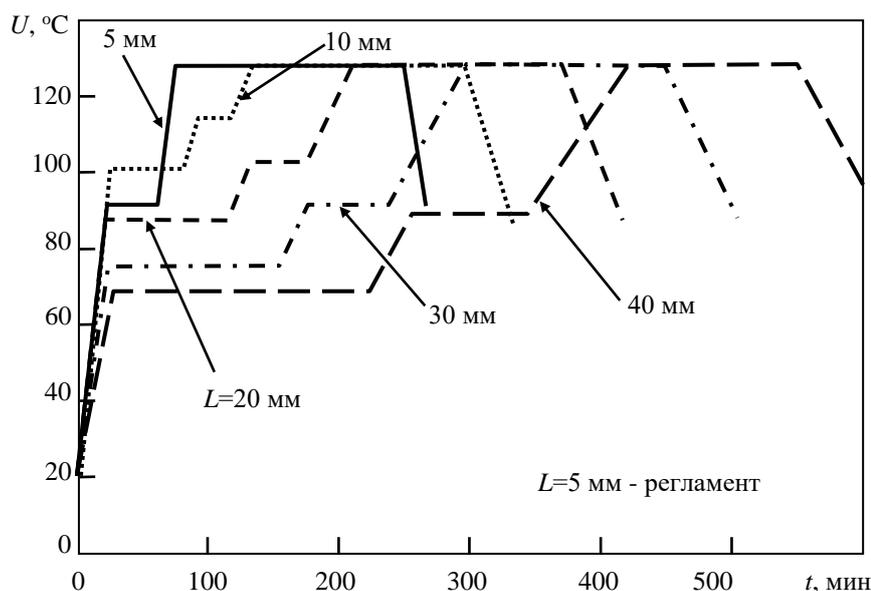
где  $\tilde{K}$  – скорость нагрева поверхности изделия, К/с;  $\tilde{T}$  – температура изотермической выдержки на  $i$ -ой ступени нагрева, К.

Условием окончания решения задачи оптимизации является достижения заданной степени отверждения  $\beta_k$  по всей толщине изделия:

$$\min_{\substack{0 \leq x \leq L \\ t_0 < t < t_k}} \beta(x, t) \geq \beta_k.$$

С помощью разработанной ИИС проведены расчеты оптимальных режимов отверждения плоских изделий толщиной от 3 до 60 мм из стеклопластиков, органопластиков на основе эпоксидных связующих ЭДТ-69Н, ЭДТ-10, углепластиков КМУ6-36, КМУ-7, КМУ-11, CFRP, асбопластика АНП-104 и многих других ПК, разрабатываемых в ВИАМ и AIRBUS. Как пример на рис. 1 приведены температурно-временные режимы отверждения для стеклопластика СТ-69Н разной толщины.

Проведенный анализ и сравнение рассчитанных режимов отверждения плоских изделий из ПК с существующими режимами для тонких ( $L=5$  мм) изделий показали целесообразность использования разработанного метода и системы проектирования для отработки существующих и расчета режимов отверждения новых ПК.



**Рисунок 1 – Оптимальные, минимальные по продолжительности режимы отверждения изделий из стеклопластика СТ-69Н**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов, Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки // Вестник Российской академии наук. – 2020. Т. 90. № 4. – С. 331-334.
2. Дмитриев, О.С. Влияние режимов термообработки на геометрические и механические характеристики углепластиковых трубчатых элементов / О.С. Дмитриев, И.В. Малков // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2016. – Т. 22, № 3. – С. 427 - 438.
3. Dmitriev, O.S. Thermo-chemical analysis of the cure process of thick polymer composite structures for industrial applications / O.S. Dmitriev, A.A. Zhyvenkova, A.O. Dmitriev // Advanced Materials and Technologies. – 2016. – № 2. – P. 53 - 60.
4. Дмитриев, О.С. Интегрированная информационно-измерительная система исследования свойств и расчета режимов отверждения полимерных композитов / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев, И.С. Касатонов, С.О. Дмитриев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 230 – 240.

А.Ю. Драгунова, И. С. Коротких, С.А. Савицкая, Н.С. Григорян,  
Н.А. Аснис, А.А. Абрашов  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
г. Москва, Российская Федерация

## **ПЕРЕЗАРЯДКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА В ПРОЦЕССЕ ПОДГОТОВКИ К ХИМИЧЕСКОМУ МЕДНЕНИЮ**

С развитием микроэлектроники повышается класс точности уровня печатных плат (ПП), который определяется плотностью монтажа радиоэлектронных изделий. Наряду с этим ужесточаются требования к надежности печатных плат.

Процесс изготовления ПП является сложным и многооперационным процессом, одной из важнейших стадий которого является химическое меднение отверстий ПП. В результате этой стадии на поверхности диэлектрика формируется тонкий токопроводящий слой меди (0,3-1,0 мкм), на который далее электролитическим способом наносится медный слой толщиной до 25-30 мкм.

Диэлектрик, используемый в производстве ПП, представляет собой эпоксидную смолу, армированную стекловолокном. Считается, что в процессе сверления отверстий стекловолокно оголяется и придает поверхности отрицательный заряд [1]. Наличие на поверхности стекловолокна отрицательного заряда затрудняет адсорбцию одноименно заряженных частиц палладиевого активатора в отверстиях ПП, что препятствует полному активированию поверхности и приводит к получению дефектных медных покрытий. Сплошность и адгезионные характеристики химически осажденного подслоя меди существенно зависят от подготовки поверхности диэлектрика [2]. Современные технологии подготовки поверхности перед химическим меднением включают в себя стадию очистки-кондиционирования, необходимую для удаления остатков органических загрязнений, а также перезарядки поверхности отрицательно заряженного стекловолокна. Обработка поверхности диэлектрика в растворе кондиционирования способствует адсорбции и равномерному распределению палладия на последующей стадии активации [3]. Считается, что на стадии кондиционирования происходит перезарядка поверхности стекловолокна за счёт присутствия в растворе катион-активных ПАВ.

Для оценки кондиционирующей способности исследуемых соединений производились измерения  $\zeta$ -потенциала на приборе Litesizer 500 фирмы Anton Paar, методика измерения на котором основана на

зависимости электрофоретической подвижности частиц от их  $\zeta$ -потенциала.

Стеклоткань измельчали до мелкодисперсного состояния, после чего ее обрабатывали в исследуемых растворах очистителя-кондиционера с соблюдением рабочих параметров процесса. Затем частицы отфильтровывали, промывали в дистиллированной воде и высушивали при комнатной температуре. Далее частицы добавляли в 0,1 М раствор КСl, перемешивали и полученной суспензией заполняли кювету и помещали в прибор, в котором создавалось электрическое поле. Под воздействием электрического поля частицы перемещались со скоростью, зависящей от их  $\zeta$ -потенциала.

В качестве базового раствора очистки-кондиционирования был выбран раствор, содержащий 1,8-3,0 г/л моноэтаноламина (МЭА) и 1,5-3,0 г/л синтанола АЛМ-10 (смесь оксиэтилированных синтетических высших жирных спиртов фракция C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>).

Параметры процесса очистки-кондиционирования были определены техническим заданием:  $t = 50-55^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 5-10$  мин, механическое перемешивание.

Был измерен  $\zeta$ -потенциал исходного диэлектрика (-6,0 мВ), а также диэлектрика после обработки в растворе очистки-кондиционирования аналога компании Shipley Company Inc (+38,0 мВ), используемого на ряде российских предприятий.

С учётом литературных данных в качестве кондиционирующей добавки были исследованы катион-активные ПАВ: полиэтиленимин (ПЭИ) и полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДМ) [4].

Была исследована кондиционирующая способность выбранных соединений, для чего определялся  $\zeta$ -потенциал диэлектрика после стадии очистки-кондиционирования (табл. 1).

**Таблица 1 – Результаты измерений  $\xi$ -потенциала поверхности диэлектрика**

№	Исследуемый раствор	$\xi$ -потенциал, мВ
1	Исходная стеклоткань	-6,0
2	аналог компании Shipley	+38,0
3	ПЭИ	+40,1
4	ПДМ	+44,2
5	ПЭИ + ПДМ	+44,1
6	МЭА + Синтанол АЛМ-10 + ПЭИ + ПДМ	+44,5

Как видно из приведенных в табл. 1 результатов ПЭИ и ПДМ оказывают кондиционирующее воздействие на измельченную стеклоткань и перезаряжают ее до значений +40,1 и +44,2 мВ соответственно.

Сплошность химического медного покрытия оценивали методом «звёздное небо» с применением подсветки (Backlight Test). Данный метод заключается в оценке светопрозрачности стенки отверстия ПП с нанесенным химическим покрытием. Сплошность покрытий оценивали по 10-балльной шкале, где баллу D10 соответствует сплошное покрытие без дефектов, D3-D1 – покрытие с многочисленными дефектами (непокрытые участки) в виде светящихся точек или отсутствие покрытия вовсе. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Зависимость сплошности химического покрытия от состава раствора очистки-кондиционирования**

Исследуемый раствор / $d_{отв}$ , мм	0,2	0,4	0,8	1,0
Shipleу	D10	D10	D10	D10
МЭА + Синтанол АЛМ-10 + ПЭИ	D10	D9	D8	D7
МЭА + Синтанол АЛМ-10 + ПДМ	D9	D10	D10	D10
МЭА + Синтанол АЛМ-10 + ПЭИ + ПДМ	D10	D10	D10	D10

По сплошности химические медные покрытия в отверстиях диэлектрика, обработанного в растворе, содержащем ПЭИ и ПДМ, не уступают покрытию, полученному после обработки диэлектрика в растворе кондиционирования Shipley Company Inc.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Капица М. Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. - 2005. № 5. - С. 22–25.
- Брусницына Л.А., Степановских Е.И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200 с.
- Капица М. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. – 2005. № 4. – С. 18-21.
- Pat. JP2010106337A C23C 18/30 (2006.01) H05K 3/18 (2006.01) Conditioner for electroless plating

Н.С. Дубовицкая, З.А. Мухамедбаева  
Ташкентский химико-технологический институт,  
г. Ташкент, Узбекистан

## **ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ ПОЛИСТИРОЛБЕТОНА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА**

В последние годы в Республике Узбекистан принимаются новые законы и постановления по широкомасштабному углублению и динамическому развитию промышленности строительных материалов. Особое внимание уделяется организации производств, выпускающих новые виды строительных материалов энерго эффективного назначения и освоению новых инновационных технологий, модернизации имеющих старых предприятий, а также постепенному сокращению объемов производства жженого строительного кирпича. Альтернативной заменой строительного керамического кирпича могут быть ячеистые бетоны и полистиролбетоны.

В работе приведены физико-химические исследования оптимальных составов полистиролбетонов на основе вторичного полистирола. Для выявления причин получения полистиролбетонов с высокими механическими и физическими свойствами нами была поставлена задача изучить процессы их твердения. Целью настоящей статьи явилось изучение процессов гидролиза и гидратации полистиролбетонов на основе вторичного полистирола физико-химическими методами анализа.

Задачи исследования – исследование физико-химических процессов твердения полистиролбетона на основе вторичного полистирола. Полистиролбетон является композиционным трехфазным материалом, представитель легкого бетона с пенополистирольным наполнителем. Он производится с использованием пористого заполнителя малой прочности зерен. Поэтому, решающим фактором в проектировании его свойств является структура затвердевшей цементной матрицы, а частицы заполнителя влияют на массу получаемого материала.

Использование пенополистирольных гранул из упаковочного материала или отходов его производства открывает новые аспекты снижения себестоимости и расширения объемов производства полистиролбетона. Для повышения плотности и прочности, а также и других характеристик полистиролбетона возможно применение песка и наполнителей.

В качестве наполнителя могут применяться микрокремнезем, зола-унос, пыли различных производств, тонкомолотые шлаки и зо-

лошлаки, стекла и т.д. Нами использован в качестве наполнителя – песок для строительных работ с постоянным количественным содержанием равным 35 кг/м<sup>3</sup>.

В качестве сухих химических добавок могут быть использованы вещества органического и неорганического происхождения, а также их смеси. В нашем случае в состав цементной композиции входит ускоритель твердения – сульфат натрия [4].

Количественное содержание вяжущего в полистирол бетонной смеси, а именно портландцемент бездобавочный ЦЕМ 0 класса прочности 32,5Н по ГОСТ 31108-2020, было принято в пределах 295-315 кг/м<sup>3</sup>. Образцы полистиролбетона изготавливались на следующих рациональных составах, приведенных в таблице 1.

**Таблица 1 – Составы полистиролбетона на вторичном полистироле**

№ п/п	Состав полистиролбетона				
	цемент, кг	песок, кг	ускоритель твердения Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , кг	вода, литр	полистирол вторичный, м <sup>3</sup>
Н-1	295	35	3,5-4,5	175	1,5
Н-2	305	35	3,5-4,5	186	1,5
Н-3	315	35	3,5-4,5	192	1,5
Н-4	350	-	СДО - 0,35-0,4	200	5,5 кг

Состав полистиролбетона на вторичном полистироле Н-4, серийно производимый с использованием в качестве ускорителя твердения СДО – смола древесная омыленная, принят для сравнения.

Твердение бетона как физико-химический процесс и условия его протекания определяют конечные свойства бетона. В свою очередь качество затвердевшего бетона определяется фазовым состоянием портландцемента.

С целью получения информации о новообразованиях в процессе гидратации бетона были проведены рентгенографические исследования образцов состава полистирола и 4-х образцов полистиролбетона на основе вторичного полистирола оптимального состава с ускорителем твердения сульфатом натрия.

Рентгенофазовый анализ проводили на современном дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Japan), управляемом компьютером. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась путем сравнения полученной рентгенограммы со стандартными данными индивидуальных соединений при помощи зарубежной информационной базы Mineral Data [1]. На рентгенограмме состава Н-1 были зафиксированы пики, характерные для SiO<sub>2</sub>-d=0,326; 0,247; 227; 0,208; 0,181; 0,164; 0,152 нм, CaCO<sub>3</sub> d=0,301; 0,272; 0,187; 0,164 нм. Имеются пики, характер-

ные для остаточного  $\beta$ - $C_2S$   $d=0,272; 0,263; 0,205$  нм, низкоосновного гидросиликата кальция типа тоберморита  $d=0,291; 0,247; 0,227; 0,208; 0,187$  нм, CSH (B)  $d=0,483; 0,181$  нм [3]. На рентгенограммах гидратированных образцов бетонного камня основные линии принадлежат порتلандиту-  $d=0,483; 0,179$  нм; гидросульфоалюминату кальция - эттрингиту -  $d=0,560; 0,381; 0,272; 0,263; 0,227$  нм; остаточному содержанию алита -  $d=0,301; 0,272; 0,217; 0,179$  нм и белиту -  $d=0,272; 0,263; 0,222; 0,208$  нм.  $C_3A$ -  $d=0,272; 0,263; 0,205; 0,192; 0,152$  нм [ 5].

На рентгенограммах состава Н-2 появляются новые пики  $0,963$   $d=0,963; 0,326; 0,179$  нм характерные для соединений сульфоалюмината кальция трехсульфатной формы. и наличие новой кристаллической фазы с  $d=0,383; 0,272; 0,159$  нм., что соответствует гидрокарбоалюминату кальция.

На рентгенограммах состава Н-3 имеются новые пики  $0,413; 0,377; 0,349; 0,322; 0,259; 0,245$  нм характерные для  $C_3A$  т.е. гидрокарбоалюминату кальция, присутствуют линии более высокоосновных гидросиликатов кальция  $C_2SH$  ( $d= 0,322; 0,2982; 0,298; 0,180$  нм), о повышении основности гидросиликатов свидетельствует также меньшая интенсивность линий гидроксида кальция с  $d=0,474; 0,261; 0,192; 0,189$  нм, образовавшееся в процессе твердения цементного камня, как твердый раствор прорастания фаз  $Ca(OH)_2$  и CSH. При гидратации портландцемента портландит становится матрицей для формирования структуры гидратных соединений, формирующихся за счет изоморфного замещения с внедрением групп  $(OH)_4^-$  на  $SiO_4^{4-}$  - тетраэдр [3].

Сравнение дифрактограмм образцов обнаруживает у всех наличие характерных дифракционных максимумов, принадлежащих гидросульфоалюминату кальция – эттрингиту, остаточному содержанию алита и белита. Гидросиликаты кальция представлены в основном CSH(B) и  $C_2SH$ . О повышении основности гидросиликатов свидетельствует также меньшая интенсивность линий гидроксида кальция с  $d=0,490; 0,261; 0,192; 0,179$  нм, образовавшееся в процессе твердения цементного камня, как твердый раствор прорастания фаз  $Ca(OH)_2$  и CSH. При гидратации портландцемента портландит становится матрицей для формирования структуры гидратных соединений, формирующихся за счет изоморфного замещения с внедрением групп  $(OH)_4^-$  на  $SiO_4^{4-}$  - тетраэдр [3].

Из клинкерных материалов  $\beta$ - $C_2S$  имеет наиболее важное значение при протекании химических процессов, при гидратации и структурообразовании бетона [3]. В результате взаимодействия раствора сульфата натрия с известью цементного камня, а также частично с гидратированными гидросиликатами и гидроалюминатами происхо-

дит необратимое поглощение сульфат-ионов. что в процессе твердения , при взаимодействии с растворами сульфатных солей происходит кристаллизация этtringита, которая способствует формированию кристаллического каркаса. В результате резко снижается концентрация ионов кальция и сульфатов в растворе, что способствует образованию низкоосновных гидросиликатов кальция, что и способствует повышению прочности бетонных образцов Рентгеноаморфность составов Н-1, Н-3 и Н-4 также связана с изменением строения структуры вторичного полистирола, межплоскостные пики; 0,301; 0,190 и 0,187; 0,184 нм перекрываются с пиками цементных минералов; это свидетельствует об изменении структуры полистирола в направлении упорядочивания расположения атомов, и о появлении межатомных плоскостей.

Таким образом, рентгенографическое исследование камня и полистиролбетонов на основе вторичного полистирола показали, что в продуктах твердения в основном имеются наличие низкоосновных гидросиликатов кальция, тоберморитовой группы, гидроалюминаты, гидрокарбоалюминаты и гидросульфалюминаты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1981 с.
2. Шахова Л.Д., Нестерова Л.Л., Черноситова Е.С. Фазовый состав и микроструктура цементного поризованного камня. /Цемент и его применение №1, 2005. С.60-62
3. Естемесов З.А., Махамбетова У.К., Султанбеков Т.К. Особенности процессов гидратации легких материалов с пенообразователями. /Цемент №1, 1998. С.35-37.
4. Dubovitskaya N., Mukhamedbaeva Z., Mukhamedbaev A. Durability of Expanded Polystyrene Concrete on Recycled Polystyrene // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Tecnology. Vol. 8, Issue 9, September 2021, pp. 18247-18250.  
www.ijarset.com.
- 5 Дубовицкая Н. С., Мухамедбаева З. А. основные физико-механические характеристики полистиролбетона. International scientific journal «Global science and innovations 2022: central asia» Astana, Kazakhstan, december 2022 pp..50-55

Р.Р. Исмагилов, В.С. Тухватшин, Р.Ф. Талипов  
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

## ОДНОФАКТОРНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ТРЕТ-БУТАНОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОРИСТОГО ТЕКСТОЛИТА

Основным способом получения изопрена-мономера в промышленности является диоксанный метод: на первой стадии происходит конденсация формальдегида с трет-бутанолом в присутствии кислотного катализатора [1] с образованием 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД). Затем на второй стадии последний подвергают термokatалитическому разложению до изопрена. Достоинством данного метода является высокая чистота изопрена, однако существенным недостатком является низкая селективность процесса - образования на первой стадии до 30 мас. % побочных продуктов (гидрированные пираны, 1,3-диолы и др.). Вероятно, представленный факт обусловлен многоканальностью реакции Принса.

Известно, что пористые материалы способствуют формированию циклического переходного состояния реакции Принса и селективному образованию 1,3-диоксанов [2].

В данной работе проведена линейная оптимизация параметров синтеза ДМД из формальдегида и трет-бутанола в присутствии пористого текстолита.

Поиск оптимального значения каждого из факторов, влияющих на селективность образования ДМД, был выстроен согласно величине его вклада в процесс. В результате были выявлены оптимальные параметры процесса: температура - 120-125°C, содержание фосфорной кислоты и пористого текстолита - 5-6 мас. %, время проведения - 150-180 мин., соотношение реагентов -  $t\text{-BuOH} / \text{CH}_2\text{O} = 2/1$ . Проведение конденсации трет-бутанола с формальдегидом в указанных условиях приводит к увеличению селективности образования ДМД до 98%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. // Основы химии и технологии мономеров. – М: Наука, 2002, 696 с.
2. Kupova O.Y., Vakulin I.V., Talipov R.F. Computational and Theoretical Chemistry. 2013. 1013, 57.

М.М. Козлова<sup>1</sup>, В.Ф. Марков<sup>1,2</sup>,

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России, г. Екатеринбург, Россия

## **КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ АВ-17×8 ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

В настоящее время экологически важной проблемой на атомных электростанциях (АЭС) является поиск эффективного метода утилизации отработанных ионообменных смол. Ионообменные смолы, в частности анионит АВ-17×8, сорбируют радионуклиды в процессах водоподготовки на АЭС. После исчерпания своей обменной емкости пульпы малоактивных отработанных смол отправляют на хранение. С каждым годом увеличиваются объемы накопленных ионообменных смол. Требуется надлежащий контроль за состоянием мест хранения ионообменных смол. Помимо этого, такие мероприятия представляют существенную опасность, так как с течением времени в структуре смолы происходят изменения. Традиционные методы переработки отработанных смол включают цементирование, битумизацию, сжигание, сушку и другие. Однако основным недостатком перечисленных технологий являются высокие затраты, трудоемкие технологические операции и образование вторичных радиоактивных отходов [1, 2].

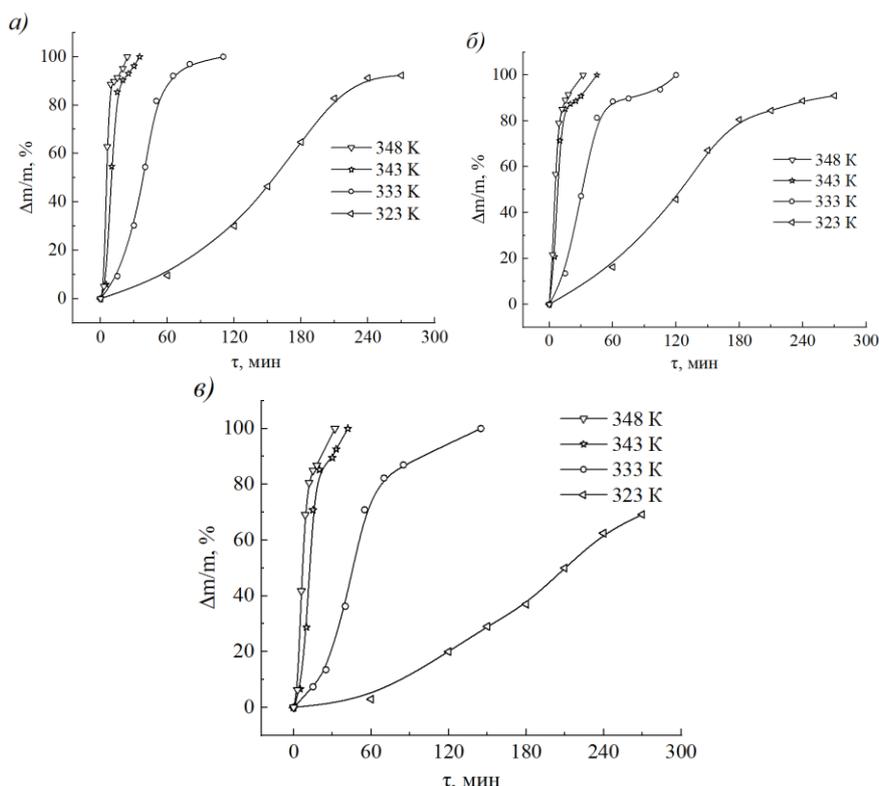
Решением проблемы может быть предложено использование технологий на основе химического окисления, к числу которых относят процесс Фентона. Сущность реакции Фентона заключается в разложении органического вещества под действием экологически чистого окислителя пероксида водорода. Каталитической добавкой служат соли двухвалентных переходных металлов, в том числе железа(II) и меди(II). В результате реакции генерируются гидроксильные радикалы, обладающие высокой реакционной способностью благодаря окислительному потенциалу 2.80 В. Процесс Фентона характеризуется глубокой степенью окисления и мягкими условиями проведения [3].

В настоящей работе проведены кинетические исследования каталитического окислительного разложения широко применяемого на АЭС анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода.

Для окислительного разложения анионита АВ-17×8 водным раствором пероксида водорода были использованы следующие катализаторы: сульфат железа(II)  $FeSO_4$ , нитрат меди(II)  $Cu(NO_3)_2$ , хлорид ме-

ди(II)  $\text{CuCl}_2$ , сульфат меди(II)  $\text{CuSO}_4$ . Изучено влияние концентрации катализаторов на скорость разложения анионита в диапазоне температур 323–348 К. Установлено, что изменение концентрации добавок сульфата железа(II)  $\text{FeSO}_4$ , нитрата меди(II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , хлорида меди(II)  $\text{CuCl}_2$ , сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4$  от 0.001 до 0.005 моль/л существенно не увеличивает скорость процесса разложения анионита.

Исследовано влияние температуры процесса на скорость окислительного разложения анионита в присутствии 0.001–0.005 моль/л добавок сульфата железа(II)  $\text{FeSO}_4$ , нитрата меди(II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , хлорида меди(II)  $\text{CuCl}_2$ , сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4$  (рис. 1).



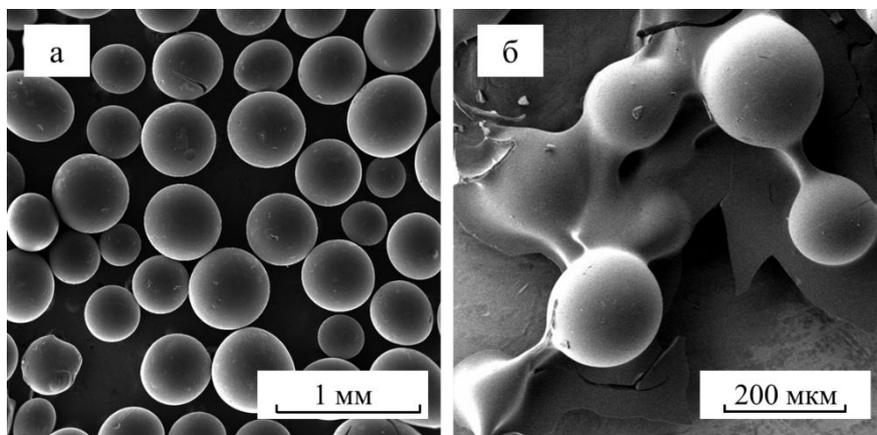
**Рисунок 1 – Кинетические кривые относительной потери массы анионита АВ-17×8 в 20 % перексиде водорода с добавлением 0.003 моль/л  $\text{CuSO}_4$  (а),  $\text{CuCl}_2$  (б),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (в)**

Установлено, что увеличение температуры от 323 до 348 К существенно повышает скорость процесса деструкции. Так при 323 К растворение протекает относительно медленно, за 270 мин с добавлением  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  разлагается около 70 % анионита, в то время как введение  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{CuSO}_4$  способствует окислению анионообменной смолы на 90 %. Повышение температуры до 333 К значительно ускоряет процесс, анионообменная смола растворяется в течение 140–110 мин. При 343 и 348 К полное окислительное разложение анионита возможно за 25–45 мин.

Проведена оценка влияния природы каталитических добавок на скорость окислительного разложения анионита. Следует отметить, что соли меди(II) являются наиболее активными катализаторами, ускоряющими окислительное разложение анионита, чем сульфат железа(II). Такое действие добавок можно связать с особенностями в строении матрицы анионита, в которой закреплены четвертичные триметиламониевые группы. При этом по влиянию анионной составляющей соли меди(II) активность солей возрастает в ряду:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuSO}_4$ .

По вычисленным значениям констант скоростей процесса рассчитаны величины энергии активации реакции каталитического окисления анионита АВ-17×8 с добавлением нитрата меди(II)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и сульфата меди(II)  $\text{CuSO}_4$ , которые находятся в диапазоне  $121.4 \pm 1 - 114.8 \pm 1$  и  $124.2 \pm 1 - 113.9 \pm 1$  кДж/моль соответственно. В присутствии хлорида меди(II)  $\text{CuCl}_2$  значения энергии активации снижаются до  $106.3 \pm 1 - 97.9 \pm 1$  кДж/моль соответственно. Рассчитанные значения энергии активации свидетельствуют о протекании процесса в кинетической области реагирования.

Проведено исследование морфологии поверхности окисленных гранул анионообменной смолы АВ-17×8. На рис. 2 приведены микроизображения анионита.



**Рисунок 2 – Микроскопические изображения анионита АВ-17×8 до окислительной деструкции (а) и после окисления 20 об.% пероксидом водорода с добавлением  $\text{CuSO}_4$  (б)**

Как видно из рис. 2а, гранулы анионита до окисления имеют относительно гладкую и недеформированную поверхность. После разложения смолы в присутствии 0.005 моль/л  $\text{CuSO}_4$  в течение 10 мин при 343 К потеря массы составила более 80 % (рис. 2б). Можно наблюдать, что гранулы смолы склеились между собой, изменили свою форму и покрылись трещинами, что вероятно является след-

ствием разрыва поперечных связей в матрице анионита и уменьшения его механической прочности.

Сняты ИК-спектры твердого остатка анионита, полученного в процессе окисления водным раствором пероксида водорода с добавлением  $\text{CuSO}_4$ . Отмечены характеристические полосы, свидетельствующие о растяжении связей  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{O}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$  в бензольном кольце. Наблюдаются валентные колебания связи  $\text{C}-\text{N}$ , изгиб связи  $\text{N}-\text{H}$ .

Исследован водно-органический раствор, полученный после окислительного разложения анионита водным раствором пероксида водорода с добавлением  $\text{CuSO}_4$ . В результате идентифицирован ряд соединений, среди которых пикам с наибольшей интенсивностью соответствуют генэйкозан, гексатриаконтан, тетратетраконтан.

В результате каталитического окислительного разложения анионообменной смолы водным раствором пероксида водорода получен водно-органический раствор, который в дальнейшем упаривали, затем высушивали и в остатке получили примерно 11% анионита от общей массы. Остаток в дальнейшем можно иммобилизовать с использованием известных технологий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смольников, М.И. Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор) / М.И. Смольников, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, А.Е. Бобылев, О.А. Мокроусова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – В. 3. – С. 119-134.
2. Балашевская, Ю.В. Радиоактивные ионообменные смолы. Возможное решение проблемы переработки / Ю.В. Балашевская, В.А. Герлига // Ядерная и радиационная безопасность. – 2011. – № 4. – С. 60-63.
3. Miklos, D.B. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review / D.B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, J.E. Drewes, U. Hübner // Water Res. – 2018. – V. 139. – P. 118-131.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО МЕТОДА ФОРМОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Важным и одним из ведущих материалов для оборонной промышленности является кварцевая керамика благодаря её основным свойствам, которые остаются неизменными в широком диапазоне температурных значений [1].

При оценке эффективности классического метода формования данного типа керамики – шликерного литья в формы с высоким значением пористости – можно заметить широкое распространение метода для получения изделий различного профиля [2]. Однако в случае производства керамических заготовок с толщиной стенки порядка 50 мм возникают сложности изготовления качественного изделия. Причины брака: появление неравноплотности в объеме образца и дальнейшее растрескивание изделий после термообработки при высокой температуре. Поэтому проблема равномерного распределения физико-технических характеристик материала остается актуальной на сегодняшний день [3].

Для получения бездефектных образцов следует рассмотреть усовершенствованные способы формования с применением давления, специальной установки или изменения температуры формования. [4] Одним из таких методов является получение заготовки с использованием силы тока – электрофоретическое формование [5].

Процесс изготовления кварцевой керамики с помощью электрофореза включает несколько этапов. На начальном этапе происходит приготовление шликера с помощью загрузки кварцевого стекла в шаровую мельницу с мелющими телами. Далее полученную суспензию переливают в стабилизатор. Формование происходит после получения шликера с заданными параметрами, представленными в таблице 1.

**Таблица 1 – Параметры шликера для формования**

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость, с	Размер частиц свыше 63 мкм, %	Размер частиц до 5 мкм, %	pH
1,87 – 1,90	40 – 75	4,0 – 7,6	20 – 35	4,0 – 6,5

После заготовка подвергается сушке и обжигу при температуре 1265 °С со временем выдержки 2,5 часа. Температура обжига подбиралась с учетом получения конечного изделия с отсутствием кристобалита на поверхности и в объеме заготовки, что подтверждается при проведении рентгенофазового исследования на различных фрагментах.

Технология получения заготовки с применением установки для электрофореза: шликер заливают в установку, где под действием силы тока, происходит перемещение твердых частиц стабилизированной суспензии ближе к формирующему электроду (аноду), расположенному в нижней части установки. Сверху размещают катод, в сторону которого направлено движение жидкости. Для получения определенного значения плотности над катодом располагают избыток шликера (литникова зона), а для просачивания вязкой массы вниз в отрицательно заряженном электроде проделывают небольшие отверстия.

Подбор силы тока осуществлялся с помощью анализа параметров получаемых изделий. По результатам эксперимента (табл.2) была выбрана сила тока для формования, равная 16 мА. Полученные значения плотности сырцовых и обожженных образцов, соответствующие требуемым параметрам, установленным для данного материала, позволяют утверждать о хорошем уровне равномерности свойств материала заготовки по ее объему.

**Таблица 2 – Зависимость свойств заготовок от различных значений силы тока**

Сила тока, мА	12	14	16	18	20
Время набора, мин	80	65	57	48	34
Плотности фрагментов сырца $\rho_{с.}$ , г/см <sup>3</sup>	1,87 – 1,92	1,87 – 1,91	1,89 – 1,91	1,87 – 1,90	1,83 – 1,89
Плотности фрагментов обожжённых $\rho_{об.}$ , г/см <sup>3</sup>	1,95 – 1,97	1,96 - 2,01	1,97 - 1,99	1,94 - 1,99	1,90 - 1,96

Результат эксперимента: свойства полученного изделия удовлетворяют свойствам материала из кварцевой керамики, а разброс значений плотности отдельных фрагментов заготовки в интервале 1,97 – 1,99 г/см<sup>3</sup> говорит о равномерном распределении свойств внутри заготовки толщиной 70 мм и высотой 50 мм. Дополнительным положительным эффектом является сокращение продолжительности формо-

вания до часа, что в 16 раз меньше, чем при использовании шликерного литья. Полученные данные свидетельствуют о целесообразности применения электрофоретического формования с экономической точки зрения для производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В., Анашкина А.А. Анализ существующих радиопрозрачных материалов, композиций и технологий для создания обтекателей скоростных ракет. Часть 2. Сравнительный анализ основных свойств материалов, используемых для создания головных обтекателей ракет. // Новые огнеупоры. – 2010. – №7. – С. 38–44.

2. Харитонов Д.В., Тычинская М.С., Анашкина А.А., Макаров Н.А., Лемешев Д.О. Керамические материалы для авиации и космоса. Учеб. Пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – 120 с.

3. Харитонов Д.В. Радиопрозрачный стеклокерамический материал с улучшенным распределением физико-технических свойств. // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – №3. – С.19–24.

4. Конкина К.А., Маслова Е.В., Перкин Ю.А. Анализ методов формования толстостенных заготовок из шликеров кварцевой керамики. // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т.37, №5 (267). – С. 145–147.

5. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Обзор методов электрофоретического формования керамических изделий из водных шликеров неорганических материалов. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 9. – С. 16–25.

М.А. Коржова<sup>1</sup>, М.В. Стороженко<sup>2</sup>,  
Ю.С. Лоза<sup>2</sup>, А.Н. Коржов<sup>2</sup>, С.А. Лоза<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный технологический университет,  
г. Краснодар, Россия;

<sup>2</sup>Кубанский государственный университет (ФГБОУ ВО «КубГУ»),  
г. Краснодар, Россия

## ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ВИН

Ежегодно во всем мире возрастает потребление качественного виноградного вина, соответственно возрастают объёмы виноделия, а также разрабатываются новые методы и технологии в производстве вина. В 2023 году во всем мире было промышленно произведено более 16 млрд. литров вина. Существует много методов стабилизации вина: физические – отстаивание, фильтрация, тепловая обработка и др., химические – добавление специальных реагентов, физико-химические, и биохимические. Постоянно происходит модернизация и оптимизация этих методов и технологий [1].

В настоящее время электродиализ является одним из перспективных электромембранных методов обработки вина [2]. Применение электромембранных технологий является эффективной и достаточно экономичной технологией для стабилизации вин и имеет ряд преимуществ: обработку всех видов вин, снижает энергозатраты, сокращает производственный цикл, сохраняет органолептические показатели, позволяет селективно извлекать ионы кальция, обеспечивает минимальную потерю вина, отсутствие контакта вина с кислородом (окисление вина), отсутствует необходимость добавления реагентов.

Одним из первых электродиализаторов для стабилизации вин был разработан и запатентован французской компанией EURODIA/OENODIA. В 2001 г. электродиализ получил признание Европейского союза для всех типов вин [3].

Процесс стабилизации вин проходит при комнатной температуре непрерывно в потоке через модуль электродиализа. Под действием электрического поля избыток ионов калия, кальция, тартратов устраняется через ионообменные мембраны из вина. Эти соли насыщают раствор, циркулирующий параллельно продукту в модуле электродиализа.

На выходе из модуля электродиализа вино абсолютно стабильно к кристаллическим помутнениям. Данный метод позволяет виноделам предприятий планировать розлив в наиболее подходящий для них пе-

риод, не нарушая график, поскольку больше нет необходимости ждать длительное время, пока вино будет стабильно.

В комплекте с электродиализом компания EURODIA/OENODIA предоставляет специально разработанное для электродиализа лабораторное устройство Стабилаб, позволяющее делать анализ на коэффициент нестабильности вина до обработки и тест, подтверждающий стабильность после обработки на электродиализе (Рис.1).



**Рисунок 1 – Стабилаб-лабораторное устройство [4].**

Стабилаб, в отличие от классического анализа криотест, позволяет получить информацию о стабильном/нестабильном состоянии вина через 2 часа после начала теста.

В настоящее время в связи со сложной политической и экономической ситуациями в мире, а также санкциям, применение технологий и оборудования EURODIA/OENODIA невозможно. В связи с этим нами ведутся научно-исследовательские работы для создания электромембранной технологии стабилизации вин. Поиск оптимальных и доступных мембран, создание электродиализной установки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Valujko, G.G. Stabilizacija vinogradnyh vin / G.G. Valujko, V.I. Zinchenko, N.A. Mehuzla. – Simferopol': Tavrida, 2002. – 208 s.
2. Blackburn D., C.DiManno. New choice for tartaric stability. Practical Winemaking Januare/Februare. 2004: p. 70–74.
3. <https://www.oenodia.com/stabilisation-tartrique-3/?lang=ru> [Электронный ресурс].
4. <https://alcoexpert.ru/itnews/30964-yelektrodializ-stabilizaciya-vin-k-kristallicheskim-pomutneniyam-foto.html> [Электронный ресурс].

Н.Л. Коцур, А.Д. Скобиола, И.М. Жарский,  
В.Г. Матыс, А.В. Тарасевич  
БГТУ, Минск

## ПАССИВАЦИЯ ЦИНКА ИЗ БЕСХРОМОВЫХ РАСТВОРОВ СОДЕРЖАЩИХ ОКСОКАТИОНЫ ЦИРКОНИЯ И ПРОДУКТЫ ГИДРОЛИЗА ТЕТРОЭТОКСИСИЛАНА

Сейчас в сфере технологии гальванического цинкования применяются растворы, основанные на соединениях хрома (III). Тем не менее, в некоторых условиях эксплуатации оцинкованных изделий возможно окисление соединений хрома (III) до высокотоксичных соединений хрома (VI). В этом случае необходимо использовать растворы, которые вообще не содержат соединений хрома.

Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают операции пассивации, которая обеспечивает требуемые декоративные свойства изделия и кратковременную защиту от коррозии с сохранением декоративных свойств. Пассивация – это химическая обработка гальванического цинка погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой природы, в состав которого входят как цинк, так и активные компоненты раствора.

В качестве активных компонентов растворов для формирования конверсионных покрытий на цинке можно использовать соединения циркония, которые в настоящее время находят применение для пассивации горячеоцинкованной стали перед покраской [1]. Продукты гидролиза тетраэтоксисилана образуют в растворе наночастицы, которые могут повысить защитные свойства формируемых из раствора конверсионных покрытий на цинке.

В патентах [2, 3] для пассивации гальванического цинка предлагается использовать растворы, содержащие три компонента: соединения оксокатионов  $TiO^{2+}$ ,  $ZrO^{2+}$  или  $VO^{2+}$ ; соединения, содержащие гексафторокомплексы  $SiF_6^{2-}$ ,  $TiF_6^{2-}$  или  $ZrF_6^{2-}$ ; окислитель  $H_2O_2$ . Утверждается [3], что защитные свойства таких пассивирующих покрытий в камере соляного тумана могут достигать более 160 ч до появления белой коррозии. В связи с этими сведениями представляло практический и научный интерес определение условий получения на цинке конверсионных бесхромовых покрытий, обладающих высокой защитной способностью.

Цель работы – получение на цинке композиционных конверсионных покрытий из экологически безопасных растворов на основе соединений циркония с продуктами гидролиза тетраэтоксисилана, не содержащих соединений хрома, и исследование их защитных свойств.

Для приготовления основного раствора при получении конверсионных покрытий на цинке учитывали рекомендации патента [3]. Раствор включал следующие компоненты: нитрат оксоциркония, гексафторосиликат аммония и окислитель – персульфат калия.

Непосредственно перед цинкованием проводилась обезжиривание поверхности образцов стали погружением на 0,5 мин в раствор ацетона, после проводилась активация в растворе 10 % HCl. Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования. Состав раствора цинкования: 130 г/л ZnCl<sub>2</sub>; 190 г/л NH<sub>4</sub>Cl; 45 г/л Chemeta AC-45A; 6 г/л Chemeta AC-45B. Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. Для нанесения слоя цинка данной толщиной рассчитанное время осаждения составляло 947 с или 15,8 мин или с учетом округления 16 мин.

После цинкования проводилась операция осветления полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO<sub>3</sub> (10 г/л) на 3–10 с. Сразу после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (обезжиривание, стравливания (активации), цинкования, осветления, пассивация) образцы промывались 1–2 минуты в проточной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течении 0,5 – 1 мин.

Подготавливали образцы и проводили пассивацию в каждом растворе периодически изменяя параметры процесса такие как рН раствора, концентрация компонентов.

Состав растворов пассивации цинка с соединениями циркония представлен в таблице 1.

**Таблица 1 – составы растворов пассивации цинка**

№ раствора	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> г/л	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> г/л	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> г/л	Продукты гидролиза ТЭОС, мл/л	рН
1	1,85	13,5	7,13	42,7	3,5
2	1,85	18,9	7,13	42,7	3,5
3	2,78	13,5	7,13	42,7	3,5
4	2,78	18,9	7,13	42,7	3,5
5	1,85	13,5	7,13	42,7	4,5
6	1,85	18,9	7,13	42,7	4,5

Для оценки коррозионной стойкости было отобрано 12 образцов. Они были подвешены на леске в отдельных пластиковых ёмкостях, где находился 3% раствор NaCl объёмом 50 мл. Для уменьшения испарения раствора хлорида натрия ёмкости закрывались бумажными крышками. Образцы проверялись и их состояние фиксировалось через определённые промежутки времени (2 ч., 24 ч., 72ч., 168ч.).

Таким образом составлялась довольно точная картина процесса коррозии на образцах, которые прошли процесс пассивации в различных растворах. Далее по фотографиям поверхности образцов (рис. 1) определялась степень коррозии ( $G$ ) как отношение площади участков поверхности с пятнами коррозии к общей площади поверхности образцов (табл. 2).



а) б)

**Рисунок 1 – Образец 1 из раствора 1:  
а) до экспонирования в растворе NaCl , б) через 168 часов**

Как видно из табл. 2 максимальная степень коррозии наблюдается в растворе № 6 и составляет 0,893, а минимальная наблюдается в растворе №1 и составляет 0,094.

**Таблица 2 – Степень коррозии образцов после 168 ч выдержки в растворе 3% NaCl**

№ раствора	$G_1$	$G_2$	$G_{cp}$
1	0,121	0,067	0,094
2	0,015	0,445	0,230
3	0,655	0,770	0,713
4	0,670	0,767	0,718
5	0,890	0,885	0,888
6	0,810	0,975	0,893

Для степени коррозии была построена линейная регрессионная зависимость от варьируемых факторов (рН и концентраций нитрата оксоциркония и персульфат калия). Зависимость имеет вид:

$$G = a_0 + a_1 \cdot pH + a_2 \cdot C_{ZrO(NO_3)_2} + a_3 \cdot C_{K_2S_2O_8}$$

где  $a_0, a_1, a_2, a_3$  – коэффициенты линейного уравнения регрессии; pH – водородный показатель раствора;  $C_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2}$ ,  $C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$  – концентрации, соответствующих солей, г/л.

Коэффициенты  $a_1, a_2$  и  $a_3$  (табл. 3) указывают на силу влияния факторов на степень коррозии. Поскольку единицы измерения факторов и показателей коррозии разные для оценки влияния факторов были рассчитаны безразмерные критерии значимости  $t_1, t_2$  и  $t_3$  для коэффициентов  $a_1, a_2$  и  $a_3$ , соответственно, представленные в табл. 3. Табличное значение критерия значимости при уровне значимости 0,1 составляет 1,943.

**Таблица 3 – Коэффициенты влияния факторов на степень коррозии и критерии значимости**

Факторы					
pH		$C_{\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2}$		$C_{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8}$	
$a_1$	$t_1$	$a_2$	$t_2$	$a_3$	$t_3$
0,728	5,174	0,598	3,931	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,423

Как видно из табл. 3 коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  являются значимыми, а  $a_3$  – незначимым. Значимое влияние на степень коррозии оказывает pH раствора и концентрация  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ . В этом случае можно отметить, что увеличение кислотности раствора, концентраций нитрата оксоциркония приводит к увеличению степени коррозии поверхности. Влияние концентрации персульфат калия практически отсутствует.

Таким образом, установлено, что увеличение pH раствора с 3,5 до 4,5 и концентраций нитрата оксоциркония в растворе с 1,85 до 2,78 г/л приводит к получению конверсионных покрытий с более низкими защитными свойствам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Berger R., Bexell U., Mikael G. T., Hörnström S. E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 202, № 2. P. 391–397.
2. Starkbaum Z., Bedrnik L., Schwarz K., Dingwerth B. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings / Pat. US 9005373 B2. 2015.
3. Donsbach H., Hofmann U., Unger J. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces / Pat. US 8764916 B2. 2014.

В.Г. Мокрозуб<sup>1</sup>, А.А.М. Альсаиди<sup>2</sup>, Г.А. Дьяков<sup>1</sup><sup>1</sup>Тамбовский государственный технический университет,  
г. Тамбов, Российская Федерация<sup>2</sup>Республика Ирак, г. Багдад

## ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Автоматизация проектирования химико-технологических систем (ХТС) невозможна без формального представления как процесса проектирования, так и информационных потоков, которые связывают отдельные этапы проектирования ХТС [1].

Ниже в формате IDEF0 представлена функциональная модель процесса проектирования ХТС. Диаграмма А0 которого включает три блока, которые представлены на рисунке 1. Все блоки соединены обратной связью по управлению.

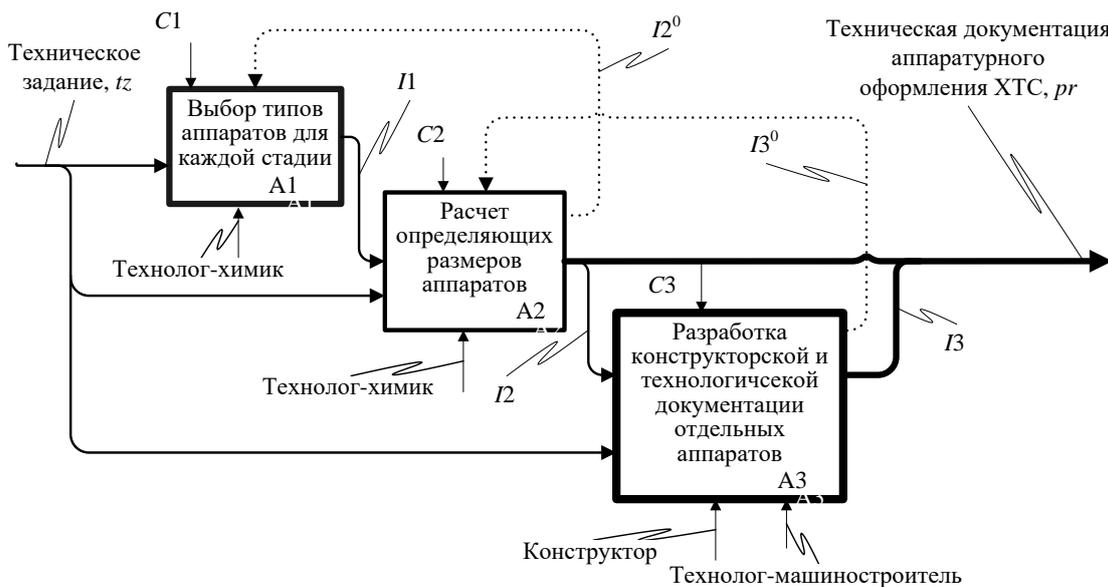


Рисунок 1 – Диаграмма А0 процесса проектирования ХТС

Порядок разработки конструкторской документации отдельных аппаратов представлен диаграммой А31, рисунок 2.

В блоке А311 производится тепловой расчет аппарата. В блоке А312 производится проектировочный прочностной расчет аппарата. Разработка конструкции аппарата производится в блоке А313 и в бло-

ке А314 осуществляется поверочный расчет отдельных элементов.

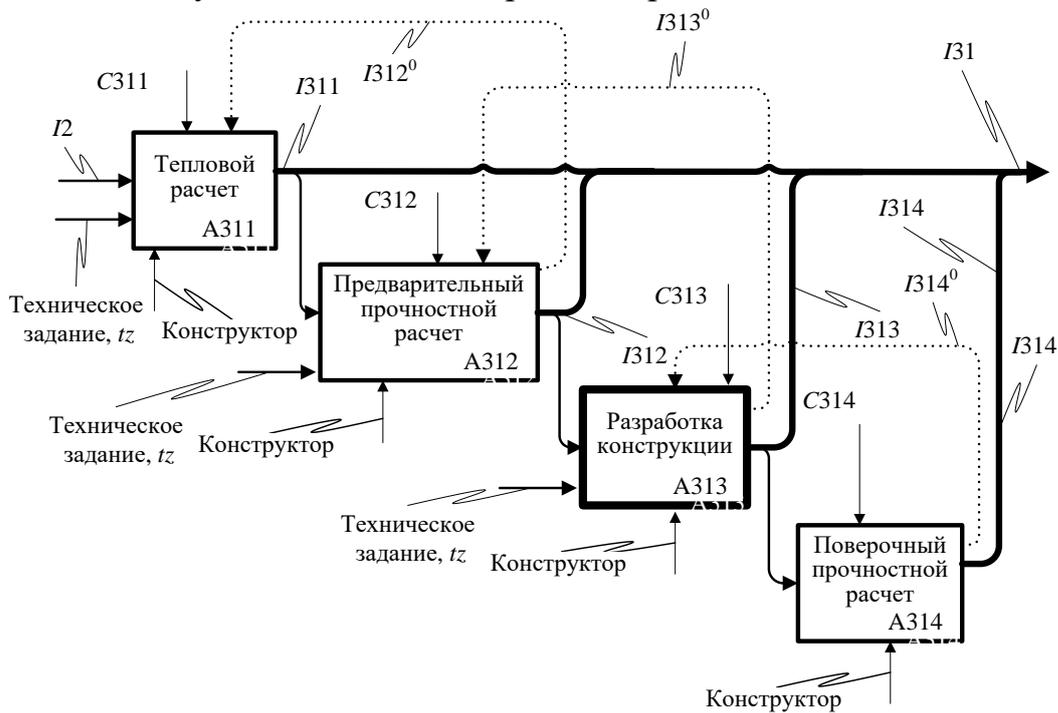


Рисунок 2 – Диаграмма А31 процесса конструирования отдельного аппарата

На основании представленных диаграмм разработана функциональная представление, элементы которого описаны ниже.

Функциональное представление  $FM$ , описывающее преобразование входного информационного потока  $I_1$  в выходной  $I_2$  с использованием информационной модели  $IM$ , запишем в виде

$$FM : I_1 \xrightarrow{IM} I_2.$$

Функциональное представление проектирования одного аппарата запишется в виде:

$$FM311: tz \cup I_2 \cup C311 \cup I_{312}^0 \xrightarrow{IM311} I_{311},$$

$$FM312: tz \cup I_{311} \cup C312 \cup I_{313}^0 \xrightarrow{IM312} I_{312},$$

$$FM313: tz \cup I_{312} \cup C313 \cup I_{314}^0 \xrightarrow{IM313} I_{313},$$

$$FM314: I_{314} \cup C314 \xrightarrow{IM314} I_{314},$$

где  $FM311$ – функциональное представление теплового расчета;  $FM312$ – функциональное представление предварительного прочностного расчета;  $FM313$  – функциональное представление разработки конструкции;  $FM314$  – функциональное представление поверочного прочностного расчета;  $IM311$ – информационная модель представление теплового расчета;  $IM321$ – информационная модель предвари-

тельного прочностного расчета; *IM313* – информационная модель разработки конструкции; *IM314* – информационная модель поверочного прочностного расчета; *I<sub>311</sub>* – результаты теплового расчета; *I<sub>312</sub>* – результаты предварительного прочностного расчета; *I<sub>313</sub>* – результаты разработки конструкции; *I<sub>314</sub>* – результаты поверочного прочностного расчета; *C311* – документы, регламентирующие тепловой расчет; *C312* – документы, регламентирующие предварительный прочностной расчет; *C313* – документы, регламентирующие разработку конструкции; *C314* – документы, регламентирующие поверочный прочностной расчет.

Описанное представление процесса проектирования кожухотрубчатого теплообменника используется авторами для создания автоматизированной системы проектирования химического оборудования [2,3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цифровое машиностроение / М. Н. Краснянский, В. Г. Мокрозуб, В. А. Немтинов [и др.]. – Тамбов : Издательский центр ФГБОУ ВО "Тамбовский государственный технический университет", 2023. – 266 с. – ISBN 978-5-8265-2608-8.

2. Краснянский, М. Н. Перспективы применения систем цифровых двойников и интеллектуализации расчетов на прочность химического оборудования / М. Н. Краснянский, В. Г. Мокрозуб, А. С. Тимохин // Научно-техническая информация. Серия 2: Информационные процессы и системы. – 2023. – № 5. – С. 7-12. – DOI 10.36535/0548-0027-2023-05-2. – EDN UHIKOY.

3. Виртуальный кабинет "Конструирование технологического оборудования" для обучения студентов по программе "Технология машиностроения" / В. Г. Мокрозуб, М. С. Калистратов, С. А. Рачкова [и др.] // Инновационные технологии в транспортном и химическом машиностроении : материалы XII Международной научно-технической конференции Ассоциации технологов-машиностроителей, Тамбов, 06–09 октября 2020 года. – Тамбов: Тамбовский государственный технический университет, 2020. – С. 230-231. – EDN OOXFVN.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАССИВАЦИИ ЦИНКА

В настоящее время в сфере технологии гальванического цинкования после заключительной операции пассивации из растворов на основе соединений хрома (III) для повышения защитных свойств покрытия проводят дополнительную операцию уплотнения (пропитки) из растворов «силеров». Последние представляют собой коллоидные растворы с органическими полимерными или неорганическими наночастицами. В качестве последних могут быть использованы кремнезоли.

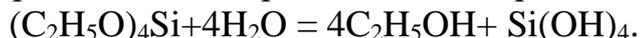
В данной работе предлагается добавлять кремнезоли непосредственно в растворы пассивации гальванически оцинкованной стали, чтобы процессы пассивации цинка и уплотнения формирующегося конверсионного покрытия происходили одновременно. Для пассивации использовались бесхромовые растворы содержащие соединения переходных металлов. Конверсионные покрытия, формируемые из этих растворов, обладают низкой защитной способностью.

Введение непосредственно в растворы пассивации кремнезольей в качестве неорганических силеров может увеличить защитные свойства формируемых покрытий.

Целью данной работы было получение относительно устойчивых коллоидных растворов кремнезоля для приготовления растворов пассивации цинка.

Тетраэтоксисилан (ТЭОС) – этиловый эфир кремниевой кислоты  $(C_2H_5O)_4Si$  часто используется в химии и микроэлектронике для получения слоев высокой чистоты оксида кремния  $SiO_2$ .

Спиртовой раствор ТЭОС при смешивании с водой в присутствии щелочных или кислотных катализаторов подвергается гидролизу. Упрощенно этот процесс можно представить данной реакцией [1]:



При этом процесс гидролиза может проходить по различным механизмам и с разной скоростью. При смешении раствора ТЭОС с концентрированными водными растворами катализатора происходит сравнительно быстрое (за секунды) выпадение белого осадка кремниевой кислоты  $H_2SiO_3$ . При этом спиртовой раствор ТЭОС смешивает-

ся со слабым водным раствором катализатора, в который добавили спирт. В зависимости от концентрации катализатора в водном растворе время перехода раствора в гель (студенистый осадок) может составлять от нескольких минут до нескольких суток.

Стадии гелеобразования можно разделить на 4 этапа, которые иногда могут протекать одновременно [2]:

– образование зародышей твердой фазы в виде макромолекул из  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , возможно с частично гидратированными молекулами  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_x\text{Si}(\text{OH})_{1-x}$ ;

– формирование наночастиц близких к сферической форме  $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  с диаметром 3–8 нм с пораами диаметром 0,2–0,5 нм (диаметр наночастиц зависит от длительности процесса образования геля);

– образование разветвленных кластеров при столкновении наночастиц в виде кусков трехмерной сетки размером 50–200 нм;

– соединение кластеров между собой и формирование геля – трехмерной сетки, заполненной растворителем ТЭОС (спиртом с примесью воды и катализатора).

На последнем этапе сравнительно быстро (в течение нескольких минут или десятков минут) увеличивается вязкость раствора при формировании больших кластеров диаметром более 1 мкм и их объединении [2]. В случае медленного протекания процессов гелеобразования можно попытаться остановить процесс если уменьшить концентрацию катализатора, так что сформированные наночастицы будут относительно устойчивы.

Для получения продуктов гидролиза ТЭОС был выбран состав раствора с мольным соотношением ТЭОС : изопропанол :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{HNO}_3$  = 1 : 4 : 16 : 0,6 на основании статьи [3]. В качестве катализатора использовалась азотная кислота. Приготовление раствора ТЭОС проводилось в пробирке поочерёдным добавлением вышеуказанных компонентов. Гидролиз проводили при температуре 40°C на водяной бане с использованием термостата «5 ОК-20/0, 05СИ-03».

Нашей задачей было подобрать время гидролиза, при котором формируется золь с размерами наночастиц порядка 10 нм. Далее полученный золь добавлялся в раствор пассивации с рН 2-3. При мы предполагаем, что процесс гидролиза приостановится вследствие низкой концентрации кислоты и наночастицы кремнезоля будут относительно стабильными. Однако, в ходе эксперимента было выявлено, что применение данного соотношения приводило к выпадению гелеобразного осадка за 2 часа, тем самым вызывало порчу раствора ТЭОС.

На основании этого было принято решение использовать в меньшей концентрации одновременно два кислотных катализатора гидролиза: азотную кислоту и уксусную кислоту. Мы полагали что это увеличит устойчивости раствора и предотвратит преждевременное образования геля.

Оптимальный состав раствора для получения продуктов гидролиза ТЭОС представлен в таблице 1.

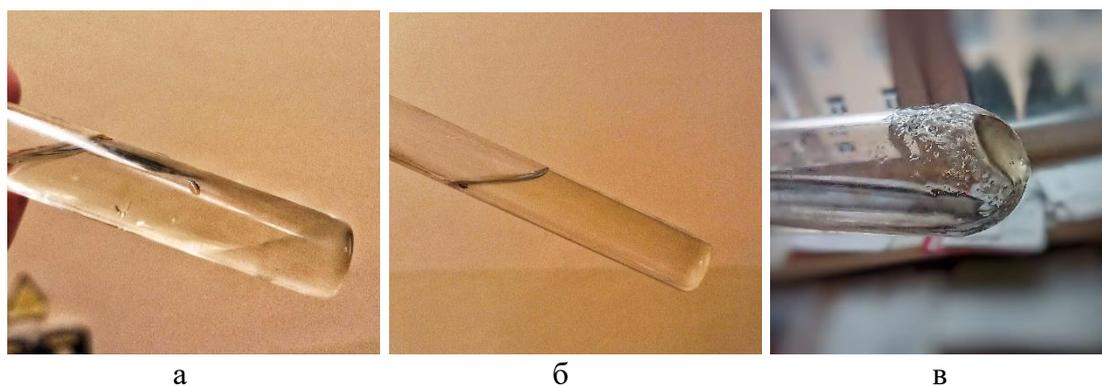
**Таблица 1 – Оптимальный состав раствора**

Компонент	Соотношение	Объем, мл
ТЭОС	1	2,2
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	4	2,3
$\text{H}_2\text{O}$	16	2,6
$\text{CH}_3\text{COOH}$	0,6	0,34
$\text{HNO}_3$	0,25	0,2

Раствор готовили при комнатной температуре, сперва смешивали тетраэтоксисилан, изопропанол, уксусную кислоту и воду. После, раствор помещали в термостат с уже нагретой до 40 °С водой и оставляли на 4 часа. По истечении времени заметно, что раствор остается двухфазным (рис. 1, а).

Следующим компонентом добавляли азотную кислоту, и полученный раствор дополнительно термостатировали на протяжении 15 минут. В результате получали коллоидный раствор, содержащий продукты частичного гидролиза ТЭОС (рис. 1, б).

Стоит отметить, что необходимо периодическое встряхивание пробирки с раствором с интервалом в 1–2 ч. Данное действие помогло приостановить образование геля (рис. 1, в).



**Рисунок 1 – Фотографии содержимого пробирок после гидролиза: а – двухфазная система; б – гомогенная система; в – раствор с гелем**

В результате проведенных исследований были установлены факторы, влияющие на проведение частичного кислотного гидролиза тетраэтоксисилана, определены оптимальные условия гидролиза: вид

кислотного катализатора гидролиза, его концентрация, время гидролиза, необходимость перемешивания.

Установлено оптимальное время гидролиза тетраэтоксисилана для получения продуктов, а также изучено, влияние изменения концентрации катализатора на скорость образования геля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мурашкевич, А. Н. Получение пленок  $\text{SiO}_2$  золь-гель методом и их свойства / А. Н. Мурашкевич, Т. В. Камлюк, И. М. Жарский // Труды БГТУ. Химия и технология неорганических веществ. – 2003. – №3. – С. 92–107.

2. Акунец, А. А. Способ изготовления слоев кремнеаэрогеля с плавным градиентом плотности. / А. А. Акунец, Н. Г. Борисенко, Ю. А. Меркульев – Москва, 2008 – 24 с. – (Препринт / Российская акад. наук, Физ. ин-т им. П. Н. Лебедева (ФИАН); № 4).

3. Тарасенко, Е. А. Влияние катионов металлов на кинетику образования и структуру гелей, формирующихся при кислотном гидролизе тетраэтоксисилана / Е. А. Тарасенко и др. // Журнал физической химии. – 2019. – Том 93. – № 9. – С 1357–1361.

Д.П. Скорикова, А.П. Банникова, О.М. Горелова  
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова,  
г. Барнаул, Россия

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ФЛОКУЛЯЦИИ ПРИ ОБЕЗВОЖИВАНИИ ПРИДОННЫХ ОСАДКОВ ПРЕСНОВОДНОГО ОЗЕРА**

При восстановлении водных объектов, в частности, пресноводных озер, производят извлечение донных отложений и их обезвоживание. В практике очистки водоемов широкое применение имеет технология GEOTUBE®, как наиболее простая и экономичная.

Откачка придонного ила производится земснарядами, суспензия накапливается в мешках (геотубах) из геотекстиля, здесь же она и обезвоживается. Осветленная вода возвращается в озеро, в последствии геотубы засыпаются грунтом, территория озеленяется [1].

Для интенсификации процесса отделения воды от твердой фазы могут применяться химические реагенты – коагулянты и флокулянты. Водные растворы этих веществ смешиваются с придонным илом до его поступления в геотубу. Это сокращает время обезвоживания осадков и снижает мутность возвращаемой воды. Подбор реагента и создание эффективной технологии декантации придонного ила будет решать как экономические, так и экологические задачи.

Отечественная и зарубежная промышленность выпускает множество марок полимерных флокулянтов для решения различных технологических задач: осветления воды, уплотнения ила и др. На эффективность работы данных реагентов влияют многие факторы, такие как состав твердой фазы, температура, примеси, растворенные в воде [2].

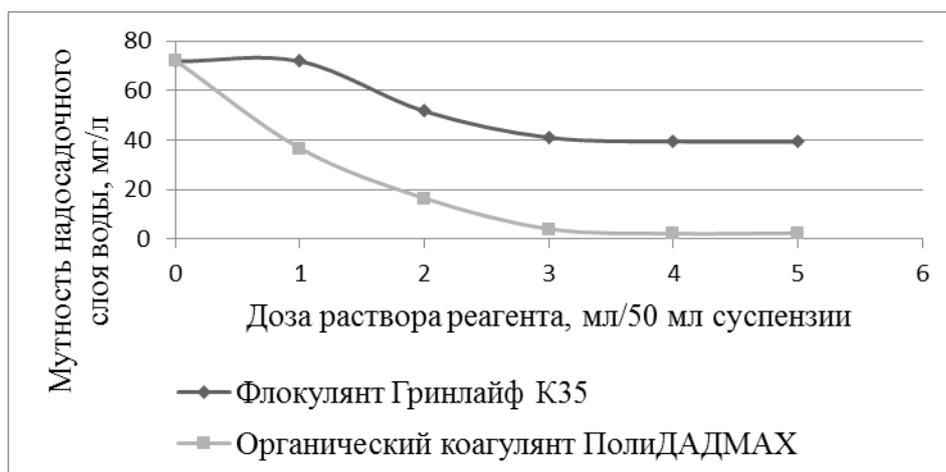
Целью данных исследований является подбор наиболее эффективного реагента – флокулянта для обезвоживания придонного ила при очистке озера, расположенного в селе Завьялово Алтайского края (Россия). Учитывая то, что в дальнейшем на намытых территориях будет создана зеленая зона, планируется также оценивать экотоксичность вводимого вещества.

В результате работы будет предложена технология введения в ил наилучшего флокулянта, установлена концентрация его рабочего раствора и оптимальная доза.

Эффективность применения реагентов оценивалась по высоте полученного слоя осадка и мутности надосадочной воды.

Для исследований использовалась суспензия, откачанная замснарядом из озера Завьяловское. Несколько образцов были смешаны между собой для усреднения состава.

В ходе экспериментов к 50 мл суспензии добавляли от 1 до 5 мл 0,1%-ного раствора реагентов Гринлайф К35 (флокулянт) и ПолиДАДМАХ (органический коагулянт). В течение 30 минут происходило осветление, после чего определялась мутность надосадочного слоя. Зависимости мутности воды от дозы введенного реагента представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Зависимость мутности надосадочной воды от дозы введенного коагулянта (флокулянта)**

Как видно из диаграммы, наибольшую эффективность при осветлении озерного ила показал органический коагулянт ПолиДАДМАХ. В сравнении с Гринлайф К35 при той же дозе, мутность меньше почти в 20 раз.

Использование ПолиДАДМАХ в технологии обезвоживания придонных осадков будет способствовать ресурсосбережению. Окончательно рекомендовать данный реагент целесообразно после оценки его экотоксичности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Меркулова Т.Н. Проблемы очистки водных объектов от техногенных загрязнений / А.С. Кравченко // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2012. – №3. – С. 74–78.
2. Черников Н.А. Применение коагуляции, флокуляции и флотации при очистке воды / А.С. Наврузова, М.В. Попова // БРНИ. – 2012. – №4. – С. 182–187.

А.А. Соловьёва, З.А. Константинова,  
А.А. Токарева, Е.Л. Владимирцева  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия

## **ЗАКРЕПЛЕНИЕ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Текстильные материалы со специальными видами отделки, позволяющими закреплять на волокнах функциональные вещества различной природы и назначения, находят широкое применение в различных отраслях промышленности. В настоящее время в силу сложившейся ситуации наиболее востребованы материалы с бактерицидными и вирулицидными характеристиками. Возрастающая популярность бактерицидного текстиля связана с его защитным действием. Необходимость защиты человека от вредных микроорганизмов и самого текстиля от биодеструкции в современном мире все время увеличивается.

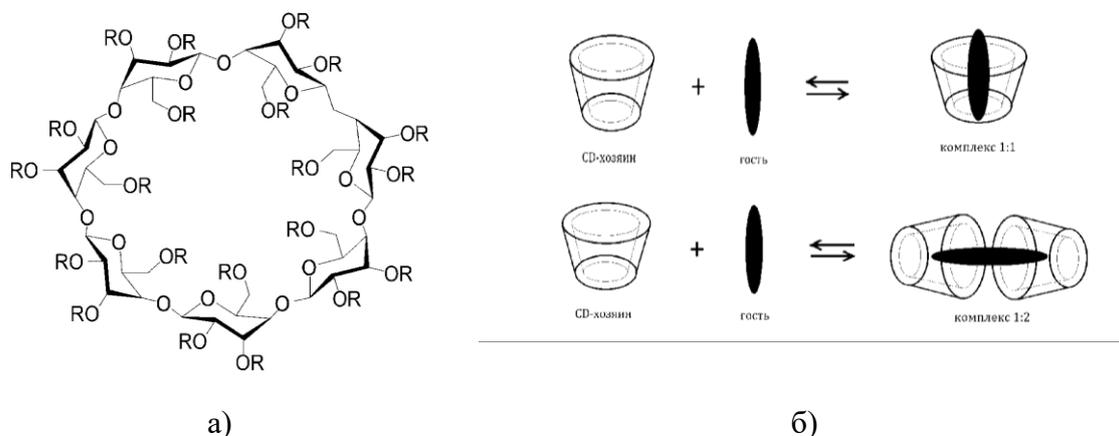
На кафедре ХТВМ ИГХТУ были разработаны методики получения комплексных соединений на основе  $\beta$ -циклодекстрина, которые, после нанесения на волокно наиболее эффективно обеспечат его защиту от патогенной флоры, и по возможности придадут волокну антибактериальные характеристики

Для создания комплексов по принципу «гость-хозяин» использовали  $\beta$ -циклодекстрин, который играет роль носителя активного вещества (Рис. 1 а). Он представляет собой, макроциклы из олигосахаридов, которые состоят из нескольких молекул глюкозы [1]. Молекулы CD имеют форму конических цилиндров, центр у их гидрофобный, а наружная часть молекулы – гидрофильная. Внутри «цилиндра» CD может удерживать гидрофобные вещества (Рис. 1 б) [2].

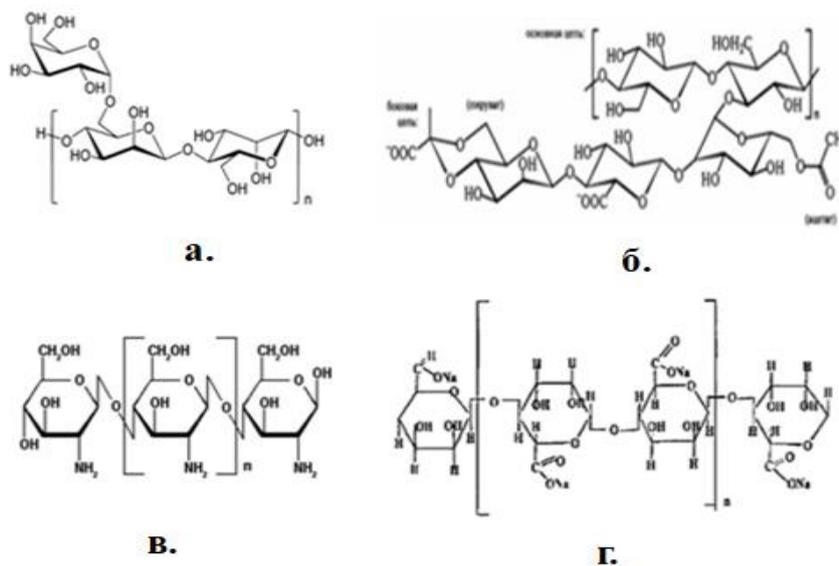
Кроме  $\beta$ -циклодекстрина в работе применяли биоактивные вещества (БАВ), выполняющие роль «гостя» и придающие текстильным материалам бактерицидные и восстанавливающие свойства – наночастицы серебра, аминокислоты, пептиды и пр., а также соединения, способные образовывать дополнительные оболочки вокруг молекул циклодекстрина и повышающие прочность закрепления его на волокнистом материале [3].

В качестве последних применяли разноименно заряженные полиэлектролиты, способные к биодеградации и безвредные для организма человека: гуаровая камедь (ГК), ксантановая камедь (КК), хито-

зан (кислоторастворимый) (ХИТ), альгинат натрия (АН) (Рис. 2).



**Рисунок 1 – Циклодекстрин: структурная формула гидроксипропил-β-циклодекстрин (HPβCD) (а); образование комплекса «гость-хозяин» (б)**



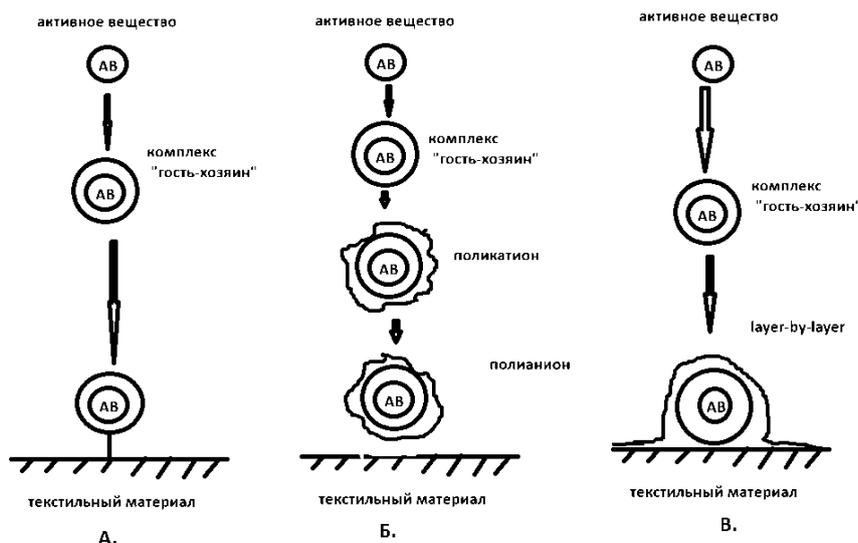
**Рисунок 2 – Формулы полиэлектrolитов: гуаровая камедь (а.); ксантановая камедь (б.); хитозан (кислоторастворимый) (в.); альгинат натрия (г.).**

Препараты АВ с полиэлектrolитной оболочкой нано- и микрокапсул готовили двумя методами:

- методом простого перемешивания исследуемых веществ с составами препаратов с использованием мешалки электрической со скоростью перемешивания водного раствора приготовленных смесей составов 50-60 об/мин;
- методом ультразвуковой гомогенизации исследуемых веществ с составами препаратов с использованием ультразвукового диспергатора-гомогенизатора МЭФ 93с интенсивностью ультразвуко-

вого воздействия на водный раствор приготовленных смесей составов до 250 Вт/см<sup>2</sup>, коммутируемой мощностью 600 Вт и рабочей частотой 22 кГц при времени ультразвукового воздействия на состав 10-300 с.

На рис. 3 представлены схемы образования защитных оболочек вокруг частиц БАВ с применением макроциклического соединения β-CD и разноименно заряженных полиэлектролитов, разработанные в ходе исследования.



**Рисунок 3 – Способы закрепления БАВ на текстильном материале: комплекс «гость-хозяин» (а); образование микрокапсул с ПЭ (б); «layer-by-layer» (в)**

На рис. 3А частицы АВ, помещают в полость β-CD, которая непосредственно закрепляется на текстильном материале. Этот способ эффективен в случае применения в качестве матрицы текстильного материала имеющего дефектный поверхностный слой или химически-активные примеси, доступные для контакта с гидрофильными группами внешней оболочки β-CD. Например, льняного волокнистого материала, не прошедшего полный цикл подготовки и содержащего большое количество сопутствующих веществ (лигнин, пектины, гемицеллюлозы и пр.) или ацетатный материал после щелочной активации.

На рис. 3Б вокруг комплекса «гость-хозяин» формируется дополнительная полиэлектролитная оболочка (от 2 до 6 слоев), защищающая АВ от негативного влияния окружающей среды, пролонгирующая время его полезного действия.

На рис. 3В комплекс «гость-хозяин» закрепляется прямо на волокне и упрочняется послойным нанесением ПЭ по способу «layer-by-layer». Как и в случае Б, количество слоев может быть увеличено в за-

зависимости от назначения.

Варианты Б и В позволяют с одной стороны, прочно фиксировать БАВ на большинстве текстильных материалов, а с другой стороны, не задерживают выделение активных веществ в окружающую среду, делая процесс пролонгированным во времени и управляемым в зависимости от количества слоев оболочки.

В результате реализации разработанных технологий будет получена текстильная продукция нового поколения с широким спектром функционального действия, обеспечиваемого за счет введения в структуру текстильных материалов и изделий нано- и микрокапсулированных бактерицидных АВ. Использование представленных в проекте технологий, инновационных разработок нано- и микрокапсульной иммобилизации АВ увеличит продолжительность и эффективность их воздействия на организм человека.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grigoriu, A. Applications of cyclodextrines in textiles: a review. // A. Grigoriu, P. Octavian. // Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași. 2011. – V.LVII (LXI), F. 2. – P.47-65.
2. Buschmann, H.J. Complexation of Some Amine Compounds by Macrocyclic Receptors / H. J. Buschmann, L. Mutihac, J. Mutihac // Journal of Inclusion Phenomena. - 2001. –V. 39. - P. 1–11.
3. Петрова, Л.С. Перспективные способы антибактериальной отделки текстильных материалов / Л. С. Петрова, З. А. Яминзода, О.И. Одинцова [и др.] // Российский химический журнал. – 2021. – №2. – С. 67-82.

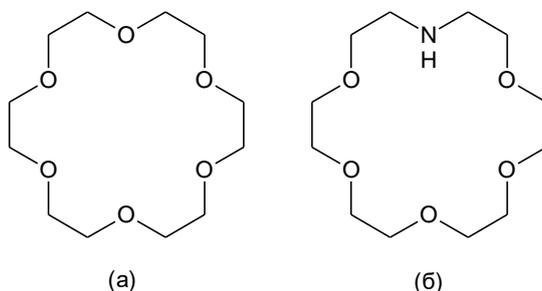
К.Е. Сучкова<sup>1</sup>, В.С. Сергеева<sup>1</sup>, Т.Р. Усачева<sup>1</sup>,  
Н.Н. Куранова<sup>1</sup>, Д.Н. Кабиров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Российская Федерация;

<sup>2</sup> ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет имени  
Абуали ибни Сино», г. Душанбе, Республика Таджикистан

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ИОНА Ni(II) С КРАУН-ЭФИРАМИ 18-КРАУН-6 И 1-АЗА-18-КРАУН-6 ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ $\gamma$ -АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализ является одним из определяющих векторов научно-технического прогресса в химической технологии, поскольку разработка и применение высокоэффективных катализаторов позволяет интенсифицировать химические процессы, решить проблемы рационального использования природного сырья и охраны окружающей среды. Макроциклические краун-эфиры, обладающие способностью селективно образовывать комплексы с ионами металлов, могут быть перспективными для использования в металлоорганическом катализе [1, 2]. Термодинамические параметры комплексообразования ионов металлов с краун-эфирами необходимы для выявления роли координационных соединений в формировании каталитически активных структур в процессах гидрирования углеводородов. В связи с этим, данной работе впервые определены термодинамические параметры реакций комплексообразования ионов никеля (II) с 1-аза-18-краун-6 (1Aza18C6) и 18-краун-6 (18C6) в водно-этанольном растворителе переменного состава: устойчивость комплексов, изменение энергии Гиббса, изменение энтальпии и энтропии реакций их образования. Структурные формулы краун-эфиров представлены на рисунке 1.

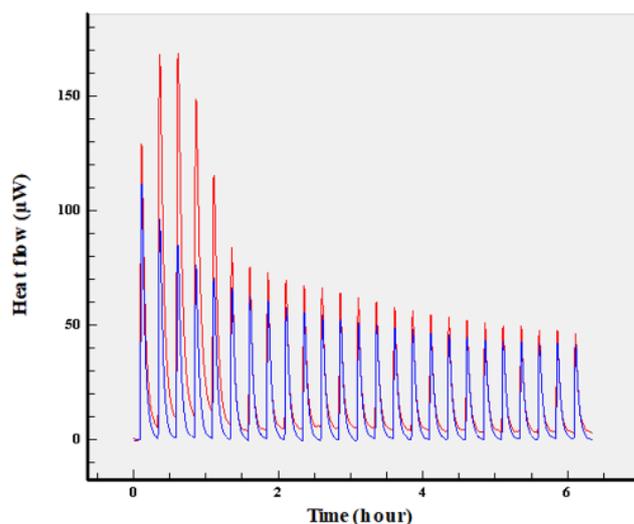


**Рисунок 1 – Структурные формулы краун-эфиров: 18-краун-6 (а),  
1-аза-18-краун-6 (б)**

Теплоты смешения водно-этанольных растворов перхлората никеля (II) или нитрата никеля (II) с водно-этанольными растворами 18-

краун-6 и 1-аза-18-краун-6 определяли на калориметрической системе титрования ТАМ III (TA Instruments).

На рисунке 2 представлены примеры термограмм основного и корректировочного экспериментов: взаимодействие 1-аза-18-краун-6 с перхлоратом никеля (II) в этаноле и разведение раствора перхлората никеля (II) в водно-этанольном растворителе с содержанием этанола 0,8 мольных долей.



**Рисунок 2 – Термограмма основного и корректировочного эксперимента взаимодействия 1-аза-18-краун-6 с перхлоратом никеля(II). Красная термограмма – основной эксперимент, синяя термограмма - корректировочный эксперимент**

Термодинамические параметры реакции комплексообразования 18С6 с ионами никеля(II) в водно-этанольных растворах рассчитаны по программе HEAT [3] и представлены в таблице 1. Для расчета использовались константы устойчивости, полученные ранее методом спектрофотометрического титрования [4].

**Таблица 1 – Термодинамические параметры комплексообразования 18-С-6 с ионами никеля(II) в водно-этанольных растворах, T=298.15 К**

$X_{(EtOH)}$ , мол. д.	0.00	0.17	0.20	0.30
$\lg K^0$	$1.68 \pm 0.3$ [4]	$1.65 \pm 0.03$ [5]	$1.57 \pm 0.02$ [4]	$1.23 \pm 0.25$ [4]
$-\Delta_r H^0$ , кДж/моль	4.24	-	43.03	35.69
$-\Delta_r G^0$ , кДж/моль	9.59	9.41	8.96	7.02
$-T\Delta_r S^0$ , кДж/моль	-5.34	-	34.07	28.67

Установлено, что с увеличением концентрации этанола до 0.3 мольных долей наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости комплекса никеля (II) с 18-краун-6, которая сопровождается ростом

экзотермичности комплексообразования. Рост содержания этанола приводит к увеличению экзотермичности образования  $[\text{Ni} 18\text{C}6]^{2+}$  при незначительном изменении устойчивости комплекса.

В результате расчета термодинамических параметров комплексообразования 1-аза-18-краун-6 с ионом никеля (II) в растворителе состава 0,8 мольных долей этанола, проведенный по программе TAM Assistant (TA Instruments), получены следующие значения:  $\lg K = 3.4$ ,  $\Delta_r H^0 = -13.0$  кДж/моль,  $\Delta_r S^0 = 20$  Дж/моль·К,  $\Delta_r G^0 = -19.7$  кДж/моль. Устойчивость комплекса никеля(II) с аза-замещенным краун-эфиром значительно выше, чем с 18-краун-6.

Полученные результаты могут представлять научный и практический интерес для разработки наукоемких технологий использования никель - содержащих катализаторов.

Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (грант № 075-15-2021-671) при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Караханов, Э.А. Создание супрамолекулярных металлокомплексных каталитических систем для органического и нефтехимического синтеза / Э.А. Караханов, А.Л. Максимов, Е.А. Рунова // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – С. 104–119.
2. Лен, Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепция и перспективы / Ж.-М. Лен. – Новосибирск: Наука, 1998. – 334 с.
3. Васильев, В.П. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах / В.П. Васильев, В.А. Бородин, Е.В. Козловский. М.: Высш. школа, 1993. – 112 с.
4. Крюкова, О.В. Определение констант устойчивости никеля (II) с 18-краун-6 в водных растворах этанола спектрофотометрическим методом / О.В. Крюкова, Н.Н. Куранова, Т.Р. Усачева // Тез. докл. VII Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». – Казань: Бук, 2023. – С. 239-240.
5. Ijeri, V.S. The Complexation Behavior of Crown Ethers with Some Divalent Transition Metal and Silver Ions in a 40%(v/v) Ethanol+Water Medium / V.S. Ijeri, A.K. Srivastava // Eur. J. Inorg. Chem. – 2001. – V. 4. – P. 943-947.

## ПАССИВАЦИЯ ЦИНКА ИЗ БЕСХРОМОВЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЛАНТАНА И ПРОДУКТЫ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА

В настоящее время актуальна задача разработки экологически безопасных растворов пассивации оцинкованной стали для замены токсичных и канцерогенных растворов на основе соединений шестивалентного хрома. Известные бесхромовые составы растворов пассивации, как правило, обладают рядом недостатков, таких как низкая защитная способность образуемого конверсионного покрытия, отсутствие «эффекта самозалечивания».

Конверсионные покрытия, полученные из растворов на основе редкоземельных элементов, эффективно снижает скорость коррозии металлических подложек за счет ингибирования катодной реакции. Более того, пассивное покрытие содержащей церий и лантан обладает так называемым «эффектом самозалечивания». [1]

Существуют способы модификации конверсионных покрытий, получаемых в растворах на основе редкоземельных элементов, путем дополнительного введения в состав растворов органических и неорганических добавок с целью еще большего увеличения защитных свойств покрытий. Одним из успешно применяемых ингибиторов коррозии, используемых в качестве добавки в растворы пассивации, является лимонная кислота, которая является дешевой и нетоксичной.

Приемлемые значения рН растворов находятся в интервале 1,5–3,9 ед. До достижения значения рН = 1,5 образуются неравномерные покрытия, а при рН более 3,9 ед. покрытия не формируются, а в рабочем растворе выпадает осадок гидроксида лантана  $\text{La}(\text{OH})_3$  [2].

Существуют способы увеличения защитных свойств конверсионных покрытий с использованием кремнийорганических соединений. Достигнуть увеличения защитных свойств можно путем введения в состав растворов пассивации кремнийорганических соединений, либо продуктов их гидролиза. [3]

Проведя литературную проработку, нами выбраны для изучения растворы пассивации на основе нитрата лантана (III), содержащие в своем составе лимонную кислоту и/или продукты кислотного гидролиза тетраэтоксисилана.

В качестве кремнийорганического соединения был выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС) ввиду своей широкой распространенности и дешевизны в сравнении с другими кремнийорганическими соединениями.

Для получения продуктов гидролиза ТЭОС был выбран состав раствора с мольным соотношением ТЭОС : изопропанол :  $H_2O$  :  $HNO_3$  = 1 : 4 : 16 : 0,6 на основании статьи [4]. Приготовление раствора TEOS проводилось в пробирке поочерёдным добавлением вышеуказанных компонентов в количествах, представленных в таблице 1. Гидролиз проводили при температуре 40°C на водяной бане с использованием термостата «5 ОК-20/0, 05СИ-03».

Однако, в ходе эксперимента было выявлено, что применение данного соотношения приводило к выпадению гелеобразного осадка за 2 часа, тем самым вызывало порчу раствора ТЭОС. Поэтому было принято решение использовать в меньшей концентрации одновременно два кислотных катализатора гидролиза: азотную кислоту и уксусную кислоту. Мы полагали что это предотвратит преждевременное образования геля.

Итоговый состав, используемый нами для получения продуктов частичного кислотного гидролиза ТЭОС, представлен в таблице 1.

**Таблица 1 – Оптимальный состав для проведения гидролиза ТЭОС**

Компонент	Соотношение	Объем, мл
ТЭОС	1	2,2
Изопропанол	4	2,3
$H_2O$	16	2,6
$CH_3COOH$	0,6	0,34
$HNO_3$	0,25	0,2

Раствор готовили при комнатной температуре, сперва смешивали тетраэтоксисилан, изопропанол, уксусную кислоту и воду. После, раствор помещали в термостат с уже нагретой до 40 °С водой и оставляли на 4 часа. Далее добавляли азотную кислоту, и полученный раствор дополнительно термостатировали на протяжении 15 минут. В результате содержимое пробирки представляло собой гомогенную систему, содержащую продукты частичного гидролиза ТЭОС, которую можно рассматривать как золь. Далее этот раствор добавлялся в раствор пассивации объемом 200 мл.

Цинковое покрытие осаждали гальванически из аммонийно-хлоридного электролита цинкования на стальные шайбы типа DIN 9021 с площадью обрабатываемой поверхности 2 см<sup>2</sup>. Подготовка поверхности к цинкованию включала обезжиривание в ацетоне, травление (1–2 мин) в растворе 120 г/л HCl, 10 г/л уротропин, активацию

(0,5–1 мин) в растворе 90 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Цинкование проводилось при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>, толщина цинкового покрытия составляла 12 мкм. После цинкования проводилось осветление цинкового покрытия (2–5 с) в растворе 10 г/л HNO<sub>3</sub> с дальнейшей пассивацией в исследуемых растворах. Время пассивации – 1 мин.

Составы исследуемых растворов пассивации приведены в таблице 2. При приготовлении растворов использовалась перекись водорода «ЧДА» по ГОСТ 10929-76 с массовой долей H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ≈ 30%<sub>мас.</sub>.

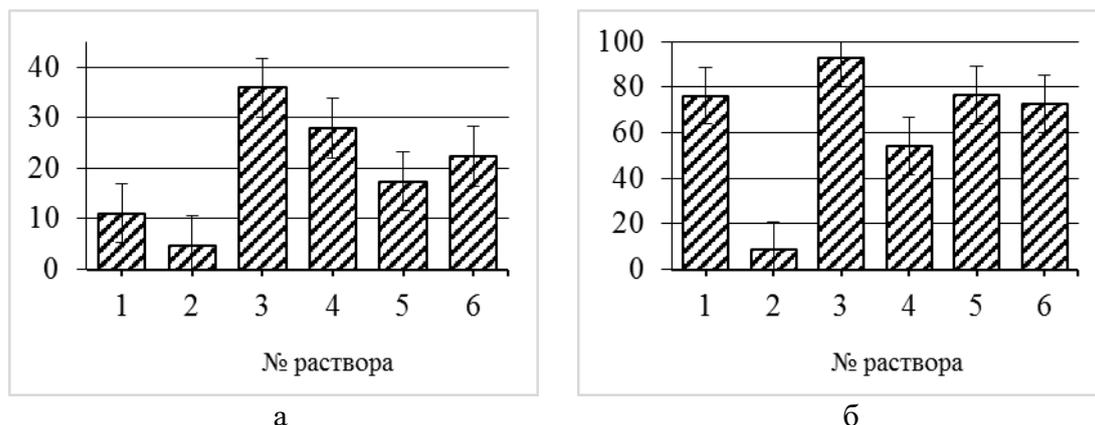
**Таблица 2 – Составы исследуемых растворов пассивации**

Компонент раствора:	Содержание компонентов раствора					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	20 г/л	20 г/л	20 г/л	20 г/л	20 г/л	20 г/л
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	–	15 мл/л				
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20 мг/л	–	20 мг/л	–	20 мг/л	–
Лимонная кислота	–	20 г/л	–	–	–	–
ТЭОС (прод. гидр. по табл.1)	38,2 мл/л	38,2 мл/л	38,2 мл/л	38,2 мл/л	38,2 мл/л	38,2 мл/л
pH раствора	2	2	2	2	3	3

Пирофосфат калия добавлялся в часть растворов, так как по литературным данным его добавление замедляет процесс естественного разложения пероксида водорода, что позволяет увеличить долговечность растворов [5]. Но неизвестно влияние пирофосфата калия на растворы, содержащие кремнийорганические соединения или продукты их гидролиза.

В результате приготовления растворов с лимонной кислотой при повышении pH раствора часто выпадал нерастворимый осадок, что мы связали с образованием осадка цитрата лантана. В дальнейшем будет проведена корректировка концентрации лимонной кислоты и проведены дополнительные исследования.

Проведены ускоренные коррозионные испытания полученных конверсионных покрытий путём выдержки образцов в растворе 3% (мас.) NaCl. Результаты усреднялись по 2-ум параллельным опытам. Полученные значения степени коррозии поверхности приведены на рисунке 1 после выдержки образцов в течение 3 (рис. 1, а) и 7 (рис. 1, б) суток в коррозионной среде. Самые низкие значения степени коррозии наблюдались для конверсионных покрытий, полученных из раствора, содержащего лимонную кислоту. Значимого влияния pH раствора пассивации и добавки пирофосфата на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий не выявлено.



**Рисунок 1 – Степень коррозии поверхности образцов после 3 (а) и 7 (б) часов выдержки в 3% растворе NaCl**

В результате проведенных исследований было установлено значимое повышение защитных свойств конверсионных покрытий получаемых из лантансодержащих растворов на гальванически оцинкованной стали после введения в раствор лимонной кислоты в количестве 20 г/л. Однако при повышении рН растворов выше 2 растворы с лимонной кислотой были нестабильны в отношении выпадения осадка предположительно цитрата лантана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е.А. Желудкова [и др.] Самозалечивание церий-лантансодержащих защитных покрытий на гальванически оцинкованной стали // Успехи в химии и химической технологии – 2023. – Т. 37. – № 2 (264). – С. 41–42.
2. А.А. Abrashov [et al.] Chromate-free passivation of galvanized steel in a solution based on lanthanum nitrate // Chemical Safety Science. – 2020. – Vol. 4 – Iss. 2 – P. 198 – 211. – DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18014.
3. V. Meiffren [et al.] Development of new processes to protect zinc against corrosion, suitable for on-site use // Progress in Organic Coatings. – 2011. – Vol. 71 – P. 329–335. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.025.
4. Тарасенко Е.А. Влияние катионов металлов на кинетику образования и структуру гелей, формирующихся при кислотном гидролизе тетраэтоксисилана / Е. А. Тарасенко // Журнал физической химии. – 2019. – Т. 93. – № 9. – С 1357–1361.
5. А.А. Абрашов [и др.] Бесхроматная пассивация оцинкованной стали в растворе на основе нитрата лантана // Химическая безопасность – 2020. – Т. 4 – № 2 – С. 198–211. – DOI: 10.25514/CHS.2020.2.18014.

А.А. Токарева, А.А. Соловьёва,  
З.А. Константинова, Е.Л. Владимирцева  
Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия

## **ПОЛУЧЕНИЕ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ ОТДЕЛКОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНА**

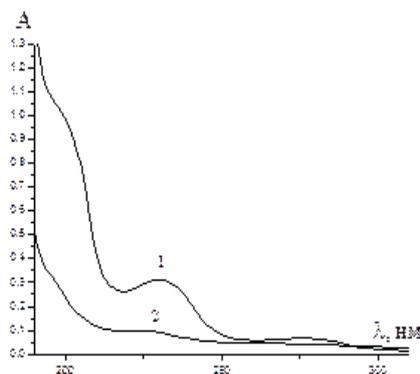
Заключительная отделка – один из важнейших технологических процессов в текстильном отделочном производстве. Цель ее - придание текстильным материалам различных функциональных свойств при закреплении на их поверхности активных веществ (АВ) различной химической природы.

Для этого могут применяться различные методы и приемы, например при иммобилизации на волокне биоактивных веществ (БАВ), применяется метод инкапсуляции их в оболочку. Этот подход обеспечивает направленное пролонгированное действие АВ, нормированное выделение, а также защиту от негативных внешних воздействий [1, 2]. Технологией инкапсулирования таких веществ является их синтез в наноразмерных и микро-«реакторах», таких как мицеллы, микроэмульсии, организованные тонкие пленки, полиэлектролитные микрокапсулы [1]. Этот подход позволяет в определенных пределах регулировать размеры «нанореакторов», в которых протекает процесс. Методы микрокапсулирования позволяют получить частицы различных размеров - от долей микрона до сотен микрон

Задачей настоящего исследования было создание оболочек вокруг биоактивных веществ (БАВ) для последующего закрепления их на текстильном материале. Для создания оболочки, позволяющей фиксировать БАВ на волокне, использовались макроциклические олисахариды –  $\beta$ -циклодекстрин ( $\beta$ -CD) и гидроксипропил- $\beta$ -циклодекстрин (HP $\beta$ CD), образующие с БАВ комплексы включения по принципу «гость-хозяин» [3]. Молекулы CD представляют собой конический цилиндр, центр у их гидрофобный, а наружная часть молекулы – гидрофильная. Таким образом, гидрофобные вещества закрепляются внутри макроцикла, а сам он фиксируется на волокне с помощью водородных связей.

В качестве БАВ применяли препарат «Silver», разработанный на кафедре ХТВМ ИГХТУ, содержащий до 60 % концентрата стабилизированных частиц серебра. Для растворения препарата использовались дистиллированная вода.

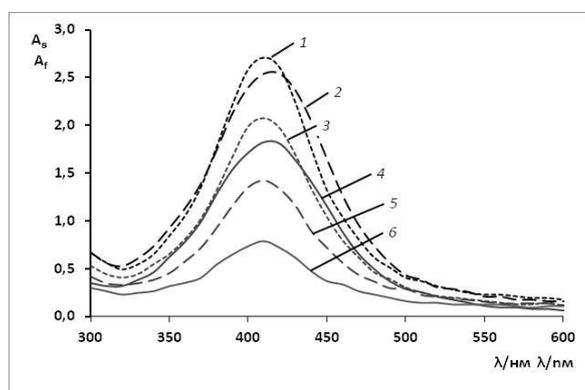
Поскольку соединения серебра имеют специфическую коричнево-желтоватую окраску, образование комплексного соединения в растворе может быть зафиксировано спектрофотометрически по изменению уровня поглощения (Рис 1). Исследование проводилось на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1800, при температуре 298.2 К.



**Рисунок 1 – Спектры поглощения растворов «Silver» (1) и «Silver» с добавлением гидроксипропил-β-циклодекстрина (2), T = 298.2 К.**

При анализе спектров можно отметить, что характеристические полосы поглощения серебра в присутствии β-CD, как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях приобретают гипохромный сдвиг, что говорит об удержании частиц наносеребра, циклодекстрином. При фиксации серебра с помощью CD на текстильном материале наблюдались аналогичные результаты (Рис.2).

Спектры поглощения на волокнистом материале комплексных соединений «Silver» с β-CD и HPβCD были получены расчетным путем при преобразовании спектров отражения, определенных на спектрофотометре модели YS 3010 в области длин волн и от 400 до 700 нм.



**Рисунок 2 – Спектры поглощения серебра на целлюлозном волокне: с HPβCD до промывки (1); с βCD до промывки (2); с HPβCD после промывки (3); без CD до промывки (4); с βCD после промывки (5); с CD после промывки (6)**

Отмечено, что интенсивность поглощения выше на ткани, обработанной соединением с НРβCD, чем с β-CD. Небольшая разница сразу после обработки заметно усугубляется после промывки, что свидетельствует о более прочной фиксации на волокнистом материале комплекса серебра с НРβCD, чем с β-CD.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2023-0008 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Одинцова, О.И. Микрокапсулирование биологически активных веществ и их использование для функционализации текстильных материалов / О.И. Одинцова, Л.С. Петрова, О.В. Козлова // Изв. Вузов, Технол. текст. пром-сти. – 2018. - №4 (376). – С.85-89.
2. Липина, А.А. Микрокапсулирование активных фрагментов биополимеров, содержащих дипептиды Тур-Pro-гидрохлорид / А.А. Липина, Л.С. Петрова, О.В. Козлова О.В. и др. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 2022. – Т. 65. - Вып. 6. - С. 97-104.

Л.Н. Толкачева<sup>1</sup>, А.А. Суворов<sup>1</sup>, В.М. Никольский<sup>1</sup>, Т.И. Смирнова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия

<sup>2</sup>Тверская государственная сельскохозяйственная академия, г. Тверь, Россия

## **ПРЕИМУЩЕСТВА КОМПЛЕКСОНА N –(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ РОСТОСТИМУЛЯТОРА РАСТЕНИЙ**

Широко распространенные комплексоны на основе монокарбоновых кислот, аналоги этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУК) не только с трудом поддается биологическому разложению, но и токсичны для фотосинтезирующих организмов, подавляя деление клеток, синтез хлорофилла и биомассообразование растений. На примере водорослей это доказано в работе [1].

Комплексоны, содержащие в своем составе как монокарбоновые, так и дикарбоновые кислоты (комплексоны смешанного типа, КСТ), попадая в окружающую среду способны разлагаться под воздействием бактерий или просто на свету [2].

Особые свойства таких комплексонов (способность проявлять высокие комплексообразующие свойства с металлами в сочетании с уникальной способностью быстро распадаться на составляющие аминокислоты в условиях сбросов после применения), обеспечивают их востребованность практически во всех сферах науки, промышленности и сельского хозяйства. Высока эффективность применения КСТ, как биологически активных соединений. Они оказались высококачественными стимуляторами роста растений. Важнейшей особенностью КСТ является не только способность транспортировать микроэлементы в усвояемом растениями виде, но и самим проявлять биологическую активность, т.к. они содержат фрагменты незаменимых аминокислот. В этом случае их растворимые в воде комплексы микроэлементов поступают в корневую систему и стебель растений без изменений, однако в стеблях начинается их разрушение и переход микроэлементов в метаболиты растительных тканей.

На этой основе созданы не нарушающие экологического равновесия в природе стимуляторы роста растений, которые значительно эффективнее своих предшественников.

В настоящее время продолжают исследования биологической активности экологически безопасных комплексонов и возможности их использования в сельском хозяйстве. Это направление деятельности приобрело особую актуальность в связи с появившимся запросом на импортозамещение биостимуляторов иностранного производства. При

этом необходимо обеспечить высокую эффективность и безопасность предлагаемых к использованию веществ. Наиболее интересной, с точки зрения простоты синтеза и доступности исходных реагентов, является N- (карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК) (брутто формула  $C_6H_9NO_6$ . Молекулярная масса 191 у.е.).

Нами проведено исследование и запатентованы результаты влияния комплексонов ИДЯК и КМАК на образование зеленых пигментов при предпосевной обработке семян растений растворами этих комплексонов [3].

Предпосевная обработка семян КМАК обеспечила повышенное содержание хлорофилла в растениях шпината, фасоли и пшеницы по сравнению с обработкой этих же семян аналогичным раствором другого комплексона – иминодиянтарной кислоты (ИДЯК).

Растворами КМАК и ИДЯК были обработаны семена шпината огородного (*Spinacea oleraced*), фасоли обыкновенной (*Phaseolus vulgaris*) и яровой пшеницы (*Triticum aestivum*). Семена были высеяны на делянках опытного поля Тверской государственной сельскохозяйственной академии. Опыт был заложен в двукратной повторности. Определение пигментов проводили из ацетоновых вытяжек по стандартным методикам.

Обработка семян раствором КМАК в таком же количестве, как и ИДЯК (187 мг/кг семян), оказывает большее влияние на содержание зеленых пигментов в растениях (Таблица 1).

**Таблица 1 – Содержание хлорофилла, как представителя зеленых пигментов в растениях**

Состав раствора	Содержание хлорофилла, % к контролю		
	Шпинат	Фасоль	Пшеница
ИДЯК	43,4 ± 0,2	84,3 ± 0,3	17,1 ± 0,1
КМАК	44,1 ± 0,2	86,2 ± 0,3	17,3 ± 0,1

Более высокая способность КМАК повышать содержание зеленых пигментов (хлорофилла а и хлорофилла в) в надземных частях растений по сравнению с ИДЯК объясняется тем, что при практически одинаковой основности аминного атома азота обоих комплексонов ( $pK_4 = 10,12$  у ИДЯК и  $pK_3 = 9,68$  у КМАК), определяющей идентичность комплексообразующих свойств комплексонов, содержание азота у КМАК составляет более 7% ( $14:191 \times 100 = 7,33\%$ ), что на 1,71% выше, чем у ИДЯК ( $14:249 \times 100 = 5,62\%$ ).

Установленная закономерность влияния исследованных комплексонов на содержание зеленых пигментов в растениях следует из

того, что азот является одним из главных элементов минерального питания растений [4]. Это подтверждает мнение основателя отечественной агрохимии Д.Н. Прянишникова, который указывал, что степень обеспечения сельскохозяйственных культур азотом – главное условие, определяющее среднюю величину урожая в различные эпохи [5]. Этот тезис продолжает оставаться актуальным и в настоящее время, особенно в зоне бедных органическим веществом дерново-подзолистых почв, где азот был, есть и будет важнейшим элементом питания растений.

Все обменные процессы, происходящие в организме растения, от синтеза хлорофилла до усвоения витаминов активизируются благодаря азоту. В результате обработки семян стимулятором, при прорастании формирующаяся корневая система разрастается, что помогает растению усваивать большее количество питательных веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dufkova V. // Arch. Hydrobiol. Suppl. 1984. V. 67. 479–492.
2. Smirnova T. I., Khizhnyak S.D., Nikolskiy V. M. et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017, V. 90. № 4. P. 406-411, DOI: 10.1134/S1070427217040024
3. Патент РФ №2813322, опубл. 12.02.2024, Способ предпосевной обработки семян для стимулирования образования зеленых пигментов / Авторы: Зелингер А.С., Толкачева Л.Н., Крюков Т.В., Гридчин С.Н., Никольский В.М., Смирнова Т.И.
4. Мурыгин В.П., Попов В.А., Елисеев С.Л. // Пермский аграрный вестник. 2016. №3 (15). С. 53-59.
5. Прянишников Д. Н. Азот в жизни растений и в земледелии СССР. М.: Изд-во АН СССР, 1945. 197 с

Л.Н. Толкачева<sup>1</sup>, А.Ю. Чесноков<sup>1</sup>, В.М. Никольский<sup>1</sup>,  
Т.И. Смирнова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственный университет, г. Тверь, Россия,

<sup>2</sup>Тверская государственная сельскохозяйственная академия, г. Тверь, Россия

## **ЭФФЕКТИВНОСТЬ МИКРОУДОБРЕНИЙ БОРА И КОБАЛЬТА С КОМПЛЕКСОНАМИ, ПРОИЗВОДНЫМИ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ**

Комплексоны, производные янтарной кислоты, предпочтительны для использования в качестве транспортного средства при доставке биологически активных ионов металлов, а также различных генных конструкций в клетки живого организма [1].

Установлено, что обработка семян растений растворами комплексонов, производных янтарной кислоты, а именно, N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой (КМАК) и иминодиянтарной кислотой (ИДЯК) оказывает существенное влияние на содержание зеленых пигментов в растениях [2].

В продолжение исследования биологической активности этих комплексонов нами представлены результаты применения их в качестве реагентов для предпосевной обработки семян комплексонатами с бором и кобальтом.

Комплексы бора с органическими веществами, как правило, заряжены отрицательно, что оказывает положительное влияние на формирование связей клеточной стенки с катионами, например, кальция. Тесное взаимодействие между бором и кальцием имеет важное значение для роста растительных клеток и транспорта кальция в побеги растений [3].

Кобальт же, увеличивает урожайность различных сельскохозяйственных культур. Внесение расчетных доз кобальтовых микроудобрений вызывает улучшение использования растениями азота и усвоения кальция. Большое значение имеет применение кобальтовых микроудобрений для повышения диетической ценности пищевой продукции растительного происхождения [4].

В ходе опыта были обработаны образцы семян шпината огородного (*Spinacea oleraced*) и укропа (*Triticum aestivum*). Семена были высеяны на делянках опытного поля Тверской государственной сельскохозяйственной академии. Опыт был заложен в двукратной повторности. Образцы растений для анализа на содержание хлорофиллов и каротиноидов отбирали через 30 дней после посева. Определение пиг-

ментов проводили из ацетоновых вытяжек по стандартным методикам.

Экспериментальным путем установлено положительное и эффективное влияние микроэлементов на увеличение биомассы растений, содержание хлорофиллов и каротиноидов в шпинате и в укропе в виде боратных и кобальтовых комплексов иминодиянтарной кислоты (В-ИДЯК или Со-ИДЯК) и подобных комплексов N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (В-КМАК или Со-КМАК), Результаты эксперимента представлены в Таблицах 1 и 2.

**Таблица 1 – Биомасса и пигментный состав растений шпината**

Состав раствора	Фотосинтетические пигменты в сырой массе листьев, мг/100г				Биомасса растений, % от контроля
	Хлорофилл а	Хлорофилл в	Хлорофиллы а и в	Каротиноиды	
H <sub>2</sub> O, контроль	85 ± 2	43 ± 1	128 ± 2	42 ± 1	100 ± 2
В-ИДЯК	98 ± 2	51 ± 1	149 ± 2	49 ± 1	184 ± 2
В-КМАК	101 ± 2	53 ± 1	154 ± 2	51 ± 1	187 ± 2
Со-ИДЯК	141 ± 2	56 ± 1	197 ± 2	47 ± 1	190 ± 2
Со-КМАК	145 ± 2	58 ± 1	203 ± 2	49 ± 2	194 ± 2

**Таблица 2 – Биомасса и пигментный состав растений укропа**

Состав раствора	Фотосинтетические пигменты в сырой массе листьев, мг/100 г				Биомасса растений, % от контроля
	Хлорофилл а	Хлорофилл в	Хлорофиллы а и в	Каротиноиды	
H <sub>2</sub> O, контроль	101 ± 2	33 ± 1	134 ± 2	30 ± 1	100 ± 2
В-ИДЯК	136 ± 2	107 ± 2	243 ± 2	39 ± 1	189 ± 2
В-КМАК	139 ± 2	110 ± 2	248 ± 2	41 ± 1	193 ± 2
Со-ИДЯК	141 ± 2	112 ± 2	253 ± 2	40 ± 1	194 ± 2
Со-КМАК	144 ± 2	115 ± 2	259 ± 2	42 ± 1	198 ± 2

Как свидетельствуют результаты эксперимента, обработка семян и растений растворами В-КМАК или Со-КМАК оказалась более эффективной по сравнению с В-ИДЯК или Со-ИДЯК по причине большего процентного содержания в составе В-КМАК и Со-КМАК доступного аммонийного азота.

По результатам опытов подана заявка на изобретение и получено решение Роспатента о выдаче патента [5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнова Т.И., Никольский В.М., Кудряшова Н.В., Иванютина Н.Н., Усанова З.И. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, – 2008. – № 7, – С. 8.
2. Патент РФ №2813322, опубл. 12.02.2024, Способ предпосевной обработки семян для стимулирования образования зеленых пигментов / Авторы: Зелингер А.С., Толкачева Л.Н., Крюков Т.В., Гридчин С.Н., Никольский В.М., Смирнова Т.И.
3. Пашкевич Е.Б., Суворова Е.Е., Верховцева Н.В. // Агрохимия, – 2011, – № 11, – С. 85.
4. Никольский В.М., Смирнова Т.И., Шилова О.В., Варламова А.А. / Проблемы трансформации естественных ландшафтов в результате антропогенной деятельности и пути их решения. Сборник научных трудов по материалам Международной научной экологической конференции, посвященной Году науки и технологий. Краснодар, 2021. С. 120.4. Мурыгин В.П., Попов В.А., Елисеев С.Л. // Пермский аграрный вестник. – 2016. – №3 (15). – С. 53-59.
5. Решение ФИПС РФ от 01.03.2024 г. о выдаче патента на изобретение по заявке №2023121096 от 11.08.2023, Способ увеличения биомассы культивируемых зеленых растений с помощью предпосевной обработки семян и обработки всходов / Авторы: Саламатина Е.В., Крюков Т.В., Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Гридчин С.Н., Смирнова Т.И.

УДК 547.458.61:66.084.8

И.П. Трифонова<sup>1</sup>, Н.В. Лосев<sup>2</sup>, Д.А Трофименко<sup>1</sup>,  
Е.Д. Тесля<sup>1</sup>, В.А. Бурмистров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
г. Иваново, Россия

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
г. Иваново, Россия

## **МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ НАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА**

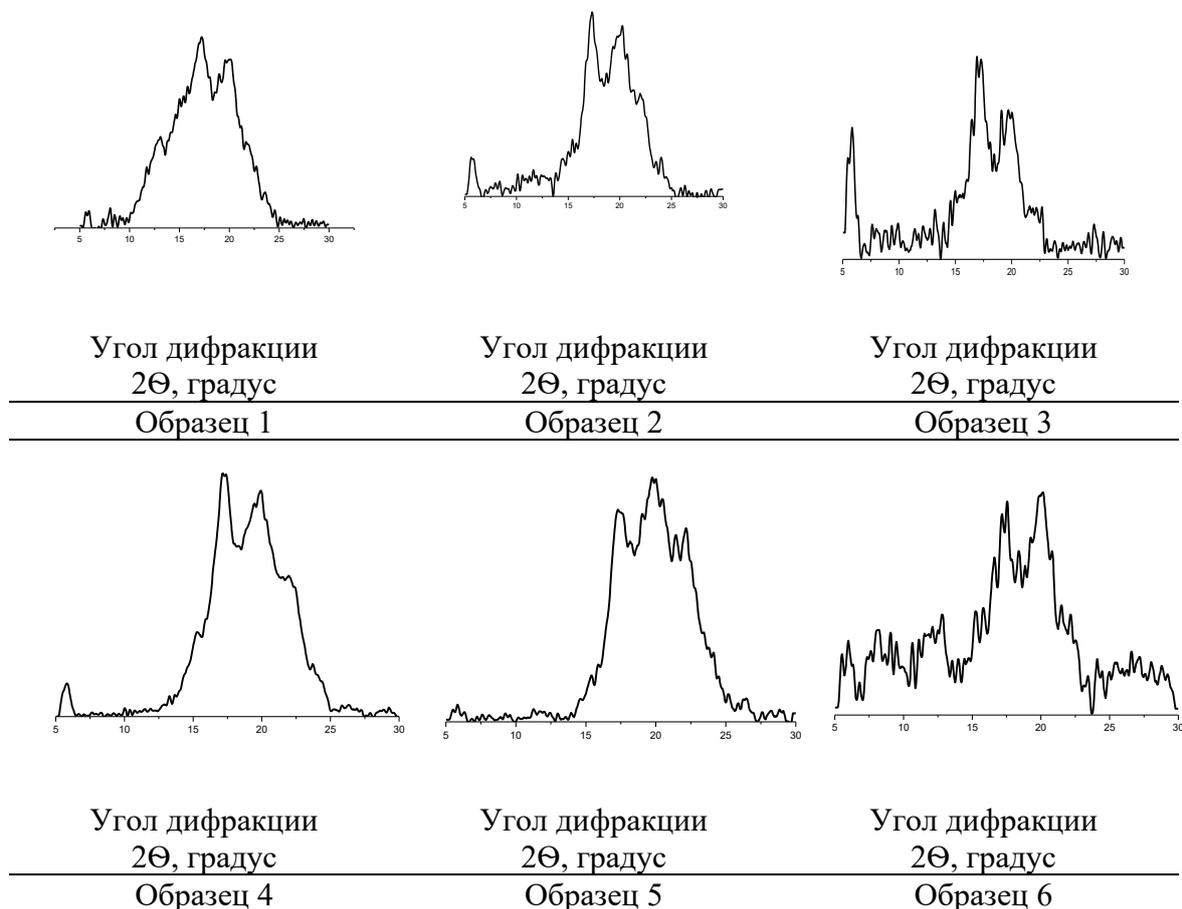
Кукурузный крахмал в основном используется в пищевых целях, а с последующей модификацией его можно применять в других отраслях промышленности, в том числе для создания полимерных композиционных материалов. Главным недостатком полимерных материалов полученных на основе крахмала является низкая механическая прочность и хрупкость при повышенных температурах. Для улучшения механических и функциональных свойств нативные крахмалы как правило подвергают модификации. Крахмал обычно модифицируют физическими, химическими и ферментативными способами или их комбинацией [1,2]. Пластификация крахмала с применением глицерина позволяет получить термопластичный крахмал с удовлетворительным комплексом технологических свойств. Перспективным способом модификации крахмала считается механоактивация. Одним из наиболее эффективных способов расщепления гранул крахмала в гидрогелях является их обработка в роторно-импульсных аппаратах (РИА). Механическая модификация материалов в РИА осуществляется за счет сочетания нескольких факторов (высокого напряжения сдвига, гидродинамической кавитации и турбулентности) обеспечивающих мощный массообмен на микроуровне [3].

Образцы пленок для исследований были получены из крахмальных гидрогелей, в которые разными способами вводили глицерин. Условия обработки гидрогелей приведены в таблице 1.

Учитывая, что крахмал содержат как кристаллическую, так и аморфную фазы, композитные пленки были исследованы методом рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 1.

Модификация крахмала в условиях механоактивации и разные способы пластификации заметно влияют на степень кристалличности (табл.1). Самую малую степень кристалличности демонстрируют образцы, не подвергнутые обработке в РИА. Механоактивация крахмала в водной среде (образцы 3,4,6) способствует росту кристалличности.

Дифрактограмма исходного кукурузного крахмала образец 1 (рис.1, образец 1) с рефлексами при  $2\Theta$ :  $15,00^\circ$ ,  $17,20^\circ$ ,  $19,82^\circ$  и  $22,53^\circ$  соответствует преобладающему содержанию кристаллической структуры А-типа [4].



**Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов**

**Таблица 1 – Влияние условий обработки на степень кристалличности композиций  $\alpha$ .**

Композиция	$\alpha$
1 Исходный крахмальный гидрогель без глицерина	23,2
2 Крахмальный гидрогель с глицерином механическое перемешивание	31,2
3 Крахмальный гидрогель активированный в РИА. Механическое перемешивание с глицерином.	29,7
4 Крахмальный гидрогель активированный в РИА. Механическое перемешивание с глицерином. Дополнительная совместная активация.	35,9
5 Крахмальный гидрогель неактивированный. Механическое перемешивание с глицерином. Дополнительная совместная активация.	24,0
6. Крахмальный гидрогель активированный в РИА	27,4

Механоактивация крахмала сопровождается ростом относительного вклада рефлекса  $19,82^\circ$  (рис.1). Наиболее существенные измене-

ния кристаллической структуры крахмала происходят при двойной активации (рис 1, образец 4), при этом степень кристалличности возрастает. Активация в присутствии глицерина не приводит к увеличению доли кристаллической фазы (рис 1, образец 5), но заметно меняет дифракционную картину: рефлекс  $19,82^\circ$  становится доминирующим, кроме этого, по сравнению с другими образцами увеличивается рефлекс  $22,53^\circ$ , что указывает о заметной перестройке кристаллической структуры крахмала.

Нужно отметить, что полученные результаты касаются образцов, полученных при активации крахмала в водной среде. Описанные в литературе примеры маханоактивации крахмала в сухом состоянии свидетельствуют об аморфизации крахмала в результате высокоэнергетических воздействий [5]. Молекулы как воды, так и глицерина благодаря наличию гидроксильных групп стабилизируют «новые» активированные макромолекулы, препятствуют сшиванию и ветвлению макромолекул. Таким образом, доля молекул способных участвовать в процессе кристаллизации возрастает, и степень кристалличности образцов увеличивается (табл.1).

*Работа выполнена в рамках госконтракта тема № FZZW-2023-0009  
Исследование проведено с использованием ресурсов Центра  
коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ  
(при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671)*

#### ЛИТЕРАТУРА

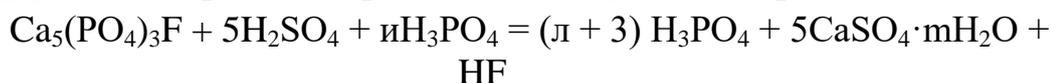
1. Ashogbon A.O. Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review/ Ashogbon A.O., Akintayo E.T. // Starch-Starke. – 2014. – V.66. – P.41–57.
2. Deka D. Dual modification of taro starch by microwave and other heat moisture treatments/ Deka D., Sit N. // Int J Biol Macromol. – 2016. V.92. – P.416–422.
3. Rodgers T.L., Cooke M. Rotor-stator devices: The role of shear and the stator/ Rodgers T.L., Cooke M. // Chem. Eng. Res. Des. – 2012. – V. 90. - P. 323–327.
4. Munoz L. A. Loss of birefringence and swelling behavior in native starch granules: Microstructural and thermal properties/ Munoz L. A., Pedreschi F., Leiva A., Aguilera J. M. // Journal of Food Engineering. – 2015. – V. 152. – P. 65–71.
5. Dome, K. Changes in the Crystallinity Degree of Starch Having Different Types of Crystal Structure after Mechanical Pretreatment/ Dome K., Podgorbunskikh,E., Bychkov A., Lomovsky O. // Polymers. – 2020. – V.12. –641.

З.А. Раҳматова, Н.И. Хуррамов, Т.И. Нурмуродов  
Навоийский государственный горно-технологический университет,  
г. Навои. Узбекистан

## ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИИ И ПОЛУЧЕННЫХ ЭФК НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЗНЕК

Экстракционная фосфорная кислота имеет большой роль для получения фосфорных удобрений. В связи с этим сегодняшний день разработать новые технологические параметры считается актуальным. В республике производится ЭФК в цели удовлетворения сельского хозяйства. Данный момент в Узбекистане введётся очень крупномасштабные работы по переработки фосфорные сырьё для получения фосфорсодержащих компонентов. Среди в таких работах есть получения фосфорную кислоту с низкой себестоимости и высокая содержания [1-2].

Данная работа посвящено по изучение реологическая свойства полученных компонентов при разложении с серной кислотой и/или оборотной ЭФК необожженного мытого сушенного концентрата фосфоритов Центральных Кызылкумов. Для этого использовано 56%-ной серной кислоты снижение 96% кислоты с применением оборотный ЭФК [3]. Химизм реакции происходит следующим образом.



Исходя из этого реакция образуется ЭФК и фосфогипс которые получается дигидратным методом. Это реакция происходит при температуре 80 °С. Далее необожженного фосфорита добавляется 56%-ной серной кислоты и в течении 5 минут перемешается потом определяется степен декарбонизации. В течении 2 часа перемешивается при 80 °С температуры после добавки оборотный ЭФК. В конце получается реакционная масса как суспензия и фильтруется.

Нами исследовано реологических свойств полученных ЭФК и фосфогипс при разных соотношениях Ж:Т (табл. 1).

Из данных следует, что с увеличением массового соотношения Ж:Т от 2:1 до 5:1 при температуре 20 °С плотность снижается от 1,398 до 1296 г/см<sup>3</sup>. С увеличением температуры до 80 °С плотность суспензии уменьшается от 1335 до 1,275 г/см<sup>3</sup>. Вязкость суспензии также изменяется в зависимости от температуры и соотношения Ж:Т суспензии уменьшается от 9,800 до 4,699 сПз.

**Таблица 1 – Реологические свойства суспензии при получении ЭФК**

Ж:Т	Плотность, г/см <sup>3</sup>				Вязкость, сПз			
	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С
19,6% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
2:1	1,398	1,330	1,322	1,335	9,821	8,985	7,427	7,285
3:1	1,316	1,306	1,296	1,286	5,522	5,210	4,974	4,814
4:1	1,307	1,301	1,292	1,280	5,412	5,165	4,923	4,783
5:1	1,296	1,290	1,286	1,275	5,331	5,142	4,894	4,699
17% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>								
2:1	1,378	1,369	1,366	1,362	7,645	7,318	6,977	6,752
3:1	1,332	1,322	1,315	1,302	6,336	6,045	5,400	5,288
4:1	1,288	1,280	1,277	1,266	5,774	5,291	4,961	4,778
5:1	1,280	1,276	1,266	1,262	5,694	5,244	4,921	4,682

Также исследовали реологические свойства, полученных ЭФК при разных температурах и концентрациях (табл. 2).

**Таблица 2 – Реологические свойства полученные ЭФК**

%	Плотность, г/см <sup>3</sup>				Вязкость, сПз			
	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С	20 °С	40 °С	60 °С	80 °С
16,5	1,242	1,235	1,232	1,239	4,501	3,683	3,097	2,886
25	1,399	1,393	1,400	1,405	7,118	5,348	4,577	4,289
35	1,546	1,540	1,534	1,560	14,627	9,120	6,827	5,500
45	1,723	1,706	1,703	1,698	55,945	28,185	16,459	10,931

Как показали результаты исследования, что при повышении температуры от 20 °С до 60 °С в норме концентрации плотность ЭФК уменьшается от 1,242 до 1,232 г/см<sup>3</sup>, а 80 °С улучшается до 1,239 из-за упарки ЭФК. А повышение концентрации от 16,5 до 45% при температуре 20 °С плотность улучшается от 1,242 до 1,723 г/см<sup>3</sup>. Вязкость этих образцов показали что повышением концентрации раствора улучшалось закономерно. При температуре 20 °С и концентрации 45% вязкость раствора ЭФК составляла 55,945 сПз.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Намазов Ш.С., Бахриддинов Н.С., Эркаев А.У., Абдуллаев Б.Д. Физико-химические свойства упаренной экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Узб. хим. ж. 1991. №1. С. 25-28.

2. Исследование очистки экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Нурмуродов Т.И. [и др.]. 2018. № 7 (52). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6166> (дата обращения: 29.03.2021).

3. Хуррамов Н.И., Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У. Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из мытых высушенных фосфоритов // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. 2021. 2(83). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11290> (дата обращения: 29.03.2021)..

УДК.: 661.632.12

Г.С. Рахимова, Т.И. Нурмуродов, Н.И. Хуррамов  
Навоийский государственный горно-технологический университет  
г. Навои, Узбекистан

## **ИЗУЧЕНИЕ ФОСФОРИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЗНЕКА В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ**

На сегодняшней день большое внимание уделяется изучению методов переработки местного фосфатного сырья с использованием минеральных кислот, химическому и физико-химическому анализу процессов образования жидких удобрений, обмену опытом, физико-химическими основами и современными технологиями производства жидких удобрений высокой концентрации, а также исследованиям по их основа.

В результате переработки фосфатного сырья серной, азотной и фосфорной кислотами получают фосфорные удобрения. В процессе разложения лишние добавки в составе фосфоритного сырья снижают эффективность производства. Потому что большинство из них остаются в жидкой фазе и резко влияют на реологические свойства получаемых удобрений. На основе разложения фосфитов с использованием серной кислоты можно получить простой суперфосфат и экстрактивную фосфорную кислоту, а из нее высококачественный аммофос, двойной суперфосфат, комплексное жидкое удобрение и т.д. [1].

Процессы переработки фосфитов азотной кислотой также имеют большое значение. Во-первых, используется энергия азотной кислоты, а во-вторых, остаток азотной кислоты, то есть азот в нитрат-анионе, считается ценным питательным элементом. Поэтому в последние годы большое значение придается обработке фосфатного сырья азотной кислотой [2].

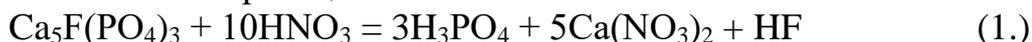
При кислотной обработке фосфоритов диоксид фосфора, содержащийся в исходном сырье, переходит в водорастворимую или поглощаемую растениями форму.

Преимущество обработки фосфатов азотной кислотой заключается в том, что она используется двумя способами из азотной кислоты: как источник активного иона водорода и как переносчик азота, полезный компонент удобрений. Это не предъявляет высоких требований к фосфатному сырью, такому как переработка серной кислотой [3-4].

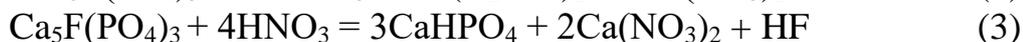
Переработка азотнокислого экстракта может осуществляться с отдельным получением фосфатов (дикальцийфосфата, монокальций-

фосфата) и нитратов (кальциевой или аммиачной селитры) или с получением комплексных удобрений. Следовательно, при нейтрализации экстракта аммиаком фосфорная кислота расходуется на образование преципитата, избыток кальция остается в растворе в виде  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Из-за многокомпонентной природы системы химия процесса обработки фосфитов нитратной кислотой очень сложна. Полное разложение основных компонентов фосфоритов азотной кислотой протекает в соответствии с реакцией:



При уменьшении количества азотной кислоты фосфорит может расщепляться с образованием моно- или фосфата кальция, нитрата кальция и фтористого водорода.



Реакция протекает почти полностью в стехиометрическом соотношении (1) (или при избытке азотной кислоты). При недостатке азотной кислоты реакция протекает не строго в соответствии с уравнениями (2) или (3), в то же время, как фосфаты кальция, продукты распада могут также содержать свободную фосфорную кислоту.

Как правило, при разложении фосфатов азотной кислотой (47-55%) со скоростью 40-100% от стехиометрической нормы (1) в соответствии с реакцией степень извлечения  $\text{P}_2\text{O}_5$  из сырья практически равна кислотной норме [3, 4, 5].

Для осуществления технологического процесса получения азотно-фосфорных удобрений необходимо изучить физико-химические свойства процесса. Фосфориты разлагаются при  $55^\circ\text{C}$  56%-ной азотной кислотой, время взаимодействия составляет 1 час, и непрерывно перемешиваются. Состав растворов азотной кислоты для расщепления фосфатов после выделения нерастворимого остатка показан в таблице 1.

**Таблица 1– Состав растворов фосфатов, обработаны азотной кислотой**

Норма $\text{HNO}_3$ , %	Состав растворов, %			Нерастворимый часть, %
	CaO	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{R}_2\text{O}_3$	
100	24,13	8,11	0,93	4,41
105	23,30	7,75	0,89	4,20
110	22,51	7,40	0,85	4,00
115	21,75	7,06	0,82	3,80
120	21,02	6,73	0,78	3,61
125	20,34	6,41	0,75	3,43

Кислоту постепенно добавляют к фосфориту, чтобы процесс продолжался равномерно и до конца. В процессе получения азотно-кислого экстракта была получена азотнокальциево-нитратная пульпа плотностью 1,395 г/см<sup>3</sup>. Пульпу фильтруют с помощью вакуумного насоса и разделяют на Ж:Т. Полученную суспензию промывают водой в соотношении 1:1 по массе, и полученную пульпу фильтруют. Полученную пульпу направляют на аммиачный процесс для получения жидкого удобрения. Изучен химический состав глинистой части, образующейся при фильтровании азотнокислого экстракта фосфорита.

**Таблица 2 – Химический состав шлама после фильтрации азотнокислого экстракта (%)**

Наименование	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	F	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Cl
Шлам	1,39	14,45	0,83	1,09	1,09	11,15	0,14	8,32	отс.	0,024

После выделения нерастворимого остатка определяли вязкость и плотность образцов ботов и растворов азотной кислоты при температуре 20-80°С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эвенчика С.Д., Бродский А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. – М.: Химия, – 1987. – С. 117.
2. Назирова Р.М. [и др.]. Получение NPK-удобрения из мытого сушеного фосфоритового концентрата // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн. 2016. № 10 (31). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3774>
3. Хуррамов Н.И., Минаковский А.Ф., Нурмуродов Т.И., Эркаев А.У., Исследование процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из необожжённых фосфоритов Центральных Кызылкумов // Инновационные материалы и технологии – 2021. Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых г. Минск, Республика Беларусь 19-21 январь, – 2021. – С. 518-520.
4. Набиев М.Н. Азотнокислотная переработка фосфатов // I том, изд. Фан, – Т. – 1976. – С. 34.

А.Е. Шестериков, Д.А. Шестерикова  
Томский государственный университет систем управления  
и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Введение.** На сегодняшний день одной из главных задач современной СВЧ микроэлектроники является изготовление сложных гетероструктур в рамках серийного производства [1]. Гетероструктуры любой сложности могут быть получены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), но это дорогой и затратный по времени технологический процесс.

Метод химического осаждения из газовой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) позволяет выращивать эпитаксиальные слои одновременно на большом количестве пластин с приемлемой однородностью и качеством границы раздела между слоями гетероструктуры [2].

В отличие от МЛЭ МОСVD не позволяет контролировать толщину и оптические свойства эпитаксиальной пленки во время процесса осаждения [3]. В связи с этим, важно уметь заранее прогнозировать свойства получаемых покрытий в зависимости от параметров технологического процесса, в которые входит температура подложки, состав газовой смеси, концентрация и потоки реагентов, геометрия реактора и угол наклона подложки во время осаждения.

Современные технологии позволяют использовать математическое моделирование для прогнозирования свойств получаемых покрытий в зависимости от параметров технологического процесса. В данной статье исследуется кинетика реакций и явления переноса в потоке газа при химическом осаждении GaAs из газовой фазы металлоорганических соединений.

**Методика моделирования.** Моделирование проводилось в программном комплексе COMSOL Multiphysics. В качестве реагентов при химическом осаждении GaAs из газовой фазы металлоорганических соединений обычно используются триэтилгаллий  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и арсин  $\text{AsH}_3$ . Процесс осаждения состоит из нескольких стадий: разложение реагентов; реакции в газовой фазе; поверхностные реакции на подложке с ростом эпитаксиальной пленки GaAs.

В таблице 1 представлены основные реакции, используемые при моделировании [4].

Таблица 1 – Реакции при осаждении GaAs

№	Реакция	Параметры константы скорости реакции		
		$A, (\text{см}^3/\text{моль}) \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{ккал/моль}$	$\beta$
Разложение $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в газовой фазе				
R1	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$5,0 \cdot 10^{15}$	46,6	0,0
R2	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	Fast	–	–
R3	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H} \rightarrow \text{GaH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	Fast	–	–
Реакции между радикалами в газовой фазе				
R4 $\rightarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^*$	3,1	8,5	3,6
R4 $\leftarrow$	$\text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}_2 \leftarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}^*$	$5,5 \cdot 10^2$	5,2	3,5
R5	$\text{C}_3\text{H}_5^* + \text{H}^* \rightarrow 2\text{CH}_3^*$	$3,6 \cdot 10^{13}$	0,0	0,0
R6	$\text{CH}_3^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}^*$	$2,9 \cdot 10^2$	8,7	3,12
R7	$2\text{CH}_3^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$2,0 \cdot 10^{12}$	0,0	0,0
R8	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}^* \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^*$	$1,5 \cdot 10^8$	10,0	1,49
R9	$2\text{H}^* + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2$	$1,0 \cdot 10^{16}$	0,0	0,0
Поверхностные реакции с прекурсором Ga				
R10	$\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{S}_A \rightarrow \text{GaC}_2\text{H}_5^* + 2\text{C}_2\text{H}_5^*$	Coll	5	–
R11	$\text{GaH}_2 + \text{S}_A \rightarrow \text{Ga}^* + \text{H}_2$	Coll	0	–
R12	$\text{GaH}_3 + \text{S}_A \rightarrow \text{Ga}^* + \text{H}^* + \text{H}_2$	Coll	0	–
R13	$\text{GaC}_2\text{H}_5^* \rightarrow \text{Ga}^* + \text{C}_2\text{H}_5^*$	$5 \cdot 10^{11}$	32	–
R14	$\text{GaC}_2\text{H}_5 + \text{S}_A \leftrightarrow \text{GaC}_2\text{H}_5^*$	$\rightarrow$ Coll $\leftarrow 5 \cdot 10^8$	$\rightarrow$ 0 $\leftarrow$ 35	–
R15	$\text{Ga} + \text{S}_A \leftrightarrow \text{Ga}^*$	$\rightarrow$ Coll $\leftarrow 1 \cdot 10^{13}$	$\rightarrow$ 0 $\leftarrow$ 45	–
Поверхностные реакции с прекурсором As				
R16	$\text{AsH}_3 + \text{S}_G \rightarrow \text{As}^* + \text{H}^* + \text{H}_2$	Coll	5	–
R17	$\text{As}^* + \text{As}_{\text{TB}} \rightarrow \text{As}_2 + \text{S}_G$	$1 \cdot 10^{13}$	45	–
R18	$\text{As}_2 + \text{S}_G \leftrightarrow \text{As}_2^*$	Coll	0	–
R19	$\text{As}_2^* + \text{S}_G \rightarrow 2\text{As}^*$	Fast	–	–
Реакции роста эпитаксиальной пленки GaAs				
R20	$\text{GaC}_2\text{H}_5^* + \text{As}^* \rightarrow \text{GaAs} + \text{C}_2\text{H}_5^* + \text{S}_A + \text{S}_G$	$1,1 \cdot 10^{10}$	1,0	–
R21	$\text{Ga}^* + \text{As}^* \rightarrow \text{GaAs} + \text{S}_A + \text{S}_G$	$1,1 \cdot 10^{10}$	1,0	–

Обозначение Fast означает, что реакция протекает мгновенно, Coll – скорость хемосорбции оценивается по скорости столкновений соответствующих газовых частиц с поверхностью. Константа скорости химической реакции в рамках моделирования рассчитывалась по уравнению Аррениуса ( $k = A \cdot T^b \cdot \exp(-E/RT)$ ) [5].

На рис. 1 представлена геометрия реактора MOCVD. Модель представляет собой двухмерное сечение реактора с длиной  $L = 40$  см и высотой  $H = 10$  см. В центре реактора расположена подложка GaAs диаметром  $d = 5$  см, наклоненная относительно вертикали на  $10^\circ$ . Га-

зовая смесь поступает на вход реактора со скоростью 0,4 м/с и общим давлением 4000 Па.

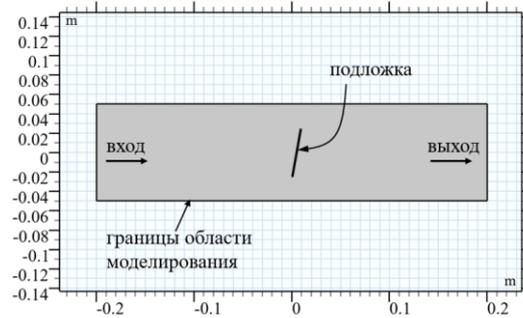


Рисунок 1 – Геометрия реактора MOCVD

**Результаты и их анализ.** На рис. 2 представлена зависимость концентрации компонентов, образующихся в результате реакций в газовой фазе, от времени моделирования.

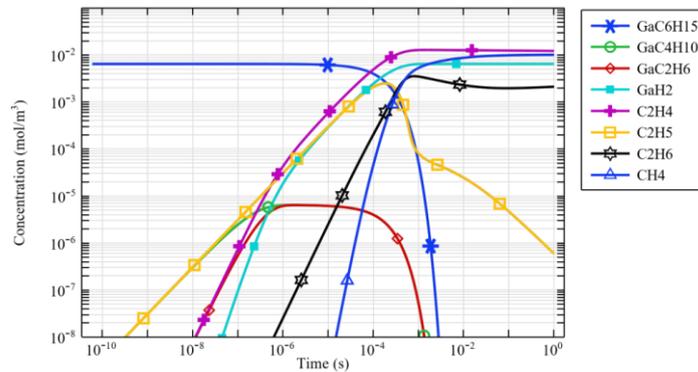


Рисунок 2 – Зависимость концентрации компонентов газовой смеси от времени моделирования

Из зависимости на рис. 2 видно, что с ростом времени моделирования уменьшается концентрация исходного реагента  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (или  $\text{GaC}_6\text{H}_{15}$ ) и увеличиваются концентрации продуктов реакции, что говорит о правильности работы модели. На рис. 3 представлено распределение физических величин по сечению реактора.

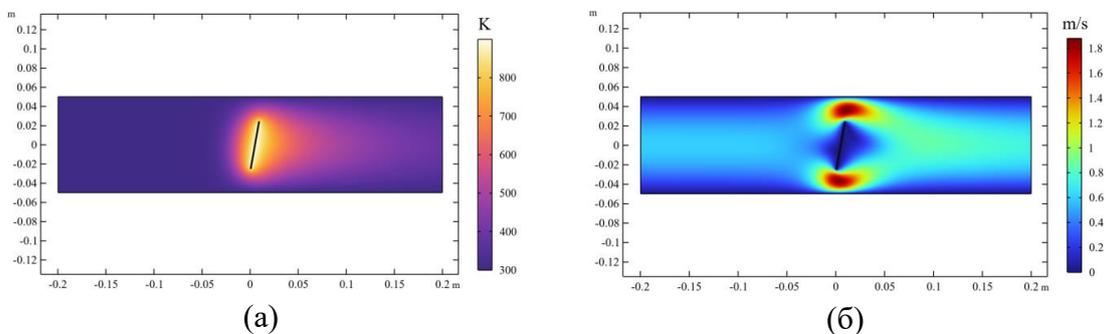
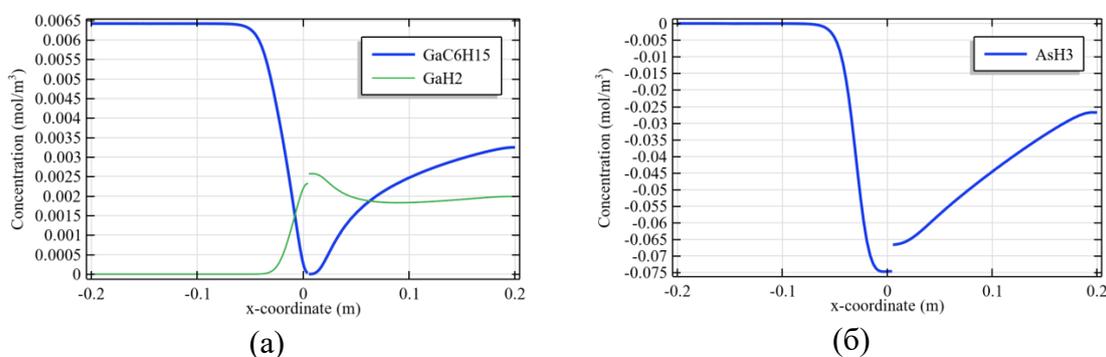


Рисунок 3 – Распределение температуры (а) и скорости потока газа (б) по сечению реактора

Из рис. 3а видно, что температура подложки составляет порядка 900 К, что обеспечивает протекание реакции на подложке, а не в объеме реактора. На рис. 4 представлено распределение концентрации прекурсоров для осаждения GaAs по длине реактора.



**Рисунок 4 – Распределение концентрации прекурсоров, содержащих галлий (а) и арсенид (б)**

Наличие разрывов на распределении концентрации прекурсоров по длине реактора свидетельствует о наличии процесса осаждения. Таким образом, в рамках данной работы была построена математическая модель на основе химических реакций в газовой фазе металлоорганических соединений, которая может быть использована для прогнозирования процесса эпитаксиального роста слоев гетероструктуры в технологии СВЧ МИС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shesterikov A. E., Shesterikova D. A., Erofeev E. V. Investigation of the Influence of Heterostructure on the Parameters of Microwave Transistors //2023 IEEE XVI International Scientific and Technical Conference Actual Problems of Electronic Instrument Engineering (APEIE). – IEEE, 2023. – pp. 80-83.
2. Jiang X. et al. Recent progress in the CVD growth of 2D vertical heterostructures based on transition-metal dichalcogenides //CrystEngComm. – 2021. – vol. 23. – №. 47. – pp. 8239-8254.
3. Schineller B., Heuken M. Recent advances in MOCVD process technology for the growth of compound semiconductor devices //Applied Physics A. – 2007. – vol. 87. – pp. 479-483.
4. N.K. Ingle, C. Theodoropoulos, T.J. Mountziaris, R.M. Wexler, and F.T.J. Smith, “Reaction kinetics and transport phenomena underlying the low-pressure metalorganic chemical vapor deposition of GaAs”, J. Crystal Growth, vol. 167, pp. 543–556, 1996.
5. Peleg M., Normand M. D., Corradini M. G. The Arrhenius equation revisited //Critical reviews in food science and nutrition. – 2012. – vol. 52. – №. 9. – pp. 830-851.

УДК 66.011

Д.А. Шестерикова, А.Е. Шестериков, Е.В. Ерофеев, П.Е. Троян  
Томский государственный университет систем управления  
и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ МЕЗЫ В ТЕХНОЛОГИИ СВЧ МИС МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

**Введение.** Одним из катализаторов прогресса в современном мире является микроэлектроника. Ключевой отраслью в микроэлектронике является производство СВЧ монокристаллических интегральных схем (МИС). Все современные системы связи основаны на использовании СВЧ МИС [1]. Это связано с ростом плотности потока данных через системы связи, что требует роста рабочих частот и совершенствования конструкции микросхем [2].

Одним из важных технологических блоков в технологии СВЧ МИС является формирование межэлементной изоляции, которая заключается в удалении проводящих слоев гетероструктуры в областях между дискретными элементами. Такой вид изоляции носит название меза-изоляции и выполняется методом химического или плазмохимического травления [3-4].

Наиболее простым, малозатратным и эффективным способом травления меза-изоляции является жидкостное химическое травление. Несмотря на данные преимущества, химическое травление имеет существенный недостаток, заключающийся в сложности точного контроля глубины травления мезы. Это связано с сильной зависимостью скорости травления полупроводникового материала от концентраций химических реагентов в растворе, распределения потока жидкостного травителя по поверхности пластины и температуры раствора. Экспериментальное определение зависимости скорости травления от вышеперечисленных факторов затруднено высокой стоимостью материалов современных гетероструктур, поэтому использование аппарата математического моделирования для прогнозирования химических процессов является крайне актуальной задачей.

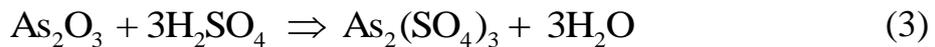
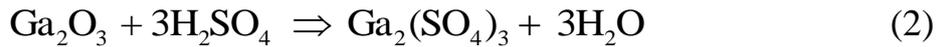
В данной научной работе рассматривается исследование параметров химического травления мезы в технологии СВЧ МИС методами математического моделирования.

**Методика моделирования.** Большинство современных МИС использует GaAs в качестве основного материала гетероструктуры ввиду его низкой стоимости и высокой рабочей частоты приборов на его основе. Химическое травление GaAs является двухстадийным

процессом, включающим процесс окисления и травления образующегося окисла. В качестве окислителя обычно используется  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В результате реакции перекиси с арсенидом галлия образуются оксид галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и арсенида  $\text{As}_2\text{O}_3$ :



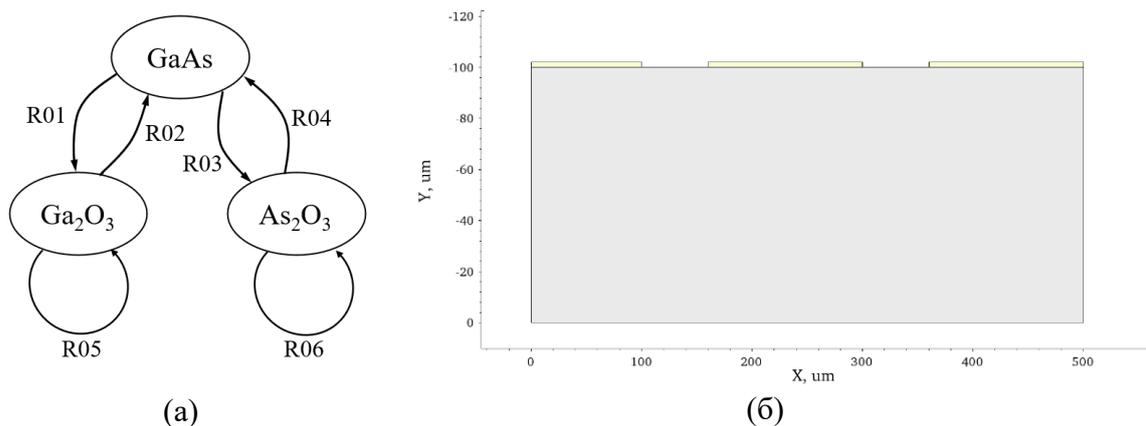
В качестве травящего компонента для образующихся окислов обычно используется серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакции для данного процесса могут быть записаны в следующем виде:



В данной работе моделирование химического травления проводилось в программном комплексе Synopsys TCAD. В качестве основы была взята структура GaAs (100 мкм). На данной структуре сформирована фоторезистивная маска толщиной 2 мкм со вскрытыми окнами для формирования мезы с шириной  $W = 140$  мкм.

Моделирование химического травления на основе химических реакций основано на стационарном решении поверхностных реакций Ленгмюровского типа [5]. Для успешного использования данной модели необходимо создать систему поверхностных реакций, для которой может быть найдено стационарное решение для всех возможных потоков реагентов.

На рис. 1а представлена граф химических реакций на основе уравнений (1) – (3) с учетом баланса поверхностей, диктуемого существованием стационарного решения системы.



**Рисунок 1 – Граф химических реакций (а), геометрия модели TCAD (б)**

Реакции R01 и R03 связаны с процессом окисления GaAs. В процессе моделирования скорость протекания данных реакций рассчитывается из потока реагента  $\text{H}_2\text{O}_2$  и температуры раствора. Реакции R02 и R04 маловероятны при нормальных условиях, поэтому их

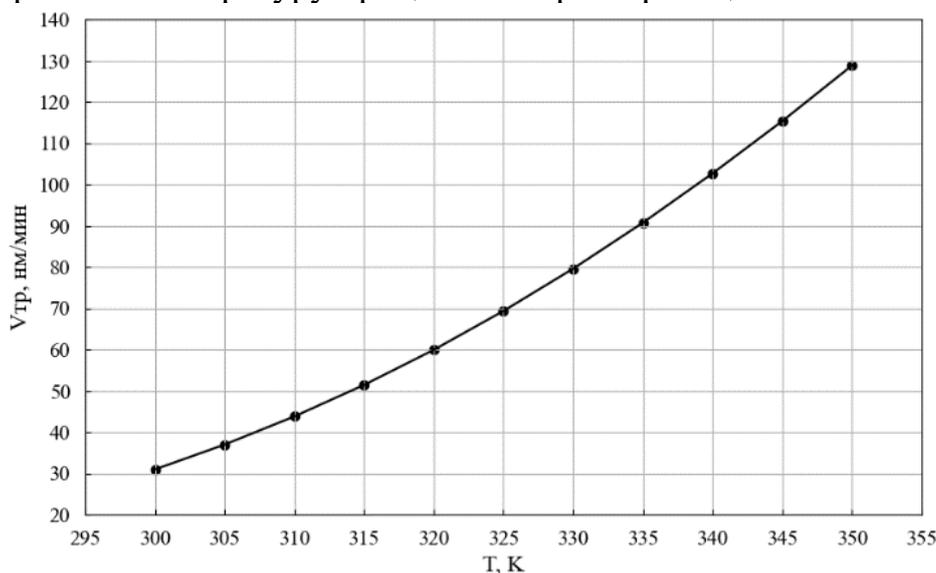
скорости были приняты равными в 10 раз меньшими, чем скорости реакции R01 и R03 соответственно.

Реакции R05 и R06 зациклены на поверхности  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ , т.к. они приводят к травлению окисла в потоке  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В результате участки поверхности, вступившие в реакцию, переходят в раствор в виде растворимых соединений ( $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$ ) и далее не учитываются в расчете. Затем сетка модели перестраивается под измененную геометрию и участки открывшегося GaAs вновь подвергаются окислению, растворению окислов и т.д.

**Результаты и их анализ.** На первом этапе моделирования исследовалась зависимость скорости травления GaAs от температуры раствора. Потоки реагентов  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  находились в соотношении 1:1 и численно равны  $F = 0,020 \text{ м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ .

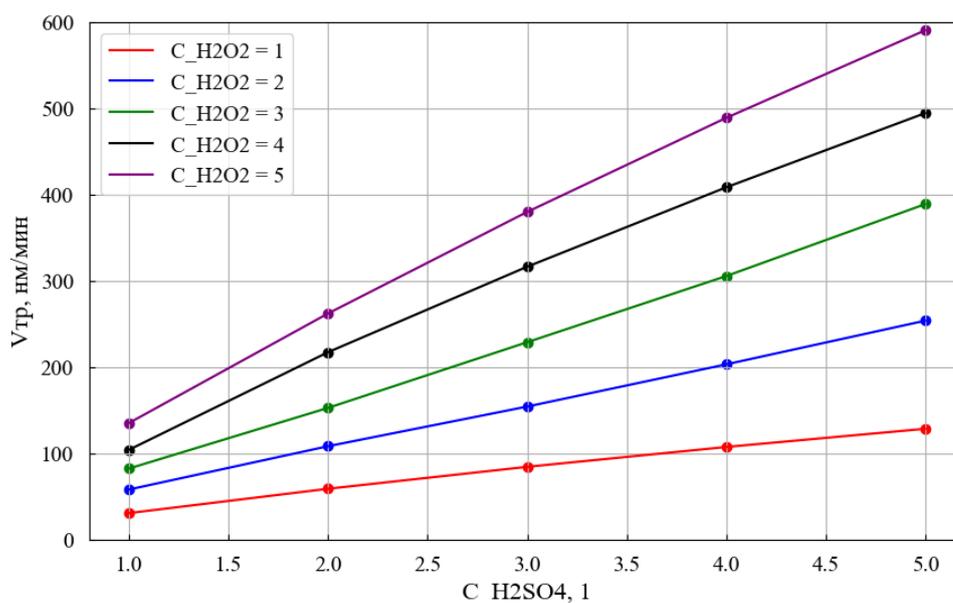
На рис. 2 представлена зависимость скорости травления от температуры раствора. Из рис. 2 видно, что зависимость скорости травления от температуры раствора имеет экспоненциальный характер, что согласуется с теоретическими данными на основе уравнения Аррениуса.

Из полученной зависимости видно, что для обеспечения высокой стабильности процесса травления необходимо очень точно контролировать температуру процесса во время реакции.



**Рисунок 2 – Зависимость скорости травления GaAs от температуры раствора**

На рис.3 представлена зависимость скорости травления GaAs в зависимости от соотношения между реагентами  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в составе раствора.



**Рисунок 3 – Зависимость скорости травления GaAs в зависимости от соотношения между реагентами H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в составе раствора**

Исходя из полученных данных на рис. 3, с ростом концентрации реагентов в растворе увеличивается скорость травления мезы СВЧ МИС. При этом скорость роста с увеличением концентрации реагентов постепенно замедляется, что связано с переходом реакции в кинетический режим. Это обусловлено с тем, что реагенты не успевают вступить в реакцию, прежде чем поступают новая порция реагентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Huang K. C., Wang Z. Millimeter wave communication systems. – John Wiley & Sons, 2011.
2. Awang Z. Microwave systems design. – Springer Singapore, 2014.
3. Le Tiec Y. (ed.). Chemistry in Microelectronics. – John Wiley & Sons, 2013.
4. Петрова Т. С. Влияние конструктивных и технологических особенностей на статические параметры МИС на GaAs на основе ПТШ с углубленным затвором // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2009. – №. 1-1 (19). – С. 53-57.
5. J. M. Thomas and W. J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft, 1997.

Л.Ш. Аббасова, Б.А. Мамедов  
Институт полимерных материалов Министерства науки  
и образования Азербайджанской Республики, г. Баку, Азербайджан

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Как известно, в качестве современных конструкционных материалов большое значение имеют полистирол (ПСт), полистирол общего назначения (ПСт), пенополистирол, ударопрочный полистирол и полимер АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) на основе стирола. Хотя полистирол составляет 6% мировых полимерных материалов в виде пластической массы, он широко используется в различных отраслях промышленности: от бытовой техники до строительства и в автомобильной промышленности.

Недостатки ПСт – низкая устойчивость к ударам и нагреванию. Для улучшения этих показателей ПСт используются сополимеры стирола или их смеси с другими полимерами. Статистические сополимеры стирола с мономерами, такими как акрилонитрил, ММА, альфа-метилстирол, а также многие блок-сополимеры имеют большое значение в промышленности. В литературе есть сведения о получении ударопрочных материалов на основе полистирола путем сополимеризации [1].

Одним из наиболее широко используемых направлений применения ПС является производство упаковочных изделий. 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 обычным микробам и грибам [2].

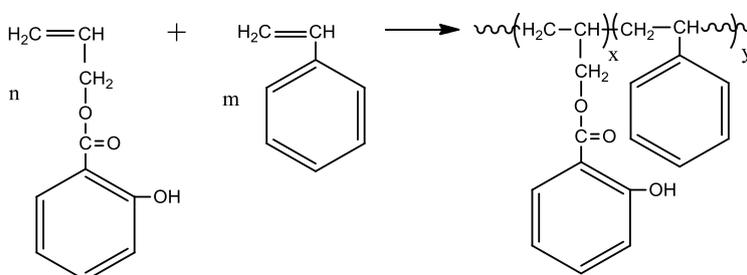
Следует отметить, что одними из наиболее распространенных методов создания антибактериальных полимерных материалов является включение фрагмента мономера с антибактериальными свойствами в макроцепь во время синтеза полимеров или использование антибактериальных полимеров в качестве добавок при создании полимерных композиционных материалов [3].

В этой связи заслуживают внимание реакции сополимеризации виниловых мономеров с другими виниловыми соединениями, включающими биологически активные группы. Одним из важных условий получения сополимеров этим методом является то, что мономеры с

антибактериальными свойствами должны быть безвредны для человека и всего живого.

Проведены реакции радикальной сополимеризации аллилового эфира салициловой кислоты со стиролом изучены закономерности и продукты этого процесса.

Реакции полимеризации аллилового эфира салициловой кислоты со стиролом проводили в стеклянных ампулах на водяной бане при 75°C в течение 6 часов в присутствии 0,2% бензоилпероксида. Полученные полимеры несколько раз осаждали этанолом и сушили в вакууме (30-40 мм рт. ст.) при температуре 40°C до получения стабильной массы. Сополимеры, полученные в виде белого порошка, хорошо растворимы в метилэтилкетоне и в хлорированных органических растворителях.



Где  $x = 1-2$  и  $y = 2-87$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенычева Л.Л., Артемов А.Н., Мойкин А.А. и др. Синтез сополимеров стирола и его аналогов компенсационным способом. Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия», 2016, Т. 8, № 2, с.5-14
2. Shtilman M.I. Polymers of medical-biological purpose. Moscow: Akademkniga Publ. 2006, 420 p.
3. Донцова Э.П., Жарненкова О.А., Снежко А.Г., Узденский В.Б. Полимерные материалы с антимикробными свойствами. Пластик, 2014, Т. 131, № 1-2, с. 30-35.

М.А. Афанасьева, А.С. Шуршина, Е.И. Кулиш  
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

## **ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ГЕЛЕВЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ ПЕКТИНА**

Среди большого разнообразия мягких лекарственных форм пролонгированного действия, которые могут быть получены на основе полимеров, выделяются гелевые лекарственные формы. Они должны обладать специфическими реологическими свойствами: с одной стороны, они должны легко наноситься на поверхность кожи и равномерно распределяться на ней, то есть обладать явно выраженными псевдопластичными свойствами. С другой – не должны стекать под действием собственного веса, т.е. обладать пределом текучести.

Для того чтобы получить подобного рода гель, т.е. высоковязкий раствор с выраженными упругими свойствами, необходимо использовать достаточно концентрированный раствор полимера, обладающий очень высокой вязкостью. Вместе с тем, при увеличении содержания полимера в растворе происходит изменения его конформационного состояния: от изолированных развернутых макромолекул к статистическим клубкам с одновременным уменьшением их размеров, увеличением плотности и усилением процессов агрегации. Подобного рода изменения в конформационном и надмолекулярном состоянии однозначно сказываются на взаимодействии полимера с лекарственным веществом [1, 2].

Так, известно, что лекарственное вещество в растворе полимера может быть распределено двояким образом; оно может быть закреплено посредством комплексообразования на полимерной цепи, а может находиться в свободном, незакрепленном состоянии. Понятно, что закрепление лекарственного вещества на макромолекулярной цепи однозначно способствует пролонгированию выхода препарата из лекарственной формы. Однако, при повышении содержания полимера в растворе имеет место уменьшение доступности звеньев полимера для взаимодействия с лекарственным препаратом и, как следствие, уменьшение количества лекарственного препарата, удерживаемого макромолекулярной цепью.

В результате, в этом случае, несмотря на высокие значения вязкости и ожидаемого эффекта пролонгирования, повышение концен-

трации полимера в растворе может, напротив, вызвать ускоренное высвобождение лекарственного вещества из лекарственной формы.

Увеличения вязкости раствора полимера с последующим формированием геля, можно добиться не путем повышения его содержания в растворе, а путем введения в раствор полимера модифицирующих добавок, способных к образованию «мостичной» связи между макромолекулами. Можно предположить, что в результате такого «сшивания» макромолекулы сформируют гель при меньших концентрациях полимера, при которых еще сохраняется конформация развернутых цепей что, в свою очередь, усилит пролонгирующий эффект.

В качестве полимерной основы в данной работе был использован полисахарид пектин. В качестве модификатора – лактат кальция, способный к ионотропному гелеобразованию с пектином. Структурные изменения, происходящие в растворах пектина, изучались реологическим методом. В качестве модельного лекарственного соединений выступал антибиотик широкого спектра действия – цефазолин. Целью данной работы стало формирование на основе растворов полисахарида мягких гелевых лекарственных форм соответствующей консистенции с пролонгированным выходом лекарственного вещества.

В ходе исследования было установлено, что растворы пектина при концентрации 12,0 г/дл формируют гели, которые обладают низкими значениями предела текучести (6,8 Па), что не позволяет использовать их в качестве основы мягких лекарственных форм. Однако, добавление модификатора гелеобразования лактата кальция, приводит к существенному росту вязкости, более раннему формированию нетекучих гелей и формированию систем с высоким значением предела текучести. Кроме того, введение лактата кальция в раствор пектина приводит к эффекту пролонгирования выхода лекарственного препарата цефазолина (в 2,5 - 4 раза).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shurshina, A.S. Features of the use of polyelectrolytes to prolong the action of medicinal substances / A.S. Shurshina, A.R. Galina, E.I. Kulish // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. - 2022. - V. 16. – I. 2. - P. 353-360.

2. Shurshina, A.S. Influence of supramolecular organization on some characteristics of chitosan succinamide films produced from aqueous solutions / A.S. Shurshina, M.V. Bazunova, V.V. Chernova, A.R. Galina, R.Y. Lazdin, E.I. Kulish // *Polymer Science, Series A*. - 2020. - V. 62. – I. 4. - P. 422-429.

**EFFECT OF MALEATED COUPLING AGENT TREATMENT  
ON COMPATIBILITY OF ALMOND SHELL AND POLYMER  
MATRICE**

Due to the depletion of fossil sources of raw materials, unfavourable climate change, environmental pollution and other factors, it is currently important to provide mechanisms for sustainable development based on the use of renewable sources of raw materials and technologies for their processing [1, 2].

For many regions, the processing of agricultural lignocellulosic waste is relevant due to its annually increasing volumes. To minimize the environmental pollution, scientists are now focusing on natural fillers. One type of underutilized lignocellulosic waste that has no nutritional value is the nut shells. These agro wastes, which contain significant amounts of cellulose and lignin, can be an alternative annually renewable raw material, for example, for use as filler in polymer composite materials [3].

The main limitation of the use of lignocellulosic fillers is their low compatibility with synthetic polymer matrices. There are various physical, chemical and enzymatic methods for modifying agro waste filled polymer composites [4]. The maleated coupling agent treatment method is widely used to strengthen natural fiber composites, due to its economical production and effective interaction with the functional surface of plant fibers [5]. In this regard it was interesting to study the role of compatibilizer (PP-g-MA) in the formation of interfacial adhesive connection between the polymer and agro waste filler.

In this study, almond shells were used as the lignocellulosic filler (Figure 1). Since almonds are the most common tree nut all over the world. According to the INC NUTS & DRIED FRUITS Statistical Yearbook 2022/2023, the total almond crop for the 2022/2023 was just less than 1.5 million metric tons (kernel basis). Since almond shells make up about 35-75% of the total fruit weight, in 2022/2023 0.8-4.5 million shells were produced. This data shows how much waste is generated during almond processing operations. This large amount of agro waste is usually burned or otherwise disposed of. Burning agro waste has huge negative impacts on the environment and leads to air pollution; minimizing or, if possible, eliminating its environmental impact is a major concern. This is why agro waste based materials have become key players in the modern economy.



**Figure 1 – Almond: fruit and shell**

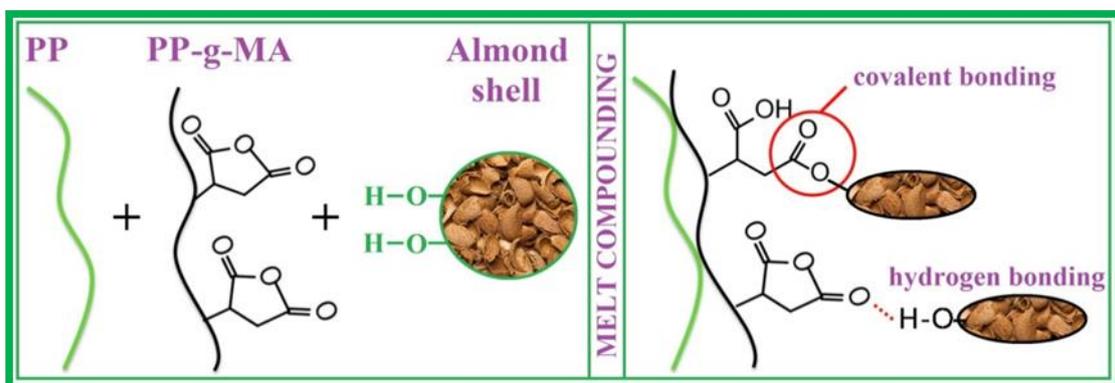
Almond shells, obtained from the local market, were used as a research object. The nut shells were ground into powder. The shell powders were sieved through a 270 mesh (0.053  $\mu\text{m}$ ) sieve (ASTM E11, Damavand Test Sieve LTD) and finally dried in an oven at 100°C until the weight became constant.

Polypropylene (PP, Regal Petrochemical) was used as the polymer matrix.

Maleated coupling agent – maleic-anhydride-grafted-polypropylene (PP-g-MA, Fusabond® P353) was used as a compatibilizer.

Polymer composites based on PP, PP-g-MA and almond shell have been prepared by melt compounding process in hot rolls.

During melt compounding process in the presence of PP-g-MA, it can interact with hydroxyl compounds in the amorphous region of the cellulose structure, leading to the formation of hydrogen or covalent bonds between them. The maleic anhydride part of the compatibilizer, connecting with the hydroxyl groups of the fiber, forms an effective bridging interface. A possible mechanism of the formation of interfacial connection between PP and almond shell in the presence of PP-g-MA are shown in Figure 2.



**Figure 2 – Possible mechanism of the formation of interfacial connection between PP and almond shell in the presence of PP-g-MA**

Studies have shown that this treatment method improves the interfacial connection, which leads to an increase in the properties of the composites. The filler-matrix interface was clearly improved by the addition of 3 wt% PP-g-MA. The advantage of the treatment method by PP-g-MA lies primarily in the ease with which the process can be controlled compared to other treatment methods.

Thus, research on the use of agro-waste as lignocellulosic fillers has shown that nut shells are promising materials that can be used in the development of polymer composites using various treatment methods of the fibers. At the same time, despite a large number of studies, a number of unresolved issues remain related to the formulation of polymer composite materials with plant fillers in order to increase their physical-mechanical properties.

#### REFERENCES

1. Lewis, R. Design and engineering of sustainable biocomposites from ocean-recycled polypropylene-based polyolefins reinforced with almond shell and hull / R. Lewis, H. Weldekidan, A.U. Rodriguez, A.K. Mohanty, D.F. Mielewski, M. Misra // *Composites Part C: Open Access*. – 2023. – Vol. 12. – P.100373.
2. Das, O. Natural and industrial wastes for sustainable and renewable polymer composites / O. Das, K. Babu, V. Shanmugam, K. Sykam, M. Tebyetekerwa, R.E. Neisiany, M. Försth, G. Sas, J. Gonzalez-Libreros, A.J. Capezza, M.S. Hedenqvist, F. Berto, S. Ramakrishna// *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – Vol. 158. – P.112054.
3. Dungani, R. Agricultural waste fibers towards sustainability and advanced utilization: a review / R. Dungani, M. Karina, A. Sulaeman, D. Hermawan, A. Hadiyane // *Asian Journal of Plant Sciences*. – 2016. – Vol.15. – P.42-55.
4. Arzumanova, N.B. Polymer biocomposites based on agro waste: Part I. Source, classification, chemical composition and treatment methods of lignocellulosic natural fibers / N.B. Arzumanova, N.T. Kakhramanov // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya*. – 2020. – Vol.64, no. 4. – P.4-14.
5. Maziero, R. Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with Eucalyptus and Pinus particles / R. Maziero, K. Soares, A.I. Filho, A. R. Franco, J. C. C. Rubio // *BioResources*. – 2019. – Vol. 14, no.2. – P.4774-4791.

## **ОЦЕНКА БИОЦИДНОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИКАПРОЛАКТОН-ХИТОЗАН-ЦЕФТРИАКСОН**

Бактериальные инфекции остаются серьезной проблемой в медицине из-за высокого риска возникновения многочисленных инфекционных осложнений, сопровождающих травмы и хирургические вмешательства во всем мире. Например, в условиях жаркого и влажного климата даже незначительное повреждение кожи без своевременной антибиотикотерапии может привести к заражению крови, гангрене и ампутации.

Таким образом, разработка биоматериалов, обладающих антимикробной активностью, является востребованной областью медицины [1-3]. Поликапролактон (ПКЛ) - линейный полиэфир обладающий биосовместимостью, медленной скоростью биоразложения, одобренный Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA). Хитозан (ХТЗ), представляющий собой катионный полисахарид, обладает такими свойствами как: биосовместимость, биоразлагаемость, простота обработки и химическая универсальность. Эти свойства обуславливают применение ХТЗ как ценного матричного компонента биоактивных мелкомасштабных органических систем доставки лекарств, а также его использование в трехмерных губках и гидрогелях медицинского назначения. Цефтриаксон (ЦФТ), полусинтетический цефалоспорин третьего поколения, проявляет широкий спектр антибактериальной активности против различных бактериальных штаммов. Цефтриаксон эффективно применяется против микробов, вызывающих инфекции кожи, нижних дыхательных путей, мочевыводящих путей, внутрибрюшных, костно-суставных инфекций и инфекций ЦНС.

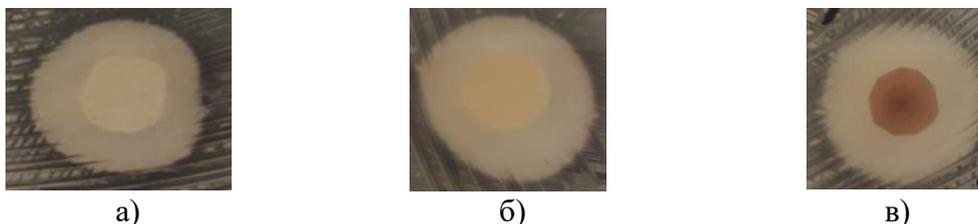
Антимикробные покрытия на основе ПКЛ-ХТЗ-ЦФТ являются перспективными биоматериалами, которые можно использовать для борьбы с различными инфекциями. Однако, при получении плёночных образцов путем переработки их расплава может возникнуть проблема, связанная с потерей биоцидной активности ЦФТ в композициях. Таким образом, целью данной работы является оценка биоцидной активности композиций ПКЛ-ХТЗ-ЦФТ.

В работе использовали: образец ПКЛ марки «Экопластик» (Китай), ХТЗ (ЗАО «Биопрогресс», Россия), цефтриаксона натриевую соль (ПАО «Биосинтез», Россия). Получение композиций на основе

ПКЛ осуществляли на лабораторном пластографе (Brabener, США). После процесса пластикации образцы композитов помещались в автоматический гидравлический пресс (Carver, США) для формирования пленок. Выбор условий переработки обусловлен проведенной ранее оптимизацией процесса [4]. Содержание ХТЗ в пленке не превышало 70 масс.ч. в связи с трудностями переработки композиции с большим количеством неплавящегося наполнителя расплавной технологией [5]. Содержание ЦФТ варьировалось от 2.5 до 10.0% от общей массы полимеров в смеси.

Микробиологическая активность оценивалась по подавлению зоны роста образцами исследуемых композиций ПКЛ-ХТЗ-ЦФТ *Staphylococcus aureus* (золотистого стафилокока). В стерильные чашки Петри помещали образцы полимерного материала (контрольные и опытные) размером 10 ×10 мм<sup>2</sup>. Микроорганизмы были посеяны на плотную среду Брайд-Паркер, посеvy инкубировали в течении 48 часов при температуре 37 °С.

В качестве контрольных служили образцы ПКЛ, не проявляющего биоцидной активности и не содержащего ХТЗ и ЦФТ. С помощью линейки измеряли диаметр зон задержки роста вокруг дисков со стороны микробного газона, включая диаметр самих дисков, с точностью до одного миллиметра.



**Рисунок 1 – Зависимость подавления зоны роста *Staphylococcus aureus* образцами ПКЛ-ЦФТ 2,5% (а), ПКЛ-ХТЗ 20 масс.ч.-ЦФТ 2,5% (б), ПКЛ-ХТЗ 70 масс.ч.-ЦФТ 10%.**

В ходе исследования было обнаружено, что образцы ПКЛ-ХТЗ 70 масс.ч.-ЦФТ 10% демонстрируют значительную зону ингибирования в отношении *Staphylococcus aureus* и проявляют максимальную противообрастающую активность.

На основании полученных результатов выявлена зависимость – область зоны роста *Staphylococcus aureus* заметно сокращается при увеличении содержания ЦФТ от 2,5 до 10%. Зависимость подобного рода наблюдается также при увеличении содержания в пленочных образцах ХТЗ от 5 до 70 масс.ч.

Таким образом, установлено, что чем больше ХТЗ и ЦФТ в полимерных композициях с ПКЛ, тем больше область подавления зоны роста *Staphylococcus aureus*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. О возможности создания полимерной формы аппликационной анестезии пролонгированного действия на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы / А. Р. Галина, Л. Ф. Зидиханова, А. С. Шуршина, Е. И. Кулиш // Вестник Башкирского университета. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 377-379.

2. О возможности создания полимерных лекарственных форм пролонгированного действия на основе сукцинамида хитозана и некоторых антибиотиков / А. Р. Галина, Л. Ф. Зидиханова, А. С. Шуршина, Е. И. Кулиш // Вестник Башкирского университета. – 2017. – Т. 22, № 4. – С. 985-987.

3. Влияние условий переработки на некоторые характеристики поликапролактона / Э. Р. Бакирова, Р. Ю. Лаздин, Е. М. Гизбуллина, Е. И. Кулиш // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 74, № 4. – С. 72-76. – DOI 10.37952/ROI-jbc-01/23-74-4-72.

4. Antifouling and antimicrobial biomaterials: an overview/ Iolanda Francolini, Claudia Vuotto, Antonella Piozzi, Gianfranco Donelli// APMIS Volume 125, Issue 4, p. 392-417.<https://doi.org/10.1111/apm.12675>.

5. Реологические подходы к получению материалов на основе композиций полилактид-хитозан/хитин / Э. Р. Бакирова, А. Б. Сунаргулов, Р. Ю. Лаздин, Е. И. Кулиш // Физика и технология перспективных материалов – 2023: Сборник трудов Международной конференции, Уфа, 02–06 октября 2023 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2023. – С. 37-39.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Полимерные композиты (ПК) на сегодняшний день применяются во многих отраслях промышленности и современной техники. Для проектирования оптимального процесса отверждения ПК на основе математической модели необходимо иметь параметры модели процесса отверждения и материала, включая кинетические и теплофизические характеристики ПК, которые необходимо определять экспериментально [1–3].

Известно множество различных математических моделей и методов для описания кинетики и определения кинетических характеристик процесса отверждения ПК, включая метод равных конверсий. Модель кинетики процесса отверждения термореактивных полимерных композиционных материалов имеет вид уравнения Аррениуса:

$$\frac{d\beta}{dt} = \varphi(\beta) \exp\left(-\frac{E(\beta)}{R \cdot T(t)}\right), \quad \beta \equiv \beta(t), \quad 0 < t \leq t_k. \quad (1)$$

Представленная модель химической кинетики связана с тепловым процессом и зависит от температуры  $T$ , поэтому характеристики  $\varphi(\beta)$  и  $E(\beta)$ , могут быть получены на основе экспериментально измеренных мощности тепловыделений  $W$  и теплового эффекта  $Q$  на образцах аналогичных по структуре и методу укладки промышленным изделиям. Для определения кинетических характеристик, необходимо решить обратную задачу кинетики для модели процесса. При решении задачи, в качестве исходных данных будем использовать температуру в образце  $T(x, t)$  и скорость протекания процесса отверждения.

Скорость протекания процесса отверждения связана с мощностью тепловыделений и полным тепловым эффектом следующим образом:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{W(t)}{Q_n}, \quad 0 \leq \beta \leq 1, \quad (2)$$

где  $\beta(t) = \frac{Q(t)}{Q_n}$  – степень отверждения;  $Q(t) = \int_0^t W(t) dt$  – тепловой эффект отверждения;  $Q_n = Q(t_n)$  – полный тепловой эффект;  $t_n$  – время окончания процесса отверждения.

Применив логарифмирование к уравнению (1), с учетом временных зависимостей  $\beta(t)$  и  $T_{cp}(t)$  двух различных по скорости нагрева экспериментов, составим систему двух линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных  $\ln\varphi(\beta)$  и  $E(\beta)$ , решая которую, находим кинетические характеристики процесса отверждения:

$$E(\beta) = R \frac{(\ln \beta'_2 - \ln \beta'_1) T_{cp1}(t(\beta)) T_{cp2}(t(\beta))}{T_{cp2}(t(\beta)) - T_{cp1}(t(\beta))}, \quad (3)$$

$$\varphi(\beta) = \exp \left[ \frac{T_{cp2}(t(\beta)) \ln \beta'_2 - T_{cp1}(t(\beta)) \ln \beta'_1}{T_{cp2}(t(\beta)) - T_{cp1}(t(\beta))} \right], \quad (4)$$

где  $\beta' \equiv \frac{d\beta}{dt}$  – скорость отверждения;  $T_{cp1}(t(\beta))$ ,  $T_{cp2}(t(\beta))$  – среднеинтегральные температуры образцов при отверждении;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Кинетическую функцию  $\varphi(\beta)$ , включающую константу скорости химической реакции  $K$ , порядок реакции  $m$ ,  $n$ , обычно аппроксимируют в виде одной из представленных в таблице 1 моделей [4]. Вид модели подбирают в зависимости от типа химической реакции отверждения данной марки связующего. Находят параметры модели путем минимизации невязки экспериментальных и модельных данных.

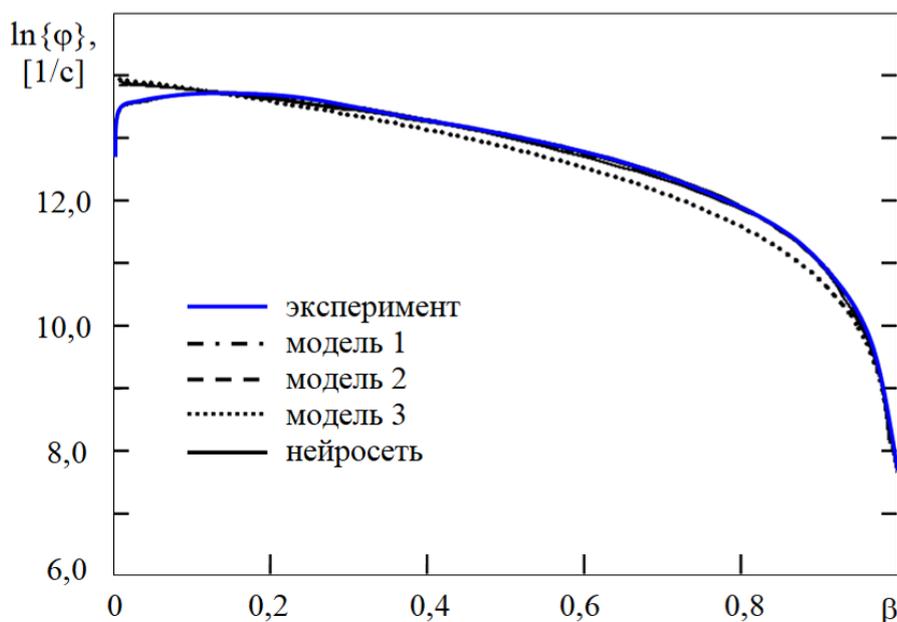
**Таблица 1 – Модели аппроксимации кинетической функции**

Модель 1	Модель 2	Модель 3
$\varphi(\beta) = K(1-\beta)^m$	$\varphi(\beta) = K\beta^n(1-\beta)^m$	$\varphi(\beta) = K(1-\beta)(1+k_0\beta)$
$K = 1,093 \cdot 10^6$	$K = 1,15 \cdot 10^6$	$K = 1,15 \cdot 10^6$
$m = 1,25$	$m = 1,26$	$k_0 = -0,66$
	$n = 0,02$	

Другой путь моделирования предполагает использование нейронной сети (НС). Использовали массив экспериментальных данных в виде таблицы, содержащий расчетные зависимости изменения логарифма кинетической функции  $\varphi(\beta)$  от степени отверждения  $\beta$  по вышеприведенным формулам.

При сравнении с экспериментально полученными данными оказалось, что НС достаточно точно прогнозирует изменение значений кинетической функции от степени отверждения при  $\beta > 0,1$ . Большое расхождение результатов моделирования и эксперимента на данном участке связано с большими погрешностями при экспериментальном определении мощности тепловыделений на начальном и конечном этапе эксперимента. Поэтому применение нейросетевой модели явля-

ется предпочтительным. В результате была создана НС, позволяющая моделировать кинетическую функцию композита в процессе отверждения в пределах изменения  $\beta$  от 0 до 1 (рис. 1), что подтвердило возможность и целесообразность использования НС для моделирования процесса отверждения полимерных композитов. Однако для функционирования НС требуется определять эмпирические параметры моделей кинетики, поэтому, актуальна дальнейшая разработка системы обработки экспериментальных данных на основе НС, которая позволит определять в автоматическом режиме все необходимые кинетические характеристики процесса отверждения только на основе экспериментальных данных, без выполнения промежуточных вычислений и выбора подходящих аппроксимирующих моделей. Для сравнения результатов работы нейронной сети и численных методов расчета по моделям 1–3 составлена таблица 2.



**Рисунок 1 – Результаты моделирования кинетической функции процесса отверждения ПК**

Из графиков и таблицы видно, что модели 1, 2 и нейронная сеть наиболее точно описывают изменение кинетической функции  $\varphi(\beta)$  ПК в пределах  $\beta$  от 0,2 до 0,9 и соответственно, могут использоваться для моделирования процесса отверждения полимерных композитов. Кроме того, эти модели достраивают  $\varphi(\beta)$  на участках  $\beta$  от 0 до 0,2 и от 0,9 до 1, в которых экспериментальная зависимость определяется с большой погрешностью из-за малой разности  $T_{cp1}(t(\beta))$  и  $T_{cp2}(t(\beta))$ .

**Таблица 2 – Сравнение моделирования кинетической функции**

Степень отверждения, $\beta$	Модель 1	Модель 2	Модель 3	Нейронная сеть	Эксперимент
	Логарифм кинетической функции, $\ln \Phi(\beta)$				
0,003	13,84	13,95	13,85	13,90	13,53
0,164	13,69	13,66	13,68	13,68	13,72
0,347	13,39	13,27	13,34	13,37	13,45
0,642	12,65	12,38	12,56	12,62	12,61
0,743	12,24	11,92	12,13	12,21	12,16
0,967	9,66	9,53	9,64	9,65	9,71

Таким образом, предложена приемлемая для решения задачи оптимизации и технических расчетов модель описания кинетики процесса отверждения термореактивных полимерных композитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев, О.С. Оптимизация режима отверждения изделий из полимерных композитов на основе клеевых препрегов / О.С. Дмитриев, В.Н. Кириллов, С.В. Мищенко, С.О. Дмитриев // Клеи, герметики, технологии. – 2009. – № 5. – С. 17–24.

2. Дмитриев, О.С. Влияние режимов термообработки на геометрические и механические характеристики углепластиковых трубчатых элементов / О.С. Дмитриев, И.В. Малков // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2016. – Т. 22, № 3. – С. 427–438.

3. Дмитриев, О.С. Интегрированная информационно-измерительная система исследования свойств и расчета режимов отверждения полимерных композитов / О.С. Дмитриев, С.В. Мищенко, А.О. Дмитриев, И.С. Касатонов, С.О. Дмитриев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2008. – Т. 14, № 2. – С. 230–240.

4. Kamal M.R., Sourour S. Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure // Polymer Engineering and Science. – 1973. – Vol. 13, No. 1. – pp. 59–64.

УДК 620.197

В.А. Брыксина<sup>1</sup>, Н.А. Курьято<sup>2</sup>, Л.Д. Родионова<sup>1</sup>, Л.Г. Князева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Россия

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, Россия

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО МАСЛА

Сталь является универсальным строительным материалом, широко используемым во многих областях. Однако стальные металлоконструкции могут быть повреждены различными механическими, структурными или химическими факторами, из которых коррозия является наиболее распространенной. Коррозия вызывает структурные повреждения оборудования и деталей из металлов и сплавов на строительных предприятиях, в нефтехимической переработке, добыче руды, производстве удобрений, производстве энергии и других промышленных объектах, что приводит к перебоям в потоках, утечкам токсичных веществ и остановкам заводов, простоям производства и значительным расходам на ремонт [1].

Исходя из этого коррозия металлов представляет огромную экономическую и промышленную проблему, требующую постоянных исследований для ее потенциальных решений.

Для снижения коррозии стальных конструкций, необходимо использовать вещества, замедляющие коррозии - ингибиторы.

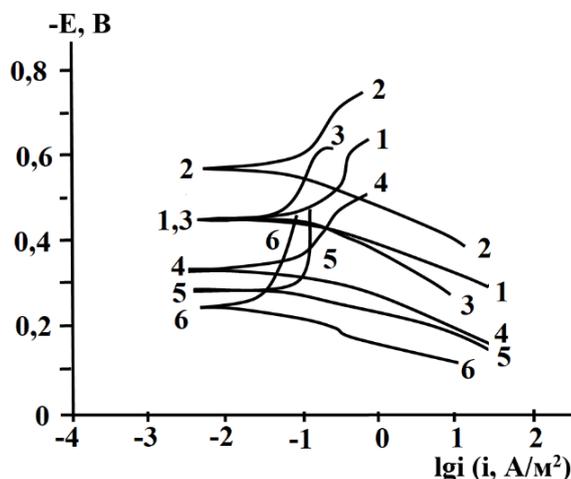
В данной работе исследовали защитную эффективность композиций на основе минерального масла М10Г<sub>2</sub>к с добавлением парафина в концентрациях 1 - 10 масс. % по отношению к стали.

### **Методика эксперимента.**

Для приготовления состава, масло нагревали до 70 °С, чтобы растворить парафин, далее его охлаждали до температуры среды. Для нанесения покрытия для гравиметрических испытаний образцы опускали в ванну консервации на 10 сек., после чего оставляли на воздухе в подвешенном вертикальном положении на 1 сутки для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки [2]. Коррозионные испытания проводили в 0,5 М растворе NaCl (ГОСТ 9.042-75). Скорость коррозии рассчитывали по потере массы образцов в процессе эксперимента. Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,66 мВ/с в электрохимической ячейке, масляное покрытие на электродах выдерживали в течение 15 минут.

### Результаты и их обсуждение.

На рисунке 1 приведены полученные поляризационные кривые в 0,5 М NaCl на стали марки Ст3.



**Рисунок 1 – Поляризационные кривые стали, покрытой защитными составами: 1 – без покрытия; 2 – М10Г<sub>2</sub>к, 3 – 1 % парафина в М10Г<sub>2</sub>к, 4 – 3 % парафина в М10Г<sub>2</sub>к, 5 – 5 % парафина в М10Г<sub>2</sub>к, 6 – 10 % парафина в М10Г<sub>2</sub>к.**

Как видно из результатов таблицы 2, пленка из минерального моторного масла снижает ток коррозии до 0,0168 А/м<sup>2</sup>. С возрастанием концентрации парафина в составе токи коррозии снижаются. При добавлении в исследуемое масло 10 масс. % парафина, наблюдается значительное снижение  $i_{кор}$  до 0,00030 А/м<sup>2</sup>, а защитная эффективность равна  $\approx 99$  %. Также можно отметить, что нанесение композиций приводит к снижению значений наклона тафелевского участка анодных кривых.

**Таблица 1 – Результаты поляризационных измерений на стали с покрытием на основе масла М10Г<sub>2</sub>к с добавлением парафина.**

Покрытие		$-E_{кор}$ , В	$i_{кор}$ , А/м <sup>2</sup>	$b_a$ , В	$b_k$ , В	Z, %
масло	парафин, масс. %					
Без покрытия		0,370	5,0100	0,102	0,056	-
М10Г <sub>2</sub> к	0	0,404	0,0168	0,160	0,067	45
	1	0,335	0,0018	0,190	0,131	94
	3	0,280	0,00059	0,182	0,027	98
	5	0,221	0,00039	0,188	0,034	99
	10	0,200	0,00030	0,144	0,023	99

Результаты гравиметрических испытаний в 0,5 М NaCl приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Коррозионные испытания образцов стали с покрытиями на основе масла М10Г<sub>2</sub>к в 0,5 М NaCl.**

Покрытие		K, (г/м <sup>2</sup> ·ч)	Z, %
масло	парафин, масс. %		
Без покрытия		0,0812	-
М10Г <sub>2</sub> к	0	0,0477	41,2
	1	0,0425	47,6
	3	0,0406	49,9
	5	0,0369	54,5
	10	0,0247	69,5

Время экспозиции 14 суток. С ростом концентрации парафина защитная эффективность составов возрастает, как и при электрохимических исследованиях. Некоторые расхождения в значениях, полученных гравиметрическим и электрохимическим методами, объясняются разной продолжительностью испытаний: в первом случае время экспозиции составило 14 суток, во втором – 15 минут.

Что касается композиций с содержанием парафина, то добавление 1-3 масс. % недостаточно, а защитное действие (Z) данных покрытий близкое к значениям пленок из масел не содержащих добавок. Высокая эффективность наблюдается у состава, содержащего 10 масс. % парафина  $\approx 69,5$  %.

Подводя итоги, можно отметить, что эти составы перспективны для дальнейших исследований, натурно-стендовых и производственных, чтобы их можно было бы рекомендовать в качестве консервационных материалов для защиты техники и оборудования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aslam R., Mobin M., Zehra S., Aslam J. A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 364. Pp. 119992.
2. Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Kur`yato N.A. Protective efficiency of oil compositions with Cortec VpCI-368D // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2021. Vol. 10. N. 2. Pp. 551-561.

Е.О. Булышева<sup>1,2</sup>, Р.А. Зильберг<sup>1,2</sup><sup>1</sup> ООО «Кайралити», Уфа, Россия<sup>2</sup> Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

## ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ХИРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА – ЦЕОЛИТА

На сегодняшний день в фармацевтике существует проблема распознавания энантиомеров биологически активных соединений, в связи с различным влиянием энантиомеров одного и того же вещества на живые организмы. Обычные электрохимические сенсоры [1,2] недостаточны для распознавания и определения энантиомеров, поскольку они не дают необходимый энантиоселективный отклик. Данная проблема решается путем модифицирования электродов хиральными селекторами посредством иммобилизации на поверхности или в объеме электрода. В качестве таких селекторов перспективу представляют различные хиральные материалы природного или синтетического происхождения, такие как алюмофосфатные и алюмосиликатные цеолиты [3-5].

Целью данного исследования является разработка и оценка аналитических возможностей нового энантиоселективного вольтамперометрического сенсора на основе пастового электрода из смеси Carboblack C и хирального селектора – цеолита MFI для экспрессного распознавания и определения энантиомеров тирозина (Тир). Экспериментально было определено оптимальное соотношение компонентов сенсора MFI@ГПЭ и составило 0.06 г цеолита на 1 г сажи.

Изучение электрохимических характеристик модифицированного и немодифицированного электродов осуществлялось методами спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и циклической вольтамперометрии (ЦВ) в редокс зонде ( $K_4[Fe(CN)_6]$  и  $K_3[Fe(CN)_6]$ ). После введения хирального селектора токи пиков на ЦВ увеличились до 80 мкА, что связано с ростом эффективной поверхности электрода. На диаграммах СЭИ наблюдалось понижение значения сопротивления переноса электрона. Чувствительность и способность сенсора MFI@ГПЭ распознавать энантиомеры оценили с помощью дифференциально-импульсной вольтамперометрии. Значения коэффициентов энантиоселективности ( $i_{p1}/i_{p2}$ ), разности потенциалов ( $\Delta E$ ), пределы обнаружения (LOD), нижние границы определяемых концентраций (LOQ) для энантиомеров Тир представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Аналитические характеристики модифицированного электрода**

Сенсор	$\Delta E$ , мВ	$i_{p1}/i_{p2}$	Диапазон определяемых концентраций, моль/л	LOD, моль/л	LOQ, моль/л
MFI@ГПЭ	1.67	40	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-3}$	$5.47 \cdot 10^{-7}$ для D-Тир $9.54 \cdot 10^{-7}$ для L-Тир	$1.86 \cdot 10^{-6}$ для D-Тир $3.18 \cdot 10^{-6}$ для L-Тир

Полученные результаты подтверждают, что сенсор MFI@ГПЭ обладает хорошими аналитическими характеристиками для распознавания и определения энантиомеров Тир.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (договор № 4992ГСИ/85545 от 03.07.2023)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зильберг, Р.А. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Р.А. Зильберг, Г.Р. Каримова, А.С. Терентьева, Ю.Б. Терес, Ю.А. Яркаяева, В.Н. Майстренко // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 84-92.
2. Зильберг, Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р.А. Зильберг, Ю.Б. Терес, Л.Р. Загитова, А.А. Жигалова, А.А. Ибрагимова // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 877.
3. Zilberg, R.A. A Voltammetric Sensor Based on Aluminophosphate Zeolite and a Composite of Betulinic Acid with a Chitosan Polyelectrolyte Complex for the Identification and Determination of Naproxen Enantiomers / R.A. Zilberg, V.N. Maistrenko, Yu.B. Teres, I.V. Vakulin, E.O. Bulysheva, A.A. Seluyanova // J. Anal. Chem. – 2023. – Vol. 78, No. 7. – P. 933-944.
4. Zilberg, R. Chiral voltammetric sensor on the basis of nanosized MFI zeolite for recognition and determination of tryptophan enantiomers / R. Zilberg, Y. Teres, M. Agliulin, I. Vakulin, E. Bulysheva, M. Sycheva, V. Maistrenko // Electroanalysis. – 2024. – Vol. 36. – P. e202300375.
5. Homochiral zeolites as chiral modifier for voltammetry sensors with high enantioselectivity / I. V. Vakulin, R. A. Zilberg, I. I. Galimov, M. A. Sycheva // Chirality. – 2023. – Vol. 36, No. 2. – P. 23635.

**VOLTAMMETRIC SENSOR MFI@GPE FOR RECOGNITION  
AND DETERMINATION OF TYROSINE ENANTIOMERS IN  
PHARMACEUTICAL AND BIOLOGICAL SAMPLES**

Today, the use of voltammetric sensors [1-5] is associated with quality control of drugs and biologically active additives, which contain enantiopure active substances, since their enantiomers have different therapeutic effects on a living organism. Such sensors can recognize and determine individual enantiomers in model solutions, tablet forms from various manufacturers, as well as the presence of non-electroactive amino acids using the voltammetric method.

In this work, tyrosine (Tyr) was chosen as the object of study. A paste electrode made from a mixture of graphitized thermal carbon black Carbolack C (GPE) and a chiral selector – MFI zeolite – was used as a working electrode. Differential pulse voltammetry was used to study the ability to recognize and determine Tyr enantiomers. On an unmodified electrode, the analytical signals of Tyr enantiomers have virtually no differences, but with the addition of a chiral modifier, differences in analytical signals were observed in the peak current ( $i_{pD}/i_{pL} = 1.58$ ) and the oxidation potentials of D- and L-Tyr ( $\Delta E_p = 20$  mV). The accuracy of the determination of Tyr enantiomers was assessed by the «introduced-found» method using model solutions of pure enantiomers. The proposed MFI@GPE sensor accurately determines the concentrations of model solutions in a wide linear range. The relative standard deviation (RSD) for the determination of Tyr enantiomers ranges from 0.9-3.1%, indicating a high degree of reproducibility. In the presence of auxiliary components of the dietary supplement «Tyrosine», the RSD indicator did not exceed 3.7%, and in the presence of the interfering influence of non-electroactive amino acids included in sports nutrition, this indicator was in the range of 1.0-3.9% over the entire linear range of determined concentrations.

The sensor's ability to recognize and determine D- and L-Tyr in tablet forms of dietary supplements from various manufacturers was also studied. The results obtained show that excipients do not affect the correct determination of enantiomers; RSD did not exceed 4.0%. Thus, the proposed sensor can be the basis for constructing analytical systems for incoming quality control of raw materials and their enantiopurity in the production of dietary supplements, sports nutrition and finished products.

The work was carried out with the financial support of the Innovation Promotion Fund (contract No. 4992GS1/85545 dated 07/03/2023)

## LITERATURE

1. Зильберг, Р.А. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Р.А. Зильберг, Г.Р. Каримова, А.С. Терентьева, Ю.Б. Терес, Ю.А. Яркаева, В.Н. Майстренко // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 84-92.

2. Homochiral zeolites as chiral modifier for voltammetry sensors with high enantioselectivity / I. V. Vakulin, R. A. Zilberg, I. I. Galimov, M. A. Sycheva // Chirality. – 2023. – Vol. 36, No. 2. – P. 23635. – DOI 10.1002/chir.23635. – EDN LORGAX.

3. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488. – DOI 10.1002/chir.23502. – EDN JWSNCA.

4. Зильберг, Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе алюмофосфатного цеолита и композита бетулиновой кислоты с полиэлектролитным комплексом хитозана для распознавания и определения энантиомеров напроксена / Р.А. Зильберг, В.Н. Майстренко, Ю.Б. Терес, И.В. Вакулин, Е.О. Булышева, А.А. Селуянова // Журн. Аналит. химии. – 2023. – Т. 78, № 7. – С. 648-661.

5. Zilberg, R. Chiral voltammetric sensor on the basis of nanosized MFI zeolite for recognition and determination of tryptophan enantiomers / R. Zilberg, Y. Teres, M. Agliulin, I. Vakulin, E. Bulysheva, M. Sycheva, V. Maistrenko // Electroanalysis. – 2024. – Vol. 36. – P. e202300375.

Л.Р. Валиахметова, Э.Ш. Исмагилова,  
А.С. Шуршина, Е.И. Кулиш  
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

## **ОСОБЕННОСТИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЦЕФАЗОЛИНА ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ЖИДКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ**

Одной из важнейших задач современной медицины является создание полимерных систем с контролируемым высвобождением лекарственных веществ. Полимерные системы позволяют осуществлять целенаправленную доставку лекарства и поддерживать концентрацию лекарственного вещества на постоянном уровне. Такие системы с пролонгированным выходом лекарственных препаратов разрабатывают для того, чтобы управлять терапевтическим эффектом, снизить побочные эффекты, решить проблему с частотой приема лекарственного препарата и улучшить восприимчивость пациента к терапии.

Особый интерес у исследователей вызывает использование в системах доставки лекарственных веществ такого полимера как хитозан. Хитозан - полимер природного происхождения, который благодаря своим ценным свойствам: бактериостатичности, биоразлагаемости, биосовместимости, отсутствию токсичности, очень перспективен для создания антибактериальных гелей, противоопухолевых и противогрибковых систем, ранозаживляющих покрытий и других систем с пролонгированным выходом лекарственных препаратов.

Целью данной работы стало изучение особенностей высвобождения цефазолина (ЦФЗ) из жидких лекарственных форм на основе хитозана (ХТЗ).

Процесс высвобождения ЦФЗ из жидкой лекарственной формы изучали методом диализа через полупроницаемую мембрану. Предварительно смешанный раствор ХТЗ с ЦФЗ помещали в целлофановый мешок и опускали в сосуд, содержащий 150,0 мл раствора ХТЗ соответствующей концентрации. Диализ проводили в термостатируемых условиях при температуре  $(37 \pm 1)$  °С. Пробы диализата по 10.0 мл отбирали через определенное время с момента начала эксперимента, восполняя взятые количества новыми порциями диализной среды. Содержание ЦФЗ в диализате определяли в указанные промежутки времени методом спектрофотометрии в УФ-области при длине волны, соответствующей максимуму поглощения ЦФЗ. В качестве раствора сравнения использовали раствор полимера. Мольное соотношение полимер:ЦФЗ составляло 1:1, 1:0.1 и 1:0.01. Концентрация растворов ХТЗ варьировалась от  $10^{-4}$  до  $10^{-2}$  моль/л. По тангенсу угла наклона

зависимости  $G_t$  – количества лекарственного вещества (в %) от введенного в систему, прошедшее через полупроницаемую мембрану к определенному моменту времени  $t$  от времени, определяли скорость выхода лекарственного препарата.

Диализ ЦФЗ из водного раствора в отсутствие ХТЗ происходит достаточно быстро, что приводит к полному прохождению ЦФЗ через полупроницаемую мембрану приблизительно за три часа. Добавление ХТЗ в раствор ЦФЗ в воде приводит к уменьшению скорости прохождения ЦФЗ через полупроницаемую мембрану.

Причина имеющего место пролонгирования может быть связана как с незначительным повышением вязкости раствора за счет введения ХТЗ, так и с наличием взаимодействия между ХТЗ и ЦФЗ, которое было показано в работе [1]. Понятно, что высвобождение ЦФЗ из комплекса с полимером происходит с меньшей скоростью, чем ЦФЗ, не закрепленного на полимерной цепи.

При дальнейшем повышении вязкости растворов ХТЗ (от концентрации  $10^{-4}$  к  $10^{-2}$  моль/л) можно было бы ожидать усиления пролонгирования высвобождения ЦФЗ. Но с увеличением концентрации происходило увеличение скорости высвобождения ЦФЗ. Данный факт можно объяснить тем, что при увеличении концентрации ХТЗ в растворе имеет место отклонение мольного соотношения ХТЗ:ЦФЗ от значения 1:1, а, следовательно, и к уменьшению количества комплексно связанного с полимером лекарства.

Таким образом, в работе было показано, что отклонение мольного соотношения ХТЗ:ЦФЗ от значений 1:1 сопровождается уменьшением пролонгирующего эффекта, вследствие уменьшения количества лекарственного вещества, закрепляемого на полимерной матрице

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shurshina, A.S. Features of the use of polyelectrolytes to prolong the action of medicinal substances / A. S. Shurshina, A. R. Galina, E.I. Kulish // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – V. 16. – I. 2. – P. 353-360.

A.A. Volkova, R.M. Shaydullina, E.O. Bulysheva,  
Yu.B. Teres, R.A. Zilberg, I.V. Vakulin  
Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

## CHIRAL COMPOSITE VOLTAMMETRIC SENSOR FOR DETERMINING NAPROXEN ENANTIOMERS

Enantiomeric purity is an important indicator of the quality of the drug Naproxen, because only the S-enantiomer of the active substance has a therapeutic effect. The presence of the R-enantiomer leads to an increase in the dose of the drug, an increase in the metabolic load on the body and the occurrence of undesirable side effects.

In addition, this drug is produced by a large number of manufacturers, so accessible, inexpensive and express quality control, combined with determining the enantiomeric purity of the drug "Naproxen" and tracking the characteristics of the metabolism of the active substance in individual patients during inpatient and outpatient treatment, is in demand.

Therefore, the development of rapid, accessible methods for determining the optically active active substance of the drug Naproxen in aqueous solutions, urine and blood plasma is an urgent task. An enantioselective composite voltammetric sensor has been developed, made of a glassy carbon electrode with a composite chiral modifier deposited on the working surface, consisting of a mixture of the polyelectrolyte complex chitosan-succinamide chitosan [1-5], betulinic acid and aluminophosphate zeolite AlPO<sub>4</sub>-11, taken in the ratio of 1 ml of a mixture of the polyelectrolyte complex with betulinic acid to 4 mg aluminophosphate zeolite.

The analytical characteristics of the proposed sensors based on the results of differential pulse voltammetric determination of the S- and R-enantiomers of the active substance of the drug "Naproxen" (n = 5, P = 0.95) are presented in Table 1.

**Table 1 – The analytical characteristics of the proposed sensors based on the results of differential pulse voltammetric determination of the S- and R-enantiomers of the active substance of the drug "Naproxen" (n = 5, P = 0.95)**

Sensor	GCE/PEC- BA/ALPO4-11	GCE/PEC - BA	GC /PEC - ALPO4-11	GCE/PEC
1	2	3	4	5
$i_{p1}/i_{p2}$	1.40	1.17	1.08	1.00
$\Delta E_p$ , mV	60	60	50	40
A, mm <sup>2</sup>	9.8	8.2	11.3	10.33
$R_{et,OM}$	649.9	867.9	251.4	250
Detection limit, $\mu\text{mol/l}$	0.15 for S- enantiomer 0.11 for R-enantiomer	-	-	-

Continuation of table 1

1	2	3	4	5
Detection limit, $\mu\text{mol/l}$	0.15 for S-enantiomer 0.11 for R-enantiomer	-	-	-
Linear range of determined concentrations, mol/l	$2.5 \cdot 10^{-5}$ – $1.0 \cdot 10^{-3}$	-	-	-
RSD, %	1.4–2.1 in model solutions 2.2–3.4 in blood plasma 2.3–3.3 in urine	-	-	-
Optimal composition of the composite	1 ml PEC-BA : 4 mg ALPO4-11	-	-	-

From the analytical characteristics presented in the table it follows that the developed composite voltammetric sensors for selective recognition and determination of naproxen enantiomers are characterized by high sensitivity and accuracy of measurement results.

The developed sensors have been successfully tested for the determination of naproxen enantiomers in model solutions of pure enantiomers and in biological fluids. These sensors have a wide linear range of detectable concentrations, low detection limits, and in terms of the enantioselectivity coefficient ( $i_{p1}/i_{p2}$ ) and  $\Delta E_p$ , these sensors are comparable to those previously described in the literature [4, 5].

The main advantages of the developed sensors are availability, ease of manufacture, low cost and stability.

#### REFERENCES

1. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 877-885. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.4. – EDN FCVYOR.

2. Вольтамперометрические сенсоры на основе композитов полиэлектролитного комплекса хитозана и  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -циклодекстринов для определения и распознавания энантиомеров метионина / Д. И. Дубровский, Л. Р. Кабирова, А. И. Хаблетдинова [и др.] // Вестник Баш-

кирского университета. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 721-727. – EDN YOOWZN.

3. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488. – DOI 10.1002/chir.23502. – EDN JWSNCA.

4. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T.V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // *Inorganics*. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117. – EDN CLFIKF.

5. A Voltammetric Sensor Based on Aluminophosphate Zeolite and a Composite of Betulinic Acid with a Chitosan Polyelectrolyte Complex for the Identification and Determination of Naproxen Enantiomers / R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko, Yu. B. Teres [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2023. – Vol. 78, No. 7. – P. 933-944. – DOI 10.1134/S1061934823070158. – EDN PUAUAY.

## **ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО ЭКСТРАГЕНТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЦВЕТКОВ НОГОТКОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ**

В настоящее время растительное сырьё является приоритетным источником биологически активных веществ (БАВ) в фармацевтической промышленности, в частности в производстве лекарственных форм (ЛФ) для наружного применения [1]. Включение БАВ растительного происхождения в состав ЛФ обусловлено не только их терапевтической эффективностью без тяжёлых нежелательных эффектов, но и благоприятным воздействием на структуру кожи и организм в целом [2].

Наиболее целесообразным способом извлечения БАВ из растительного сырья является экстракция [3]. В качестве экстрагентов используют дистиллированную воду, спирты и гликоли, их смеси с водой и др. Для использования в производстве наружных ЛФ более дерматологически приемлемыми считаются водные и водно-пропиленгликолевые экстракты, не обладающие токсичностью и содержащие разнообразные БАВ, в том числе растительные антиоксиданты. К таким соединениям относятся БАВ ноготков лекарственных. Цветки ноготков лекарственных содержат в своём составе широкий спектр БАВ – флавонолгликозиды (нарциссин и рутин), флавонолы (изорамнетин, кверцетин); каротиноиды ( $\alpha$ -,  $\beta$ -каротин), сапонины (календулозиды – гликозиды олеаноловой кислоты) и др. Высокое содержание этих веществ, в особенности полифенольной природы, способно обеспечить регенеративное и противовоспалительное действие ЛФ на основе извлечений из цветков ноготков лекарственных [4].

Цель работы – оценка экстрагируемости водой и 50 %-ым водным 1,2-пропиленгликолем (50 %-ый ВПГ) БАВ полифенольной природы из цветков ноготков лекарственных для определения оптимального экстрагента.

Исследуемые экстракты (экстрагент – дистиллированная вода и 50 %-ый водный 1,2-пропиленгликоль) готовили по отработанной ранее методике [5].

Определение суммарного содержания полифенолов и флавоноидов в экстрактах проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре марки ПЭ 5300ВИ (ООО «Экросхим», Россия) в стеклянных кюветах с толщиной оптического слоя 1 см. Согласно ГОСТ 55488-2013 и ГОСТ 13399–89 в качестве стандарта использовали галловую кислоту и рутин, кверцетин. Определение содержания

дубильных веществ в пересчёте на танин проводили методом перманганатометрии с опорой на ОФС.1.5.3.0008. Стандартизацию раствора перманганата калия осуществляли по кверцетину.

Результаты определения содержания БАВ в исследуемых экстрактах представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Фитохимический состав исследуемых экстрактов**

Показатель, мг/см <sup>3</sup>	Содержание в исследуемом экстракте	
	Водный	50 %-ый ВПГ
Полифенолы	3,88±0,39	5,38±0,54
Флавоноиды в пересчёте на рутин	591±6	660±7
Флавоноиды в пересчёте на кверцетин	266,9±2,6	292,9±2,9
Дубильные вещества	1,77±0,18	2,39±0,24

Согласно полученным данным содержание БАВ в 50 %-ом ВПГ экстракте выше, чем в водном экстракте, в среднем на 23,3 %. Данный факт может быть связан с комплексным извлечением 50 %-ым водным 1,2-пропиленгликолем как гидрофильных, так и липофильных БАВ цветков ноготков лекарственных. Полученные показатели указывают на более высокую экстрагируемость БАВ из цветков ноготков лекарственных при использовании в качестве экстрагента 50 %-ого водного 1,2-пропиленгликоля.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Noor, F., Tahir Ul Qamar, M., Ashfaq, U.A., Albutti, A., Alwashmi, A.S.S., Aljasir, M.A. Network pharmacology approach for medicinal plants: review and assessment // *Pharmaceuticals*. – 2022. – V. 15. No. 5. – Article No. 572.

2. Джатдоева, Д.Т. Комплексная оценка применения лекарственных растений в современной медицине в зависимости от биоорганических процессов // *Вестник Курской государственной сельскохозяйственной академии*. 2022. – № 9. – С. 113–117

3. Myo, H., Khat-Udomkiri, N. Optimization of ultrasound-assisted extraction of bioactive compounds from coffee pulp using propylene glycol as a solvent and their antioxidant activities // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2022. – V. 89. – Article No. 106127.

4. Deka, B., Bhattacharjee, B., Shakya, A., Ikbal, A.M.A., Goswami, C., Sarma, S. Mechanism of Action of Wound Healing Activity of *Calendula officinalis*: A Comprehensive Review // *Pharmaceutical and Biosciences Journal*. – 2021. – V. 9. – P. 28–44.

5. Вотинцева, С.А., Товстик, Е.В. Фитохимическое исследование водного экстракта из цветков ноготков лекарственных как компонента топикальных лекарственных форм // *Молодежь и наука : I сборник статей студенческого научного общества ВятГУ*. Киров: ООО «Издательство «Радуга-ПРЕСС». – 2023. – С. 129–132.

А.В. Дорохов<sup>1</sup>, Н.А. Курьято<sup>1</sup>, В.А. Брыксина<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, Россия

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов

## **ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА МЕДИ ЛЕТУЧИМ ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ В АГРЕССИВНОЙ АТМОСФЕРЕ ЖИВОТНОВОДЧЕСКИХ ПОМЕЩЕНИЙ**

Медь и ее сплавы находят широкое применение в промышленном и сельскохозяйственном производстве, благодаря высокой электро- и теплопроводности, коррозионной стойкости, легкости механической обработки и пайки.

Так как металлы используются на открытом пространстве, они подвергаются воздействию атмосферной коррозии. Замедлить коррозионные процессы можно путём применения веществ, замедляющих коррозионные процессы. С этой целью возможно применение летучих ингибиторов коррозии (ЛИК). Они наиболее эффективны в условиях хотя бы частичной герметичности вокруг защищаемого объекта, они показывают высокую защитную эффективность.

Целью нашей работы является изучение эффективности ЛИК ИФХАН-114 по отношению к меди в атмосфере со 100%-ой влажностью и дополнительно содержащей стимуляторы коррозии, характерные для животноводческих помещений.

Коррозионные испытания проводили в замкнутом пространстве в герметичных эксикаторах при 20 °С в условиях 100 % влажности воздуха ( $\psi_0 = 100 \%$ ), при действии сероводорода ( $H_2S$ ) концентрацией 10 мг/м<sup>3</sup>, диоксида углерода ( $CO_2$ ) концентрацией 0,2 об. %, аммиака ( $NH_3$ ) концентрацией 20 мг/м<sup>3</sup>.

Рассчитав потерю массы стальных образцов, рассчитывали скорость коррозии ( $K$ ) по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где  $\Delta m$  – потеря массы образца, г;  $S$  – площадь поверхности, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – длительность испытаний, ч.,

Защитное действие определяли по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100 \%,$$

где  $K_0$ ,  $K_1$  – скорости коррозии образцов из стали в неингибированной и ингибированной средах.

В присутствии ЛИК в атмосфере, содержащий углекислый газ и аммиак,  $Z = 85\%$  (таблица 1). Очевидно, молекулы активного начала ингибиторов не только препятствуют адсорбции стимуляторов коррозии, но и предотвращают окисление поверхности металла растворенным кислородом с образованием  $\text{CuO}$ .

**Таблица 1 – Защитная эффективность ИФХАН-114 при коррозии меди в среде со 100%-ой влажностью в присутствии стимуляторов коррозии ( $\tau = 10$  суток)**

Среда	$K, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$Z, (\%)$
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$	0.0100	-
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$	0.0120	-
$\text{CO}_2 + \text{NH}_3$	0.0200	-
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{ЛИК}$	0.0009	91
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{ЛИК}$	0.0030	75
$\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{ЛИК}$	0.0029	85

Скорость коррозии меди М1 в воздушной атмосфере с  $\text{CO}_2$  и составляет  $0.0120 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , при этом существенно, возрастает доля почернения поверхности из-за образования  $\text{CuO}$ . Защитный эффект ИФХАН-114 составил  $75\%$ , при совместном присутствии стимуляторов.

При одновременном присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{NH}_3$  при 240-часовом коррозионном воздействии составляет  $K = 0,0100 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Локальные поражения в виде питтингов или язв отсутствуют, но наблюдается почти полное потемнение поверхности после 240 ч коррозионного воздействия воздуха с  $H = 100\%$ . Защитный эффект ингибитора составил  $30\%$ .

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОПРОПИЛЕНОВОГО ЭФИРА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИПРОПИЛЕНА**

Благодаря высоким физическо-механическим и химическим свойствам полипропилен (ПП) является одним из широко используемых полимеров во многих отраслях промышленности, особенно в электронике, машиностроении, строительстве и других отраслях. В последние годы из-за высокой термостойкости ПП начал использоваться в медицине при изготовлении шприцев, ингаляторов, а также упаковочных изделий. Однако тот факт, что изделия из ПП неустойчивы к воздействию микробов, может ограничивать возможность их применения в данных областях. Как известно, указанный тип полимеров, наряду с высокими физико-механическими свойствами, должен обладать и антибактериальными свойствами [1].

Известны многочисленные способы придания антибактериальных свойств полимерным материалам (ПМ), одним из которых является добавление биологически активных веществ (БАВ) в состав полимерного композиционного материала (КМ) в процессе его обработки [2].

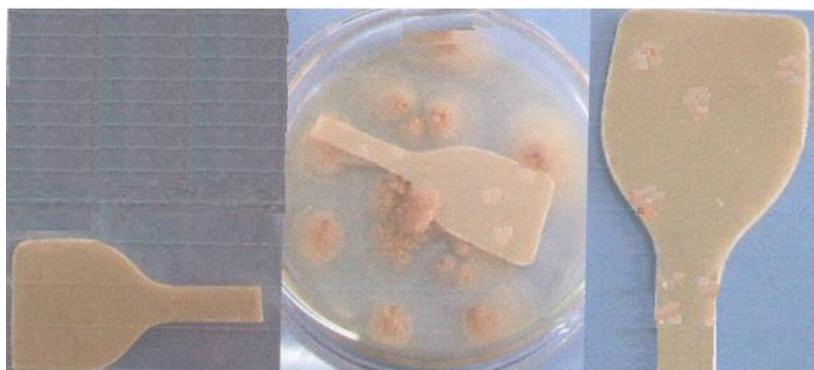
Как известно, смывание добавок с поверхности в короткие сроки уменьшает период их эксплуатации и отрицательно влияет на другие свойства антибактериальных композиционных материалов (АКМ), разработанных на основе использования простых молекулярных добавок. Для продления периода эксплуатации перспективным направлением считается использование полимеров с биологической активной группой как антибактериальной добавки при получении АКМ.

В наших предыдущих исследованиях для получения антибактериального полимера был предложен синтез и использование сополимеров аллильных и виниловых эфиров салициловой и ацетилсалициловой кислот с метилметакрилатом, а также олигоалкиловых эфиров салициловой кислоты (СК) в качестве биологически активной добавки (БАД) [3,4]. Целью представленной работы является получение и изучение свойств антибактериальных композиционных материалов на основе ПП с использованием олигопропиленового эфира салициловой кислоты в качестве БАД.

С целью получения новых КМ на основе ПП на стадии обработки в состав композиционного материала, содержащего 70 масс.% Mg(OH)<sub>2</sub> в качестве наполнителя, в качестве антибактериальной добавки были введены различные количества (0.83, 1.66, 2.60, 3.33%) олигопропилового эфира салициловой кислоты.

Для получения полимерных композиций ингредиенты КМ смешивают и затем экструдуют при температуре 160-170°C. Композиционные материалы были подготовлены на двухшнековом лабораторном экструдере (марки SJZS-10) при высокой температуре и большом напряжении смещения. Диаметр шнека экструдера составлял 10/22 мм, длина 200 мм, а скорость вращения - 57 цикл/мин. Продолжительность экструдирования каждой композиции составляла 10-12 мин. Различные композиционные материалы были разработаны с помощью метода разбавления. Затем смесь готово ПП композиции с олигопропиленовым эфиром СК гранулировали, гранулы прессовали в виде пластин толщиной 0.52 мм при температуре 170°C и давлении 14 МПа в гидравлических прессах. Полученные пластины измельчали в стандартную форму, соответствующую ГОСТу и определяли прочность и относительное удлинение в разрывном аппарате (марки WPM, VEB Rauenstein R-40, TUR-2092). Таким образом, на основе олигопропиленового эфира салициловой кислоты были получены АКМ различного состава.

Изучены антибактериальные свойства полученных композиционных материалов. В качестве тест-культур использовали такие микромисеты, как *Aspergillus niger*, *A.ochraseus*, *Penicillium cuclopium*, *Cladosporium herbarium*, *Fusarium moniliforme* и *F.oxysporium*. Представленные композиционные материалы помещали в питательную среду (солодовый агар) на 30 дней и проводили выращивание грибов. По истечении времени пластические материалы исследовали под микроскопом и сравнивали с исходным состоянием (рис. 1,2).



До выращивания

После 30-дневного выращивания

**Рисунок 1 – Исследование антибактериальных свойств ПП композиционного материала**



До выращивания

После 30-дневного выращивания

**Рисунок 2 – Исследование антибактериальных свойств композиционного материала на основе ПП (ПП комп. + олигопропиленовый эфир СК (2.60%))**

В результате исследований ни в одном из испытанных пластиковых материалов не было обнаружено изменений в визуальных или микроскопических изображениях (рис. 1,2). Этот факт можно рассматривать как указание на то, что они устойчивы к грибам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Донцова, Э.П. Полимерные материалы с антимикробными свойствами / Э.П. Донцова, О.А. Жарненкова, А.Г. Снежко // журн. Пластикс. – 2014. – № 1,2. – С. 30–35.
2. Munoz-Banilla, A. Polymeric materials with antimicrobial activity / A. Munoz-Banilla, M. Fernandez-Garcia // Progress Polymer, Sci. –2012. – V. 37. – P. 281–339.
3. Расулзаде, Н.Ш. Синтез и исследование потенциальных биологически активных олигоалкиловых эфиров ацетилсалициловой кислоты / Н.Ш. Расулзаде, Г.М. Сафарова // Евразийский Союз Ученых. – 2017. – N 5 (38). – С. 76–79.
4. Rasulzadeh, N.Sh. The research of antibacterial properties of methyl methacrylate and methacryloylsalicylate copolymers / N.Sh. Rasulzadeh, A. H. Azizov, E. A. İbadov, S. G. Zeynalova, N. Sh. Rasulov // Azerbaijan chemical journal. – 2017. – N 3. – P. 17–20.

А.А. Ермолаева, В.Г. Алексеев  
Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия

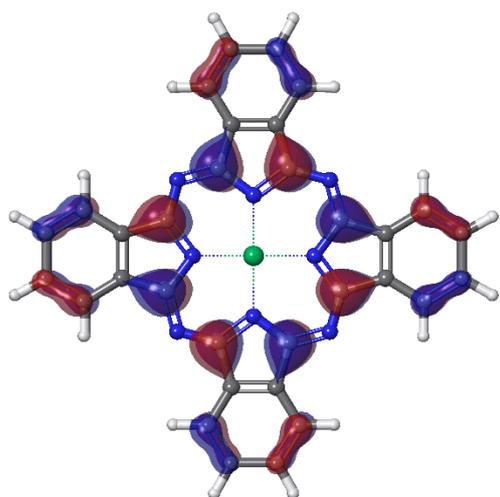
А.А. Крылов  
Тверской государственной медицинский университет, г. Тверь, Россия

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА

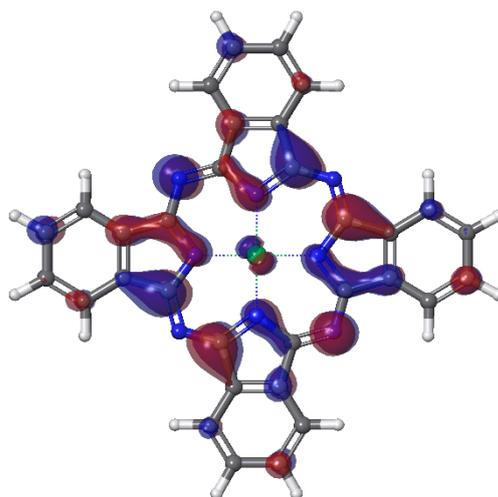
Рассчитаны компьютерные модели молекул фталоцианиновых комплексов магния(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), палладия(II). Все квантовохимические расчёты выполнены в программе Jaguar (Schrodinger, LLC) методом функционала электронной плотности (DFT) с использованием базиса LACV3P\*\*++ с полным набором поляризационных и диффузных функций для всех атомов. Базис LACV3P\*\*++ является аналогом базиса 6-311G\*\*++, часто используемого в квантовохимических расчётах. При этом LACV3P\*\*++ отличается тем, что в нём учитывается эффективный потенциал ядра для тяжёлых атомов, т.е. влияние внутренних электронных оболочек на внешние. В данном случае тяжелыми атомами являются атомы металлов. Учёт поляризационных и диффузных функций необходим, поскольку в структурах моделируемых молекул содержатся полярные связи и ароматические циклы. Был использован meta-GGA функционал  $r^2$ SCAN-D3(BJ) [1], выбор которого был сделан на основе сравнительного расчёта с использованием нескольких функционалов (B3LYP-D3(BJ), B97-D3(BJ), BP86-D3(BJ), CAM-B3LYP-D3(BJ), M06-2X-D3, MN15-L, PBE-D3(BJ), PW6B95-D3(BJ),  $r^2$ SCAN-D3(BJ)) молекулы фталоцианата кобальта(II), структура которой была исследована экспериментально методом РСА [2]. Также хорошие результаты при расчёте геометрии и энергии электронных орбиталей фталоцианиновых комплексов металлов методом DFT даёт использование GGA функционалов PBE-D3(BJ) и BP86-D3(BJ).

Все рассчитанные модели фталоцианатов металлов имеют одинаковую плоскую структуру, которая определяется плоской жёсткой структурой фталоцианинового макроцикла. Замена металла практически не влияет на структурные параметры органической части молекулы, изменяют только длины связей металл–азот.

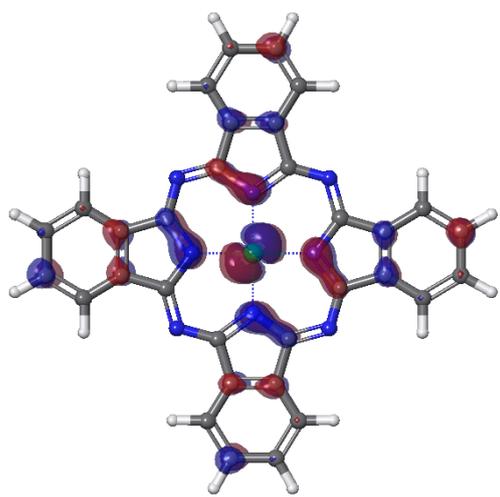
Рассчитанные значения  $E(\text{HOMO})$ ,  $E(\text{LUMO})$  и  $E_g = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$  представлены в табл. 1 в сравнении с экспериментальными данными. Видно, что для всех моделей результаты расчёты близки к экспериментальным.



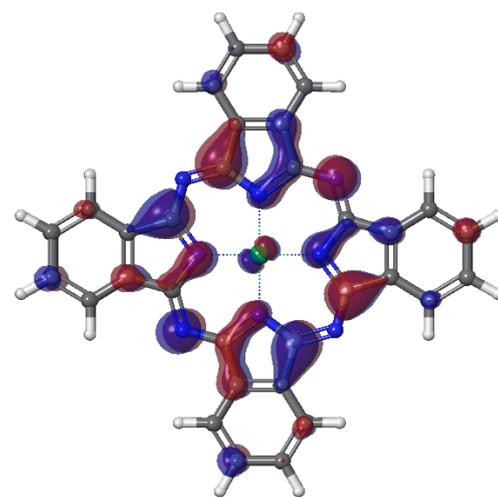
HOMO



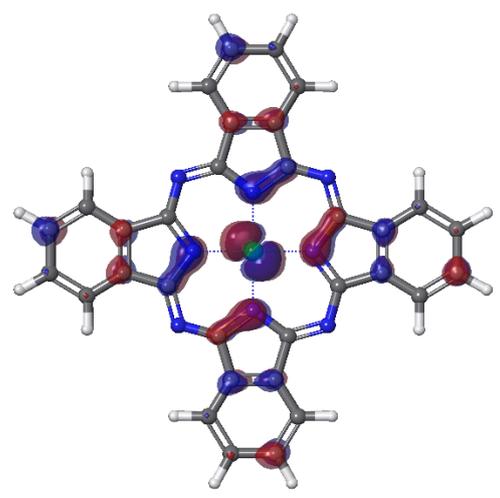
LUMO



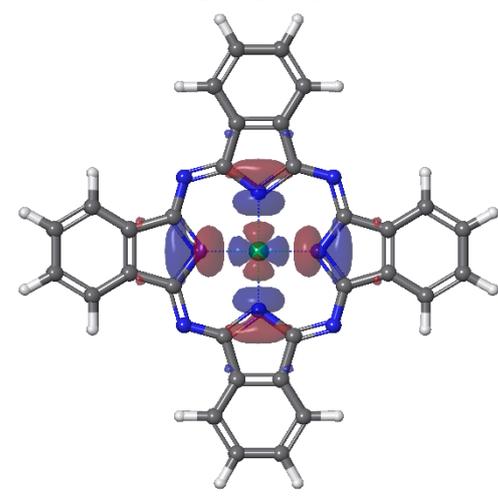
HOMO-1



LUMO+1

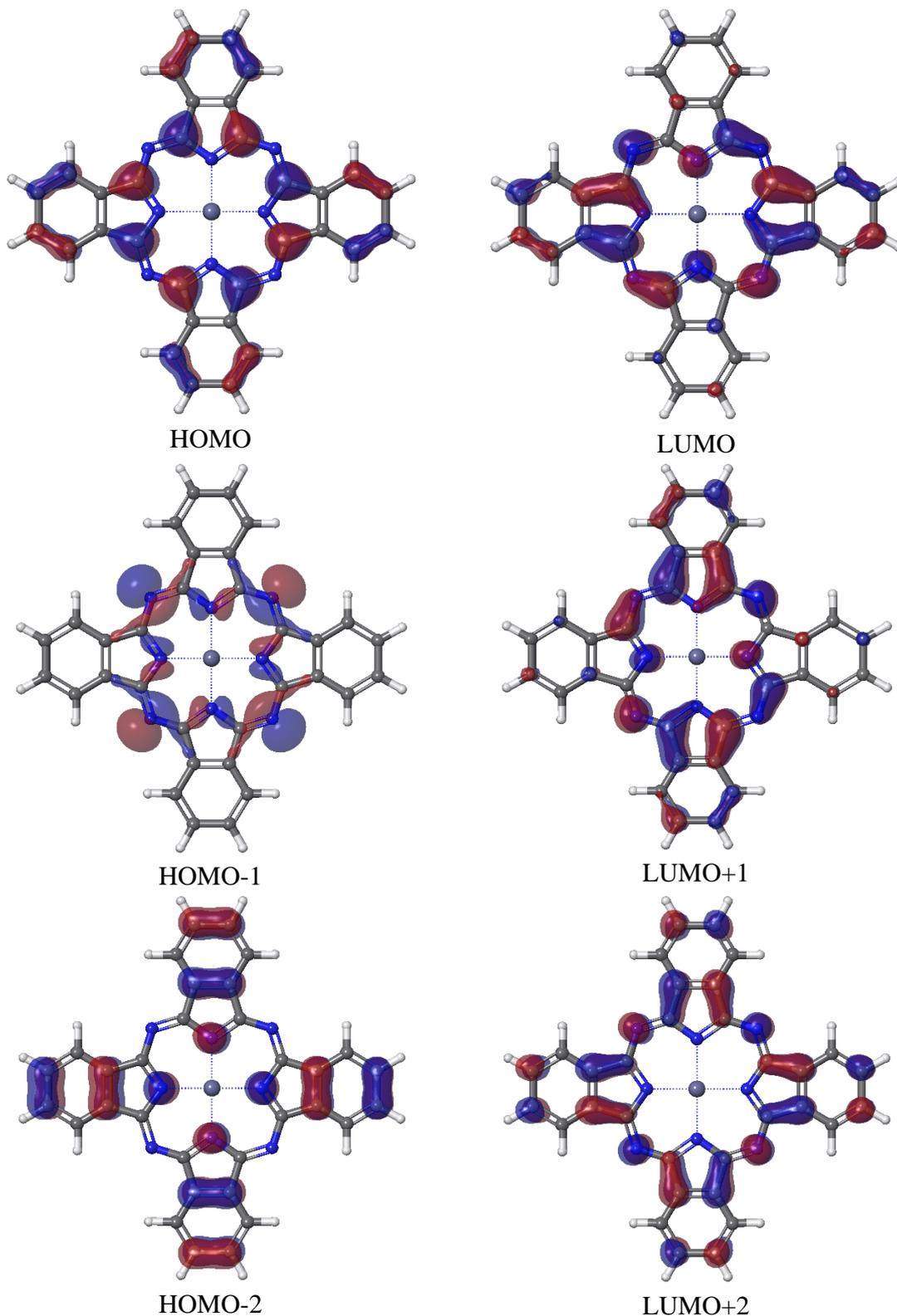


HOMO-2



LUMO+2

Рисунок 1 – Изображения электронных орбиталей молекулы NiPc



**Рисунок 2 – Изображения электронных орбиталей молекулы ZnPc**

Расчёты показали, что в молекулах фталоцианатов металлов с незавершённым d-подуровнем (Co, Ni, Cu, Pd) d-орбитали металла

участвуют в формировании молекулярных электронных орбиталей. В молекулах фталоцианатов металлов, не имеющих d-электронов (Mg), либо имеющих завершённый d-подуровень (Zn) такого эффекта не наблюдается. Изображения поверхностей электронных орбиталей для моделей молекул

**Таблица 1 – Значения энергий электронных орбиталей в молекулах фталоцианатов металлов**

Энергия, эВ	Молекула					
	MgPc	CoPc	NiPc	CuPc	ZnPc	PdPc
E(НОМО) расчёт	-5.00	-4.99	-5.02	-5.01	-5.02	-5.10
E(НОМО) эксперимент [3]	–	-5.0	-5.3	-5.2	-5.0	–
E(LUMO) расчёт	-3.53	-3.44	-3.47	-3.52	-3.53	-3.50
E(LUMO) эксперимент [3]	–	-3.4	-3.6	-3.6	-3.4	–
E <sub>g</sub> расчёт	1.47	1.55	1.55	1.49	1.49	1.60
E <sub>g</sub> эксперимент [3]	–	1.6	1.7	1.6	1.6	–

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Furness, J.W. Accurate and Numerically Efficient r2SCAN Meta-generalized Gradient Approximation / J. W. Furness, A. D. Kaplan, J. Ning, J. P. Perdew, J. Sun // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2020. – V.11. – P. 8208 – 8215.
2. Ballirano, P. X-ray Powder Diffraction Structure Reinvestigation of the  $\alpha$  and  $\beta$  Forms of Cobalt Phthalocyanine and Kinetics of the  $\alpha \rightarrow \beta$  Phase Transition / P. Ballirano, R. Caminiti, C. Ercolani, A. Maras, M.A. Orru // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – V. 120, N. 49. – P. 12798-12807.
3. Ikushima, A.J. Valence and conduction band edges of metal-phthalocyanines and carrier behavior / A. J., Ikushima, T., Kanno, S., Yoshida, A. Maeda // Thin Solid Films. – 1996. – V. 273, Iss. 1-2. – P. 35–38.

Д.Н. Жерновников<sup>1</sup>, Н.А. Курьято<sup>1</sup>,  
В.А. Брыксина<sup>2</sup>, А.В. Дорохов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования  
техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, Россия

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Россия

## ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ЛЕТУЧИМ ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ

Среди всех конструкционных металлических материалов стали и сплавы на её основе являются наиболее распространёнными материалами, широкое применение которых обусловлено сочетанием хороших технологических и высоких прочностных свойств. Также на этапе проектирования с целью применения металлических конструкций и изделий, необходимо учитывать факторы, способствующие развитию коррозии: избегать образования зон скопления влаги, использовать материалы с низким содержанием углерода и других примесей, ускоряющих коррозионные процессы. С целью противокоррозионной защиты возможно применение летучих ингибиторов коррозии (ЛИК) [1]. Но их использование возможно при полной или хотя бы частичной герметизации защищаемого пространства. В целом, правильный выбор метода противокоррозионной защиты и его реализация позволят обеспечить надёжную защиту от атмосферной коррозии и продлить срок службы материалов [2].

Целью настоящей работы является изучение эффективности летучего ингибитора коррозии ИФХАН-114 в атмосфере со 100%-й влажностью, а также дополнительно содержащей стимуляторы коррозии ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ).

Коррозионные испытания проводили в замкнутом пространстве в герметичных эксикаторах при 20 °С в условиях 100 % влажности воздуха ( $\psi_0 = 100 \%$ ), при действии сероводорода ( $H_2S$ ) концентрацией 10 мг/м<sup>3</sup>, диоксида углерода ( $CO_2$ ) концентрацией 0,2 об. %, аммиака ( $NH_3$ ) концентрацией 20 мг/м<sup>3</sup>.

Рассчитав потерю массы стальных образцов, рассчитывали скорость коррозии ( $K$ ) по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где  $\Delta m$  - потеря массы образца, г;  $S$  – площадь поверхности, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – длительность испытаний, ч.

Защитное действие определяли по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100 \%,$$

где  $K_0$ ,  $K_1$  – скорости коррозии образцов из стали в неингибированной и ингибированной средах.

Были проведены коррозионные испытания при 100%-й влажности, а также дополнительно вводились стимуляторы коррозии. Длительность испытаний 240 ч (таблица 1). В атмосфере в присутствии  $CO_2$  и  $NH_3$  скорость коррозии стали снижается  $\approx$  в 7 раз при введении ингибитора, а защитный эффект его составляет 86 %. Аналогичная картина наблюдается и в среде  $NH_3$  и  $H_2S$  ( $Z = 83$  %).

**Таблица 1 – Результаты гравиметрических испытаний стали Ст3 в отсутствии / присутствии ЛИК ИФХАН-114**

Атмосфера со 100%-й влажностью воздуха, дополнительно содержащая $CO_2$ и $NH_3$	
$K$ , (г/м <sup>2</sup> ·ч)	$Z$ , %
0.0089 / 0.0012	- / 86
Атмосфера со 100%-й влажностью воздуха, дополнительно содержащая $CO_2$ , $NH_3$ , $H_2S$	
$K$ , (г/м <sup>2</sup> ·ч)	$Z$ , %
0.035 / 0.002	- / 94
Атмосфера со 100%-й влажностью воздуха, дополнительно содержащая $CO_2$ и $H_2S$	
$K$ , (г/м <sup>2</sup> ·ч)	$Z$ , %
0.073 / 0.004	- / 94
Атмосфера со 100%-й влажностью воздуха, дополнительно содержащая $NH_3$ и $H_2S$	
$K$ , (г/м <sup>2</sup> ·ч)	$Z$ , %
0.030 / 0.0051	- / 83

Что касается атмосферы, содержащей  $CO_2$  и  $H_2S$ , то эффективность ингибитора в этих условиях возрастает и составляет 94 %. Эффективная защита наблюдается и в атмосфере, содержащей все три стимулятора коррозии  $\approx$  94 % (таблица 1).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в исследуемых условиях использование ЛИК ИФХАН-114 оказалось достаточно эффективно, а действие существенно зависит от природы стимуляторов коррозии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Курьято Н.А, Защита латуни от атмосферной коррозии летучим ингибитором коррозии ИФХАН-114 / Н.А. Курьято // Державинский форум – 2019. – Т. 3. – № 9. – С. 113-120.

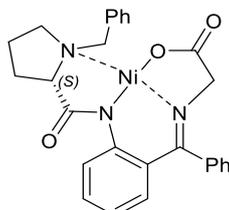
2. Князева, Л. Г. Влияние агрессивных атмосфер животноводства на коррозию металлов / Л. Г. Князева, А. В. Дорохов, Н. А. Курьято, В. Д. Прохоренков // Наука в центральной России. – 2020. – № 1(43). – С. 69-80.

A.F. Zekieva, R.M. Shaydullina, G.I. Ishmakaeva  
Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

## PASTE ELECTRODE MODIFIED BY COMPLEXING NICKEL (II) WITH CHIRAL LIGANDS FOR DEFINITIONS AND RECOGNITION OF ATENOLOLE ENANTIOMERS

The main components of voltammetric methods for the analysis of optically active substances in model solutions, in the presence of a wide range of excipients or in biological fluids, are enantioselective voltammetric sensors (EVS) [1]. Increased availability, reliability of enantiomer recognition, sensitivity and other characteristics are primarily ensured by chiral selectors, which are used to construct these sensors. As chiral selectors in the creation of enantioselective voltammetric sensors widely use chelate complexes of transition metals [2-5], which are capable of providing the necessary enantioselectivity and are stable under the conditions of an electrochemical experiment.

This work is devoted to the development of a voltammetric sensor based on a paste electrode made of graphitized thermal carbon black Carbolblack C (GPE), modified with a complex compound of nickel (II) with chiral ligands (BPB - Gly - Ni (II)-4)\*, for the determination and recognition of enantiomers of atenolol (Atn) and assessing its analytical capabilities.



**Figure 1 – Complex compound (S)-BPB- Gly - Ni(II)-4**

Based on the results of scanning electron microscopy, it was established that the modifier is evenly distributed on the surface of the GPE. The root-mean-square roughness ( $S_q = 33 \mu\text{m}$ ) of the GPE / (S) -BPB - Gly - Ni (II) -4 sensor was calculated. The effective surface area of GPE / (S) -BPB - Gly - Ni (II) -4, calculated from the results of cyclic voltammetry, was  $7.51 \pm 0.53 \text{ mm}^2$ .

The analytical characteristics of the proposed sensor have been studied: the linear range of detected concentrations is from  $1 \cdot 10^{-4}$  to  $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , with detection limits for R- Atn  $4.51 \cdot 10^{-6}$  and for S- Atn  $2.76 \cdot 10^{-6}$ . Greater sensitivity ( $S = 11.72 \mu\text{A}/\text{mM}$ ) the sensor exhibits to S- Atn. The relative standard deviation ( $S_r$ ) does not exceed 0.7%. The developed

sensor has been successfully tested for the determination and recognition of Atn enantiomers in mixtures of enantiomers, in the presence of interfering components of tablet forms ( Sr = 0.6–3.4%), in biological fluids ( Sr urine 1.3–3.5%, Sr human blood plasma 1.1–4.1%).

*\*The studied sample of CS was provided by the Laboratory of Asymmetric Catalysis of the Institute of Organoelement Compounds named after. A.N. Nesmeyanov RAS.*

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, grant No. 23-23-00340*

## LITERATURE

1. Maistrenko, V. N. Enantioselective voltammetric sensors based on chiral materials / V. N. Maistrenko, R. A. Zilberg // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2020. – T. 75. – No. 12. – P.1080-1096. – DOI 10.31857/S0044450220120105. – EDN ZJLBKT.

2. Enantioselective voltammetric sensors based on amino acid complexes Cu ( II), Co(III), Zn(II) / R.A. Zilberg, L.R. Zagitova, I.V. Vakulin [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2021. – T. 76. – No. 12. – P. 1111-1122. – DOI 10.31857/S004445022112015X. – EDN KHIJYY

3. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu( II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg , T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // *Inorganics*. – 2022. – Vol. 10. – No. 8. – P. 117. – EDN CLFIKF.

4. Voltammetric sensor based on a polyelectrolyte complex and an amino acid complex of copper ( II ) for the recognition and determination of tyrosine enantiomers / R. A. Zilberg, Yu. B. Teres , L. R. Zagitova [etc.] // *Bulletin of the Bashkir University*. – 2021. – T. 26, No. 4. – P. 877-885. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.4. – EDN FCVYOR .

5. Voltammetric determination of tyrosine enantiomers in pharmaceutical and biological samples / R. A. Zilberg, G. R. Karimova, A. S. Terentyeva [etc.] // *Bulletin of the Bashkir University*. – 2021. – T. 26. – No. 1. – P. 84-92. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.14. – EDN UHMZSC.

## **БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВНЕКЛЕТОЧНОЙ КЛЕТОЧНОЙ КОММУНИКАЦИИ**

Изучение межклеточной коммуникации имеет огромное значение для понимания многих аспектов здоровья и болезней. Межклеточная коммуникация играет ключевую роль в развитии, регенерации и функционировании органов и тканей, а также может быть связана с патологиями, такими как рак, иммунные расстройства и нейродегенеративные заболевания [1, 2]. Понимание межклеточной коммуникации важно для разработки новых лекарственных препаратов и оценки их эффективности. Для полного понимания этого процесса необходимо разрабатывать новые методы и технологии исследования, включая разработку новых подходов к визуализации и измерению сигналов между клетками, а также моделей и систем для эффективного воспроизведения условий в организме для изучения межклеточной коммуникации. Такие усилия могут значительно расширить наше понимание биологических процессов и улучшить диагностику и лечение многих заболеваний. Успех исследования передачи сигналов зависит от используемых методов и материалов. Поэтому необходима разработка новых подходов и систем для изучения обнаружения межклеточной коммуникации.

В данной работе разработана система, состоящая из паттернов гидроксиапатита, демонстрирующая пьезоэффект, и биосенсоров на основе углеродного волокна для обнаружения электрических сигналов в клеточных культурах (Рисунок 1). Разработанная система не нарушает целостность клеточной мембраны. Клетки расположены на самоорганизующихся гидроксиапатитных паттернах, образующих ткань и общающихся посредством пространственно-распространяющихся волн ионов кальция, натрия и калия. Данные волны возникают в результате положительной обратной связи, вызванной активацией каналов  $\text{Ca}^{2+}$ . Ионоселективные микроэлектроды на основе волокон, закрепленные над паттернами, используются для регистрации токов ионов натрия, калия, кальция во внеклеточном пространстве. Норэпинефрин используем для активации каналов  $\text{Ca}^{2+}$ , что приводит к внутриклеточному высвобождению  $\text{Ca}^{2+}$  между клеточными культурами по разным закономерностям.



**Рисунок 1 – Схема изучения клеточной коммуникации с использованием гидроксиапатитных паттернов и ион-селективных электродов**

Добавление норэпинефрина приводит к перераспределению кальция, калия и натрия во внеклеточном пространстве. Обнаружено волновое распространение электрических сигналов с постепенным ослаблением передачи сигналов вдоль гидроксиапатитных паттернов и между кольцами. Удивительно, что новый подход к обнаружению межклеточной коммуникации позволяет одновременно обнаруживать ионы в клеточной системе сразу в нескольких местах на паттернах и несколько ионов одновременно.

Наша концепция основана на локализации клеток на самоорганизующихся гидроксиапатитных паттернах, подходит не только для изучения межклеточной коммуникации, но и для других фундаментальных биомедицинских исследований.

*Эта работа была поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, РФФ №19-79-10244*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yoon, J.-Y. Chemically-induced osteogenic cells for bone tissue engineering and disease modeling / J.-Y. Yoon, N. Mandakhbayar, J. Hyun, D.S. Yoon, K.D. Patel, K. Kang, H.-S. Shim, H.-H. Lee, J.-H. Lee, K.W. Leong, H.-W. Kim // *Biomaterials*. – 2022. – 289. – 121792.
2. Snyder, Y. Strategies for development of decellularized heart valve scaffolds for tissue engineering / Y. Snyder, S. Jana // *Biomaterials*. – 2022. 288. – 121675

## ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДА В РАСТВОРАХ

В настоящее время в мире возросло внимание к проблеме йодного дисбаланса в системе «окружающая среда – организм человека». Низкое содержание йода в почве и воде становится причиной недостатка его в пище, выращенной на этой почве.

Всемирная организация здравоохранения уделяет повышенное внимание контролю и профилактике недостатка йода в пищевой цепи человека. Сегодня количество людей в мире, страдающих от недостатка йода, составляет около 1,5 миллиардов. Заболевания из-за недостатка йода – это заболевания, которые при надлежащем контроле полностью излечимы.

Содержание йода в организме имеет огромное значение для роста и развития внутренних органов, функционирования различных систем, обмена веществ, трансформации энергии. Недостаток йода приводит к проблемам в работе головного мозга, снижению работоспособности, повышению утомляемости, развитию различных патологий [1].

Нами разработана новая технология контроля содержания йода в воде, почве, растениях, пище, фармацевтических препаратах.

Основная идея заключается в том, что предлагаемая нами технология определения йода прямым титрованием нитратом серебра [2], отличается тем, что перед анализом водный раствор аналита подвергается электролизу для генерации молекул йода и не требует приготовления нескольких титрованных растворов, строгого соблюдения рН растворов, использования дополнительного раствора йодата калия.

В настоящее время анализ йодсодержащих соединений зиждется на технологии перевода этого неорганического элемента из исследуемых объектов в раствор и прямым титрованием по Фаянсу или по Кольтгофу, а также, обратным титрованием по Фольгарду. Используемые технологии в анализе йода требуют приготовления и расхода нескольких титрованных растворов, а дорогостоящий титрант (нитрат серебра) используется в избытке.

Дополнительные сложности такой технологии вызваны необходимостью изменения и строгого соблюдения рН растворов, а сопутствующие посторонние ионы снижают чувствительность адсорбционного индикатора.

Кроме того, проблемной является необходимость приготовления

ния, создания особых условий хранения и использования дополнительного раствора йодата калия, введение которого обеспечивает образование неучтенного молекулярного йода. Особыми условиями хранения раствора йодата калия служит потребность в таре из темного стекла и затемненное место хранения, т.к. раствор этого сильного окислителя разлагается на свету [3].

Авторы [4] констатируют, что существует много аналитических методов, доступных для обнаружения и измерения йода и его различных видов в сложных биологических матрицах, однако не создано идеального метода, который одновременно был бы точным, чувствительным, дешевым и быстрым.

Тем не менее, нами предложен оригинальный способ определения йода прямым титрованием нитратом серебра, который отличается тем, что перед анализом водный раствор аналита подвергается электролизу для генерации молекул йода.

Задачей способа, является обеспечение присутствия  $I_2$  в системе ( $I_2 + KI +$  крахмал) электролизом аналита по реакции:



Поставленная задача решается тем, что через пробу аналита в течение нескольких секунд (до появления синего окрашивания анализируемого раствора) пропускается постоянный ток для осуществления электролиза по приведенной выше схеме реакции.

Техническим результатом является упрощение процесса анализа, ускорение этой процедуры и повышение точности анализа, благодаря созданию аналитической системы  $I_2 + KI +$  крахмал за счет кратковременного электролиза с исключением использования дополнительного реактива йодата калия  $KIO_3$ .

Для осуществления инновационного способа определения йода использовали:

- анализируемые растворы, приготовленные минерализацией 20 г объектов исследования, содержащих микроколичества йода при температуре 550-600 °С в муфельной печи [5] с последующим растворением золы;

- титрант (нитрат серебра 0,05 М);
- 1% раствор крахмала;
- разведенную серную кислоту (1 : 10) для создания слабокислой среды;
- электролизер с угольными электродами.

Пример 1. Определение содержания йода в морской капусте.

Проба морской капусты массой 20 г, озоленная в муфельной пе-

чи, растворялась водой и помещалась в мерную колбу на 50 мл. Аликвота в 2 мл помещалась в колбу для титрования, содержащую 25 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора крахмала, несколько капель раствора серной кислоты и подвергалась электролизу при напряжении 1,7 В и катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> на несколько секунд (до появления синего окрашивания раствора) на угольных электродах. Титрование аликвоты осуществлялось раствором нитрата серебра до исчезновения синего окрашивания.

Присутствие других галогенов не мешает определению содержания йода, т.к. растворимость йодида серебра из всех галогенидов серебра минимальна ( $PP_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$ ,  $PP_{AgBr} = 4,4 \cdot 10^{-13}$ ,  $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ ).

Найдено: содержание йода в морской капусте 247 мг/100 г продукта при нормативе 300 мг/100 г [6].

Пример 2. Определение содержания йода в салате листовом.

Проба листового салата массой 20 г, озоленная в муфельной печи, растворялась водой и помещалась в мерную колбу на 50 мл. Аликвота в 2 мл помещалась в колбу для титрования, содержащую 25 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора крахмала, несколько капель раствора серной кислоты и подвергалась электролизу при напряжении 1,7 В и катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> на несколько секунд (до появления синего окрашивания раствора) на угольных электродах. Титрование аликвоты осуществлялось раствором нитрата серебра до исчезновения синего окрашивания.

Найдено: содержание йода в салате листовом 7,8 мг/100 г продукта при нормативе 8 мг/100 г [6].

Пример 3. Определение содержания йода в картофеле.

Образец картофеля массой 20 г, озоленный в муфельной печи, растворялся водой и помещался в мерную колбу на 50 мл. Аликвота в 2 мл переносилась в колбу для титрования, содержащую 25 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора крахмала, несколько капель раствора серной кислоты и подвергалась электролизу при напряжении 1,7 В и катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> на несколько секунд (до появления синего окрашивания раствора) на угольных электродах. Титрование аликвоты осуществлялось раствором нитрата серебра до исчезновения синего окрашивания.

Найдено: содержание йода в картофеле 5,3 мг/100 г продукта при нормативе 5 мг/100 г.

*На конкурсе «Инновационный потенциал Тверского государственного университета» новая технология анализа йода получила высокую оценку и была удостоена Диплома III степени.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Копылова Екатерина Юрьевна, Перевощикова Нина Константиновна, Зинчук Сергей Фадеевич Современные проблемы дефицита йода // *Мид.* 2010. №3. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-problemy-defitsita-yoda>

2. Пат.2788747 Российская Федерация, МПК G01N 27/44 Способ определения йода / Козликова Е.Е., Толкачева Л.Н., Никольский В.М., Доботолова Г.Г., заявитель и патентообладатель ТвГУ. – №2022111673. заявл. 28.04.22, опубл. 24.01.23, Бюл. №3.

3. «Вольтамперометрическое определение йода в пищевых продуктах». Методические указания. МУК 4.1.1187-03.

4. Гиносян А.В., Оганесян А.С. Сравнительный анализ методов определения йода в биологических жидкостях // *Медицинская наука Армении НАН РА*, 2017, Т. LVII, № 1, С. 12-21.

5. Табаторович А.Н., Резниченко И.Ю. Технология и оценка качества пастилы, обогащенной йодом // *Техника и технология пищевых производств*, 2016, Т.40, №1, С. 61-66.

А.А. Кузьмина, А.А. Батракова, И.В. Новиков,  
В.В. Александрийский, В.А. Бурмистров,  
ИГХТУ, г. Иваново, Российская Федерация

## ХИРАЛЬНОСТЬ И СПИРАЛЬНАЯ СКРУЧИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ХЛОРИНА Е6 13(N)-МЕТИЛАМИД-15,17-ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР

Работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию влияния природы металла-комплексобразователя на закручивание нематической фазы комплексами на основе модифицированного природного хлорина е6. Методом поляризационной микроскопии изучена индукция спиральных фаз в смесях ЖК на основе цианобифенилов и макроциклических металлокомплексов MADMECl, измерены температуры просветления и шаг спирали мезофаз. Обнаружено сильное влияние металла на температуру фазового перехода и НТР (helical twisting power) Установлено, что наибольшей НТР и степенью термической дестабилизации мезофазы обладает наиболее акопланарный и оптически активный Ni комплекс MADMECl.

Несомненный интерес представляет влияние природы металла на способность исследуемых комплексов к индукции спиральных жидкокристаллических фаз. Поэтому в настоящей работе были исследованы растворы MADMECl и его комплексов в нематической смеси алкоксицианобифенилов СВ-2. Появление текстур отпечатков пальцев и колец Ньютона в поляризованном свете (рис.1) однозначно свидетельствуют о возникновении спиральной жидкокристаллической фазы под действием введенных хиральных допантов.



а

б

Рисунок 1 – а) Текстура «отпечатков пальцев» смеси СВ-2 с 1,54% Ni-MADMECl 70<sup>0</sup>С; б) Система колец Ньютона той же смеси 25<sup>0</sup>С (длина волны монохроматического света 551нм)

Поляризационная микроскопия была использована для определения температур просветления систем ЖК – хиральный макрогетероцикл, являющихся мерой термостабильности мезофазы при различных концентрациях допантов.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости относительной температуры просветления ( $T/T_{NI}$ , где  $T_{NI}$  – температура перехода нематик – изотропная жидкость ЖК без добавки). В табл. 1 приведены наклоны зависимостей  $T/T_{NI}=f(n_2)$  которые количественно характеризуют степень воздействия допанта на термостабильность мезофазы. На основе количественного анализа системы колец Ньютона методом Гранжана-Кано (см. экспериментальную часть) были измерены значения шага спирали хиральных нематиков и рассчитаны величины энергии закручивания спиральной структуры (helical twisting power НТР) по уравнению [1]:

$$\text{НТР} = (p \cdot c \cdot \underline{r})^{-1},$$

где  $p$  – шаг спирали,  $c$  – мольная доля допанта,  $r$  – его энантиомерная чистота.

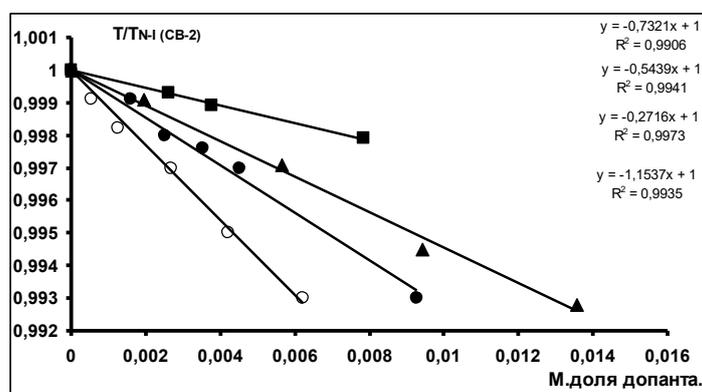


Рисунок 2 – Фрагменты фазовых диаграмм ЖК смеси с -●- MADMESl; -▲- Zn-MADMESl; -■- Cu-MADMESl; -○- Ni-MADMESl

Концентрационные зависимости НТР приведены на рис. 3, максимальные значения НТР - в табл. 1.

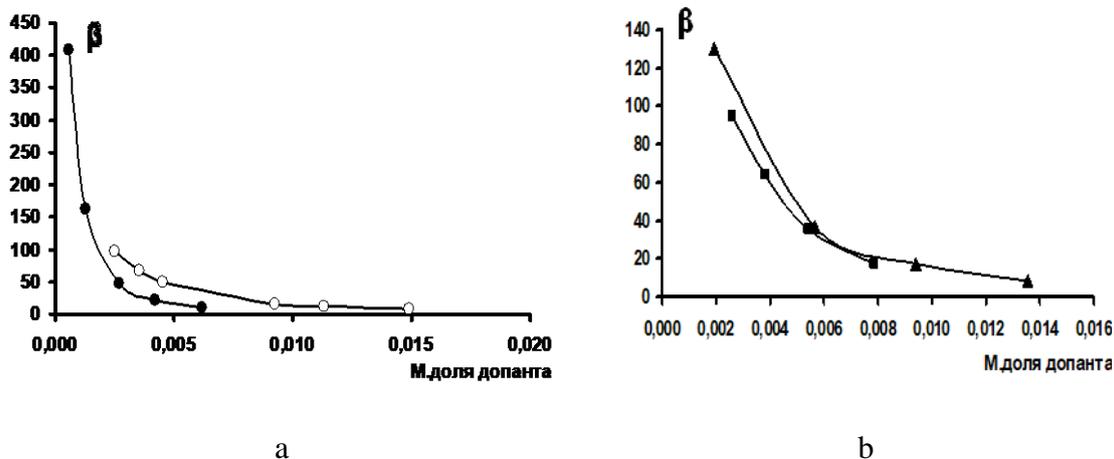


Рисунок 3 – Влияние концентрации допанта на его эффективность закручивания мезофазы нематического ЖК. а) -○- MADMESl; -●- Ni-MADMESl; б) -▲- Zn-MADMESl; -■- Cu-MADMESl

Данные, представленные на рис. 2,3 и в табл.1, свидетельствуют о сильном влиянии природы металла комплексов MADMECl на их поведение в структуре нематического жидкого кристалла.

**Таблица 1 – Влияние металла на степень термической дестабилизации мезофазы ЖК ( $\beta=d(T/T_{NI})/dn_2$  и максимальное значение энергии закручивания нематического ЖК НТР.**

Допант	$\beta$ , мол.доли <sup>-1</sup>	НТР <sub>макс</sub> , МКМ <sup>-1</sup>
MADMECl	-0,73	97,9
Zn-MADMECl	-0,54	130,4
Cu-MADMECl.	-0,27	94,5
Ni-MADMECl	-1,15	409,2

Так, комплекс образование может как повышать, так и понижать параметры, приведенные в табл.1. Прежде всего, обращает внимание аномально высокие значения как  $\beta$ , так и НТР никелевого комплекса производного хлорина еб. Причиной высокого НТР является большая оптическая активность, связанная с наибольшей акомпланарностью комплекса, сильные взаимодействия с ЖК и вклад супрамолекулярной хиральности.

Однако сильное искажение плоской структуры макроцикла при образовании Ni-MADMECl приводит не только к эффективной индукции спиральной ЖК фазы, но и сопровождается снижением способности допанта к эффективному встраиванию в ориентационно упорядоченную структуру ЖК. Безметалльный макроцикл MADMECl и его Zn комплекс, обладая наибольшей копланарностью и незначительной оптической активностью (см. выше), тем не менее демонстрируют среднюю способность к хиральной индукции и близкие значения  $\beta$  [2]. В то же время, медный комплекс со средней акомпланарностью и достаточно высокой хиральностью незначительно дестабилизирует мезофазу, но не проявляет высокой НТР (табл.1).

По-видимому, как и в случае Ni-MADMECl, существенную влияния на поведение цинкового и медного комплексных допантов в ЖК могут иметь структура сольватов допант-ЖК и обусловленная ею супрамолекулярная хиральность.

Следует отметить, что увеличение содержания всех макроциклических добавок приводит к снижению НТР вследствие ассоциации последних, как это было показано ранее.

Исследовано влияние природы металла-комплексобразователя на хиральность и способность к закручиванию нематической фазы макрогетероциклическими комплексами на основе модифицированного природного хлорина еб. Методом поляризационной микроскопии изучена индукция спиральных фаз в смесях ЖК на основе цианобифе-

нилов и макроциклических металлокомплексов MADMECl, измерены температуры просветления и шаг спирали мезофаз. Обнаружено сильное влияние металла на температуру фазового перехода и НТР (helical twisting power).

Установлено, что наибольшей НТР и степенью термической дестабилизации мезофазы обладает наиболее акомпланарный и оптически активный Ni комплекс MADMECl.

*Работы проводились в рамках гос. задания Министерства науки  
и высшего образования Российская Федерация  
(№ FZZW-2023-0009.)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Burmistrov, V.A.; Alexandriysky, V.V.; Koifman, O.I. Influence of the molecular structure of a nematic solvent on hydrogen bonding with non-mesomorphic proton donors. *Liq. Cryst.* 1995, 18, 657–664.
2. Burmistrov, V.A.; Novikov, I.V.; Aleksandriiskii, V.V.; Belykh, D.V.; Startseva, O.M.; Koifman, O.I. Chirality transfer from chlorin e6 13(N)-methyamide-15,17-dimethyl ester and its nickel complex to nematic liquid crystals. *J. Mol. Liq.* 2022, 347, 118

Н.А. Курьято<sup>1</sup>, Л.Г. Князева<sup>1</sup>, А.В. Дорохов<sup>1</sup>, В.А. Брыксина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», г. Тамбов, Россия

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», г. Тамбов

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДИ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

В последние годы исследователи во всем мире предприняли множество попыток для получения супергидрофобных покрытий на поверхности металлов и их сплавов таких как: железо, медь, алюминий, магний, цинк и т. д. Интерес к супергидрофобным покрытиям связан с тем, что они затрудняют попадание коррозионной среды к поверхности подложки, что обеспечивает превосходные антикоррозионные характеристики, поэтому получение таких покрытий простыми методами является актуальной задачей. Традиционно под гидрофобными понимают материалы и покрытия, угол смачивания которых превышает  $90^\circ$  (рисунок 1). Особенностью таких материалов является неустойчивость тонких смачивающих водных слоев на их поверхностях. Гидрофобность – свойство, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя толщиной в несколько нм [1].

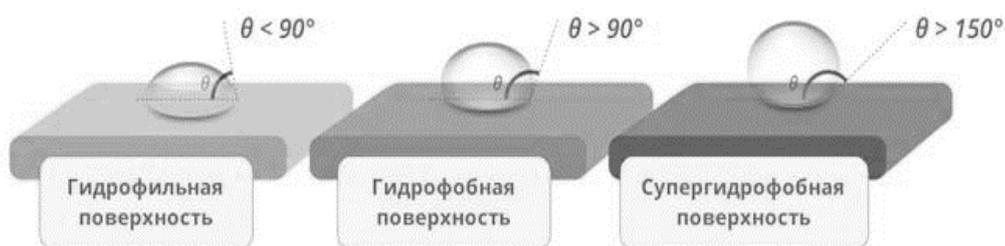


Рисунок 1 – Классификация покрытий по характеристикам смачиваемости

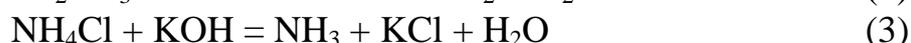
Считается, что для придания супергидрофобных свойств поверхности металла, необходимо получить на ней микро и наношероховатости и обработать составами, снижающими поверхностное натяжение [1]. Добиться этого можно, используя метод электроосаждения.

Целью нашей работы является исследование коррозионной стойкости супергидрофобных поверхностей на меди в атмосфере со 100 %-й влажностью, дополнительно содержащей стимуляторы коррозии  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ .

На медную пластину с размерами 30x30x1 мм осаждали никель из 0,074 М этанольного раствора NiCl<sub>2</sub> и 0,080 М миристиновой кислоты при напряжении 30 В между медными пластинами в течение 10 минут. Равные промежутки времени катод был ориентирован к аноду разными сторонами пластины. Углы смачивания в 5 различных точках на поверхности покрытия измерялись с помощью капель дистиллированной воды, объемом 3-4 мкл с использованием прибора тензиометра (Easy Drop, KRUSS, Германия) [2].

Коррозионные испытания проводили в герметичных эксикаторах объемом 7 л с заданной относительной влажностью воздуха Н = 100 %, при комнатной температуре. Эксикатор закрывали крышкой, герметизируя стык вакуумной смазкой. В газовую фазу герметичного эксикатора с образцами исследуемых металлов вводился один из стимуляторов коррозии – CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S или NH<sub>3</sub> в фиксированной концентрации, которая оставалась постоянной в течение всего эксперимента [3].

Стимуляторы коррозии получали непосредственно в герметичных эксикаторах, в которых находились и образцы металлов. Их получали с учетом рассчитанных концентраций исходных реагентов по реакциям:



Экспозиция медных пластин с супергидрофобным покрытием в атмосфере со 100-%-ной влажностью, содержащей 2 или 3 из исследуемых стимуляторов коррозии в течение 94 суток, практически не привела к изменению краевых углов смачивания (изменения не превышали 1°) образцов (таблица 1).

**Таблица 1 – Значения краевого угла смачивания на поверхности медной фольги**

Продолжительность экспозиции, сутки	Угол контакта (Θ), °, в атмосферах со стимуляторами коррозии			
	H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S + NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S + NH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>
0	154	150	148	154
40	154	150	147	154
94	153	149	148	154

Зафиксировали незначительные изменения массы образцов (0,0009-0,003 г), видимо, связанные с отцеплением с поверхности металла миристината меди. Видимых признаков коррозионных разрушений во всех исследуемых атмосферах не наблюдалось.

Подводя итоги, можно отметить, что после экспозиции в течение 94 суток покрытия на меди, полученные предложенным способом, сохранили супергидрофобность и защитные свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

3. Бойнович, Л.Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 7. – С. 619-638.

4. Цыганкова, Л.Е. Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом / Л.Е. Цыганкова, А.А. Урядников, А.В. Дорохов, Н.В. Шель, А.Н. Дорохова, Н.А. Курьято // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – № 26 (1). – С. 7-16.

5. Вигдорович, В.И. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования в атмосфере животноводческих помещений / В.И. Вигдорович, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля, В.Д. Прохоренков, А.В. Дорохов, Е.Г. Кузнецова, А.А. Урядников // Российская сельскохозяйственная наука. – 2017. – № 1. – С. 55-58.

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПАРФЮМЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ С ДОБАВЛЕНИЕМ КАКАОВЕЛЛЫ

Косметика (от др.-греч. κοσμητική – «искусство украшать, наряжать», далее от κοσμητικός, κοσμέω) представляет собой вещества или смеси веществ, предназначенные для нанесения непосредственно на внешний покров человека (кожу, волосяной покров, ногти, губы) или на зубы и слизистую оболочку полости рта, целью которых является очищение, улучшение внешнего вида и придание приятного запаха лицу, телу и другим органам человека. [1]

Производство косметической продукции набирает обороты по всему миру, потребителям представляются различные образцы. Например, профессиональная косметика, использующая преимущественно в салонах красоты, парикмахерских, обладающая наиболее качественным улучшенным составом, и ни в чем не уступающей ему ценой, с течением времени только увеличивает охват наших рынков. Много иностранных известных марок, имена которых могут считать «гарантом качества» с каждым годом все больше и больше появляются на наших прилавках. Популярность таких образцов не всегда может быть оправданной, множество косметических средств белорусского производства ценятся даже больше среди потребителей.

Косметическая отрасль Республики Беларусь – один из самых молодых сегментов промышленности республики, однако за сравнительно короткий срок продукция белорусских предприятий успела получить широкое признание не только на отечественном рынке, но и за рубежом. Белорусская косметика стала брендом, узнаваемым как в Беларуси, так и в СНГ, Балтии, США, Канаде, Израиле, Германии и других странах Европы, Азии, Африки, Америки. Белорусские производители косметики, парфюмерии и бытовой химии удерживают свои позиции за счет расширения и модернизации производств, все больших вложений в маркетинг, в разработку новых видов продукции, отвечающих современным направлениям динамично развивающегося рынка. [2]

На данный момент в республике Беларусь ведущими предприятиями по производству косметической продукции являются: ЗАО «Витэкс» и СП «Белита», ООО «Эксклюзивкосметик-М» и другие.

На сегодняшний день мы смело можем классифицировать продукцию косметических средств. Основу составляют две разновидности

сти: так называемая «уходо́вая» или ухаживающая косметика – средства и продукты по уходу за волосами, ногтями, полостью рта и кожей лица, рук, тела и ног, и декоративная косметика – различные продукты, предназначенные для улучшения внешности человека или для маскировки мелких дефектов внешнего вида.

Цель работы – приготовление сахарного скраба с добавлением какаоовеллы.

Сахарный скраб – это один из типов механических скрабов, который содержит сахар как основной абразивный ингредиент. Он используется для удаления омертвевших клеток кожи, стимуляции кровообращения и повышения уровня увлажнения кожи. Сахарный скраб обычно рекомендуется для более чувствительных типов кожи, так как он мягче по сравнению с другими абразивными частицами, такими как соль или кофейная гуща. Он также может содержать питательные масла или другие ухаживающие ингредиенты для дополнительного увлажнения и питания кожи.

Скраб из сахара обладает массой полезных свойств:

- улучшает кровообращение в тканях;
- разгоняет лимфу;
- очищает поры;
- удаляет омертвевшие клетки;
- убирает жирный блеск и матирует;
- смягчает кожу;
- восстанавливает эпидермис. [3]

Какаоовелла – шелуха какао бобов. Побочным продуктом производства какао тертого является какаоовелла – оболочка (шелуха) его бобов. Какаоовелла содержит до 17 % клетчатки и лишь 3-4 % жира, отличается повышенной твердостью, трудно поддается измельчению, поэтому не может применяться при изготовлении шоколада. Однако отходы эти очень полезны, их практическое применение весьма разнообразно [4].

Плод какао содержит семена, погруженные в липкую жидкость. Эти семена называются какао-бобами и окружены оболочкой, которая называется какаоовеллой рис. 1.

Главные абразивы скраба – это сахар и какаоовелла. Также в состав входят различные масла и отдушка.

Сахарный скраб для тела с добавлением какаоовеллы сделает кожу нежной, гладкой и подтянутой. Он деликатно очищает и обновляет кожу, мгновенно преображая её. Стимулирует кровообращение и лимфодренаж, что способствует улучшению тонуса кожи.



**Рисунок 1 – Состав плодов какао**

В состав скраба входят ингредиенты, которые заботятся о красоте кожи на каждом этапе очищения:

- мелкие гладкие частицы сахара и какаоветлы в основе не травмируют кожу;
- сочетание масел способствуют увлажнению, смягчению и заживлению кожи;
- аромат кофе добавляют скрабу теплую и притягательную ноту.

Ежедневно только на одной кондитерской фабрике перерабатывают более 10000 кг какао-бобов. После переработки остаются отходы производства – какаоветла. Раньше никто не знал, что делать с отходами производства, но сейчас какаоветлу используют в медицине, садоводстве и животноводстве.

Эта разработка дает возможность использовать какаоветлу при производстве косметической продукции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции(товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю), раздел 4 «Требования к парфюмерно-косметической продукции и средствам гигиены полости рта»: Введ. 28.05.2010. – Решением Комиссии таможенного союза №299. – 52 с.

1. Косметический рынок Беларуси – состояние и перспективы развития [Электронный ресурс]. – [http://edoc.bseu.by:8080/bitstream/edoc/76425/1/BlinovaE.L.\\_s.\\_287\\_288.pdf](http://edoc.bseu.by:8080/bitstream/edoc/76425/1/BlinovaE.L._s._287_288.pdf). – 04.03.2024

2. Контактное производство косметики [ Электронный ресурс ]. – <https://rekish.by/kontraktное-proizvodstvo-skraba-dlja-tela/>. – 04.03.2024

3. Какао-порошок из какаоветлы – описание, получение, применение [Электронный ресурс ]. – <https://techno-centr.ru/about/news/kakaoporoshok-iz-kakaovelly--opisanie-poluchenie-primenenie/>. – 05.03.2024

Р.Ю. Лаздин, А.С. Шуршина, Е.И. Кулиш  
Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа, Россия

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Переработка растворов полимеров является одним из основных способов производства полимерных материалов биомедицинского назначения. Так, растворы полисахаридов, таких как хитозан (ХТЗ), натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), натриевая соль сукцинилата хитозана (СХТЗ) и др. весьма перспективны при создании мягких лекарственных форм. При их производстве актуальной является проблема разработки методов направленного регулирования структуры полимеров в растворе как способа формирования комплекса свойств получаемых из раствора материалов [1, 2]. Например, необходимым условием использования раствора полимера в качестве основы для создания мягкой лекарственной формы является проявление им псевдопластичного поведения и явно выраженной вязкоупругости. Наиболее простым и удобным методом наблюдения за имеющимися местными структурными изменениями в растворах полимеров является реологический метод. При использовании этого метода легко определить, когда у полимера не имеется внутренней структуры, т.е. раствор полимера представлен изолированными макромолекулами, а когда в нем начинается структурообразование. Обусловлено это тем, что реологические свойства растворов полимеров характеризуются некоторыми особенностями. Например, вязкость растворов полимеров часто зависит от величины прикладываемого напряжения, скорости сдвига или частоты осцилляции, т.е. этим принципиально отличается от ньютоновских жидкостей, для которых вязкость является константой. Как правило, растворы полимеров проявляют псевдопластичный характер течения, так как их вязкость уменьшается с увеличением напряжения и скорости сдвига, а также частоты осцилляции. В данной работе реологические измерения водных растворов проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при температуре 25°C в режиме осцилляции (в области линейной вязкоупругости) в диапазоне частот осцилляции  $f$  от 0.01 до 10 Герц.

Реологическое исследование растворов полисахаридов - ХТЗ, СХТЗ и КМЦ в осцилляционном режиме, выявило, что в том случае, когда концентрация полимера в растворе не велика, растворы ведут себя подобно ньютоновским жидкостям. Но повышение концентрации

полимеров приводит не только к увеличению вязкости, но и к изменению характера зависимости вязкости от частоты осцилляции. Например, растворы СХТЗ с концентрации ниже 0.5 г/дл ведут себя как типичные ньютоновские жидкости, а с выше 0.5 г/дл – как псевдопластичные жидкости. Одновременно в этом, при увеличении концентрации СХТЗ в растворе происходит закономерное увеличение вязкости, особенно резкий рост которой начинается при концентрации порядка 1 г/дл. Резкий рост вязкости обусловлен структурированием полимера в растворе и формированием физической пространственной сетки зацеплений при концентрации  $C_e$ . Прочность пространственной сетки невелика, поскольку предел текучести в этих условиях не формируется.

В области  $C_e$  реологическое поведение трех изучаемых полимеров хорошо описывается моделью Максвелла для вязкоупругой жидкости. Об этом свидетельствуют значения модуля накоплений и модуля потерь, определяемые из реологического эксперимента. В области  $C_e$  значения модуля накоплений для всех изученных полимеров меньше, чем значения модуля потерь. Однако, дальнейшее увеличение содержания полимера в растворе приводит к тому, что при некоторой концентрации полимера в растворе  $C_{гел.}$ , модуль накоплений во всем изученном диапазоне частот становится больше модуля потерь. Именно в этой области концентраций раствор теряет текучесть, система становится гелеобразной, т.е. сохраняет форму и не растекается под действием собственного веса.

Таким образом, изучая реологическое поведение растворов полисахаридов, можно определить диапазон концентраций полимера, в которых он может выступать в качестве основы для мягкой лекарственной формы (в области  $C_{гел.}$ ). Для растворов ХТЗ значение  $C_{гел.}$  составило 4 г/дл, а для растворов СХТЗ и КМЦ - 10 и 1 г/дл, соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lazdin, R.Y. Possibility of producing semisolid dosage forms based on aqueous solutions of chitosan succinamide in the presence of modification additives / R.Y. Lazdin, V.V. Chernova, M.V. Bazunova, V.P. Zakharov, E.I. Kulish // Russian Journal of Applied Chemistry – 2020. – V. 93. – I. 1. – P. 65-71.
2. Kulish, E.I. Structure formation as a method of forming physicomachanical characteristics of films obtained from aqueous solutions of certain polysaccharides / E.I. Kulish, R.Y. Lazdin, A.S. Shurshina, S.V. Kolesov, E.M. Zakharova, V.P. Zakharov // Polymer Science. Series A. – 2021. – V. 63. – I. 1. – P. 54-62.

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu (II) И Zn (II) ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ПРОПРАНОЛОЛА

Пропранолол, 1-[(1-Метилэтил)амино]-3-(1-нафталенилокси)-2-пропанол - это бета-адреноблокатор, который используется для лечения высокого кровяного давления, стенокардии (болей в груди), аритмий сердца, ангины и других сердечно-сосудистых заболеваний [1]. Пропранолол является хиральным соединением, что означает, что у него есть два оптических изомера, которые отличаются друг от друга конфигурацией атомов в пространстве. Эти энантиомеры называются S-пропранолол и R-пропранолол.

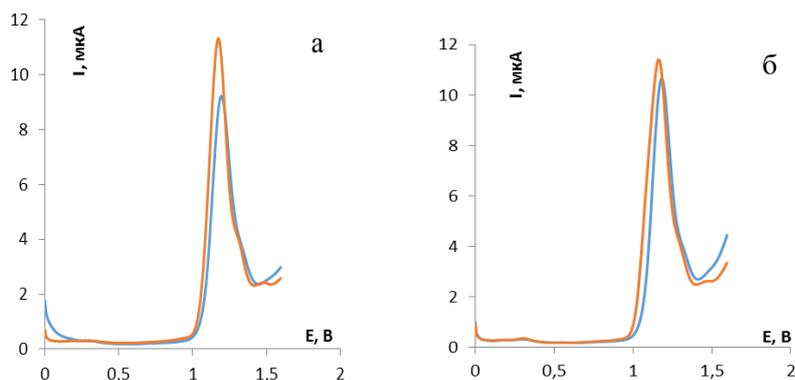
Энантиомеры пропранолола отличаются друг от друга по фармакологической активности. Например, R-пропранолол обладает более выраженной активностью в отношении антиаритмического действия, тогда как S-пропранолол более активен в отношении бета-адреноблокирующего действия. Поэтому разработка простых и высокоэффективных сенсоров для их распознавания является одной из приоритетных задач [2-5].

В работе были рассмотрены  $\alpha$ -аминокислоты (S-Ala, S-Phe) и хелатные комплексы на их основе в качестве хиральных селекторов при разработке сенсоров для распознавания энантиомеров пропранолола. Наилучших результатов удалось достичь, используя в качестве модификаторов:  $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ - $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$  и  $[\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})]$ - $[\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , Мы полагаем, что такой результат обеспечивается как большим сродством комплексов к энантиомерам пропранолола, так и их диастереомерной природой, в отличие от индивидуальных аминокислот, которые содержат всего один оптически активный центр. Из дифференциально-импульсных вольтамперограмм (рис. 2) определили разницу потенциалов окисления  $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$  и  $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ , а также коэффициенты энантиоселективности  $i_{pS}/i_{pR} = 1.37$  и  $i_{pS}/i_{pR} = 1.12$  для СУЭ/ПЭК-  $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ - $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$  и СУЭ/ПЭК- $[\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})]$ - $[\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$  соответственно.

Изучены аналитические характеристики композитных сенсоров: линейный диапазон определяемых концентраций сохраняется в диапазоне  $2.5 \times 10^{-5}$  до  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л на сенсорах СУЭ/ПЭК- $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ - $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$  и от  $5.0 \times 10^{-5}$  до  $1.0 \times 10^{-3}$  моль/л на сенсорах СУЭ/ПЭК- $[\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})]$ - $[\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Предел обнаружения 0.90 мкМ для S-Prp и 1.24 мкМ для R-Prp на СУЭ/ПЭК- $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ - $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$ .

Phe)<sub>2</sub>]; 0.78 мкМ для S-Prp и 0.87 мкМ для R-Prp на СУЭ/ПЭК-[Zn(S-Ala)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]-[Zn(S-Phe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)].

Сенсоры были успешно апробированы для определения энантиомеров пропранолола в биологических жидкостях. Относительное стандартное отклонение при определении энантиомеров пропранолола в моче колеблется в пределах 1.9 – 2.5 %, в плазме крови – в пределах 2.1 – 3.5 %.



**Рисунок 2 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы 1 мМ раствора пропранолола на (а) СУЭ/ПЭК-[Cu(S-Ala)<sub>2</sub>]-[Cu(S-Phe)<sub>2</sub>], (б) СУЭ/ПЭК-[Zn(S-Ala)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]-[Zn(S-Phe)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (серная кислота, скорость развертки потенциала 0.2 В/с).**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Black, J.W. A.F. Crowther, R.G. Shanks, L.H. Smiths, A.C. / Domhurst. A new adrenergic beta - receptor antagonist. *Lancet*. 1964. №1. P.1080.

2. A. V. Sidel'nikov, V. N. Maistrenko, R. A. Zil'berg [et al.] / An enantioselective voltammetric sensor for the recognition of propranolol stereoisomers. *Journal of Analytical Chemistry*. – 2017. – Vol. 72, No. 5. – P. 575-581.

3. Р. А. Зильберг, Ю. А. Яркаева, Ю. Р. Проворова [и др.] / Вольтамперометрическое определение энантиомеров пропранолола в модельных растворах лекарственных форм и биологических жидкостях. *Аналитика и контроль*. – 2018. – Т. 22, № 3. – С. 292-302.

4. R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] / Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes. *Inorganics*. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117.

5. Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II) / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 76, No. 12. – P. 1438-1448. – DOI 10.1134/S1061934821120145. – EDN FJIVJ.

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И 3D ПЕЧАТИ**

В современном мире все больший интерес вызывает использование 3D печати. Производство изделий сложной геометрии, высокая скорость изготовления детали, снижение ручного труда, уменьшение себестоимости готового изделия – ключевые преимущества данной технологии. Трехмерная печать может быть успешно использована во многих отраслях промышленности: автомобилестроении, робототехнике, авиастроении, медицине и т.д.

Полиолефины являются одними из наиболее широко используемых материалов в мире. Они обладают широким спектром свойств, включающих в себя прочность, гибкость и прозрачность. Однако данные ВМС не применяются для печати вследствие наличия технических сложностей при послойном изготовлении моделей, связанных с узким интервалом между температурой плавления (130-145°C) и застывания (100-120 °C).

В последние годы наблюдается растущий интерес к разработке новых полимерных материалов с улучшенными характеристиками. Однако одним из факторов, замедляющих процесс внедрения данной технологии в потоковое производство, является отсутствие методики исследования, позволяющей гарантировать качество новых полимерных материалов и работоспособность созданных из них изделий.

Целью данной работы стало исследование создания полиолефинов, пригодных для 3-D печати, проверка качества материала и изготовленного изделия.

Регулирование качества материала достигается путем варьирования состава. С целью получения возможности применения полиолефинов в 3-D печати могут быть использованы следующие виды добавок (присадок):

- Неорганические добавки ( $\text{CaCO}_3$ , тальк, кремнезем);
- Нанодобавки (пластинчатые нанонаполнители, нанотрубки);
- Модификаторы воздействия;
- Армирующие волокна (стекловолокно, волокна на растительной основе).

Наиболее распространенными требованиями к полимерным материалам являются: долговечность, прочность, экологичность и безопасность. Для придания полиолефинам необходимых характеристик, упомянутых выше, используются различные типы добавок: светостабилизаторы, термостабилизаторы, нуклеаторы, минеральные наполнители, рециклизаторы и т.д.

Состав материала для печати необходимо варьировать в зависимости от требуемых от материала свойств и области применения будущего изделия. Синтезированный материал необходимо подвергнуть комплексному исследованию для оценки его физико-химических свойств.

Текущие автоматизированные системы поиска позволяют идентифицировать любое известное соединение. Однако главная задача в области химии высокомолекулярных соединений связана с изучением свойств полимеров, структура которых ранее не была исследована.

Для идентификации полимеров необходимо снять их ИК-спектр, который представляет собой зависимость относительной интенсивности проходящего света от длины волны или волнового числа. На спектр полимера накладывают условие хорошей разрешимости. При идентификации полимерных материалов сначала анализируют наличие полос поглощения в области валентных колебаний двойной связи и области деформационных колебаний этих связей. Следующим шагом является полное сопоставление других полос поглощения к определенным атомным группировкам, составляющим звено макромолекулы, - для этого используют таблицы характеристических частот некоторых групп.

Для определения степени кристалличности полимеров - отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей - используется рентгенография на малых углах. Если образец недоступен в полностью аморфной или кристаллической форме, то проводится линия, соединяющая самые низкие значения между кристаллическими пиками. Интенсивность рассеяния выше этой линии указывает на присутствие кристаллической фазы.

Применение данного метода анализа в изучении структуры полимеров усложняется из-за наличия кристаллических областей, разбросанных в аморфном материале, что создает широкий размытый фон на рентгенограммах кристаллического вещества. Анализируя такую рентгенограмму, можно определить процентное содержание кристаллической фазы.

Проведение вышеперечисленных анализов дает возможность подтвердить структуру полученного материала.

Помимо анализа качества материала и подтверждения его пригодности к применению в аддитивных технологиях необходимо также проводить исследование готового продукта. 3D печать проводится при достаточно высоких значениях температуры, которая может оказать влияние на состав и свойства итогового изделия. Следовательно, необходимо повторное проведение ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа. Также для оценки работоспособности готового продукта необходимо провести исследования механических свойств образца, химической и термической стойкости, а также произвести замеры плотности как основного преимущества полимерной 3D печати.

Химическая стойкость – это одно из свойств, которое принадлежит полимеру и позволяет ему выдерживать воздействие агрессивных сред. Список агрессивных сред, которые оказывают влияние на свойства полимерных материалов, крайне обширен, но может быть систематизирован по самым распространенным группам.

Для определения устойчивости полимерных материалов к агрессивным средам существуют государственные стандарты, которые оценивают устойчивость материала в баллах. Чем выше балл, тем больше материал сопротивляется воздействию агрессивной среды. Согласно ГОСТ 12020, устойчивость материалов к агрессивным средам оценивается на основе изменения их массы по пятибалльной шкале.

Методы термического анализа представляют собой специфические подходы, позволяющие получить информацию о свойствах полимеров в процессе изменения температуры, включающие как и процесс охлаждения, так и нагревания. Наиболее распространенными и широко используемыми среди них являются дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и динамический механический анализ (ДМА).

ДСК – метод, основанный на измерении тепловых потоков, образующихся при изменении физических или химических свойств исследуемого материала. Данный метод позволяет определить характер протекающих процессов, удельную теплоемкость и изменения теплоемкости, например, в процессе стеклования.

ТГА – это метод, основанный на непрерывном взвешивании образца в зависимости от температуры при постоянной скорости нагревания по времени. Данный анализ позволяет получить информацию о кинетике и механизме разрушения полимеров, их термостойкости, твердофазных реакциях, а также определить содержание влаги и

остаточных материалов в полимере, изучить процессы сорбции и состав композиционных полимерных материалов.

Исследование механических и вязкоупругих свойств полимерных материалов, таких как сдвиг, растяжение, сжатие, при воздействии периодических нагрузок возможно благодаря применению динамического механического анализа. В результате исследований можно определить модуль Юнга и модуль сдвига, данные о структуре и морфологии полимеров, релаксационные характеристики и вязкоупругие свойства, дефекты материалов, а также проанализировать разрушение полимеров.

Плотность полимеров варьируется в пределах от 0,85 г/см<sup>3</sup> (полипропилен) до 2,2 г/см<sup>3</sup> (политетрафторэтилена), что существенно ниже плотности металлов, керамики, стекла и других конструкционных материалов. Невысокие значения плотности материала обеспечивают легкость изготавливаемого изделия, которая ценится во многих отраслях промышленности, в особенности в робототехнике и авиастроении. Определение плотности необходимо для исследования физических и химических изменений структуры полимерных материалов, а также для определения степени кристалличности полимеров, количества добавок.

Таким образом, проведение предложенного перечня испытаний позволит гарантировать качество произведенной продукции.

Синтез новых полиолефинов с улучшенными характеристиками является перспективным направлением. Данное исследование позволит создать материалы, пригодные для применения в 3D печати, и подтвердить работоспособность оборудования, изготовленного из высокомолекулярных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson, J. M., & Walsh, M. P. (2008). "Polymer Synthesis". In P. J. Stang(Ed.), Concise Encyclopedia of the Structure of Materials (pp. 404-411). Elsevier.

Н.Я. Мокшина, Р.П. Лисицкая, Д.А. Нечепоренко,  
И.Н. Науменко, В.С. Шабельский  
ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия  
им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», г. Воронеж, Россия

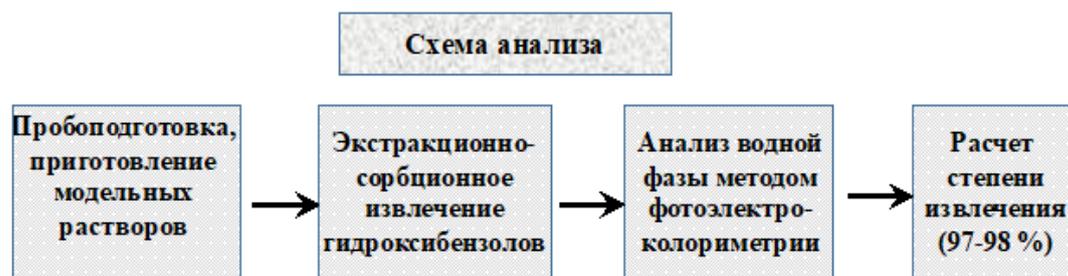
## **СПОСОБ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ПОЛИФЕНОЛОВ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД**

Защита водных ресурсов от истощения и загрязнения, их рациональное использование является одной из наиболее важных проблем, требующих безотлагательного решения. В России широко осуществляются мероприятия по охране водных ресурсов, в частности, по контролю за состоянием водных бассейнов в рыболовецких хозяйствах. Одним из основных направлений работы по охране водных ресурсов является внедрение новых схем очистки сточных вод производств и их контроля, позволяющих практически полностью ликвидировать сбрасываемые загрязненные сточные воды в поверхностные водоемы.

Эффективное использование систем очистки возможно при соблюдении нормативных требований по остаточному содержанию вредных и токсичных соединений, к которым относят многоатомные фенолы (резорцин, гидрохинон, флороглюцин). Отрицательное воздействие гидроксибензолов на водные объекты проявляется в малой биоразлагаемости, нарушении кислородного режима, накапливании в мясе и жире рыбы, нарушении экологического равновесия в водоемах. Наиболее опасно загрязнение этими веществами вод рыболовецких хозяйств, так как присутствие их в сточной воде приводит к накоплению в ней токсичных соединений и, как следствие, гибели живых организмов водных бассейнов.

В работе предлагаются новые технические решения по применению перспективных сорбентов, полученных на основе отходов производств, которые могут использоваться в схемах очистки и при контроле качества фенольных сточных вод. Предложены методики получения перспективных сорбентов – модифицированных пенополиуретанов (модификатор – трибутилфосфат), являющихся отходом строительной промышленности; порошкообразной целлюлозы (модификатор – серная кислота), полученной из текстильных отходов. Предлагаемые сорбенты позволяют повысить степень извлечения загрязняющих веществ (гидрохинона, резорцина, флороглюцина) из сточных вод до 97–98 % [1, 2]. Особо отметим, что возврат в повторный оборот вторичных материальных ресурсов, представляющих собой отходы, позволяет снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Предлагаемое решение очистки сточных вод заключается в способе концентрирования загрязняющих веществ: осуществляется экстракция пенополиуретаном, модифицированным трибутил-фосфатом (в случае извлечения резорцина и флороглюцина) и порошкообразной целлюлозосодержащей добавкой (в случае извлечения гидрохинона). Предварительно трибутилфосфат наносят на измельченный жесткий пенополиуретан в массовом соотношении пенополиуретан: трибутилфосфат, равном 1:(1,5–2,0). После экстракции водную фазу анализировали фотоэлектроколориметрически. Применение таких перспективных сорбентов позволяет повысить коэффициент концентрирования и степень извлечения флороглюцина и резорцина до 98 %, гидрохинона до 97 % (схема). Перспективные сорбенты, полученные на основе отходов, выгодно отличаются от аналогов экономически. Разработанная методика получения модифицированного пенополиуретана позволяет использовать минимальное количество трибутилфосфата, а в случае применения порошкообразной целлюлозосодержащей добавки полностью исключить его.



Предлагаемые способы концентрирования гидроксибензолов позволяют решить следующие экологические задачи:

- 1) концентрирование экотоксикантов на стадии извлечения гидроксибензолов при разработке новых технологических схем очистки сточных вод;
- 2) аналитический контроль нормативных требований по остаточному содержанию гидроксибензолов;
- 3) применение отходов производств в качестве сорбентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

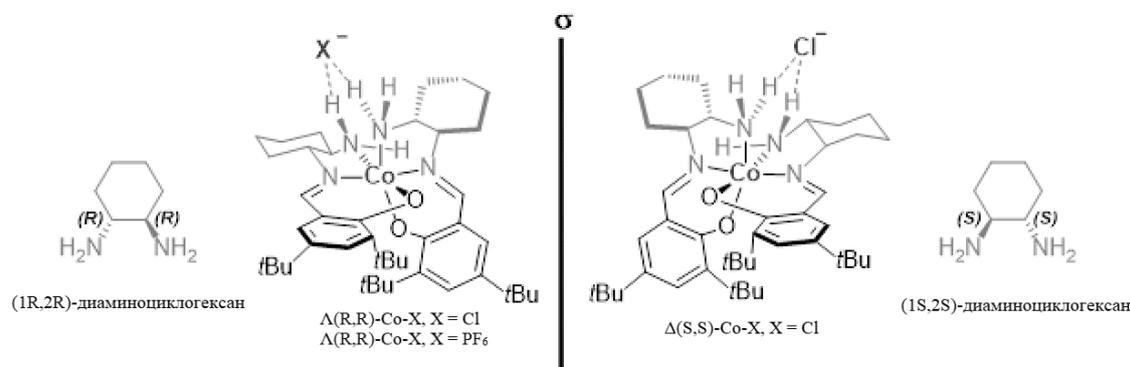
1. Л.А. Харитоновна, Р.П. Лисицкая, Н.Я. Мокшина, И.Н. Пугачева. Способ концентрирования флороглюцина из водных растворов. Патент № 2680394. Заявл. 07.06.2017. Оpubл. 20.02.2019. Бюл. № 5.
2. Л.А. Харитоновна, Н.Я. Мокшина, И.Н. Пугачева. Способ концентрирования гидрохинона из водных растворов. Патент № 2682965. Заявл. 20.09.2016. Оpubл. 25.03.2019. Бюл. № 9.

Ч.Р. Мухаметдинов, Ю.Б. Терес  
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ И КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА СЕНСОРОМ МОДИФИЦИ- РОВАННЫМ КОМПЛЕКСОМ СО(III)

Современные исследования и промышленное производство, как фармацевтическое, так и пищевое, требовательны к экспрессности, доступности, простоте анализа без потери качественных и количественных характеристик метода. Электрохимические методы с использованием энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС) предлагают эффективный и, что немало важно, удовлетворяющий всем вышеизложенным свойствам анализ энантиомеров [1, 2].

В качестве рабочего электрода для данного исследования был выбран пастовый электрод из графитированной сажи Carbolblack C. В качестве модификатора впервые были использованы октаэдрические комплексы кобальта (III) ( $\Lambda(R,R)$ -Co-X,  $\Delta(S,S)$ -Co-Cl), а также циклические диамины (1,2-диаминоциклогексан), структуры которых представлены на рисунке 1.

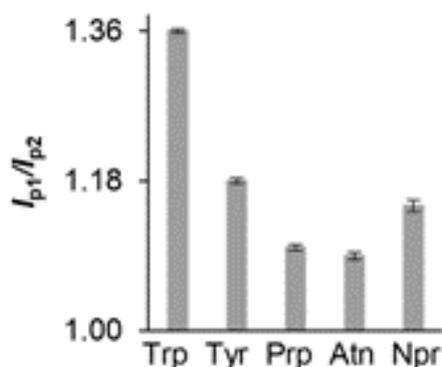


**Рисунок 1 – Структура хиральных селекторов**

*\*Благодарность Институту элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Лаборатории асимметрического катализа за предоставленные образцы*

Среди представленных в литературе биологически активных соединений для исследования и оценки новых модификаторов были выбраны наиболее изученные аналиты (рис.2). По результатам анализа энантиомеры триптофана показали бóльшую разницу между токами пиков L- и D-триптофана (рис. 2), аналогично бóльшая разница наблюдалась между потенциалами окисления энантиомеров триптофана: отношение токов пиков составила  $I_D/I_L = 1.36$ , разница между

потенциалами окисления энантиомеров составила  $\Delta E = 35$  мВ. Таким образом, в качестве аналита были выбраны энантиомеры триптофана.



**Рисунок 2 – Результаты анализа селективности модификатора по отношению к различным энантиомерам биологически активных соединений, описанных в литературе**

Разработанный сенсор был испытан для определения энантиомеров триптофана в модельных растворах методом введено-найденно. Сенсор успешно определил содержание энантиомеров триптофана в модельных растворах: относительное стандартное отклонение –  $S_r = 5.0\%$ , относительная погрешность –  $\delta = 3.3\%$ . Из полученных данных следует вывод о хорошей воспроизводимости и правильности результатов.

Из отношения аналитических сигналов к концентрации образцов триптофана определили диапазон, при котором сохраняется линейная зависимость данных параметров: от  $1.0 \cdot 10^{-6}$  до  $5.0 \cdot 10^{-6}$  М. Наименьшая концентрация L-триптофана необходимая для качественного обнаружения составила  $2.73 \cdot 10^{-7}$  М, для D-триптофана –  $1.99 \cdot 10^{-7}$  М. Наименьшая концентрация необходимая для количественного определения энантиомеров составила: для L-триптофана –  $9.09 \cdot 10^{-7}$  М для D-триптофана  $6.65 \cdot 10^{-7}$  М.

Сенсор успешно испытан для определения триптофана в биологических жидкостях: относительное стандартное отклонение в моче –  $S_r = 5.0\%$ , в плазме крови –  $5.4\%$ . Таким образом сенсор не теряет своей эффективности качественного и количественного определения энантиомеров триптофана в присутствии мешающих компонентов.

Из результатов данной работы и литературных данных следует вывод о высокой эффективности сенсора, разработанного в ходе исследования. При использовании пастового электрода из графитированной сажи Carbolblack C, модифицированного хиральным селектором  $\Lambda(R,R)\text{-Co-Cl}$  (ПЭ/ $\Lambda(R,R)\text{-Co-Cl}$ ) эффективность определения

энантиомеров триптофана не ниже, а в некоторых случаях выше в сравнении с описанными в литературе сенсорами. Важным преимуществом ПЭ/Λ(R,R)-Co-Cl является стабильность до 12 дней, в то время как описанные в литературе [3-5] стабильны до 5-7 дней.

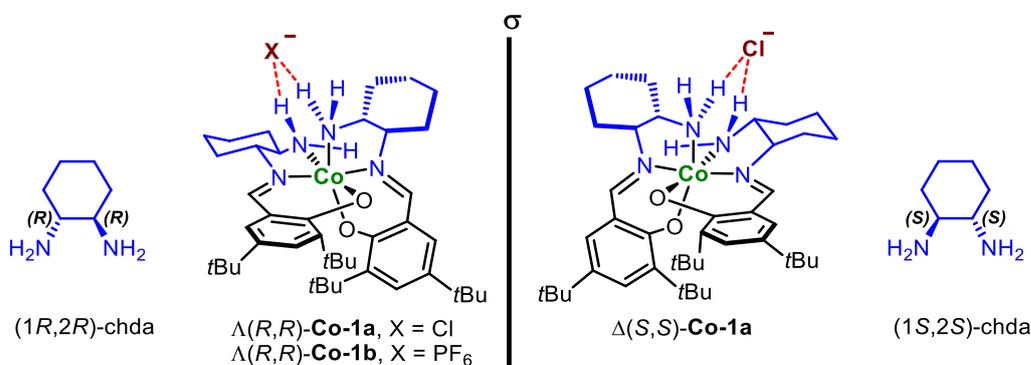
Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ номер гранта. 23-23-00340; <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры: новые решения / В. Н. Майстренко, А. В. Сидельников, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, № 1. – С. 3-13. – DOI 10.7868/S0044450218010012. – EDN YKWEEI.
2. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1080-1096. – DOI 10.31857/S0044450220120105. – EDN ZJLBKT.
3. Зильберг, Р. А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р. А. Зильберг, Л. Р. Загитова, И. В. Вакулин [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 12. – С. 1111-1122.
4. Zilberg, R. A. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488.
5. Яркаева, Ю. А. Сенсор для распознавания и определения энантиомеров триптофана на основе модифицированного энантиоморфными кристаллами бромтрифенилметана угольно-пастового электрода / Ю. А. Яркаева, Е. Н. Исламуратова, Л. Р. Загитова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 11. – С. 1038-1048.

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НОВЫМИ ХИРАЛЬНЫМИ СЕЛЕКТОРАМИ

При разработке нового сенсора необходимы дополнительные исследования используемых модификаторов и, тем важнее исследование, чем менее изучен модификатор. Таким образом в данной работе были изучены характеристики новых хиральных селекторов, а именно:  $\Delta(R,R)$ -Co-1a,  $\Delta(S,S)$ -Co-1a,  $\Delta(R,R)$ -Co-1b, (S,S)-chda, (R,R)-chda\* (рис. 1).



**Рисунок 1– Структура новых хиральных селекторов**

*\*Благодарность Институту элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Лаборатории асимметрического катализа за предоставленные образцы*

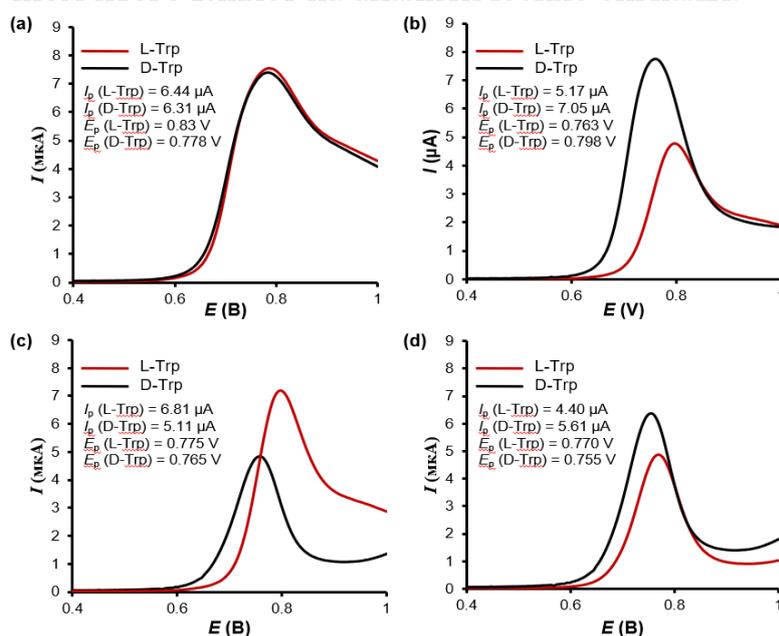
Все измерения проводились в стандартной ячейке, состоящей из трех электродов (рабочий электрод, электрод сравнения, вспомогательный электрод). Рабочий электрод представляет собой полую трубку из политетрафторэтиленового корпуса с поршнем из проводящего материала, во внутреннюю полость которого, помещается модифицированная графитированная сажа Carboblack C [1] со связывающим веществом (сквалан). Используемый рабочий электрод имеет ряд преимуществ, по сравнению с аналогами описанными в литературе: из-за особенности строения электрода рабочая поверхность, непосредственно имеющая контакт с анализируемым веществом, постоянно обновляется, тем самым исключая участие прореагировавших соединений в последующих измерениях, таким образом сохраняются высокие показатели воспроизводимости результатов.

Для оценки чувствительности сенсоров, модифицированных новыми хиральными селекторами, использовался триптофан [2-5], являющийся стандартным тест-образцом, позволяющий оценить малоизученные хиральные модификаторы, что подтвердилось при сравнении вольтамперограмм энантиомеров триптофана, тирозина и пропранолола (табл. 1). Из приведенных диаграмм можно увидеть разницу в аналитических сигналах между голым электродом (ПЭ) и модифицированным (ПЭ/Λ(R,R)-Co-1a), стоит обратить внимание на то, что разница наблюдается на любом из рассматриваемых образцов, однако триптофан демонстрирует наиболее явные отличия значений аналитических сигналов между энантиомерами.

**Таблица 1 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) анализируемых соединений.**

Тест-образец	ДИВ	
	Голый электрод (ПЭ)	Модифицированный электрод (ПЭ/Λ(R,R)-Co-1a)
Трп		
Тур		
Проп		

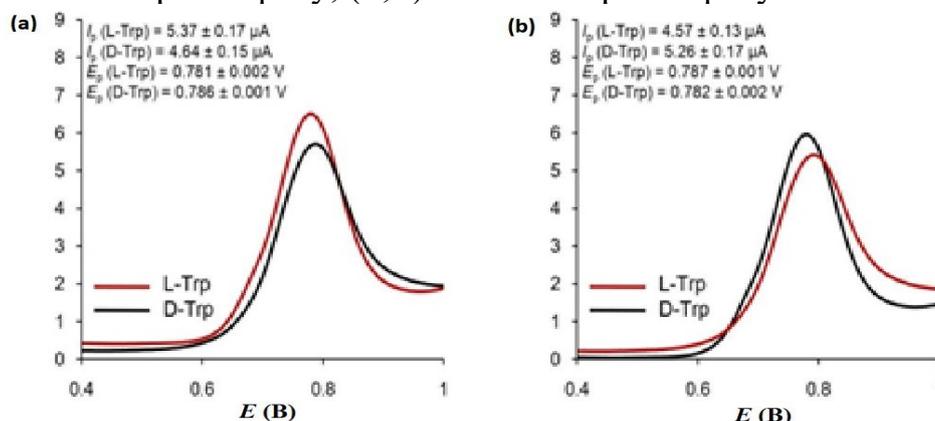
Пик D-триптофана на сенсоре модифицированном комплексом  $\Lambda(R,R)$ -Co-1a имеет большее значение по сравнению с пиком L-триптофана, что свидетельствует о большей чувствительности сенсора к D-триптофану (рис. 1(b)). При проведении измерений на сенсоре модифицированном комплексом  $\Lambda(S,S)$ -Co-1a, наблюдалась интересная закономерность: сенсор более чувствителен к L-триптофану (рис. 1(c)), но при этом сохраняются значения аналитических сигналов – разность потенциалов 35 мВ и коэффициент селективности 1.36, то есть на чувствительность сенсора по отношению к разными энантиомерам влияет стереоизомерия лигандов, входящих в состав комплекса. Также было изучено влияние противоиона: сенсор, модифицированный комплексом  $\Lambda(R,R)$ -Co-1b проявил большую чувствительность к D-триптофану (рис. 1(d)), но при этом наблюдалось снижение значений аналитических сигналов, как потенциала окисления, так и коэффициента селективности. Таким образом замена противоиона Cl на PF<sub>6</sub> снижает эффективность сенсора. Полученные результаты можно интерпретировать стерическим фактором: увеличение размера противоиона и уменьшение жесткости снижает выгодность образования ассоциатов между энантиомерами триптофана и хиральным селектором, что в конечном итоге влияет на аналитические сигналы.



**Рисунок 2 – ДИВ энантимеров триптофана, снятые на сенсорах, модифицированных новыми хиральными селекторами.**

Полученная закономерность явно демонстрирует связь между стереоизомерией лигандов и чувствительностью сенсора по отношению к аналитам. Поэтому также были проанализированы сенсоры модифицированные (S,S)-chda, (R,R)-chda (рис. 3).

При использовании циклических диаминов ((S,S)-chda, (R,R)-chda) в качестве хиральных селекторов снизились показатели аналитических сигналов, однако наблюдалась зеркальная чувствительность: сенсор модифицированный (R,R)-chda проявил большую чувствительность к L-триптофану, (S,S)-chda к D-триптофану.



**Рисунок 3 – ДИВ триптофана, полученные на сенсорах, модифицированных циклическими диаминами.**

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (РНФ номер гранта. 23-23-00340; <https://rscf.ru/project/23-23-00340/>)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В. Н. Майстренко, Г. А. Евтюгин, Р. А. Зильберг. // Уфа: Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с.
2. A Sensor for the Recognition and Determination of Tryptophan Enantiomers Based on Carbon-Paste Electrode Modified by Enantiomorphic Crystals of Bromotriphenylmethane / Y. A. Yarkaeva, E. N. Islamuratova, L. R. Zagitova [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 76, No. 11. – P. 1345-1354. – DOI 10.1134/S1061934821110162. – EDN QJANAG.
3. Rational design of highly enantioselective composite voltammetric sensors using a computationally predicted chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // Chirality. – 2022. – Vol. 34, No. 11. – P. 1472-1488. – DOI 10.1002/chir.23502. – EDN JWSNCA.
4. Homochiral zeolites as chiral modifier for voltammetry sensors with high enantioselectivity / I. V. Vakulin, R. A. Zilberg, I. I. Galimov, M.A. Sycheva // Chirality. – 2023. – Vol. 36, No. 2. – P. 23635. – DOI 10.1002/chir.23635. – EDN LORGAX.
5. Chiral voltammetric sensor on the basis of nanosized MFI zeolite for recognition and determination of tryptophan enantiomers / R. Zilberg, Yu. Teres, M. Agliulin [et al.] // Electroanalysis. – P. e202300375. – DOI 10.1002/elan.202300375. – EDN ABPINF.

П.А. Назарова, Т.В. Крюков, В.М. Никольский  
Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия

## **ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В РОДНИКАХ ТВЕРСКОЙ ОБЛАСТИ, РЕКАХ ВОЛГА И ОБША, А ТАКЖЕ В ВОДОПРОВОДАХ ТВЕРИ И МИНСКА**

Жизнедеятельность живого организма напрямую зависит от поступления в него кальция и магния. Установлено, что для оптимального функционирования человеческого организма соотношение кальция : магний в организме должно быть 2:1. Контроль этого соотношения важен как в физиологических растворах организма (слюна, кровь, лимфа, моча), так и в окружающей среде, откуда поступают эти металлы (почва, вода, растения), так как, например, при активном насыщении организма кальцием кости могут приобретать хрупкость, мышцы твердеть, а суставы терять свою подвижность. Для того, чтобы кальций и магний сосуществовали в живом организме гармонично, необходимо планировать как рацион питания, так и контролировать среду, в которой произрастают или существуют потребляемые продукты питания. Поэтому, контроль соотношения кальция и магния в различных средах высоко актуален.

В процессах контроля уровня кальция и магния в живом организме важной проблемой медицины является уточнение роли магния в формировании патологических состояний этого живого организма. Известно, что магний обладает природным антагонистическим действием в отношении ионов кальция [1]. Установлена роль магния в развитии атеросклероза и других патологических состояний. А дефицит магния в организме влечет за собой уже дефицит калия, что может быть причиной дисфункции миокарда и развития аритмий.

Учитывая, что химический состав воды является одним из определяющих факторов элементного гомеостаза человека, необходимо нормирование в питьевой воде не только показателей безопасности, но и рекомендуемых концентраций всех химических элементов соответственно уровню физиологической полноценности [7].

При экологической оценке качества питьевой воды следует учитывать не столько содержание калия, сколько соотношению натрий/калий [2]. В естественных условиях оно составляет около 10. Это связано с высокой сорбируемостью калия и поглощением его бактериями. В загрязненных водах это соотношение выравнивается. Ис-

пользование воды с невысоким соотношением натрий/калий увеличивает риск сердечно-сосудистых заболеваний.

В Тверском регионе воды родников всегда имели большое практическое значение. В настоящее время родники по-прежнему широко используются для питья. Жители городов, селяне и дачники предпочитают использовать для питья воду родников, а не водопроводную воду.

Воды эксплуатируемых в Тверской области в питьевых целях водоносных горизонтов карбона в целом хорошего качества, имеют вполне допустимую общую жесткость. Однако износ водопроводных труб провоцирует попадание к потребителю хлопьев ржавчины и подсос загрязненных подпочвенных вод. Водопроводная вода приобретает неприятный запах, привкус, теряет свою прозрачность. Городской водопровод уже перестал отвечать запросам населения городов и люди все чаще стали задумываться об альтернативных источниках питьевой воды. Часть населения пользуется фильтрами, другие закупают в магазинах бутилированную воду или заказывают её доставку на дом. Некоторые жители Твери едут за многие километры на машинах только для того, чтобы набрать в канистры и фляги родниковой воды.

В настоящее время в области взяты на учет более 70 родников, воды некоторых из них содержат ионы серебра, цинка, железа, меди, брома, фтора и других элементов и, зачастую, обладают целебными свойствами. Тем не менее, еще не все родники достаточно изучены. Качество воды в них меняется не только сезонно, но и от года к году, что связано с изменением экологической ситуации в целом.

Тверской государственный университет является участником технологической платформы «Технологии экологического развития», стратегической целью которой является внедрение экологически эффективных российских технологий и обеспечение экологической безопасности. В рамках первого направления нами создаются и внедряются экологически безопасные комплексоны, производные янтарной кислоты [10-13], призванные заменить традиционные ЭДТА, ОЭДФ, НТА загрязняющие окружающую среду, угрожающее накопление которых в мировом океане способно привести к серьезным экологическим проблемам. В рамках второго направления ведется активная работа со студентами и аспирантами по вовлечению их в экологический мониторинг объектов окружающей среды, формированию у будущих специалистов и ученых экологического сознания.

Качество воды, которую мы употребляем напрямую связано с экологической обстановкой в регионе и его областной столице.

В связи с тем, что многие жители г. Твери предпочитают использовать воду близлежащих родниковых источников, оценка качества воды этих источников является важной задачей. Нами проведен химический анализ основных показателей качества воды в пробах, взятых из родников водосбора реки Волга Калининского района, пользующихся наибольшей популярностью у жителей города (родники близ деревень Савватьево, Гришкино, Щербинино, Каменка, Вашутино), родника г. Белый (водосбор реки Обша). для сравнения были также проанализированы вода Обши в районе г. Белый и Волги на истоке и в г. Твери. Также дана сравнительная оценка питьевой водопроводной воды г. Твери и г. Минска.

Отбор и подготовку проб проводили согласно ГОСТ Химический анализ макрокомпонентного состава воды, содержания натрия и калия, а также кальция и магния с учетом ряда обобщенных показателей был проведен в рамках научно-исследовательских работ студентов и аспирантов химического факультета Тверского государственного университета на базе кафедры неорганической и аналитической химии. Результаты представлены в таблице. На опубликованные материалы даны соответствующие ссылки.

Таблица – Макрокомпонентный состав воды (мг/л)

Источник	pH	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sub>общ</sub>		°Ж
Савватьево	7,2	13,4	36	1,5	0,8	0,03	2	2,9
Щербинино	7,1	18,2	52	1,3	0,7	0,04	2	4,1
Гришкино	7,0	19,4	74	3,8	0,6	0,09	6	5,3
Каменка	7,3	53,5	86	3,8	0,7	0,07	5	<b>8,7</b>
Вашутино	7,0	0,6	0,6	-	-	<b>0,50</b>	-	0,2
Родник г. Белый	7,0	104,5	114	3,0	0,3	0,04	10	<b>14,3</b>
Река Обша г. Белый	7,6	49,6	50	4,6	0,7	<b>0,55</b>	7	6,6
Река Волга (исток)	6,8	2,9	7,21	3,0	1,2	0,47	2,5	-
Река Волга Г. Тверь	6,8	11,0	37,0	2,7	1,2	<b>0,57</b>	2,2	-
Водопровод г. Тверь	7,3	52	91	6,9	1,1	<b>0,55</b>	6	<b>8,8</b>
Водопровод г. Минск [7]	-	11,8	51,7	8,8 [17]	1,3	-	6,8	4,3 [18]
ПДК [19]	6,5- 9,0	-	-	-	-	0,30	-	≤ 7

Химический состав родниковых вод обусловлен геологическим строением местности и влиянием имеющихся на водосборной площадке источников загрязнения.

Из таблицы видно, что водопроводная вода г. Тверь по ряду показателей, таких как содержание общего железа и общей жесткости, не соответствует требованиям ПДК. Для ее употребления в питьевых целях требуется дополнительная водоподготовка, например фильтрация и/или кипячение. Это позволяет снизить содержание железа и жесткость. В источниках водоснабжения г. Минска уровень таких макроэлементов, как кальций и магний находится в интервале физиологической полноценности, но их соотношение не оптимальное, т.е. 2 : 1, а значительно выше, 4 : 1 [3]. Однако, соотношение  $K/Na = 6,8$ , что свидетельствует о минимальном влиянии антропогенного фактора на качество воды. Анализ воды в реке Волга показал, что вниз по течению реки значительно меняются показатели её антропогенного загрязнения. Если на истоке Волги соотношение  $Ca/Mg$  равно 2,5, то в районе Твери оно возрастает до 3,4.

Из таблицы также следует, что вода родника д. Вашутино мягкая, вода других родников, кроме родника г. Белый, относится к средне жесткой (2 – 10 °Ж). Превышение этого параметра в роднике г. Белый можно объяснить наличием залежей известняка в указанном районе Тверской области.

Воды двух источников г. Белый и близ д. Каменка не соответствуют нормам ПДК по показателям общей жесткости. Поэтому, несмотря на их популярность у населения, мы не рекомендуем использовать их в качестве источника питьевой воды. Вода остальных родников вполне пригодна для употребления в питьевых целях [4].

Сходные проблемы имеют и другие регионы. Например, в [5] описана ситуация, которая наблюдается в Ивановской и Костромской областях. Показано, что во всех наиболее популярных у населения родниковых источников обнаружено превышение нормативных требований по общей жесткости, перманганатной окисляемости и содержанию марганца, а в некоторых, и по содержанию железа или свинца. Там же рассчитаны ориентировочные величины ущерба от сокращения ожидаемой продолжительности жизни населения, употребляющего данные родниковые воды, которые были оценены как максимальные (или недопустимые).

Для изученных нами родников установлено, что соотношение натрий/калий изменяется от 2 до 6, за исключением родника г. Белый. Снижение этого параметра по сравнению с показателем естественной среды вызвано антропогенным фактором, приводящим к тому, что в

родники поступает дополнительное количество соединений калия, как продуктов жизнедеятельности человека и домашних животных. А это, в свою очередь, увеличивает риск сердечно-сосудистых заболеваний у жителей региона, пользующихся водой таких источников. Качество воды в исследованных источниках в целом значительно выше, чем в водопроводной воде и измеренные показатели в них не превышают ПДК, однако, на её потребительские свойства оказывает негативное влияние растущая техногенная нагрузка. Для минимизации этого влияния необходимо правильно содержать и эксплуатировать родники, соблюдать зоны санитарной охраны вокруг родников.

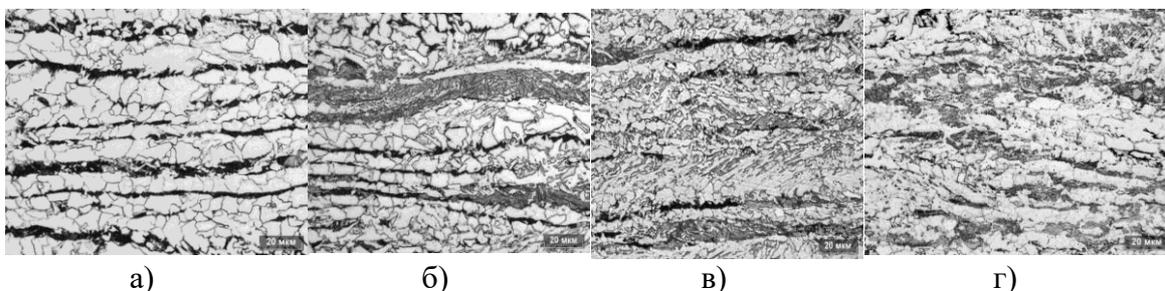
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кальций и магний совместимость. – <https://www.realbrest.by/interesnye-sovety/kalcij-i-magniem-sovmestimost.html>
2. Whang R., Whang D.D., Ryan M.P. Refractory potassium repletion. A consequence of magnesium deficiency. // Arch Intern Med, 1992, V. 152, №1, P. 40-45.
3. Лукнер Л., Шестаков В. Моделирование миграции подземных вод. М.: Недра, 1986, 208 с.
4. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества.
5. Бубнов А.Г., Буймова С.А. и др. Оценка ущерба здоровью населения из-за химического загрязнения воды и продуктов питания. // Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 3. С. 7-12.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСПАДА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ МИКРОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 05Г2ХФБТ

### Актуальность, цель работы

В рулонном прокате, предназначенном для изготовления труб классов прочности К52-К60 и производимым в условиях литейно-прокатного комплекса (ЛПК) по совмещенной схеме непрерывной разливки из непрерывно-литых слябов низкоуглеродистых микролегированных сталей, очень часто в осевой зоне обнаруживаются, наряду с ферритом и перлитом (рисунок 1, а), протяженные области высокоуглеродистого мартенсита (рисунок 1, б, в, г).



**Рисунок 1 – Микроструктура в осевой зоне рулонного проката толщиной 12 мм производства ЛПК из низкоуглеродистых сталей различного химического состава (классов прочности): а, б – 09Г2С; в – 05Г2ХФБТ (К60); г – 05ХГБТ (К52)**

Многочисленные исследования, проведенные специалистами лаборатории металловедения центра исследовательских лабораторий инженерно-технологического центра АО «ВМЗ», показали, что эти мартенситные зоны оказывают сильное негативное влияние на сопротивление металла водородному растрескиванию при испытании образцов в сероводородсодержащих средах, а также механические свойства и в частности на ударную вязкость и хладостойкость проката и труб, определяемых при динамических испытаниях на ударный изгиб образцов Шарпи при отрицательных температурах.

С учетом низкого содержания углерода (0,05-0,07 %) в рассматриваемом прокате и замедленного охлаждения рулонов в процессе производства на ЛПК механизм образования протяженных мартенситных областей в осевой зоне является не совсем понятным.

Цель работы: установление механизма формирования протяженных областей со структурой высокоуглеродистого мартенсита с перлитом в осевой зоне рулонного проката толщиной 12 мм, произ-

водства ЛПК из непрерывно-литых слябов низкоуглеродистой микролегированной стали 05Г2ХФБТ и изучение кинетики распада аустенита в изотермических условиях.

### Материал исследования

Пробы для исследования отобраны от рулонного проката толщиной 12 мм стали 05Г2ХФБТ (таблица 1), произведенного в условиях ЛПК по технологии совмещенной схемы непрерывной разливки с последующей термомеханической обработкой тонкого непрерывно-литого сляба толщиной 90 мм (таблица 2). После завершения прокатки раскаты ускоренно охлаждали по стратегии «CONTINUOUS». Рулонный прокат предназначался для изготовления труб класса прочности К60.

**Таблица 1 – Химический состав исследуемой стали 05Г2ХФБТ**

Массовые доли химических элементов, % <sup>1)</sup>												
С	Si	Mn	S	P	Al	Cr	Ni	Cu	Ti	N	V	Nb
0,05	0,28	1,48	0,001	0,005	* <sup>2)</sup>	0,64	*	*	*	*	*	*

Примечание: <sup>1)</sup> – остальное железо, <sup>2)</sup> – обозначены не рассматриваемые в рамках работы элементы, с целью сохранения коммерческой тайны

**Таблица 2 – Основные температурные параметры прокатки исследуемого рулонного проката толщиной 12 мм стали 05Г2ХФБТ производства ЛПК**

Температура, °С				
Входа в туннельную печь	Нагрева в туннельной печи	Перед чистой группой клетей	Завершения прокатки	Смотки в рулон
903	1145	936	812	563

### Методика исследования

Металлографические шлифы для анализа микроструктурного состояния проката изготавливали в продольном сечении относительно направления прокатки с использованием оборудования для подготовки проб компании «Buehler Ltd».

Для выявления микроструктуры металлографические шлифы травились в 4-% спиртовом растворе азотной кислоты. Фиксирование микроструктуры проводилось при помощи инвертированного металлографического микроскопа «Leica DMi8», оснащенного цветной цифровой камерой высокого разрешения.

Микротвердость измеряли по методу Виккерса с применением моторизованного микротвердомера «Qness Q10A». Локальный микро-рентгеноспектральный анализ химического состава металла и неме-

таллических включений исследуемого проката выполнялся с помощью детектора «х-Мах» спектрометра энергетической дисперсии «INCA Energy 450X» автоэмиссионного растрового электронного микроскопа высокого разрешения «Ultra 55».

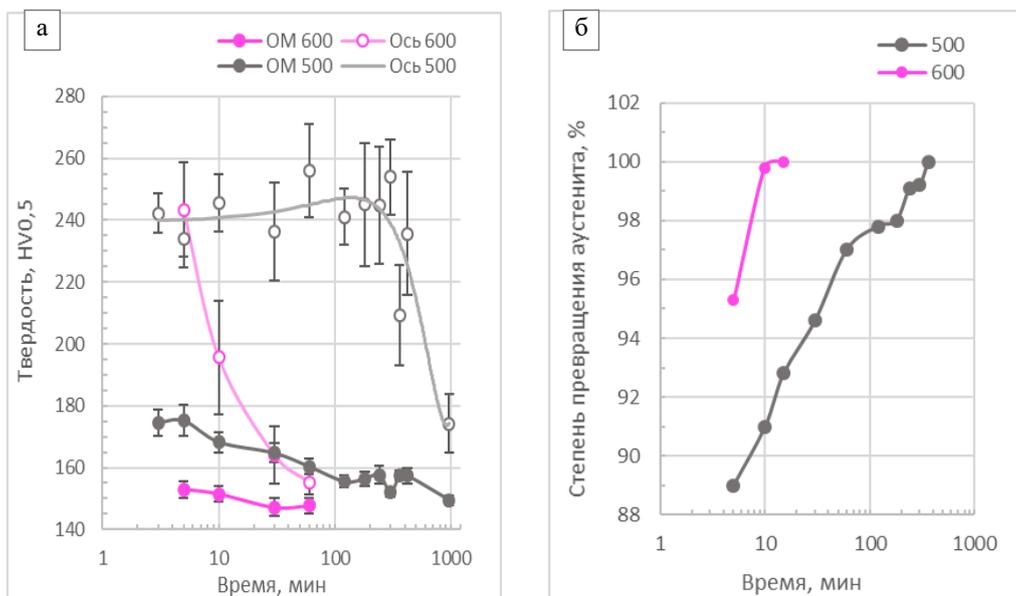
Изучение кинетики распада аустенита в изотермических условиях было проведено термическим способом методом стоп-закалок. С этой целью небольшие образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером 5\*10\*12 мм аустенитизировали в течение 5 минут в камерной электрической печи, разогретой до 900°C.

Далее образцы переносили за 1-2 секунду в другую камерную электрическую печь, нагретую до температуры 600°C или 500°C. После заданного времени изотермической выдержки образцы охлаждали в воде для фиксации степени развития полиморфного  $\gamma$ - $\alpha$ -превращения по нормальному механизму с образованием феррита и перлита.

Непревращенный при изотермической выдержки аустенит во время стоп-заковки трансформировался в мартенсит, количество которого оценивали точечным методом Глаголева с использованием анализатора изображения «Thixomet» при проведении металлографического анализа термически обработанных образцов.

### Результаты исследования

По результатам, полученным методом стоп-закалок, были получены графики, представленные на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Влияние температуры и времени изотермической выдержки на степень превращения (а) аустенита, средние значения твердости (б) на глубине 3 мм (ОМ – основной металл) от поверхности проката и средние значения твердости в осевой зоне (ось) термически обработанных образцов**

## Выводы

1. На основании данных, полученных при изучении кинетики распада аустенита определено, что снижение изотермической выдержки от 600°C до 500°C после аустенитизации при 900°C вызывает существенное повышение устойчивости аустенита к распаду по нормальному механизму с образованием феррито-перлитной микроструктуры основной матрицы металла и осевой зоны исследуемого рулонного проката.

2. Установлена более высокая устойчивость аустенита к распаду по нормальному механизму металла осевой зоны по сравнению с основной матрицей металла исследуемого проката и усиление этой разницы при снижении температуры изотермической выдержки от 600°C до 500°C.

3. Для исследуемого проката определены временные параметры, необходимые для полного распада аустенита на феррито-перлитную микроструктуру, которые составили следующие временные значения при выбранной схеме термической обработки с изотермической выдержкой: при 600°C – 10 минут для основной матрица и 30 минут для осевой зоны; при 500°C – 5 часов для основной матрица и более 7 часов для осевой зоны.

4. Установлен механизм формирования протяженных областей со структурой высокоуглеродистого мартенсита с перлитом в осевой зоне рулонного проката толщиной 12 мм, производства ЛПК из непрерывно-литых слябов низкоуглеродистой микролегированной стали 05Г2ХФБТ, обусловленный существенным повышением устойчивости аустенита, в результате зональной в макрообъемах и дендритной в микрообъемах ликваций химических элементов и в первую очередь марганца, хрома, углерода, наследуемых прокатом от непрерывно-литой заготовки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие технологий производства стали, проката и труб на Выксунской производственной площадке. Под ред. А. М. Барыкова. М.: Металлургиздат, 2016, 480 с.

А.В. Павлов, В.Г. Алексеев  
Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия

## ЦЕФТРИАКСОН: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИК СПЕКТРА ЕГО НАТРИЕВОЙ СОЛИ

Цефтриаксон (рис. 1) – бактерицидное лекарственное средство из группы цефалоспориновых антибиотиков III поколения, угнетающее синтез клеточной мембраны и подавляющее *in vitro* рост многих грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

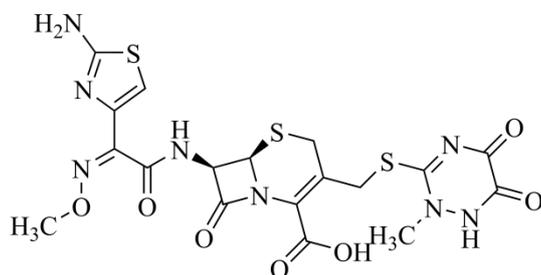


Рисунок 1 – Структурная формула цефтриаксона

Экспериментальный спектр натриевой соли цефтриаксона представлен на рисунке 2, был записан с помощью прибора Vertex 70 для образца в виде калий бромовой таблетки.

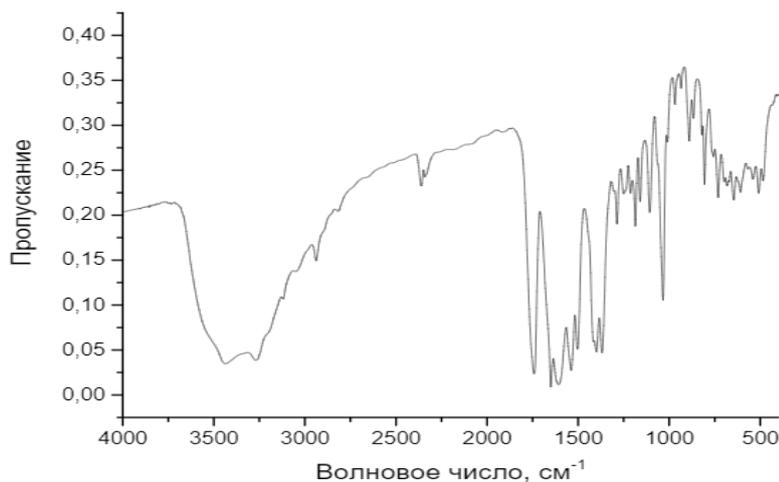
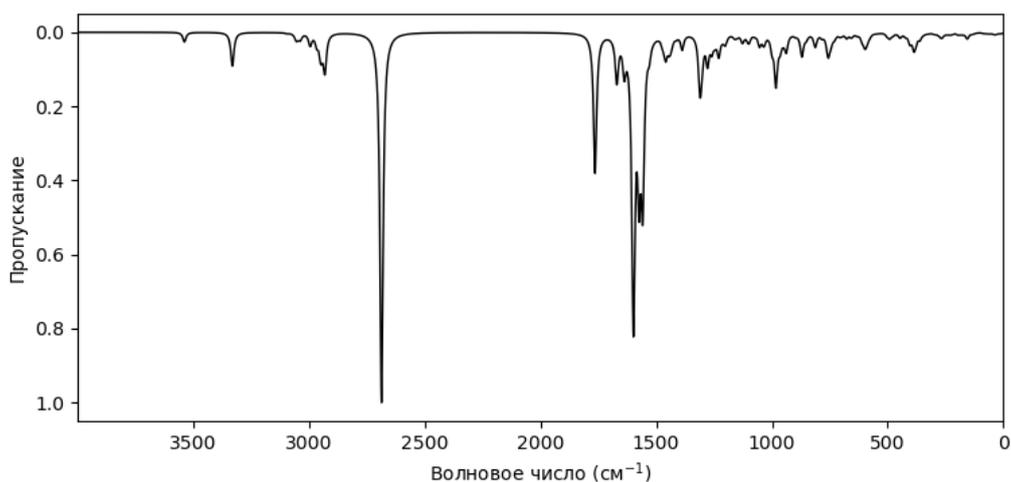


Рисунок 2 – Экспериментальный ИК спектр натриевой соли цефтриаксона

При наличии нескольких карбонильных групп правильное отнесение полос поглощения является достаточно трудной задачей. Одно из возможных решений является квантово-химический расчет ИК спектра. Расчет ИК спектра аниона цефтриаксона был проведен методом DFT/BLYP-D3/6-31G\*\*++. Квантово-химический ИК спектр (рис. 3) а также результаты соотнесения представлены ниже.



**Рисунок 3 – Квантово-химический ИК спектр цефтриаксона**

В результате расчётов были обнаружены полосы карбониллов амидных групп: 5-оксо и 6-оксо-групп триазинового цикла.

Волновые числа полос поглощения представлены в таблице. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

**Таблица 1 – Волновые числа полос поглощения в ИК спектре натриевой соли цефтриаксона, см<sup>-1</sup>**

Колебания	Волновое число, см <sup>-1</sup>		
	Литературные данные	Экспериментальные данные	Результаты расчёта
$\nu(\text{C}=\text{O})$ $\beta$ -лактам	1741,6	1741,6	1763,8
$\nu(\text{C}=\text{O})$ амид	1649,6	1649	1670
$\nu(\text{C}(\text{O})\text{O}^-)_{\text{as}}$	1608,2	1606,6	1599,2
$\nu(\text{C}=\text{O})$ 5-оксо-группы триазина	-	1606,6	1595,9
$\nu(\text{C}=\text{O})$ 6-оксо-группы триазина	-	1537,1	1558,1

В.А. Плахотник, Т.В. Крюков, В.М. Никольский  
Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия

## АНАЛИЗ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ В ЯЧЕИСТОМ БЕТОНЕ

Автоклавные ячеистые бетоны и изделия из них всё шире применяются в строительстве в России и за рубежом [1-3]. Это обусловлено повышенными тепло- и звукоизоляционными характеристиками при приемлемых прочностных характеристиках, а также огнестойкостью и устойчивостью к воздействию агрессивных сред.

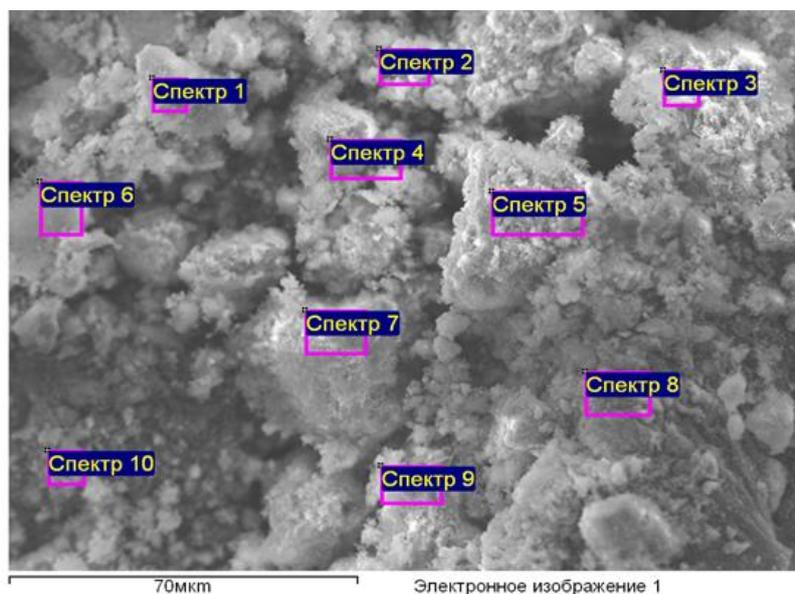
В работе [1] констатируется, что изотермическая выдержка газосиликатных изделий при их автоклавной обработке производится при температуре 174–190 °С. Однако фазовый состав гидросиликатной связки газосиликатных изделий в этих условиях не установлен. В связи с этим, авторами был произведен рентгенографический анализ образцов автоклавного ячеистого бетона. Анализ рентгенограмм показал, что во всех образцах основными гидратными фазами, которые образуются в интервале температур 160–200 °С, являются тоберморит и ксонотлит [3,4]. Первый имеет состав  $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а второй –  $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В результате анализа рентгенограмм авторы показали, что образцы ячеистого бетона содержат плохо закристаллизованный тоберморит и ксонотлит. Причем ксонотлит является преобладающей в 1,5 - 2 раза фазой в системе.

Аналогичные результаты были получены и другими исследователями [5]. Количественная оценка, данная в этой работе, по содержанию кристаллической фазы тоберморита показывает вариативность 12 % для автоклавного газобетона.

Присутствие алюминиевой пудры в рецептуре ячеистого бетона играет двоякую роль. Во-первых, это активный компонент газообразования в процессе автоклавирования бетонной смеси, а во-вторых, алюминий взаимодействует с тоберморитом с образованием Al – тоберморита, который существенно повышает прочностные характеристики готового изделия – газосиликатного бетона. Ученые Нагойского университета установили, что присутствие тоберморита повысило прочность стен АЭС Хамаока более чем в три раза по сравнению с расчетной [6]. Это явление они уподобили процессу упрочения древнеримского бетона на основе вулканического продукта, содержащего тоберморит, в присутствии алюминиевых включений [7]. В этой работе американских и китайских исследователей свидетельствуется, что пуццолановая кристаллизация Al-тоберморита, редкого гидротер-

мального минерала силикат-гидрата кальция с катионообменными способностями, ранее была обнаружена в реликтовых известковых обломках бетона.

Нами осуществлен анализ образцов тверского ячеистого бетона с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Oxford INCA Energy 350 в комплекте с растровым электронным микроскопом JEOL JSM-6610LV Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета. Результаты проведенного исследования представлены на рис. 1 и в Таблице.



**Рисунок 1 – Электронный спектр тверского силикатобетона**

**Таблица 1–Результаты элементного анализа тверского силикатобетона, атомные %**

Спектр	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Ca
Спектр 1	74.1	1.2	0.9	18.3	0.2	5.3		3,4
Спектр 2	78.3	0.9	0.6	9.9		10.3		1,0
Спектр 3	82.0	0.7	0.4	5.1		11.8		0,4
Спектр 4	77.6	0.6	0.6	12.2		9.0		1,4
Спектр 5	77.4	0.9	0.8	9.7		11.2		0,9
Спектр 6	74.7	0.7	1.4	18.1	0.2	4.6	0.3	4,0
Спектр 7	78.8	0.6	0.5	8.2	0.1	11.7		0,7
Спектр 8	82.7	0.7	0.6	10.2		5.8		1,8
Спектр 9	78.9	0.9	0.5	8.7		11.0		0,8
Спектр 10	74.7	0.9	2.0	13.6	0.1	8.2	0.5	1,2

Al-тоберморит кристаллизовался в узких зонах с более высоким содержанием кальция, чем в исходном тоберморите и более низким содержанием в нем кремния. Это связано с замещением кремния на

алюминий в тоберморите в процессе автоклавирования ячеистого бетона.

Полученные данные (Рис. 1, Таблица) свидетельствуют, что кристаллическая фаза Al-тоберморита присутствует в исследованных образцах 2,3,5,7 и 9, что составляет половину из десяти анализируемых спектров. В образце 10, по-видимому, исходный тоберморит не подвергся воздействию алюминия, поэтому атомное соотношение Si/Ca осталось на уровне 1,2, т.е. 6 : 5 ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Щелочно-активированное формирование Al-тоберморита, упрочняющего изделия, также засвидетельствовано и другими исследователями в процессе получения автоклавного газобетона при 110–200°C [8].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бутт Ю.М., Рашкович Л.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах, М.: Стройиздат, 1965, 244 с.
2. Горшков В.С., Тимашев В.В., Свельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ, М.: Высшая школа, 1981, 335 с.
3. Кафтаева М.В. Проблемы производства и применения автоклавных ячеистых бетонов // Вестник Белгородского государственного технологического университета, 2011, № 4, С. 33–35.
4. Huang X., Jiang D., Tan S. Novel hydrothermal synthesis of tobermorite fibers using Ca(II)-EDTA complex precursor // Journal of the European Ceramic Society, 2003, V. 23, No. 1, P. 123–126.
5. Галицков К.С., Баранова М.Н., Болховецкий А.С. Исследование влияния структурно-фазового состава ячеистого бетона на внутреннее тепловыделение в процессе его автоклавной обработки // Градостроительство и архитектура. 2023. Т. 13, № 2, С. 73–78. DOI: 10.17673/Vestnik.2023.02.10
6. <https://planet-today.ru/novosti/nauka/item/130139-drevnerimskij-beton-pomozhet-v-sozdanii-sverkhprochnykh-kamer-yadernykh-reaktorov>.
7. Marie D. J., Sean R. M., Heng C. et al. Phillipsite and Al-tobermorite mineral cements produced through low-temperature water-rock reactions in Roman marine concrete // American Mineralogist, 2017, V. 102, P. 1435–1450.
8. Grutzeck M., Kwan S. and Di Cola, M. Zeolite formation in alkali-activated cementitious systems // Cement and Concrete Research, 2004, V. 34, P. 949–955.  
cement and aluminium powder // Cement and Concrete Research, 2006, vol. 36, no. 9, pp. 1768–1776.

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМООБРАБОТАННЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ**

Актуальным направлением современного полимерного материаловедения является разработка композиционных материалов для получения нанокompозитов, содержащих в качестве модификаторов нанофазные частицы. Это является одним из эффективных способов существенно изменить эксплуатационные характеристики многотоннажно выпускаемых полимерных материалов.

Присутствие модификаторов в полимерной матрице влияет на физико-механические характеристики полимеров и в итоге определяет качество получаемых изделий. При модифицировании полимерных материалов происходит уменьшение или стабилизация усадки, наблюдаются более стабильные вязкостные характеристики. Наночастицы обладают высокими значениями тепло- и электропроводности, сверхупругостью и имеют прочность, близкую к теоретической, что может обеспечить получение композиционных наноматериалов с уникальным комплексом триботехнических, физико-механических, адгезионных свойств.

В настоящее время в качестве модификаторов полимерных материалов широко используются различного типа силикатные частицы. В зависимости от химического состава, структуры и морфологии данные частицы имеют различную активность, что обуславливает их степень модифицирующего действия на высокомолекулярную матрицу.

Данная работа посвящена исследованию вязкостных свойств полимерной матрицы, модифицированной нанодисперсными частицами SiC.

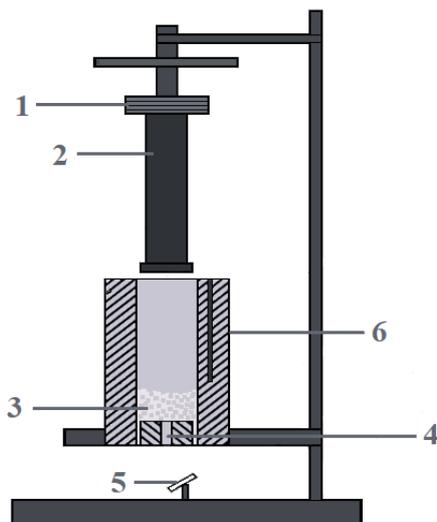
Одним из наиболее распространенных методов переработки является получение изделий из полимеров, находящихся в момент формования в вязкотекучем состоянии. Поэтому знание реологических свойств расплавов полимеров является необходимым условием для разработки технологических процессов переработки полимеров.

Показатель текучести расплава (ПТР) является параметром, позволяющим оценить реологические свойства расплавов термопластичных полимерных материалов и определить выбор способа переработки термопласта [1]. ПТР определяется количеством материала в грам-

мах, выдавливаемого через стандартный капилляр капиллярного вискозиметра при определенных условиях (температура, давление) и пересчитанного на время течения 10 мин [2]. Скорость течения расплава полимера противоположна его вязкости. Чем больше ПТР полимерного материала, тем меньше его вязкость.

Для оценки значения ПТР использовали установку ПТР-ЛАБ-02 (производство ООО ТК «ОЛДИС»). Действие прибора основано на принципе капиллярного вискозиметра. Показатель текучести определяли при условиях, регламентируемых ГОСТ 11645–73, в зависимости от вида термопластичного полимера.

Перед началом испытаний экструзионную камеру установки (рисунок 1) нагревают до заданной температуры. После стабилизации температуры производят загрузку испытываемого материала в экструзионную камеру. Дозу материала уплотняют поршнем. В зависимости от вида исследуемого материала устанавливают требуемый груз на держателе. Гранулы материала прогревают до их расплавления и гомогенизации в течение 5 мин под поршнем. Под действием этого усилия расплав выдавливается через капилляр. Выдавленный материал срезают.



**Рисунок 1 – Схема установки для определения ПТР: груз (1), поршень (2), полимер (3), капилляр (4), зеркало (5), экструзионная камера (6).**

Для измерения ПТР отбирают отрезки экструдированного материала, последовательно отсекаемые через определенные интервалы времени. После охлаждения полученные отрезки взвешивают каждый в отдельности с погрешностью  $\pm 0,001$  г. Число их должно быть не менее трех.

Показатель текучести расплава ПТР (г/10 мин) определяется по формуле (1.1):

$$\text{ПТР} = \frac{600 m}{t}, \quad (1.1)$$

где  $m$  – масса экструдированного отрезка, г;  $t$  – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с [1].

В испытаниях полимерной основой выступал полиамид-6. В качестве модификатора использовали нанодисперсные частицы SiC, полученные из органического сырья.

На основе этого полимера получали композиции с различными концентрациями модификатора (0,05% – 2% масс.) и временем его предварительной термообработки (3 часа).

Определение показателя текучести расплава производили автоматически волюметрическим (объемным) методом.

Параметры исследования: температура – 230 °С; время резки выдавленного материала – 10 сек; используемый груз – 1,2 кг; наполнение экструзионной камеры полимерным композиционным материалом составляло 3 – 4 г.

В результате эксперимента по определению показателя текучести расплава было получено 11 полимерных композиций.

В сериях опытов (рисунок 2 – а, б) с увеличением концентрации модификатора можно наблюдать заметное смещение ПТР в сторону меньших значений, и, следовательно, увеличение вязкости полимерной композиции. Причину проявления такого синергического эффекта модификатора и полимерного материала, можно связать с образованием в полимерном слое пространственной сетки лабильных физических связей адсорбционного типа, а также влиянием модификатора на кинетику формирования полимерного слоя из жидкой фазы с образованием надмолекулярных и квазикристаллических упорядоченных структур в полимерном покрытии [3].

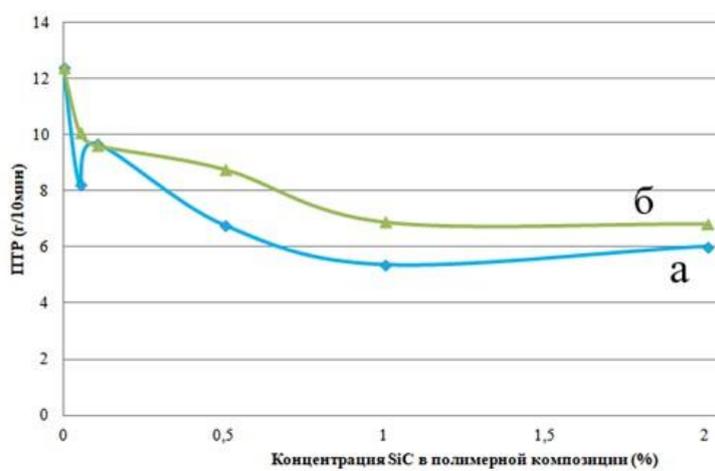


Рисунок 2 – Графики ПТР полимерных композиций с модификатором SiC: SiC без термообработки (а), SiC термообработанные 3 часа (б).

Полученные показатели текучести полимерных композиций позволяют продолжить исследования по подбору оптимальных концентраций модификатора и времени его предварительной термообработки.

В результате могут быть сформированы предпосылки для создания нанокompозитов, выпускаемых отечественной промышленностью, с повышенным комплексом служебных характеристик и расширении их марочного ассортимента.

#### ЛИТЕРАТУРА

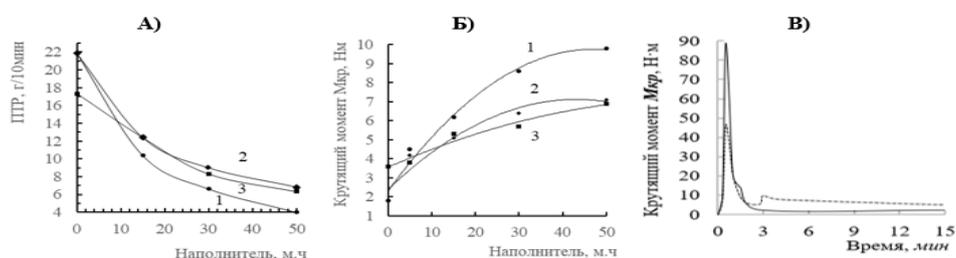
1. Мухин, Н. М. Определение реологических и физико-механических свойств полимерных материалов : метод. указания / Н. М. Мухин, В. Г. Бурындин. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2011. – 33 с.

2. Карпович, О. И. Формообразование изделий из композиционных материалов. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-36 01 08 «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов» / О. И. Карпович. – Минск : БГТУ, 2014. – 122 с.

3. Авдейчик, С.В. Функциональные композиционные материалы на основе высоковязких полимерных матриц и наномодификаторов : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.02.01 / С.В. Авдейчик ; Полоцк. гос. ун-т. – Новополоцк, 2004. – 25 с.

## ПЕРЕРАБОТКА ВТОРИЧНОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С ДОБАВЛЕНИЕМ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ И ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

В свете новых экологических требований к переработке пластиковых отходов разрабатываются новые рецептуры на их основе [1]. Перспективными наполнителями в таких композитах считаются алюмосиликатные (АСМ) и полые стеклянные микросферы (ПСМ), благодаря их относительно низкой стоимости и при увеличении содержания микросфер можно установить достаточное снижение плотности, но необходимо учитывать изменение и других параметров полимерных композитов, в том числе и текучесть расплава [2].



**Рисунок 1 – Изменение показателя текучести расплава (А) и минимального крутящего момента пластогrafa (Б) от содержания микросфер. Кривая пластикации вторичного ПП+15 м.ч. АСМ (В) (Сплошная линия - одновременная загрузка, пунктирная линия - последовательная загрузка компонентов). Вторичный ПП - ПСМ (1), вторичный ПП - АСМ (2), первичный ПП - АСМ (3)**

Можно наблюдать уменьшение вязкости расплава, что оказывает влияние на процесс и методику переработки вторичного полипропилена. Также отмечено, что последовательная загрузка компонентов способствует значительному снижению нагрузки на ротор пластогrafa.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2023-0002)*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Путинцева Н. А., Чекалин В. С. Обзор мер по организации управления отходами в России, как фактора повышения ее энергоэффективности // Известия Санкт-Петербургского государственного экономического университета. – 2018. – Т. 4. – № 112. – С. 68-74.
2. Псянчин А.А., Захарова Е.М. Абдуллин М.И., Захаров В.П. Влияние алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер на плотность материалов на основе полипропилена // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75. – № 8. – С.34-40.

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКТОВ ХВОИ ЕЛЕЙ**

В Республике Беларусь всегда особое внимание уделялось использованию природных ресурсов и импортозамещению. В настоящее время одной из основных тенденций в парфюмерно-косметической отрасли является увеличение производства продукции с натуральными экстрактами. Экстракты пользуются колоссальным спросом на международном рынке. Такая потребность объясняется разнообразием их свойств. На сегодняшний день имеется большое количество статей о возможности применения хвойных экстрактов в различных сферах. Несмотря на расширение области применения экстрактов, приоритетным направлением остаётся парфюмерно-косметическая промышленность.

Еловая хвоя содержит множество полезных веществ: аскорбиновую кислоту, витамины В, К, Е, РР, каротин, фитонциды, цинк, кальций, марганец, фосфор, медь, эфирные масла. Хвойные водно-спиртовые экстракты обладают ранозаживляющим, противоожоговым, противовоспалительным, противовирусным, адапто-генным, дезинтоксикационным, гепатозащитным, биостимулирующим, общеукрепляющим, седативным, косметическим воздействием на организм человека, стимулируют кроветворение, иммунную систему и процессы регенерации, обогащают организм полезными микро- и макроэлементами. На основании вышеизложенного можно заключить, что работа, посвящённая получению экстрактов древесной зелени елей и их практического применения в парфюмерно-косметической отрасли, является актуальной и востребованной.

Целью работы является получение и практическое применение экстракта древесной зелени елей.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- аналитический обзор литературы по получению хвойных экстрактов и их применения;
- получение экстракта древесной зелени елей;
- анализ органолептических и физико-химических показателей полученного экстракта;
- изучение возможности применения экстрактов елей в парфюмерно-косметической отрасли;
- получение нового вида продукции: пены для ванн с экстрактом елей.

Под термином «древесная зелень» понимается листья, хвоя, листья и неодревесневшие побеги [1]. Древесная зелень хвойных пород (ГОСТ 21769) представляет собой покрытые хвоей ветки диаметром не более 8 мм, взятые со свежезаготовленных деревьев и имеющие следующие соотношения фракций, %:

- содержание хвои и неодревесневших побегов не менее 60;
- содержание коры не более 30;
- содержание минеральных примесей не более 0,2;
- содержание органических примесей (листьев, мха, лишайников) не более 10.

В.И. Ягодин, проводя вначале измельчение древесной зелени хвойных пород на частицы 2–8 мм, а затем подвергая ее пневмосортировке, достиг снижения содержания древесных частиц в сырье на 7–10 %. Т.о. при тщательной пневмосортировке содержание хвои в древесной зелени можно повысить до 90 % и более [2].

Экстракт, или вытяжка – концентрированное извлечение из лекарственного растительного сырья или сырья животного происхождения, представляющее собой подвижные, вязкие жидкости или сухие массы. Экстрагентами могут быть вода, спирт, водно-спиртовые растворы, эфир, углекислота; экстракты, соответственно, разделяют на водные, спиртовые, эфирные, СО<sub>2</sub>-экстракты и др.

Технологический процесс производства хвойного натурального экстракта включает: подготовку древесной зелени к экстрагированию; экстрагирование древесной зелени; переработку растворов. Еловый экстракт получали экстракцией измельченной древесной зелени 60 % водно-спиртовой смесью при гидромодуле 1:10. Водно-спиртовые вытяжки упаривают [3]. По внешнему виду упаренный хвойный экстракт древесной зелени ели представляет гомогенную темно-зеленую массу с блестящей поверхностью, которая медленно растворяется в воде и имеет характерный запах хвои с горьковато-кислым вяжущим вкусом.

В составе косметических средств экстракт ели обладает следующими свойствами:

- уменьшает сухость и шелушения, восстанавливает мембраны клеток, активизирует процессы заживления;
- обладает ранозаживляющим и противовоспалительным свойствами;
- обновляет клетки и помогает им лучше усваивать кислород;
- способствует улучшению кровообращения в клетках кожи, улучшает цвет лица;
- обладает сосудокрепляющими и оживляющими свойствами, восстанавливает свежий и ровный цвет кожи, уменьшают покраснения и раздражения;

– восстанавливает структуры, удерживающие влагу на поверхности, ускоряют обновление клеток кожи.

Благодаря этим свойствам экстракт может использоваться в гелях для тела, гелях-масках для лица, патчах, пенах для ванн, гелях для душа, шампунях и др. Экстракт в пене для ванны выступает в качестве активных компонентов, а также в качестве отдушки. При этом на первый план выступает органолептическая оценка аромата ели. В данный момент парфюмерно-косметическая отрасль особое внимание уделяет тому, чтобы косметические изделия состояли из натуральных компонентов. Импортозамещение является важнейшим государственным приоритетом, от реализации которого зависит сбалансированное развитие региона и страны в целом.

Для повышения конкурентоспособности продукции политика импортозамещения выполняется за счёт следующих мероприятий:

– максимальное использование местных видов сырья, а также создание кооперационных и вспомогательных производств по увеличению уровня локализации производимой продукции, являются основными резервами для сокращения импортоёмкости производимой продукции;

– расширение инструментов стимулирования производства импортозамещающей продукции;

– ориентированность импортёров на организацию импортозамещающих производств и экспорта этой продукции.

В настоящее время изготовлены водно-спиртовые экстракты древесной зелени ели канадской и ели европейской. Записаны спектры данных экстрактов и проводится их анализ. С применением полученных экстрактов разработаны 2 рецептуры пены для ванны и изготовлены опытные образцы. Таким образом, получение и практическое применение экстракта из природного сырья является важным аспектом в Республике Беларусь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Левин, Э.Д. Переработка древесной зелени / Э.Д. Левин, С.М. Репях – М.: Лесная промышленность, 1984.

2. Ягодин, В. И. Основы химии и технологии переработки древесной зелени / В.И. Ягодин; под ред. Ю. И. Холькина. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1981. – 223 с.

3. Шанина, Е.В. Переработка древесной зелени сосны обыкновенной с использованием водно-этанольных смесей: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.21.2003 / Е. В. Шанина; Сибирский государственный технологический университет. – Красноярск, 2004. – 20 с.

УДК 620.193.4

П.В. Сковородников, В.З. Пойлов, А.Л. Казанцев, А.Н. Галлямов  
Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет, г. Пермь, Россия

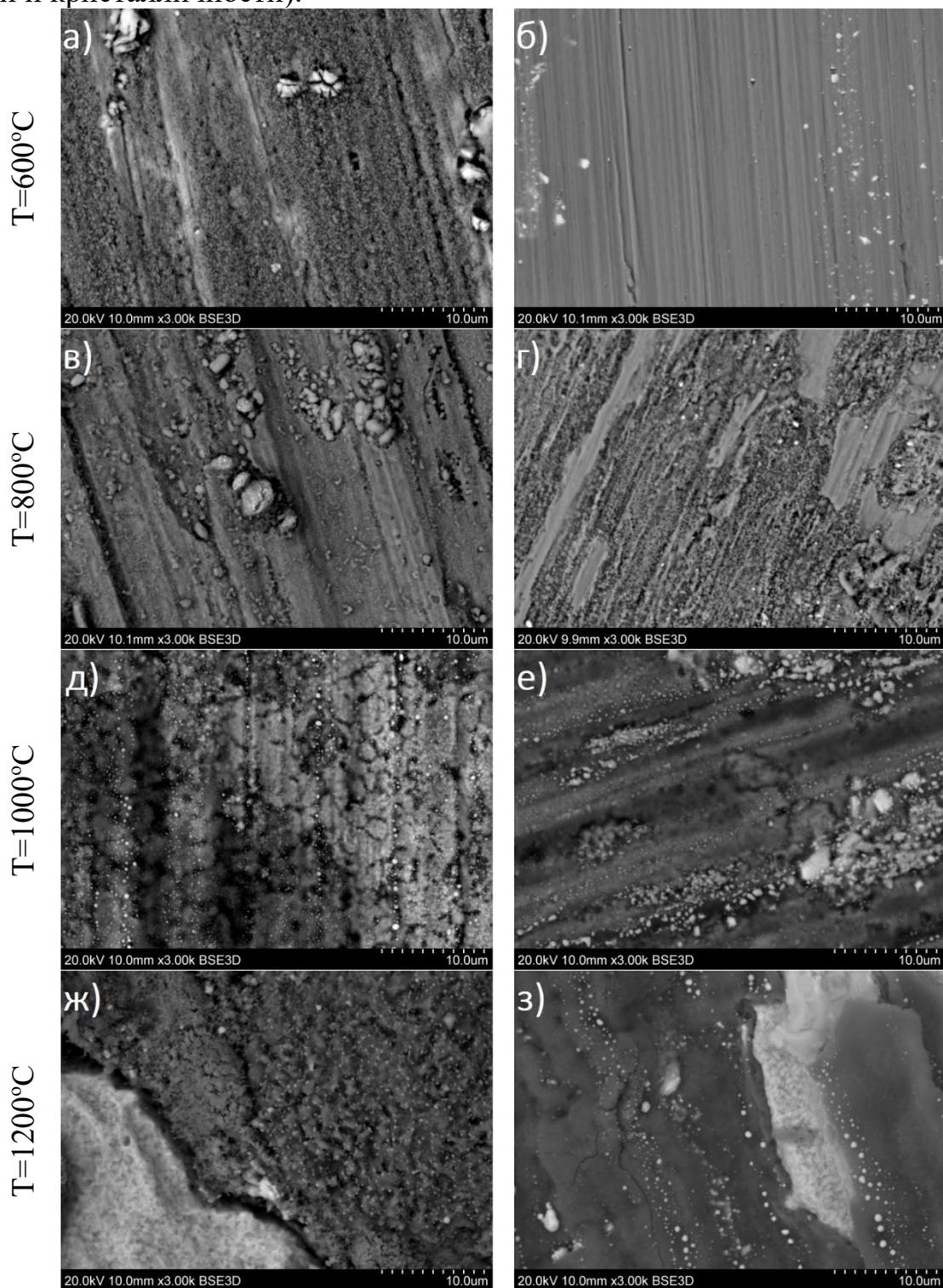
## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА НА ЖАРОПРОЧНЫЙ НИКЕЛЕВЫЙ СПЛАВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Актуальность изучения поведения жаропрочных сплавов при высоких температурах в условиях водородсодержащей атмосферы вызвано растущим интересом использования водорода в качестве топлива для газотурбинных двигателей [1]. Высокотемпературные испытания в условиях вакуума или  $H_2$ -содержащей среды при температурах 600, 800, 1000 и 1200°C проводили следующим образом. В трубчатую печь загружали образцы сплава, далее осуществляли откачку воздуха или продувку водородом в течение 15 минут для полного удаления воздуха из реакционной зоны. Затем при заданном расходе водорода и поддержании данного уровня вакуума проводили нагрев до необходимой температуры и осуществляли выдержку в течение заданного времени. После чего, отключали нагрев и проводили охлаждение образцов сплавов в реакционной среде до комнатной температуры. Состояние поверхности и элементный состав изучали на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S3400N» с приставкой «Bruker» для энергодисперсионного анализа.

В качестве объекта исследования выбран жаропрочный монокристаллический никелевый сплав, состоящий из матричного твердого раствора  $\gamma$ -фазы, имеющий неупорядоченную ГЦК структуру и гетерофазную структуру высокодисперсных выделений  $\gamma'$ -фазы на основе интерметаллидного соединения никеля с алюминием, имеющего упорядоченную ГЦК структуру.

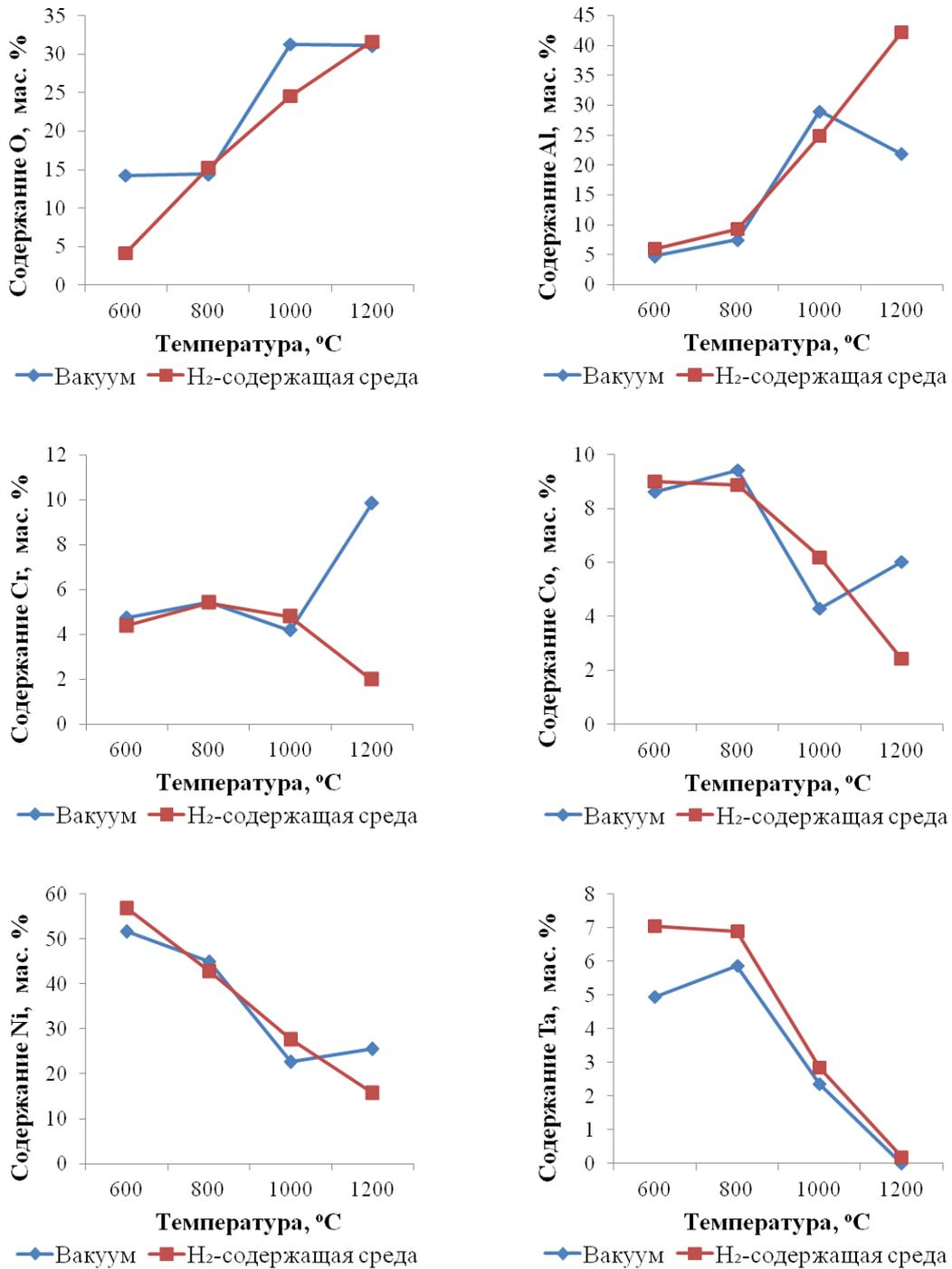
При анализе элементного состава и микроструктуры поверхности образцов сплава после высокотемпературных испытаний следует учитывать, что на образцы сплава оказывает влияние температура, воздействие водорода и следы кислорода. На рисунке 1 представлены микрофотографии поверхности образцов сплава после высокотемпературных испытаний. При температуре 600°C в вакууме отмечено формирование микрозернистого оксидированного слоя, в  $H_2$ -содержащей среде напротив, отсутствуют продукты высокотемпературного окисления. При повышении температуры испытаний в вакууме и  $H_2$ -содержащей среде наблюдаются различия микроструктуры

отложений (размеры включений, наличие трещин, плотности упаковки и кристалличности).



**Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности образца жаропрочного никелевого сплава после высокотемпературных испытаний при температурах 600, 800, 1000 и 1200°C в вакууме (а, в, д, ж) и H<sub>2</sub>-содержащей среде (б, г, е, з)**

На рисунке 2 представлены зависимости содержаний некоторых элементов на поверхности образцов сплава в зависимости от температуры и среды воздействия.



**Рисунок 2 – Изменение содержания O, Al, Cr, Co, Ni и Ta в поверхностном слое в зависимости от температуры и среды высокотемпературных испытаний**

Из данных кривых рисунка 2 установлено, что с увеличением температуры выдержки возрастает содержание О на поверхности образцов, как в среде вакуума, так и  $H_2$ . С увеличением температуры выдержки с 600 до 1000°C содержание О на поверхности образцов, как в вакууме, так и в среде водорода возрастает до 32%. Содержание Al на поверхности образца в вакууме возрастает с увеличением температуры до  $T=1000^\circ C$  и снижается при  $T=1200^\circ C$ , в  $H_2$ -содержащей среде содержание Al возрастает с увеличением температуры до  $T=1200^\circ C$ . Содержание Cr при высоких температурах в вакууме возрастает, а в  $H_2$ -содержащей среде падает, что вероятно связано с протекающей реакцией восстановления. В поверхностном слое содержание Co и Ni уменьшается при увеличении температуры выдержки, но при температуре 1200°C в вакууме содержание этих двух элементов увеличивается. Также, было установлено, что содержание W и Re в поверхностном слое снижается с ростом температуры выдержки, при этом в вакууме существует локальный максимум в области 800°C. Содержание Mo с увеличением температуры в  $H_2$ -содержащей среде сначала увеличивается, а затем падает.

Таким образом, установлено существенное влияние  $H_2$ -содержащей среды при высоких температурах на изменение содержания на поверхности образцов сплавов компонентов: O, Al, Cr, Co, Ni, Nb, Ta, W, Mo. Это обусловлено тем, что поверхностный слой образцов сплавов при высоких температурах окисляется микропримесями кислорода с образованием соответствующих оксидов, которые изменяют структуру поверхностного слоя сплава и содержание компонентов. С повышением температуры в вакууме и в среде водорода повышается содержание компонентов в поверхностном слое O, Al, Cr и снижается содержание Co, Ni, W, Mo, оксиды которых имеют повышенную летучесть. Причинами такого поведения являются эффекты конкурирующего процесса окисления металлов Al, Cr и диффузии из объема на поверхность сплава.

*Результаты получены при выполнении государственного задания  
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации  
на выполнение фундаментальных научных исследований  
(проект FSNM-2023-0004).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марьин Г.Е. Исследование применения водорода в качестве топлива для улучшения энергетических и экологических показателей работы газотурбинного двигателя / Г.Е. Марьин, Б.М. Осипов, А.Р. Ахметшин // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. – 2021. – Т. 23, № 2. – С. 84-92.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) И Ag(I) С ЦЕФУРОКСИМОМ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Цефуроксим (рис. 1) – это антибиотик, который активно используется в медицинской практике для лечения различных инфекций благодаря высокой эффективности и относительно низкой токсичности. Как и другие антибиотики группы цефалоспоринов, он обладает высокой комплексообразующей активностью и способен выступать в качестве лиганда для широкого набора металлов.

Изучение комплексов цефуроксима имеет большое значение для понимания его фармакокинетики, механизмов действия и потенциальных взаимодействий с другими веществами.

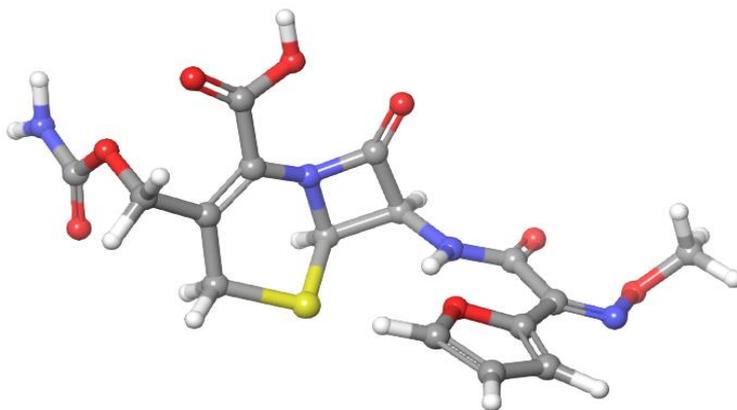


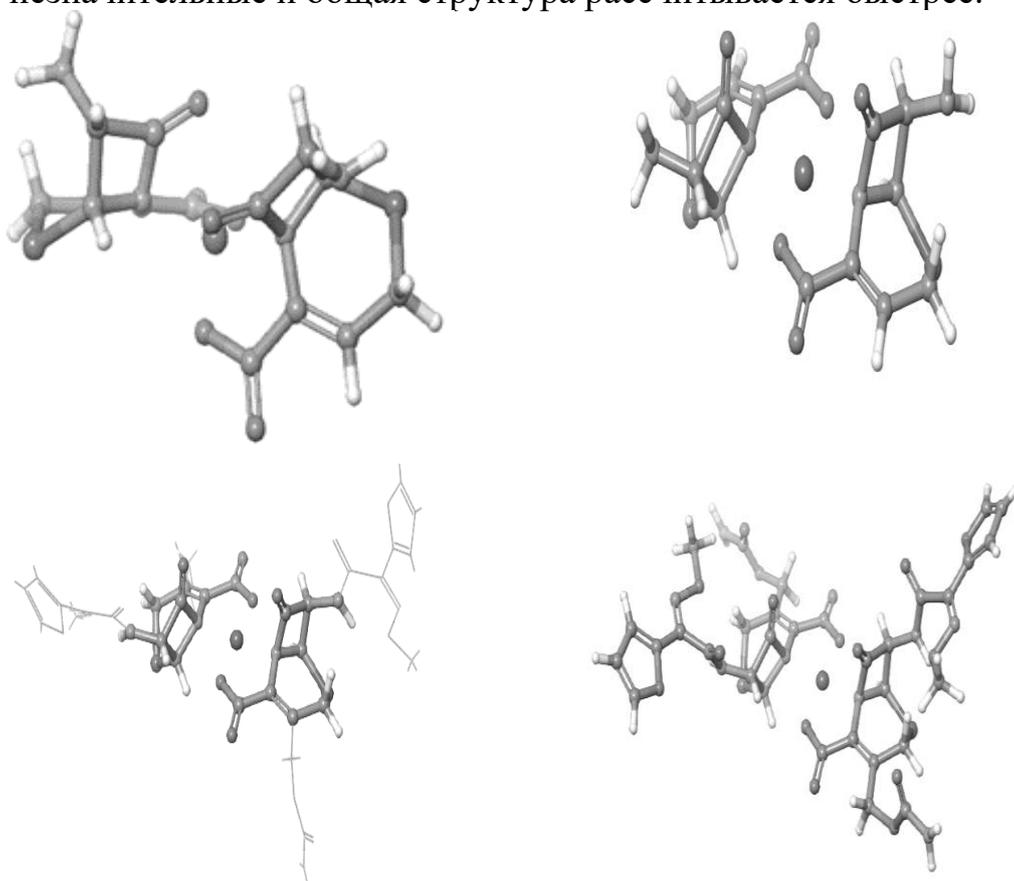
Рисунок 1 – Структурная формула молекулы цефуроксима

В данной работе методом теории функционала плотности (DFT) было проведено квантово-химическое моделирование структуры комплексов цефуроксима с ионами переходных металлов (Cu(II) и Ag(I)), используемые функционал и базисный набор B3LYP-D3/LACV3P++.

Определены геометрические параметры, рассчитаны колебательные спектры, распределение электронной плотности и значения энергий для наивысшей занятой (HOMO) и низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO).

Методика расчета: Из-за того, что комплекс содержит много атомов, моделирование проводилось поэтапно, «отрезая» боковые группы, оставив только бета-лактамное кольцо и близлежащие атомы. После того, как геометрия данного комплекса была оптимизирована, боковые группы были добавлены и геометрия снова пересчитана. По-

зиции атомов центральной части не замораживались. Поскольку при втором расчете геометрия центральной части определена, изменения в ней незначительные и общая структура рассчитывается быстрее.



**Рисунок 2 – Поэтапное моделирование**

Методом сопоставления экспериментальных и рассчитанных полос поглощения ИК спектров комплексов была подтверждена координация атома металла и структура комплексов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Метод функционала плотности для расчета свойств молекул и твердых тел: учебное пособие / Н.Ю. Кручинин. – Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2017. – 128 с.

## КОМПОЗИТНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА NANO-MFI ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ ТРИПТОФАНА

Триптофан или  $\beta$ - ( $\beta$ -индолил)- $\alpha$ -аминопропионовая кислота - незаменимая и жизненно важная аминокислота растительного происхождения. Состоит из двух оптических изомерных форм: L- и D-энантиомеры, которые различаются по своим биохимическим свойствам. Дефицит L-Trp в организме приводит к ряду негативных последствий, таких как нарушение сна, сильное похудение, выпадение зубов и ряда психических расстройств [1].

Классическими методами определения и распознавания энантиомеров биологически активных веществ являются круговой дихроизм, капиллярный электрофорез, хроматография и др. Однако при использовании данных методов возникают такие проблемы, как недостаточная чувствительность, дорогостоящее оборудование, а также невысокая производительность для рутинного анализа.

В качестве альтернативы данным методам в настоящее время широкое применение нашли энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры [2-4], которые обладают высокой селективностью и чувствительностью, низкой себестоимостью и возможностью экспрессного обнаружения энантиомеров биологически активных молекул. Для того, чтобы обычные электрохимические сенсоры обладали способностью различать энантиомеры, их необходимо модифицировать хиральными селекторами.

Существует целый спектр соединений, используемых в качестве хиральных селекторов. В данном исследовании был разработан новый вольтамперометрический сенсор на основе композитного пастового электрода из графитированной термической сажи Carboblack C и цеолита Nano-MFI [5] для быстрого и надежного распознавания и определения энантиомеров триптофана (Trp). Изучены электрохимические и аналитические характеристики сенсора. Были рассчитаны сопротивление переноса заряда ( $R_{et} = 15.5 \pm 0.2 \text{ k}\Omega$ ) и площадь эффективной поверхности электрода ( $A = 7.8 \pm 0.2 \text{ мм}^2$ ).

Данные, полученные методом дифференциально-импульсной вольтамперометрии, показывают, что на немодифицированном пастовом электроде (ПЭ) аналитические сигналы окисления L- и D- Trp практически не имеет различий.

При использовании ПЭ/Nano-MFI наблюдается разница в аналитических сигналах и по токам пиков ( $i_pD/i_pL = 1.58$ ) и по потенциалам окисления энантиомеров Trp ( $\Delta E = 20$  мВ), что связано с различием в энергиях взаимодействия энантиомеров с хиральным селектором. Большую чувствительность предложенный сенсор проявляет к D-Trp.

Установлено, что при определении энантиомеров триптофана линейная зависимость сохраняется в концентрационном диапазоне от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  М. Рассчитаны пределы обнаружения  $4.98 \cdot 10^{-7}$  и  $3.20 \cdot 10^{-7}$  и нижние границы определяемых концентраций  $1.66 \cdot 10^{-6}$  и  $1.07 \cdot 10^{-6}$  для L- и для D-энантиомеров триптофана соответственно.

Данный сенсор апробирован для определения энантиомеров триптофана в биологических жидкостях: моче и плазме крови человека. Относительное стандартное отклонение во всех случаях не превышает 4.2%. Правильность определения не ниже 97%.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00119, <https://rscf.ru/project/23-73-00119/>)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Modoux M., Rolhion N., Mani S., Sokol H.//Tryptophan Metabolism as a Pharmacological Target. Trends in Pharmacological Sciences. 2021. V.42. P.60- 73.
2. Майстренко В.Н., Евтюгин Г.А., Зильберг Р.А. // Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры. Уфа : Башкирский государственный университет, 2018. 189 с.
3. Maistrenko V. N., Zilberg R. A.//Enantioselective Voltammetric Sensors on the Basis of Chiral Materials. Journal of Analytical Chemistry. 2020. V. 75, No. 12. P. 1514-1526.
4. Maistrenko, V. N. Enantioselective Voltammetric Sensors: New Solutions / V. N. Maistrenko, A. V. Sidel'nikov, R. A. Zil'berg // Journal of Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 73, No. 1. – P. 1-9. – DOI 10.1134/S1061934818010057. – EDN XXRDCX.
5. Homochiral zeolites as chiral modifier for voltammetry sensors with high enantioselectivity / I. V. Vakulin, R. A. Zilberg, I. I. Galimov, M.A. Sycheva // Chirality. – 2023. – Vol. 36, No. 2. – P. 23635. – DOI 10.1002/chir.23635. – EDN LORGAX.

**ENANTIOSELECTIVE VOLTAMMETRIC  
SENSORS BASED ON COPPER AND ZINC COMPLEXES FOR  
THE DETERMINATION OF ENANTIOMERS OF NAPROXEN**

Naproxen (Nap) belongs to the class of non-steroidal anti-inflammatory drugs and has anti-inflammatory, analgesic and antipyretic effect. Nap exists in two optically isomeric forms, R- and S-enantiomers, with the pharmacological activity of the S-enantiomer being 28 times stronger than that of the R-isomer. Therefore, the development of new voltammetric sensors [1-3] to recognize enantiomers is of great importance for pharmaceutics and medicine.

The most versatile are sensors whose basic material is achiral, and the chirality of the sensor surface is achieved by introducing a chiral selector into the sensor composition [4]. The aim of this study was to synthesize, study the physicochemical characteristics of chelate complexes of  $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ ,  $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})]$  and  $[\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$ , and study the possibility of application of the synthesized complexes, and their amino acids as chiral selectors in enantioselective voltammetric sensors for the recognition of Nap enantiomers.

The chelate complexes of transition metals  $[\text{Cu}(\text{S-Ala})_2]$ - $[\text{Cu}(\text{S-Phe})_2]$  and  $[\text{Zn}(\text{S-Ala})_2(\text{H}_2\text{O})]$ - $[\text{Zn}(\text{S-Phe})_2(\text{H}_2\text{O})]$  used in composite enantioselective voltammetric sensors as chiral selectors are stable under experimental conditions and provide greater enantioselectivity than amino acids in the determination of chiral analytes of naproxen.

It is shown that enantioselectivity depends on the metal of the complexing agent and the structure of the complex. The best results are observed when copper complexes are used. In general, it can be noted that sensors modified with different amino acid complexes of transition metals have cross-sensitivity [5] to enantiomers of biologically active substances and can be used in multisensor systems for the control of chiral components in the process of their synthesis and biomedical application.

**REFERENCES**

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В. Н. Майстренко, Г. А. Евтюгин, Р. А. Зильберг. – Уфа : Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8. – EDN SEWOBC.

2. Homochiral zeolites as chiral modifier for voltammetry sensors with high enantioselectivity / I. V. Vakulin, R. A. Zilberg, I. I. Galimov, M. A. Sycheva // *Chirality*. – 2023. – Vol. 36, No. 2. – P. 23635. – DOI 10.1002/chir.23635. – EDN LORGAX.

3. Chiral voltammetric sensor on the basis of nanosized MFI zeolite for recognition and determination of tryptophan enantiomers / R. Zilberg, Yu. Teres, M. Agliulin [et al.] // *Electroanalysis*. – P. e202300375. – DOI 10.1002/elan.202300375. – EDN ABPINF.

4. Voltammetric sensor based on aluminophosphate zeolite and betulinic acid composite with polyelectrolyte complex of chitosan for recognition and determination of enantiomers of naproxen / R. A. Zilberg, V.N. Maistrenko, Y. B. Teres, I. V. Vakulin [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2023. - Vol. 78, No. 7. - P. 648-661.

5. Enantioselective voltammetric sensors based on amino acid complexes of Cu(II), Co(III), Zn(II) / R. A. Zilberg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2021. – Vol. 76, No.12. – P. 1111-1122.

**COMPOSITE VOLTAMMETRIC SENSOR BASED ON ZINC(II)  
BISARGININATE FOR CHIRAL ANALYSIS  
OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

In the last few decades, chiral drugs have gained a significant share of the pharmaceutical market, leading to growing interest in enantioselective voltammetric sensors (EVS) used to determine the degree of enantiopurity of such drugs [1]. EMU is an electrode modified with various chiral materials. Most often, various amino acids and amino acid complexes, cyclodextrins, nanocomposites, carbon nanotubes, etc. act as modifiers. [2]. Amino acid complexes of transition metals as chiral modifiers have recently attracted increasing attention from researchers due to their low cost and ease of preparation [3-4].

To create EVS based on a glassy carbon electrode (GCE), composites of a polyelectrolyte complex of chitosan and succinide chitosan (PEC) and cis- and trans-isomers of the amino acid complex zinc (II) bisargininate ( $[\text{Zn}(\text{L-Arg})_2]$ ) were proposed. To study the enantioselectivity of the proposed sensors, a number of analytes were chosen: tryptophan (Trp), tyrosine (Tyr), naproxen (Nap). From the recorded voltammograms, enantioselectivity coefficients ( $i_{p1}/i_{p2}$ ) and potential difference ( $\Delta E_p$ ) were calculated for each analyte under study. The best results were recorded on GCE/PEC-trans- $[\text{Zn}(\text{L-Arg})_2]$  ( $i_{p1}/i_{p2}=1.31$ ,  $\Delta E_p=37$  mV for Trp;  $i_{p1}/i_{p2}=1.48$ ,  $\Delta E_p=25$  mV for Tyr;  $i_{p1}/i_{p2}=1.32$ ,  $\Delta E_p=60$  mV for Nap). Differences in  $i_p$  and  $\Delta E_p$  indicate different energies of interaction between the enantiomers of the studied analytes and the zinc complex, due to which the developed sensor based on the trans-isomer of zinc (II) bisargininate can subsequently be used to determine enantiomers in the mixture.

*The work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, grant № 23-23-00340*

**LITERATURE**

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В. Н. Майстренко, Г. А. Евтюгин, Р. А. Зильберг. – Уфа : Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8.
2. Zilberg, R. Chiral voltammetric sensor on the basis of nanosized

MFI zeolite for recognition and determination of tryptophan enantiomers / R. Zilberg, Yu. Teres, M. Agliulin, I. Vakulin, E. Bulysheva, M. Sycheva, V. Maistrenko // *Electroanalysis*. – 2024. – P. e202300375. – DOI 10.1002/elan.202300375.

3. Зильберг, Р. А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р. А. Зильберг, Л.Р. Загитова, И.В. Вакулин, Ю.А. Яркаева, Ю.Б. Терес, Т. В. Берестова // *Журнал аналитической химии*. – 2021. – Т. 76, № 12. – С. 1111-1122. – DOI 10.31857/S004445022112015X.

4. Zilberg, R. A. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov, Yu. B. Teres, M. N. Galimov, E.O. Bulysheva // *Inorganics*. – 2022. – Vol. 10, No. 8. – P. 117. – DOI 10.3390/inorganics10080117.

## КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ФОСФОРНЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ ТЕНДЕНЦИИ

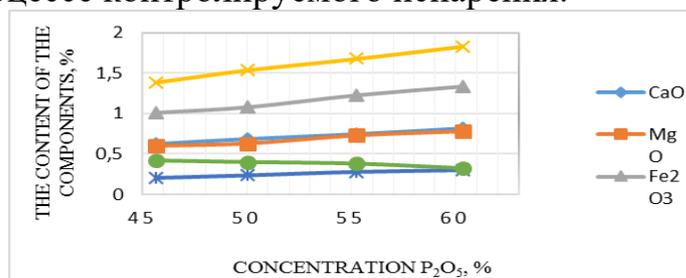
Мировой спрос на моно- и диаммонийфосфаты (МАФ и ДАФ), а также азотно-фосфорные (NP) и азотно-фосфорно-калийные (NPK) удобрения подчеркивает их ключевую роль в современном сельском хозяйстве [1,2]. Производство этих удобрений основано исключительно на концентрированной фосфорной кислоте. Следовательно, первоочередной задачей является совершенствование технологии концентрирования фосфорной кислоты (ЭФК) экстракционным способом с целью получения высококачественных фосфорсодержащих удобрений. Параллельно республика активно занимается разработкой функциональных кормовых добавок для животноводства, где отечественные продукты постепенно конкурируют со своими зарубежными аналогами. Для решения этих задач становится необходимым обосновать соответствующие научные решения в нескольких ключевых областях. Во-первых, определение оптимальных условий для обессульфачивания слабого ЭФК является основополагающим шагом. Впоследствии концентрация обессульфачивания слабого ЭФК путем выпаривания должна быть уточнена для обеспечения эффективности. Одновременно усилия направлены на улучшение реологических характеристик выпаренного ЭФК, что является критическим аспектом производственного процесса. Наконец, разработка технологии получения различных сортов фосфатов аммония, комплексных удобрений и кормовых добавок, полученных из концентрированного ЭФК, требует пристального внимания. Такой многогранный подход не только отвечает актуальности поставленной задачи, но и позволяет отечественной промышленности конкурировать с зарубежными аналогами на динамично развивающемся рынке производства удобрений и кормовых добавок.

В процессах производства двойного суперфосфата, аммофоса, нитроаммофоски и жидких удобрений на химических предприятиях концентрированный раствор фосфорной кислоты, называемый фосфорной кислотой (ЭФК) экстракционного процесса, играет решающую роль. Концентрация этого раствора тщательно подбирается в зависимости от конкретного производимого удобрения. Для двойного суперфосфата и аммофоса концентрация ЭФК находится в пределах 45-55%  $P_2O_5$ , в то время как для полифосфатов аммония и жидких

удобрений используется более высокая концентрация - 72-83%  $P_2O_5$  [3-5]. Для достижения повышенных концентраций ЭФК подвергается выпариванию, что снижает содержание в нем воды и тем самым повышает концентрацию  $P_2O_5$ . Процесс выпаривания теоретически позволяет получать растворы с исключительно высокой концентрацией  $P_2O_5$ , поскольку пар, получаемый из чистого  $H_3PO_4$ , состоит исключительно из воды. Это подчеркивает передовые технологические процессы, задействованные в производстве различных удобрений на основе фосфора, позволяющие синтезировать продукты с различными концентрациями  $P_2O_5$  для удовлетворения конкретных потребностей сельскохозяйственной практик [6].

В лабораторных условиях систематически исследовался процесс упарки ЭФК текущего производства АО Amorphos-Махам. Исследуемая ЭФК имела следующий массовый состав:  $P_2O_5$  18,95; CaO 0,27; MgO 0,26;  $Fe_2O_3$  0,41;  $Al_2O_3$  0,56; F 0,45;  $SO_{3общ.}$  2,96;  $SO_{3вод.}$  0,15. Заметное отклонение от общепринятых методов было введено на стадии обессульфачивания, где соль стронция заменила минералы кальция. Эта замена была произведена благодаря доказанной эффективности соли стронция в очистке фосфорной кислоты от сульфат-ионов. Кроме того, в ходе последующего процесса выпаривания обессульфаченной фосфорной кислоты при достижении концентрации 45-60% оксида фосфора (V) наблюдалась дополнительная стадия очистки, эффективно удаляющая другие примеси из кислоты. Эти отличительные особенности, а именно использование соли стронция во время обессульфачивания и последующего процесса выпаривания, подчеркивают уникальные качества эксперимента. Включение этих инновационных этапов в лабораторное исследование демонстрирует продуманный подход к повышению чистоты и качества фосфорной кислоты, тем самым способствуя совершенствованию производственных процессов в АО Amorphos-Махам.

Состав полученных упаренных фосфорных кислот показан на Рис. 1, дающий визуальное представление о меняющемся химическом составе в процессе контролируемого испарения.



**Рисунок 1 – Содержание примесных компонентов в упаренной кислоте зависит от концентрации  $P_2O_5$ .**

Когда концентрация  $P_2O_5$  в ЭФК превышает 45,62%, становится очевидным видимое осаждение нерастворимых частиц и солей, усиливающееся при более высоких концентрациях  $P_2O_5$ , достигая особенно заметного значения при 60,34%. Это увеличение концентрации  $P_2O_5$  приводит к снижению растворимости таких элементов, как Fe, Al, Ca, Mg, что приводит к усиленной кристаллизации. Наблюдаемый осадок, богатый фосфатами железа и алюминия и служит фосфорным компонентом в фосфорных удобрениях. Отходы с содержанием  $P_2O_5$  от 17,94% до 21,42% направляются обратно в производство фосфата аммония (таблица 1).

**Таблица 1. – Состав осадков, образующихся при упаривании обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты, промытой ацетоном**

Концентрация $P_2O_5$ в ЭФК (%)	Содержание компонентов, %					
	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> общ	F
45.62	0.63	0.60	1.01	1.39	0.21	0.42
50.01	0.69	0.63	1.08	1.54	0.24	0.40
55.25	0.75	0.73	1.23	1.68	0.28	0.38
60.34	0.82	0.78	1.34	1.83	0.30	0.32

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мировой рынок ортофосфорной кислоты. <https://albionchem.ru/news/15424>
2. М.Е. Позин. Технология минеральных солей, Ленинград. Химия. Часть II. 1970.
3. Н .Ahmed, Н. Diamonta, Ch. Chaker, R. Abdelhamid. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. J. Separation and Purification Technology, 55, 2, 2007, 212 – 216, DOI:10.1016/j.seppur.2006.12.014.
4. В.Ф.Кармышов. Химическая переработка фосфоритов. Москва. Химия. 1983.
5. Ш.С. Намазов, Б.С. Сидиков, Н.Б. Волынскова, А.Р. Сейтназаров, Р.Д. Исаев, Б.М. Беглов, Фазовый состав фосфогипса, аммофоса и диаммофоса, продуктов серной экстракции фосфоконцентрата из центральных Кызылкумов, содержащих 26%  $P_2O_5$ , Химическая промышленность. 91, 5, 2014. 225-236.
6. С.В. Хромов, Н.Н. Смирнов, С.П. Кочетков, А.П. Ильин. Влияние примесей серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК, Хим.Тех. 1, 2005. 18-21.

## ТЕХНОЛОГИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ КАЛЬЦИЙ : МАГНИЙ В РАСТВОРАХ

В настоящее время главной задачей аналитической химии является проведение эффективного, быстрого и точного анализа. Поэтому вопросы разработки или усовершенствования различных методов проведения анализа с целью повышения их эффективности с наименьшими затратами – одна из современных мировых тенденций.

Оптимальный режим жизнедеятельности живого организма обеспечивается поступлением из окружающей среды различных микро- и макроэлементов. Особенно важно не только стабильное поступление, например, ионов металлов, но и их сбалансированность. Известно, что жизнедеятельность живого организма напрямую зависит от поступления в него кальция и магния. Установлено, что для оптимального функционирования человеческого организма соотношение кальция : магний в организме должно быть 2:1.

Контроль этого соотношения важен как в физиологических растворах организма (слюна, кровь, лимфа, моча), так и в окружающей среде, откуда поступают эти металлы (почва, вода, растения), так как, например, при активном насыщении организма кальцием кости могут приобретать хрупкость, мышцы твердеть, а суставы терять свою подвижность. Для того, чтобы кальций и магний сосуществовали в живом организме гармонично, необходимо планировать как рацион питания, так и контролировать среду, в которой произрастают или существуют потребляемые продукты питания. Поэтому, контроль соотношения кальция и магния в различных растворах высоко актуален.

Методы определения кальция и магния в почве установлены соответствующими стандартами. Однако, представленные в стандарте три метода анализа: атомно-абсорбционный, комплексометрический и фотометрический подвергаются специалистами критическому анализу. Специалистов сельского хозяйства стандартные методики не устраивают либо из-за дороговизны оборудования, требующего специального обустройства лабораторного помещения, либо из-за малой производительности и кропотливости, либо из-за ошибок, вызванных дополнительной реакцией индикаторов на обилие мешающих катионов в анализируемых пробах почвы [1].

В процессах контроля уровня кальция и магния в живом организме актуальной проблемой медицины является уточнение роли маг-

ния в формировании патологических состояний этого живого организма. Известно, что магний обладает природным антагонистическим действием в отношении ионов кальция. Установлена роль магния в развитии атеросклероза и других патологических состояний. А дефицит магния в организме влечет за собой уже дефицит калия, что может быть причиной дисфункции миокарда и развития аритмий [2].

Некоторые изобретения [3] предлагают осуществлять одновременное тестирование общего магния в сыворотке крови и слюне фотометрическим методом с последующим вычислением коэффициента распределения для магния у здоровых лиц и больных.

Представленный спектр востребованности анализов как содержания, так и соотношения кальция и магния в живом организме и в окружающей среде свидетельствует об актуальности разработки новых и, по возможности, простых аналитических методов определения кальция и магния.

Нами разработан специфический способ определения как количественного содержания кальция и магния, так и их соотношения в одной подготовленной пробе раствора при одном и том же значении  $pH > 12$  [4].

Задачей, на решение которой направлен разработанный нами способ, является оперативный и точный анализ содержания магния, а также кальция в одном подготовленном растворе.

Поставленная задача решается тем, что в анализируемый раствор, содержащий соли кальция и магния, добавляется несколько крупинок сахарозы или маннита для удержания кальция в растворе в виде комплекса с константой нестойкости равной  $1,79 \cdot 10^{-3}$ . Затем осуществляется спектрофотометрический анализ магния с титановым желтым при 545 нм. По этому способу не мешает определению магния даже пятикратный избыток кальция. После спектрофотометрического определения магния используется комплексометрический метод определения кальция при этом же значении  $pH > 12$  в той же аликвоте приготовленного раствора титрованием Трилоном Б в присутствии мурексида. В результате определения содержания магния и кальция устанавливается соотношение магний : кальций в анализируемом объекте.

Предложенный метод обеспечивает оперативность определения, исключает приготовление, а также использование кислот, щелочей и буферных растворов для корректировки  $pH$  среды, что значительно упрощает процесс.

Учитывая, что химический состав воды является одним из опре-

деляющих факторов элементного гомеостаза человека, необходимо нормирование в питьевой воде не только показателей безопасности, но и рекомендуемых концентраций всех химических элементов соответственно уровню физиологической полноценности [5]. В указанной работе свидетельствуется, что, уровень макроэлементов Са (26,4-68,3 мг/л) и Mg (9,0-15,6 мг/л) во всех источниках питьевого водоснабжения г. Минска находится в интервале физиологической полноценности воды, однако, соотношение кальций : магний в воде не оптимальное 2 : 1, а значительно выше, 3-4 : 1. В научном журнале РАН «Водные ресурсы» [8], представлены результаты анализа состава воды, в верхней Волге.

Пример 1. Пробу воды из истока реки Волга объемом 10 мл помещали в мерную колбу на 50 мл, добавляли раствор NaOH до pH >12 и дистиллированную воду до метки. Аликвоту приготовленного раствора титровали Трилоном Б в присутствии мурексида. Установлено содержание кальция 7,21 мг/л.

Пример 2. Пробу воды из реки Волга в районе г. Твери объемом 10 мл помещали в мерную колбу на 50 мл, добавляли раствор NaOH до pH >12 и дистиллированную воду до метки. Аликвоту приготовленного раствора титровали Трилоном Б в присутствии мурексида. Установлено содержание кальция 37,00 мг/л.

Пример 3. Пробу воды из истока реки Волга объемом 10 мл помещали в мерную колбу на 50 мл, добавляли несколько крупинок сахарозы для удержания кальция в растворе в виде комплекса, добавляли раствор NaOH до pH >12, 0,2 мл 0,1% раствора титанового желтого и дистиллированную воду до метки. Аликвоту окрашенного раствора фотометрировали при  $\lambda = 545$  нм. Установлено содержание магния 2,92 мг/л.

Пример 4. Пробу воды из реки Волга в районе г. Твери объемом 10 мл помещали в мерную колбу на 50 мл, добавляли несколько крупинок сахарозы для удержания кальция в растворе в виде комплекса, добавляли раствор NaOH до pH >12, 0,2 мл 0,1% раствора титанового желтого и дистиллированную воду до метки. Аликвоту окрашенного раствора фотометрировали при  $\lambda = 545$  нм. Установлено содержание магния 11,00 мг/л.

Определяли соотношение кальций : магний в истоке реки Волга  $7,21 : 2,92 = 2,5$  и в реке Волга в районе г. Твери  $37,00 : 11,00 = 3,36$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Логинов Ю.М., Газов Е.В. Определение обменного магния в одномолярной KCl-вытяжке из почв // Агрехимия, 2020, №11, С.74-82.

2. Спасов А.А., Иежица И.Н., Харитонов М.В., Желтова А.А. Нарушение обмена магния и калия и его фармакологическая коррекция // Вестник ОГУ, 2011, №15 (134), С. 131-135.

3. Патент РФ №2263316, опубл. 27.10.2005, Способ диагностики дефицита магния при внутренней патологии / Постникова Л.Б., Алексеева О.П.

4. Патент РФ №2788746, опубл. 24.01.2023, Способ определения соотношения кальция : магний в растворах / Уварова С.С, Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Гридчин С.Н.

5. Гресь Н.А. и др. Соотношение содержания в питьевой воде г. Минска кальция, магния, стронция, калия с уровнем их депонирования в организме жителей столицы / Молекулярные, мембранные и клеточные основы функционирования биосистем: Междунар. науч. конф.– Минск: Изд. Центр БГУ, 2012. – С. 166-169.

## **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЦЕФАЗОЛИНА ИЗ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ НАХОЖДЕНИЕ НА РАНЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

Полимеры играют важную роль в сфере медицины и имеют множество применений. Они используются как для создания различных медицинских материалов, изделий, так и для создания лекарственных препаратов.

Так, например, полимеры используются для создания различных лекарственных форм, таких как таблетки, капсулы, пленки и микросферы. Они помогают обеспечить стабильность и контролируемое высвобождение лекарственного вещества в организме. Также они могут быть использованы для создания гемостатических материалов, которые помогают остановить кровотечение при хирургических вмешательствах или травмах. Эти материалы могут быть в виде порошка, геля или спрея и обладают свойством взаимодействовать с кровью и образовывать пробку.

Одним из полимеров, широко применяемых в медицине, является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ). Na-КМЦ широко применяется в качестве добавки в медицинских препаратах и изделиях, таких как лекарственные мази, гели, капли для глаз и растворы для инъекций. Ее основными преимуществами являются ее высокая степень растворимости в воде, биосовместимость и способность создавать гелеобразующие эффекты.

Na-КМЦ широко используется в офтальмологии для создания влагоудерживающих и смазывающих свойств в каплях для глаз, а также для защиты и облегчения заживления ран и язв в процедуре замещения роговицы [1]. На основе Na-КМЦ изготавливаются пленки, которые ускоряют образование и созревание новой ткани, активно влияют на процессы фибриллогенеза, а также обладают выраженным стимулирующим действием на репаративные процессы в инфицированных ранах кожи [2].

Ранее в работах [3-4] были изучены транспортные свойства лекарственных полимерных матриц на основе Na-КМЦ. При этом изучение процесса высвобождения лекарственных веществ проходило в водной среде. Но необходимо учитывать тот факт, что на раневой по-

верхности присутствует большое количество ферментов. Поэтому процесс высвобождения лекарственных веществ в этом случае будет отличаться.

В связи с этим целью работы стало изучение кинетики высвобождения цефазолина из пленок на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в условиях, моделирующих нахождение на раневой поверхности. В качестве фермента использовали гиалуронидазу (торговое название “Лираза”, “Микроген”, Россия). Выбор данного фермента обусловлен как его способностью катализировать гидролиз  $\beta$ -гликозидной связи, так и присутствием на раневой поверхности.

В ходе проведенных исследований было показано, что с увеличением концентрации ферментного препарата в модельной среде увеличивается скорость высвобождения цефазолина из полимерной матрицы. В этом случае процесс высвобождения лекарства идет по двум путям: за счет ферментативного гидролиза полимерной матрицы и диффузии лекарства. Данные закономерности наблюдаются, как для исходных пленок, так и для пленок, прошедших модифицирование с целью пролонгирования высвобождения лекарства.

Таким образом, при разработке лекарственных пленок необходимо учитывать тот факт, что присутствие ферментов приводит к ускорению процесса высвобождения лекарственного вещества и ферментативного гидролиза полимерной матрицы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Татарникова, Е.Б. Современные тенденции лечения синдрома «сухого глаза» / Е.Б. Татарникова, О.И. Кривошеина // Клиническая офтальмология – 2021. – Т. 21. - № 1. – С. 18-23.
2. Берченко Г.Н. Морфологические аспекты заживления осложнённых ран: автореф. дис. ... д-ра мед. наук. М., 1997. 28 с.
3. Kulish, E.I. Structure formation as a method of forming physicomachanical characteristics of films obtained from aqueous solutions of certain polysaccharides / E.I. Kulish, R.Y. Lazdin, A.S. Shurshina, S.V. Kolesov, E.M. Zakharova, V.P. Zakharov // Polymer Science. Series A. – 2021. – V. 63. – I. 1. – P. 54-62.
4. Шуршина, А.С. Изучение процесса диффузии в пленках натриевой соль карбоксиметилцеллюлозы - лекарственное вещество / А.С. Шуршина, Е.И. Кулиш // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология - 2021. – Т. 21. – № 4. – С. 382-390.

## ПОТЕНЦИАЛЬНО ЭФФЕКТИВНЫЕ ИНГИБИТОРЫ ЦИКЛООКСИГЕНАЗЫ-2 СРЕДИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХРОМАН-6-ОЛА

Методом молекулярного докинга с использованием программ AutoDock 4.2 и AutoDock Vina 1.2.0 изучена стерическая комплементарность некоторых производных хроман-6-ола с активным центром циклооксигеназы-2 (ЦОГ-2) (рис. 1). Цель исследований заключалась в предсказании селективности действия биологически активных веществ в качестве ингибиторов этих ферментов.

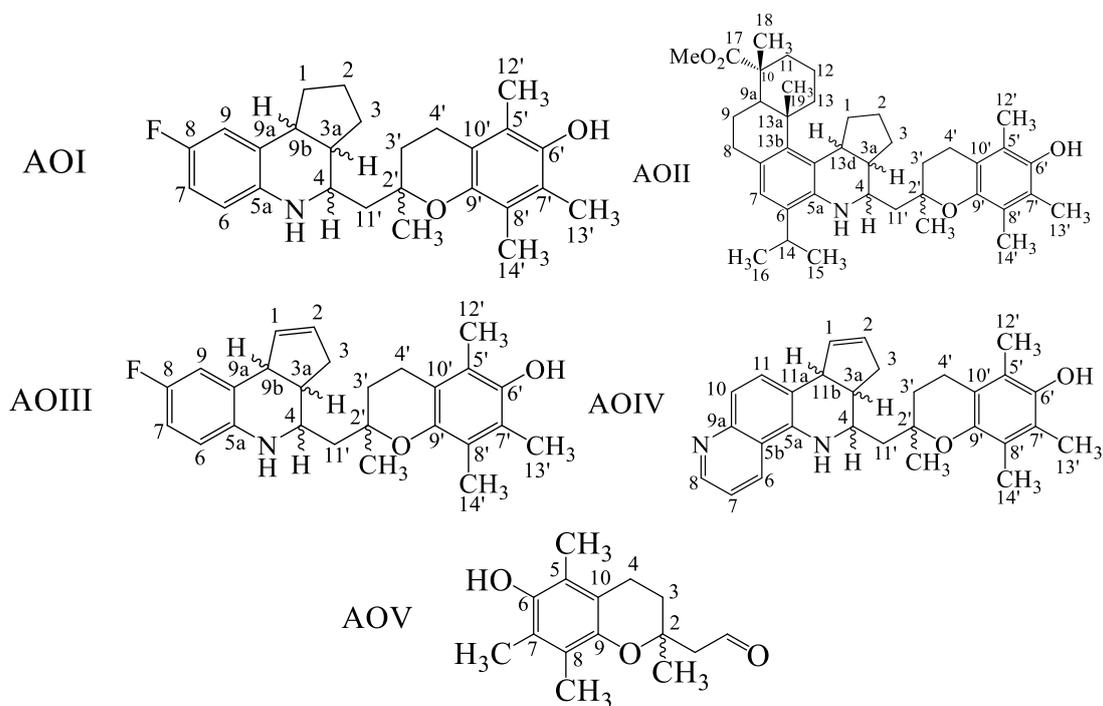


Рисунок 1 – Структурные формулы моделируемых производных хроман-6-ола

Расчеты проводили по методике, описанной в работах [1-3]. В качестве моделей молекул белка ЦОГ-2 выбрали из PDB макромолекулы (<https://www.rcsb.org>) с кодом 1рхх соответственно [4]. Молекулярный докинг выполнен с параметрами по умолчанию.

В ходе выполненных исследований определены биоактивные конформации для всех производных хроман-6-ола в активном центре

ЦОГ-2, установлены факторы стабилизации их положения в этом белке. Определены энергии связывания этих соединений с ЦОГ-2.

Сравнительный анализ энергий связывания для одних и тех же соединений, рассчитанных при изучении аффинности с активным центром ЦОГ-2, позволяет предположить, что соединения АОI, АОII-АОV демонстрируют достаточно высокие численные значения свободной энергии связывания с активным центром ЦОГ-2, сопоставимые с аналогичной характеристикой для активного компонента НПВС «Целекоксиб» ( $E_{\text{bind}} = -10,3$  ккал/моль,  $K_{\text{inh}} = 0,03$ ) (рис. 2, табл. 1 – 2). Однако для окончательных выводов необходимы биологические испытания.

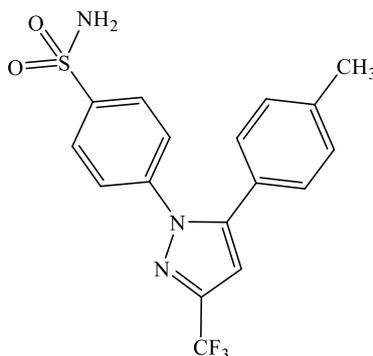


Рисунок 2 – Структурная формула НПВС «Целекоксиб»

Таблица 1 – Свободная энергия связывания ( $E_{\text{bind}}$ , ккал/моль) потенциальных ингибиторов ЦОГ-2 с активным центром молекулы 1рхх, рассчитанная с использованием программы AutoDock Vina

	АОI	АОII	АОIII	АОVI	АОV
a	-8,8 / -4,3*	Не комплексообразуется с активным центром ЦОГ-2	-9,9 / -7,3*	-7,3 / -4,9*	-8,4 / -6,7*
b	-9,9 / -6,0*		-10,0 / -5,6*	-9,3 / -1,8*	-7,9 / -7,1*
c	-10,4 / -6,8*		-9,9 / -6,4*	-5,9 / –	–
d	-10,8 / -8,3*		-9,7 / -4,9*	–	–
e	-9,9 / -7,7*		-9,7 / -7,6*	–	–
f	-11,4 / -7,5*		-11,0 / -7,9*	–	–

\* расчет численных значений свободных энергий связывания с помощью программных обеспечений AutoDock 4.2.6 / AutoDock Vina.

Таблица 2 – Константы ингибирования ( $K_{\text{inh}}$ ) потенциальных ингибиторов ЦОГ-2 с активным центром молекулы 1рхх, рассчитанная с использованием программы AutoDock Vina.

	АОI	АОII	АОIII	АОVI	АОV
a	0,38	Не комплексообразуется с активным центром ЦОГ-2	0,05	4,50	0,66
b	0,05		0,05	0,17	1,71
c	0,02		0,06	44,71	–
d	0,01		0,08	–	–
e	0,05		0,08	–	–
f	0,01		0,01	–	–

С использованием молекулярного докинга выявлено, что 4 протестированных производных хроман-6-ола способны ингибировать ЦОГ-1 и ЦОГ-2.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20073, <https://rscf.ru/project/19-73-20073/>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хайруллина, В.Р. Стерическая комплементарность конъюгатов некоторых производных бензойной кислоты с тимидилаткиназой вируса простого герпеса человека первого типа / В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова, Ю.З. Хазимуллина, А.Р. Гимадиева, А.Г. Мустафин / Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, №4. – С. 975-981.
2. Мартынова, Ю.З. QSAR-моделирование ингибиторов тимидинкиназы в отношении ВПГ-1 И ВПГ-2 клеток HELA / Ю.З. Мартынова, В.Р. Хайруллина, А.Р. Гимадиева, А.Г. Мустафин / Сборник тезисов XXVIII Российского национального конгресса «Человек и лекарство» (5-8 апреля 2021 г.) Кардиоваскулярная терапия и профилактика. – 2021. – V. 20, 1S. – P. 55.
3. Хайруллина, В.Р. Перспективы поиска новых ингибиторов тимидилатсинтазы в ряду производных хиназолина / В.Р. Хайруллина, Ю.З. Мартынова, А.Р. Гимадиева, А.Г. Мустафин / Сборник тезисов XXVIII Российского национального конгресса «Человек и лекарство» (5-8 апреля 2021 г.) Кардиоваскулярная терапия и профилактика. – 2021. – V. 20, 1S. – P. 89-90.
4. Protein data bank. URL: <https://www.rcsb.org/> (дата обращения: 25.04.2023)

## **ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРИТОКА ГАЗА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ТЕРМОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

**Аннотация.** В статье рассматриваются существующие технологии проведённых расчётом показателями, результатом термометрических исследований прогнозирующих интервалов притока газа из различных пластов. С целью апробации предложен метод расчётов для действующих скважин месторождения Шатлык в Туркменистане.

О.А. Shajanova

Turkmen State Architecture and Construction  
Institute, Ashgabat, Turkmenistan

## **POSSIBILITIES OF GAS INFLOW FORECASTING BASED ON THE RESULTS OF THERMOMETRIC STUDIES**

**Annotation.** The article deals with the existing technologies of calculations, the result of thermometric studies of forecasting intervals of gas inflow from different formations. For the purpose of approbation the method of calculations for operating wells of Shatlyk field in Turkmenistan is proposed.

Известно, что по термограммам действующих скважин можно определить геометрию призабойной зоны, в также интервалы притока (поглощения) и их продуктивность. Распределение температуры в стволе действующей скважины зависит, в основном, от следующих факторов: скорость потока, перераспределение давления по стволу, интенсивность теплообмена, дроссельный эффект, калориметрическое смешивание и т.д. Некоторые из указанных факторов особое влияние на характер температурной кривой будут иметь по продуктивной толще, поскольку именно в этом интервале происходят резкие изменения скоростей потоков, перепадов давления и смешивание сред с различной температурой. В связи с изложенным, представляет интерес определения температуры по стволу скважины с учётом притоков в пределах продуктивного горизонта. Предполагается, что каждый продуктивный интервал представляется точкой с тем же самым дебитом. Кроме того, предполагается, что в том же сечении происходит калориметрическое смешивание. Математически задача сводится к

решению уравнения энергии с учётом калориметрического эффекта [1]:

$$F\rho C_p \frac{\partial T}{\partial x_t} + C_p G \frac{\partial T}{\partial x} - \left( \mu + \frac{A}{\rho C_p} \right) C_p G \frac{\partial P}{\partial x} = -\Delta T_1 G_m C_p \delta(x - x_1) - \dots - \Delta T_m G_{mn} C_{pm} \delta(x - x_m) \quad (1)$$

где  $T$  - температуры восходящего потока;  $G$  - массовый расход газа;  $F$  - площадь поперечного сечения;  $\rho$  - плотность газа;  $C_p$ ,  $C_{pm}$  - теплоёмкости, соответственно восходящего и поступающего из пласта потоков газа;  $\mu$  - коэффициент Джоуля-Томсона;  $A$  - тепловой эквивалент;  $C_m$ ,  $C_{mn}$  - массовые расходы, поступающие из продуктивных сечений;  $\Delta T$ ,  $\Delta T_m$  - разности температур восходящего и поступающего потоков газа;  $\delta(x)$  - функция Дирака.

При написании уравнения (1) считалось, что тепловой эффект принимает равным нулю, т.е. температура восходящего потока быстро выравнивается с температурой горных пород.

Для решения уравнения (1) найдем распределение давления по стволу скважины из решения следующего дифференциального уравнения движения среды с учётом точечных притоков в сечениях  $X_1 \dots, X_m$  [2].

$$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} = \frac{2a}{c^2} \cdot \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{2a}{F} [G_1 \delta(x - x_1) + \dots + G_m \delta(x - x_m)] \quad (2)$$

при следующих начальном и граничных условиях:

$$P(x, 0) = P_0; P(0, t) = P_n; P(L, t) = P_k, \quad (3)$$

где  $P(x, 0)$  - давление по стволу скважины;  $2a$  - коэффициент трения;  $c$  - скорость распространения звука.

Решение (2) при условиях (3) имеет следующий вид

$$P_1 = P_n - \frac{P_n - P_k}{l} \cdot x - \sum_{n=1}^{\infty} C_n l^{-\frac{c^2}{2a}} \left( \frac{n\pi}{l} \right)^2 t \cdot \sin \frac{n\pi x}{l} + \frac{2a_1 G_1}{F} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{x(l - x_1)}{l} \text{ при } x < x_1 \\ \frac{x_1(l - x)}{l} \text{ при } x > x_1 \end{array} \right\} + \dots + \frac{2a_m G_m}{F} \left\{ \begin{array}{l} \frac{x(l - x_m)}{l} \text{ при } x < x_m \\ \frac{x_m(l - x)}{l} \text{ при } x > x_m \end{array} \right\}$$

$$C_n = P_{n_0} - \frac{2}{n\pi} [(-1)^{n-1} P_k + P_n] - \frac{Lal}{F\pi^2 n^2} \cdot \left[ G_n \sin \frac{n\pi x_1}{l} + \dots + G_m \sin \frac{n\pi x_m}{l} \right]$$

$$P_{n_0} = P_0 \frac{2}{n\pi} [(-1)^n - 1]. \quad (4)$$

Подставив в (4) полученное решение, нетрудно получить распределение температуры во времени и по глубине. Однако, поскольку перераспределение давления происходит практически мгновенно, ниже рассматривается случай стационарного процесса. С учётом изложенного, подставив  $\frac{\partial T}{\partial x}$  при  $t \rightarrow \infty$  из выражения (4) в (1) и, приняв в последнем  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$ , получим:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = - \left( \mu_i + \frac{A}{\rho C_p} \right) \left( \frac{P_H - P_K}{l} - \frac{2a_1 G_m}{F} \right) \left[ \begin{array}{l} \frac{l-x_1}{l} \text{ при } x < x_1 \\ -\frac{x_1}{l} \text{ при } x > x_1 \end{array} \right. - \left. \frac{2a_m G_{mn}}{F} \left\{ \begin{array}{l} \frac{l-x_1}{l} \text{ при } x < x_m \\ -\frac{x_1}{l} \text{ при } x > x_m \end{array} \right\} \right] - \frac{\Delta T_1 G_m G_{mn}}{G_{1B} C_{1B}} \delta(x - x_1) - \frac{\Delta T_m G_{mn} C_{mn}}{G_{mB} C_{mB}} \delta(x - x_m) + C \quad (5)$$

при следующем граничном условии

$$T|_{x=0} = T_3. \quad (6)$$

Решение (5) при условии (6) имеет вид:

$$T = T_3 - \left( \mu + \frac{A}{\rho C_p} \right) \left[ \frac{P_H - P_K}{l} x - \frac{2a_1 G_m x}{F} \cdot \left\{ \begin{array}{l} \frac{l-x_1}{l} \text{ при } x < x_1 \\ -\frac{x_1}{l} \text{ при } x > x_1 \end{array} \right. - \left. \frac{2a_m G_{mn} x}{F} \left\{ \begin{array}{l} \frac{l-x_m}{l} \text{ при } x < x_m \\ -\frac{x_m}{l} \text{ при } x > x_m \end{array} \right\} \right] - \frac{\Delta T_1 G_m G_m}{G_{1B} C_{1B}} \delta(x - x_1) - \frac{\Delta T_m G_{mn} G_{mn}}{G_{mB} C_{mB}} \delta(x - x_m) \quad (7)$$

Из анализа решений дифференциального уравнения (7) следует, что перераспределение температуры по стволу скважины зависит от перераспределения давления, от расходов и calorиметрического смешивания потоков, поступающих из различных сечений продуктивного горизонта. С целью апробации предложенного метода нами были проведены расчёты для действующих скважин месторождения Шатлык в Туркменистане.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта. Учебное пособие. – Москва: издательство «Недра», 1965. – 238 с.
2. Щербаков С.Г., Бобровский С.А., Гусейн-Заде М.А. Неуставившееся движение газа в газопроводах при путевом отборе. – Москва: издательство «Недра», 1969. – 137 с.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО-АЛМАЗНЫХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МИЛЛИСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПОСТОЯННОГО ТОКА**

Электрохимическое осаждение эффективный процесс для получения магнитных пленок: гибкий, дешевый, пригодный для деталей любой геометрии. Электрохимически сформированные сплавы на основе никеля обладают совокупностью уникальных свойств что предопределяет их применение. Так, сплавы никель-железо благодаря магнитным свойствам применяются для записи и хранения информации.

Расплавленные галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, используемые как среды для различных высокотемпературных электрохимических технологий, в том числе в ядерной энергетике, по своей природе являются очень агрессивной средой. В частности, при создании жидкосолевых реакторов (ЖСР) предполагается использование расплавов  $\text{LiF-NaF-KF}$  и  $\text{LiF-BeF}_2$ . Однако все конструкционные металлические материалы в данных фторидных расплавах крайне подвержены коррозии, что значительно затрудняет разработку соответствующих технологий. Некоторые исследования показывают, что композиционные электрохимическое покрытия на основе сплавов никеля с включением углеродных наноматериалов могут обеспечивать защиту от коррозии в расплаве  $\text{LiF-NaF-KF}$ .

Сплавы на основе никеля  $\text{Ni-W}$ ,  $\text{Ni-Co}$ ,  $\text{Ni-Fe}$  могут применяться в качестве основы для получения высокоэффективных катодных материалов для электрохимического получения водорода.

Магнитные, механические и химические свойства сплавов  $\text{Ni-Fe}$  определяются рядом факторов, включающих металлургическую структуру и состав сплава. При определенных условиях данный сплав может быть даже альтернативой износостойким хромовым покрытиям.

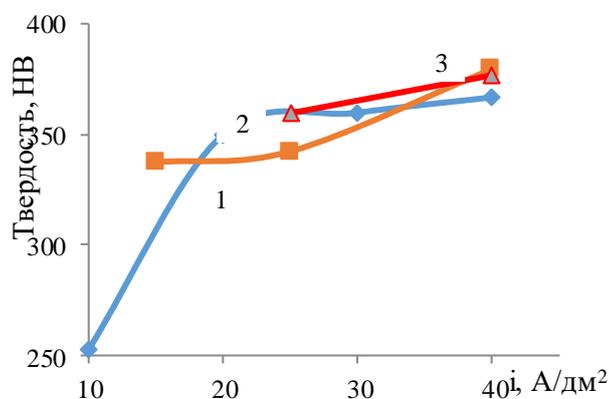
Для обеспечения необходимых свойств покрытий - твердости, износо- и жаростойкости, коррозионных свойств, одним из перспективных направлений является применение композиционных электрохимических покрытий на основе сплавов никель-железо. За счет изменения состава электролита, природы инертной фазы, режимов электролиза можно в широких пределах изменять число зародышей металлической фазы в условиях электрохимического формирования металл-матричного композита на основе сплава  $\text{Ni-Fe}$ , и, таким образом,

влиять на его структуру, компактность, прочностные и механические свойства, а также химическую устойчивость в агрессивных средах.

Импульсный электролиз является мощным инструментом позволяющим воздействовать на соотношение компонентов в сплаве, структуру и текстуру формируемых покрытий. 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 твердость покрытий увеличивается при увеличении плотности тока в импульсе (рисунок 1). Это связано с образованием большего количества новых кристаллических зародышей и изменением состава сплава. С увеличением плотности тока до  $40 \text{ A/дм}^2$  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. 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.



**Рисунок 1 – Зависимость твердости покрытия от плотности тока при различных временах импульса и паузы**

1 – импульс 2 мс, пауза 5 мс; 2 – импульс 1 мс, пауза 5 мс;  
3 – импульс 1 мс, пауза 10 мс

Кроме того, на рост твердости покрытия оказывает влияние длительность времени паузы (рисунок 1). С ростом времени паузы с 2 до 100 мс содержание никеля в сплаве снижается с 65 до 15%. Однако, чем короче время паузы, тем лучше и равномернее получаемое покрытие (более мелкозернистое и блестящее). Таким образом, анализ полученных данных позволяет проследить динамику осаждения спла-

ва железо-никель методом импульсного режима. На основании исследований установлено:

- с увеличением катодного импульса наблюдается улучшение качества покрытия и увеличение его блеска;

- импульсный режим обеспечивает высокую адгезию покрытия путем регулирования числа и толщины роста зародышей и их образования;

- обратно пропорциональная зависимость содержания никеля в сплаве от плотности тока;

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Войтов И.В., Кубрак П.Б.</i> Состояние и перспективы развития водородной энергетики .....	5
<i>Бобокулов А.Н., Эшметова Д.З., Эркаев А.У., Тоиров З.К.</i> Регенерация диэтиламина и реологические свойства фильтрата в производстве сульфата калия из хлорида калия конверсионным методом .....	11
<i>Борсук Н.Г., Шабловский В.О., Тучковская А.В., Пап О.Г.</i> Получение неорганических сорбентов радионуклидов на основе силиката титана .....	14
<i>Бухаров Д.Н., Силакова А.В.</i> Диффузионная модель кластерной нанопленки.....	18
<i>Горболетова Г.Г., Бычкова С.А.</i> Энтальпии процессов образования смешанных комплексов никеля(II) с l-гистидином и олигоглицинами .....	21
<i>Габрин В.А., Никифорова Т.Е.</i> Сравнение сорбционной способности гидрогелевых композитов состава «хитозан-этилимидазолат никеля» и «хитозан-диоксид кремния» в отношении ионов меди .....	24
<i>Гудкова С.А., Живулин В.Е., Костишин В.Г., Зирник Г.М., Черкасова Н.А., Солизода И.А., Учаев Д.А., Винник Д.А. Дюжева-Мальцева Е.В.</i> Магнитные свойства Al и Ga замещенного гексаферрита бария $BAFe_{11}(Al/Ga)O_{19}$ .....	27
<i>Гусева О.О., Бобров М.Н.</i> Анализ структуры и свойств медных композиционных электрохимических покрытий, содержащих частицы дисульфида молибдена .....	29
<i>Ерёменко Е.А.</i> Исследование графитизации монокристалла НРНТ алмаза при лазерном облучении .....	33
<i>Зелковский Е.А., Радюк Д.В.</i> Антиоксидантная активность магнетит-графеновых наночастиц с комплексом метилпропилфенилпропановой кислоты .....	37
<i>Ивашенко Д.В., Полын И.Ю., Паньков В.В.</i> Композиты сферы Co-Zn феррита / углерод для поглощения электромагнитного излучения .....	41
<i>Кабанов А.А., Морхова Е.А., Осипов В.Т., Королева М.С., Егорова А.В.</i> Методы теоретического материаловедения для направленного поиска материалов для систем хранения энергии..	45
<i>Кичкайло О.В.</i> Получение лицевого керамического кирпича с использованием отходов гальванических производств .....	46
<i>Карпилова Е.С., Радюк Д.В.</i> Формирование и свойства ванадий-графеновых наночастиц индометацина .....	49

<i>Кичкайло О.В.</i> Исследование зернистой фильтрующей загрузки на основе глауконитсодержащего кварцевого песка новодворского месторождения .....	53
<i>Кузнецова Ю.В., Пермякова И.А., Вольхин В.В.</i> Создание условий для формирования цепочек превращений метастабильных фосфатов магния в водно-солевых системах за счёт инициирования фазообразования с помощью пренуклеационных кластеров .....	57
<i>Латыпов Р.С., Тарайковский М.А.</i> Термоэлектрическая керамика на базе слоистого кобальтита кальция, модифицированного марганцем .....	61
<i>Леонкова Д.С., Шабловский В.О., Тучковская А.В., Пап О.Г.</i> Получение медьсодержащего пигмента на основе фосфата титана ..	65
<i>Меркулова М.В., Красиков А.В.</i> Синтез хромовых покрытий из электролита на основе соединений Cr(III) .....	69
<i>Минин М.А., Тучковский А.К.</i> Синтез компонентов перовскита и формирование фотовольтаических ячеек .....	73
<i>Мождджер О.М.</i> Исследование влияния оксида церия на оптические свойства бесцветного стекла .....	79
<i>Новиков Е.В., Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Рожков И.М.</i> Цирконийсодержащие золь-гель покрытия для защиты от коррозии сплава АМГ6 .....	83
<i>Осминина А.А., Проскурина О.В.</i> Фазообразование в системе $VIPO_4-УPO_4-(H_2O)$ .....	86
<i>Пахомова О.А., Мокшина Н.Я., Андропов Е.А.</i> Корреляционный анализ морфологических изменений порошка в процессе 3d-печати .....	90
<i>Петриев И.С., Пушанкина П.Д., Андреев Г.А., Прохоров Н.А.</i> Синтез и исследование нового типа наноструктурированного мембранного материала для выделения водорода в процессах парового риформинга углеводородов .....	92
<i>Редько А.И.</i> Биоцидные цинкосодержащие глазури для керамогранита .....	96
<i>Романенко Ю.Е., Смирнов Е.П., Буслаева Е.С., Куранова Н.Н., Усачева Т.Р.</i> Каталитические свойства комплекса никеля (II) с 1- за-18-краун-6 в реакции жидкофазного гидрирования .....	100
<i>Сукало В.В.</i> Поиск и использование новых композиционных материалов в современном гитаростроении .....	102
<i>Спицкий С.И., Денисюк С.В., Куданович О.Н.</i> Получение функциональных слоев оксида цинка для микроэлектроники .....	106

<i>Taxirova N.B, Ibragimov A.D.</i> Ammonium nitrate and ways to improve its commercial properties .....	110
<i>Yumalin T.T., Salikhov R.B.</i> Advancements in polyaniline-based thin-film .....	112
<i>Аллахвердиева Х.В., Кахраманов Н.Т.</i> Динамически вулканизованные электропроводящие многофункциональные нанокомпозиты на основе термопластичных эластомеров .....	115
<i>Алёхина А.Ф., Власкина Е.С., Ерзунов К.А., Одинцова О.И</i> Придание терморегулирующей способности текстильным материалам ..	118
<i>Андрухович И.М., Спицкий С.И.</i> Формирование одномерных фотонных кристаллов анодного оксида алюминия .....	122
<i>Ананьина А.А., Нартова А.В., Семиколонов С.В., Ковтунова Л.М., Дмитрачков А.М., Квон Р.И., Бухтияров В.И.</i> Влияние процедуры модификации сибунита обработкой в NO на формирование частиц активного компонента в палладиевых катализаторах .....	126
<i>Белов Д.А.</i> Оценка химической стойкости нанопокровов в производстве и эксплуатации оборудования для газовой отрасли	129
<i>Беляева Е.А., Алексеев В.Г.</i> DFT расчёт структуры нанокластеров серебра .....	132
<i>Волкова М.Г., Баян Е.М.</i> Синтез диоксида титана – перспективного материала для фотокатализа в органическом синтезе .....	134
<i>Гильманов Д.Р., Салихов Р.Б.</i> Фототранзисторы на основе органических тонкопленочных материалов .....	137
<i>Vakulin I.V., Rakhmanov D.A.</i> Comparison of semi-empirical approximations PM6-D3H4 and am1 when analyzing the structure of the transition state of the prins reaction placed in zeolite cavity .....	141
<i>Vakulin I.V., Rakhmanov D.A.</i> Applicability of the PM6-D3H4 semi-empirical approximation for refining of the ts structure formed in zeolite cavities .....	144
<i>Дмитриев А.И., Дмитриева М.С.</i> Магнетизм пленок InMnSb, полученных методом импульсного лазерного осаждения .....	147
<i>Дмитриева М.С., Дмитриев А.И.</i> Влияние вариаций содержания кислорода на магнитные свойства $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ .....	149
<i>Давиденко В.А., Толстяк Г.В., Петров В.В.</i> Исследование распределения размеров нанокристаллитов в пленках La-SnO <sub>2</sub> .....	153
<i>Егельский И.В., Мартынова Е.А., Пугачевский М.А.</i> Изучение влияния легирования европием наночастиц диоксида титана на их фотокаталитические свойства .....	156

<i>Жужгов А.В., Горкуша А.С., Леонтьев Д.С., Исупова Л.А.</i> Синтез сложных Ni-, и Co-алюминиевых систем на основе термоактивированных продуктов гиббсита, получаемых по методу центробежной-термической активации .....	159
<i>Игноватова А.О., Воронцова В.А., Гречухина М.С.</i> Разработка эффективного состава облицовки кумулятивного перфоратора ....	163
<i>Ильясов Д.Р., Салихов Т.Р.</i> Тонкоплёночные органические фоторезисторы .....	166
<i>Куренкова А.Ю., Сараев А.А., Алексеев Р.Ф., Журенок А.В., Козлова Е.А.</i> Композитные фотокатализаторы на основе графитоподобного нитрида углерода и диоксида титана для преобразования солнечной энергии .....	170
<i>Комельков А.В., Нохрин А.В., Бобров А.А.</i> Исследование однородности, термической стабильности, структуры и свойств слитков из сплавов Al-Zr .....	174
<i>Мокляк М.А., Баян Е.М.</i> Исследование кислотно-основных свойств поверхности ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , синтезированного золь-гель методом .....	178
<i>Мустафаева Ф.А., Кахраманов Н.Т.</i> Использование смеси металлического мыла жирных кислот и амида при получение композита полипропилен/ гидроксид алюминия .....	180
<i>Полунина А.О., Полунин А.В.</i> Гибридная плазменно-электролитическая обработка магниевого сплава МЛ10 в высокодисперсных системах для повышения антикоррозионных свойств .....	183
<i>Пупкова Ю.В., Красильников И.О., Горелова О.М.</i> Разработка технологии модификации наночастиц мембранных материалов .....	187
<i>Рогашев Е.А., Салихов Р.Б.</i> Производные полианилина для химических сенсоров паров аммиака .....	189
<i>Рассеко Д. С., Пугачевский М. А.</i> Влияние пероксида водорода на образование гидроксильных радикалов в метиленовом синем при облучении красным лазером .....	192
<i>Сагидуллина А.Р. Салихов Р.Б.</i> Тонкоплёночные органические датчики относительной влажности воздуха.....	194
<i>Салихов Р.Б., Остальцова А.Д.</i> Нанокompозитные тонкопленочные структуры на основе хитозана.....	198
<i>Сидоров В. Д., Богомазова Н.В., Кобыляцкий А. В.</i> Матричное исследование химического осаждения наноразмерных пленок CdS .	202
<i>Слесаренко А.А., Слесаренко Н.А, Черняк А.В., Ярмоленко О.В., Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Тулибаева Г.З.,</i> Влияние состава жидкого электролита на его транспортные свойства по данным методов ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, кондуктометрии и квантово-химического моделирования .....	206

<i>Слесаренко Н.А., Слесаренко А.А., Черняк А.В., Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В.</i> Изучение особенностей ионного и молекулярного транспорта 5-ти компонентной электролитной системы ДАК-ПЭГ-LIBF <sub>4</sub> -EMIBF <sub>4</sub> -ЭК-ПБ с наночастицами TiO <sub>2</sub> методом ЯМР .....	209
<i>Salikhov R.B., Ostalova A.D., Fakhislamova D.U.</i> Effect of the morphology of polyaniline films on sensory sensitivity .....	213
<i>Салихов Р.Б.</i> Определение толщины допированных пленок полиметилметакрилата методом УФ – спектрофотометрии .....	217
<i>Safargalin I.N., Badretdinov B.R., Salikhov R.B.</i> Study of the environmental influence on the electrophysical properties of a pani glove box .....	221
<i>Сердюков В.С., Вячеславова Е.А., Баранов А.И., Владыко И.В., Володин О.А.</i> Исследование влияния структуры черного кремния на капиллярное растекание жидкости .....	224
<i>Терентьева О.С., Петров К.А., Падня П.Л., Стойков И.И.</i> Бетаиновые производные на основе тиакаликсарена: дизайн и биологическая активность .....	228
<i>Толстяк Г.В., Баян Е.М., Петров В.В.</i> Влияние температуры синтеза на характеристики пленок диоксида олова, модифицированного ионами лантана (3+) .....	229
<i>Hanna S. A., Leonova A.A., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Eretneev N.F., Bepalko Y.N.</i> Active and stable catalysts based on high-entropy oxides with perovskite structure for ethanol reforming ..	231
<i>Чуракова А.А.</i> Коррозионно-механическая стойкость сплава TiNi с эффектом памяти формы .....	232
<i>Щегольков А.В., Щегольков А.В.</i> Закономерности процессов формирования тонких пленок на основе наноструктурированного оксида вольфрама (VI) и влияние параметров этих процессов на электрохимические и электрохромные свойства .....	235
<i>Эль Занин А.Р., Борознин С.В.</i> Граничное модифицирование углеродных нанотрубок оксидом железа: теоретическое исследование .....	239
<i>Galimov I.I. Vakulin I.V.</i> Selection of a chiral modifier as a composition of an enantioselective composite sensor by calculated redox potential differences .....	242
<i>Guo Chenshuo, Zhylinski V.V., Kaimovich O.V, Thet Ko Ko</i> Chemical modification of carbon nanotubes for supercapacitors .....	244
<i>Shaydullina R.M., Bulysheva E.O., Volkova A.A.</i> Polymer composite and nanocomposite thin-film structures for organic electronics .....	248
<i>Алексеева Н.В.</i> Интенсификация процесса разделения водных растворов в электромембранном аппарате .....	250

<i>Баймуратова Г.Р., Ярмоленко О.В., Трошин П.А., Краевая О.А.</i> разработка гель-электролитных систем СО сниженной воспла- меняемостью для калий-ионных аккумуляторов .....	252
<i>Бегманов С.Н., Мухиддинов Б.Ф., Ванов Х.М., Турдиева О.Д.</i> Исследование йодсодержащих нефтяных пластовых вод место- рождения «УМИД» .....	255
<i>Бедыс П.А., Остапук О.О., Жилинский В.В.</i> Гальваническое железное покрытие для восстановления и упрочнения дереворе- жущего инструмента .....	258
<i>Гайнутдинов Ф.Р., Гибадуллина Х.В., Ганутдинова Д.Ф.</i> Анодные материалы комбинированных аккумуляторов .....	261
<i>Гришкевич Е.А., Кубрак П. Б.</i> Исследование влияния плотности тока на морфологию электролитических пен никеля .....	264
<i>Зиневич Д.В., Кузей А.М.</i> Композиционные покрытия на основе цинк-никелевых сплавов .....	267
<i>Киптикова Е.Е., Крутова О.Н.</i> Термохимия растворения тетра-3- карбокситаллоцианина меди в водных растворах кон при 298.15 К	270
<i>Кишева Ф.А., Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А.</i> Изучение процесса совместного электровосстановления ионов лантана и никеля в эвтектическом расплаве KCl – NaCl – CsCl при 823К .....	273
<i>Ковальчук Н.О., Миненко А.А., Лоза С.А.</i> Электродиализное концентрирование с непроточными камерами концентрирования	276
<i>Коновалов Д.Н., Лазарев С.И., Филимонова О.С.</i> Применение эффективной конструкции электрохимического мембранного аппарата в процессах очистки промышленных растворов .....	278
<i>Кушхов Х.Б., Хотов А.А.</i> Совместное электровосстановление ионов диспрозия и железа в эвтектическом расплаве KCl-NaCl- CsCl при 823К .....	282
<i>Мещерякова Е.Е., Чернышова О.И., Васильева В.И.</i> Электротранспортные характеристики гетерогенных мембран с варьируемой степенью дисперсности частиц ионообменной смо- лы для высокоэффективного электродиализа .....	285
<i>Михайлова Т.С., Мясоедова Т.Н.</i> Анализ кремний-углеродных пленок в составе импедансометрических сенсоров методом Мот- та-Шоттки .....	288
<i>Никитин В. С., Останина Т. Н., Сретенский С. Д.</i> Влияние плотности тока на каталитические свойства электролитических пен никеля по отношению к реакции выделения кислорода .....	291
<i>Носова Е.Н., Мельников С.С., Заболоцкий В.И.</i> Конверсия сульфата лития в гидроксид лития методом биполярного электродиализа .....	294

<i>Рожков И.М., Хазанов Н.А., Аснис Н.А., Дубровский В.С.</i> Катализатор реакции одностадийного синтеза этилацетата из этанола на основе высокопористого ячеистого материала .....	297
<i>Сухорукова В.А., Сундукова А.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.</i> Конверсионные бесхроматные покрытия для защиты от коррозии оцинкованной стали .....	301
<i>Сюрин А.О., Рожков И.М., Хазанов Н.А., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А.</i> Технологии создания токопроводящего слоя в объеме пористых материалов .....	305
<i>Хатмуллина К.Г., Баймуратова Г.Р., Юдина А.В., Слесаренко А.А., Ярмоленко О.В.</i> Новые олимерные электролиты на основе ионной жидкости и нанопорошка $TiO_2$ и его влияние на сопротивление межфазной границы с литиевым анодом в твердотельных аккумуляторах .....	307
<i>Хохлова А.В.</i> Ионоселективный электрод для определения новокаинамида .....	311
<i>Чернышев А.А., Архипов С.П., Аписаров А.П., Зайков Ю.П.</i> Получение рения нестационарным электролизом расплава солей .....	314
<i>Чернышова О.В., Лясников К.О., Логинов К.О.</i> Электрохимический синтез метоксида тантала-кобальта .....	318
<i>Щербакова А.В., Алешина В.Х., Григорян Н.С., Абрашов А.А.</i> Получение равномерного медного покрытия в отверстиях печатных плат .....	320
<i>Онико М.А., Пянко А.В.</i> Электрохимическое осаждение сплава Ni-Mo-W при различных токовых нагрузках .....	324
<i>Алексеев Ю.Г., Дай Вэньци, Королёв А.Ю.</i> Химическая очистка поверхности канала ультразвукового концентратора-волновода ..	326
<i>Мамбетова С.Р., Бахтиярова А.В.</i> Изучение влияния температуры обработки березовой древесины на выход продуктов малоокислотного гидролиза .....	330
<i>Быков Ф.А., Владимирцев А.О., Горский М.Ю., Владимирцева Е.Л.</i> Композиционные материалы для очистки красильных растворов .....	333
<i>Вахабова В.А., Гасымова И.Р., Гулиев К.Г.</i> Сополимеризация пара-аминофенилциклопропилметакрилата с метакрилатной кислотой .....	337
<i>Гришин Р.А., Зимнуров А.Р., Козлова О.В.</i> Колорирование парарамидной ткани с эффектом маскировки .....	339
<i>Гусева Д.Д.</i> Производство изделий из полиэфирных стеклопластиков методом RTM .....	343
<i>Дмитриев О.С., Барсуков А.А., Дмитриев С.О.</i> Разработка оптимальных режимов отверждения массивных изделий из полимерных композитов.....	347

<i>Драгунова А.Ю., Коротких И.С., Савицкая С.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Абрашов А.А.</i> Перезарядка поверхности диэлектрика в процессе подготовки к химическому меднению .....	351
<i>Дубовицкая Н.С., Мухамедбаева З.А.</i> Особенности процессов гидратации полистиролбетона на основе вторичного полистирола .....	354
<i>Исмагилов Р.Р., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.</i> Однофакторная оптимизация процесса конденсации трет-бутанола с формальдегидом в присутствии пористого текстолита .....	358
<i>Козлова М.М., Марков В.Ф.</i> Кинетика окислительного разложения анионообменной смолы АВ-17×8 пероксидом водорода .....	359
<i>Конкина К.А., Маслова Е.В.</i> Исследование альтернативного метода формования изделий из кварцевой керамики.....	363
<i>Коржова М.А., Стороженко М.В., Лоза Ю.С., Коржов А.Н., Лоза С.А.</i> Электродиализная стабилизация вин.....	366
<i>Коцур Н.Л., Скобиола А.Д., Жарский И.М., Матыс В.Г., Тарасевич А.В.</i> Пассивация цинка из бесхромовых растворов содержащих оксокатионы циркония и продукты гидролиза тетраэтоксисилана .....	368
<i>Мокрозуб В.Г., Альсауди А.А.М., Дьяков Г.А.</i> Функциональная модель проектирования химико-технологических систем .....	372
<i>Скобиола А.Д., Коцур Н.Л., Жарский И.М., Матыс В.Г., Тарасевич А.В.</i> Разработка методики гидролиза тетраэтоксисилана для приготовления растворов пассивации цинка .....	375
<i>Скорикова Д.П., Банникова А.П., Горелова О.М.</i> Исследования процесса флокуляции при обезвоживании придонных осадков пресноводного озера .....	379
<i>Соловьёва А.А., Константинова З.А., Токарева А.А., Владимирцева Е.Л.</i> Закрепление на текстильных материалах активных веществ с бактерицидными свойствами .....	381
<i>Сучкова К.Е., Сергеева В.С., Усачева Т.Р., Куранова Н.Н., Кабиров Д.Н.</i> Координационные соединения иона Ni(II) с краун-эфирами 18-краун-6 и 1-аза-18-краун-6 для модификации $\gamma$ -алюмооксидного носителя катализаторов .....	385
<i>Коцур Н.Л., Скобиола А.Д., Жарский И.М., Матыс В.Г., Тарасевич А.В.</i> Пассивация цинка из бесхромовых растворов, содержащих ионы лантана и продукты гидролиза тетраэтоксисилана .....	388
<i>Токарева А.А., Соловьёва А.А., Константинова З.А., Владимирцева Е.Л.</i> Получение текстильных материалов с антибактериальной отделкой с применением $\beta$ -циклодекстрина .....	392
<i>Толкачева Л.Н., Суворов А.А., Никольский В.М., Смирнова Т.И.</i> Преимущества комплексона n –(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты в качестве ростостимулятора растений.....	395

<i>Толкачева Л.Н., Чесноков А.Ю., Никольский В.М. Смирнова Т.И.</i> Эффективность микроудобрений бора и кобальта с комплексо- нами, производными янтарной кислоты .....	398
<i>Трифонова И.П., Лосев Н.В., Трофименко Д.А., Тесля Е.Д.,</i> <i>Бурмистров В.А.</i> Механоактивация как способ направленного регулирувания свойств композиций на основе крахмала.....	401
<i>Рахматова З.А, Хуррамов Н.И., Нурмуродов Т.И.</i> Изучение реологические свойств суспензии и полученных ЭФК на основе фосфоритов месторождения Азнек .....	404
<i>Рахимова Г.С., Нурмуродов Т.И, Хуррамов Н.И.</i> Изучение фос- форитов месторождения азнека в процессе разложения азотной кислотой .....	406
<i>Шестериков А.Е., Шестерикова Д.А.</i> Исследование химического осаждения арсенида галлия из газовой фазы металлоорганиче- ских соединений .....	409
<i>Шестерикова Д.А., Шестериков А.Е., Ерофеев Е.В., Троян П.Е.</i> Исследование параметров химического травления мезы в техно- логии СВЧ МИС методами математического моделирования .....	413
<i>Аббасова Л.Ш., Мамедов Б.А.</i> Получение и исследование анти- бактериальных сополимеров .....	407
<i>Афанасьева М.А., Шуришина А.С., Кулиш Е.И.</i> Подходы к созда- нию гелевых лекарственных форм пролонгированного действия на основе пектина .....	419
<i>Arzumanova N.B.</i> Effect of maleated coupling agent treatment on compatibility of almond shell and polymer matrice .....	421
<i>Бакирова Э.Р., Гарипова Л.Г., Сунаргулов А.Б., Кулиш Е.И.</i> Оценка биоцидной активности композиций поликапролактон- хитозан-цефтриаксон .....	424
<i>Барсуков А.А., Дмитриев О.С.</i> Моделирование кинетики отвер- ждения полимерных композитов .....	427
<i>Брыксина В.А., Курьято Н.А., Родионова Л.Д., Князева Л.Г.</i> Исследование защитных свойств композиций на основе мине- рального масла .....	431
<i>Булышева Е.О., Зильберг Р.А.</i> Энантиоселективный вольтампере- рометрический сенсор на основе хирального модификатора – цеолита .....	434
<i>Bulysheva E.O., Zilberg R.A., Galimov I.I., Vakulin I.V.</i> Voltammet- ric sensor MFI@GPE for recognition and determination of tyrosine enantiomers in pharmaceutical and biological samples .....	436
<i>Валиахметова Л.Р., Исмагилова Э.Ш., Шуришина А.С.,</i> <i>Кулиш Е.И.</i> Особенности высвобождения цефазолина из поли- мерных жидких лекарственных форм .....	438

<i>Volkova A.A., Shaydullina R.M., Bulysheva E.O., Teres Yu.B., Zilberg R.A., Vakulin I.V.</i> Chiral composite voltammetric sensor for determining naproxen enantiomers .....	440
<i>Вотинцева С.А., Товстик Е.В.</i> Подбор оптимального экстрагента для извлечения биологически активных веществ из цветков ноготков лекарственных .....	443
<i>Дорохов А.В., Курьято Н.А., Брыксина В.А.</i> Противокоррозионная защита меди летучим ингибитором коррозии в агрессивной атмосфере животноводческих помещений .....	445
<i>Достуева В.М.</i> Получение и исследование антибактериальных материалов на основе олигопропиленового эфира салициловой кислоты и полипропилена .....	447
<i>Ермолаева А.А., Алексеев В.Г., Крылов А.А.</i> Квантовохимический расчёт металлокомплексов фталоцианина .....	450
<i>Жерновников Д.Н., Курьято Н.А., Брыксина В.А., Дорохов А.В.</i> Защита стали от атмосферной коррозии летучим ингибитором коррозии .....	454
<i>Zekieva A.F., Shaydullina R.M., Ishmakaeva G.I.</i> Paste electrode modified by complexing nickel (ii) with chiral ligands for definitions and recognition of atenolole enantiomers .....	456
<i>Зырянова П.И., Уласевич С.А.</i> Биомиметические материалы на основе гидроксипатитных структур для изучения внеклеточной клеточной коммуникации .....	458
<i>Козликова Е.Е., Никольский В.М.</i> Технология определения йода в растворах .....	460
<i>Кузьмина А.А., Батракова А.А., Новиков И.В., Александрийский В.В., Бурмистров В.А.</i> Хиральность и спиральная скручивающая способность комплексов хлорина Е6 13(N)-метиламид-15,17-диметилвый эфир .....	464
<i>Курьято Н.А., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Брыксина В.А.</i> Покрытий на меди полученных методом электроосаждения .....	468
<i>Кучко Т.В., Ламоткин С.А.</i> Изучение технологии и контроля качества парфюмерной продукции с добавлением какаоовеллы ....	471
<i>Лаздин Р.Ю., Шуришина А.С., Кулиш Е.И.</i> Реологический метод исследования материалов биомедицинского назначения на основе растворов некоторых полисахаридов .....	474
<i>Масалимова Л.Ф., Терес Ю.Б.</i> Вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu (II) и Zn (II) для распознавания и определения энантиомеров пропранолола .....	476
<i>Миронова А.И., Осминина А.А., Слинкин Т. В.</i> Синтез и свойства новых полимерных материалов для аддитивных технологий и 3d печати .....	478

<i>Мокшина Н.Я., Лисицкая Р.П., Нечепоренко Д.А, Науменко И.Н., Шабельский В.С.</i> Способ концентрирования экологически опасных полифенолов из сточных вод .....	482
<i>Мухаметдинов Ч.Р., Терес Ю.Б.</i> Количественное и качественное определение энантиомеров триптофана сенсором модифицированным комплексом Со(III) .....	484
<i>Мухаметдинов Ч.Р., Терес Ю.Б.</i> Изучение вольтамперометрических характеристик сенсора, модифицированного новыми хиральными селекторами .....	487
<i>Назарова П.А., Крюков Т.В., Никольский В.М.</i> Экологическое состояние воды в родниках Тверской области, реках Волга и Обша, а также в водопроводах Твери и Минска .....	491
<i>Огольцов А.Е., Багмет О.А.</i> Изучение кинетики распада низкоуглеродистой микролегированной стали 05Г2ХФБТ .....	496
<i>Павлов А.В., Алексеев В.Г.</i> Цефтриаксон: экспериментальное и теоретическое исследование ИК спектра его натриевой соли ....	500
<i>Плахотник В.А., Крюков Т.В., Никольский В.М.</i> Анализ соединений кальция в ячеистом бетоне .....	502
<i>Повшок Т.О.</i> Реологические свойства расплавов полимерных композиций, модифицированных термообработанными наноразмерными частицами .....	505
<i>Псянчин А.А., Захарова Е.М.</i> Переработка вторичного полипропилена с добавлением алюмосиликатных и полых стеклянных микросфер .....	509
<i>Рогач А.А., Ламоткин С.А.</i> Получение и исследование экстрактов хвои елей .....	510
<i>Сковородников П.В., Пойлов В.З., Казанцев А.Л., Галлямов А.Н.</i> Исследование воздействия водорода на жаропрочный никелевый сплав при высоких температурах .....	513
<i>Сутугина К. А., Веселов И.Н.</i> Исследование комплексов Cu(II) и Ag (I) с цефуроксимом методом теории функционала плотности..	517
<i>Сычева М.А.</i> Композитный вольтамперометрический сенсор на основе цеолита NaNo-MFI для определения энантиомеров триптофана .....	519
<i>Сычева М.А.</i> Enantioselective voltammetric sensors based on copper and zinc complexes for the determination of enantiomers of naproxen	521
<i>Teres Yu.B., Sycheva M.A., Zilberg R.A.</i> Composite voltammetric sensor based on zinc(II) bisargininate for chiral analysis of biologically active substances .....	523
<i>Турдиалиева Ш.И.</i> Концентрированные фосфорные удобрения и их тенденции .....	525

<i>Уварова С.С., Никольский В.М.</i> Технология определения соотношения кальция : магний в растворах .....	528
<i>Фазылов В.Х., Шурина А.С., Кулиш Е.И.</i> Изучение кинетики высвобождения цефазолина из пленок на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в условиях, моделирующих нахождение на раневой поверхности .....	532
<i>Мартынова Ю.З., Хайруллина В.Р., Хамитова Г.М., Насретдинова Р.Н.</i> Потенциально эффективные ингибиторы циклооксигеназы-2 среди некоторых производных хроман-6-ола	534
<i>Шаджанова О.А.</i> Возможности прогнозирования притока газа по результатам термометрических исследований .....	537
<i>Черник И.А., Курило И.И., Черник А.А.</i> Получение композиционных никель-железо-алмазных при воздействии миллисекундных импульсов постоянного тока .....	540

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ**  
**Международной научно-технической**  
**конференции молодых ученых**

**ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**  
**И ТЕХНОЛОГИИ – 2024**

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *А.А. Черник*  
Компьютерная верстка *Г.Г. Хамкова, С.В. Бушева, Е.О. Черник*

Усл. печ. л. 32,26. Уч.-изд. л. 33,3.

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