

Отчет 87 с., 38 рис., 15 табл., 130 источн.

СПЛАВ МАГНИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ, ЭФИРНЫЕ МАСЛА, ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ПЕРОВСКИТЫ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, 3-АРИЛПИРАЗОЛЫ, 3-КЕТОЭФИРЫ, КАОЛИН, ОБОГАЩЕНИЕ, ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, ИНДАТ ЛАНТАНА, КОБАЛЬТИТ, ФАКТОР МОЩНОСТИ

Объектом исследования являются алюминийсодержащий сплав магния AZ31, растения рода *Mentha* из коллекции ботанического сада УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия», 3-арил-3-кетоефиры, 3-арилпиразолоны и мезогенные соединения, полученные на их основе, слоистые двойные перовскиты (СДП) на основе редкоземельных элементов, бария и 3d-металлов, обладающие высокой электропроводностью и электрокаталитической активностью, каолины Республики Беларусь, твердые растворы LaInO_3 : $\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{In}_{0,98}\text{Cr}_{0,02}\text{O}_3$, частичного изовалентно замещенные ионов La^{3+} ионами Pr^{3+} и Bi^{3+} , а ионов In^{3+} – ионами Sb^{3+} и Cr^{3+} , твердые растворы состава $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Bi}, \text{W}$).

Цель работы – изучение кинетических особенностей и механизма коррозии магниевового сплава AZ31 в 0,05 М растворе NaCl в присутствии перманганата калия; методом газожидкостной хроматографии установление особенностей распределения оптических изомеров в эфирных маслах различных видов растений рода *Mentha* при их культивировании в условиях Беларуси; разработка методов химического синтеза пиразолсодержащих мезоморфных соединений из доступных исходных веществ; изучение влияния комплексного замещения неодима и бария на структурные и электротранспортные характеристики СДП $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$; исследование химико-минералогического состава и свойств каолинов с определением наиболее эффективного способа обогащения; использование новых перспективных фотолюминесцентных материалов для изготовления светодиодов белого света и других устройств электронной техники; синтез, изучение кристаллической структуры, микроструктуры, электротранспортных, теплофизических и термоэлектрических свойств твердых растворов.

Для алюминийсодержащего сплава магния AZ31 методами электрохимической импедансной спектроскопии, линейной вольтамперометрии, а также методом вытеснения водорода установлены зависимости ингибирующего эффекта перманганата калия от его концентрации в 0,05 М растворе NaCl. На основе данных EDX анализа, сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния предложен механизм ингибирования коррозии сплава AZ31 перманганатом калия в хлоридсодержащих средах.

В результате исследования оптимизированы условия газохроматографического разделения компонентов эфирных масел различных видов растений рода *Mentha* и их оптических изомеров на капиллярных колонках НР-5 и

Cyclosil В. Получены новые данные по компонентному составу и распределению энантиомерных соединений летучих вторичных метаболитов, выделенных из малоизученных растений рода *Mentha* отечественного происхождения.

Разработаны удобные методы синтеза новых мезогенных 1,3-диарилпиразолонов. Полученные вещества и методики синтеза представляют интерес для химии жидких кристаллов. Область применения – органический синтез, химия и технология мезоморфных веществ и органических аналитических реагентов.

Замещение неодима самарием и диспрозием в равных долях приводит к ухудшению спекаемости, снижению удельной электропроводности и росту коэффициента термо-ЭДС при комнатной температуре. Комплексное замещение неодима самарием и диспрозием, а бария стронцием и кальцием в равных долях приводит к росту относительной плотности, удельной электропроводности при температурах ниже 1000 К.

В лабораторных условиях проведено обогащение каолинов мокрым (ситовым и отмучиванием) и химической методом. Установлено, что химико-минералогический состав каолинов непосредственно связан с гранулометрическим, что является основным критерием подбора наиболее рационального способа обогащения сырья для повышения его кондиционности.

Введение ионов Sb^{3+} в $\text{La}_{0,967}\text{Pr}_{0,003}\text{Bi}_{0,03}\text{InO}_3$ привело к увеличению интенсивности широкой полосы фотолюминесценции в интервале длин волн 360–490 нм, обусловленной матрицей LaInO_3 , и снижению интенсивности узких полос фотолюминесценции ионов Pr^{3+} при 610–760 нм.

Частичное замещение в $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ кобальта никелем или висмутом позволило улучшить термоэлектрические характеристики этой фазы – так, значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности твердых растворов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$ при 1100 К достигают 918 и 660 мкВт/(м·К²) и 1,12 и 0,83 соответственно, что позволяет рекомендовать эти материалы на практике для высокотемпературной термоэлектрореконверсии.

ВВЕДЕНИЕ

Магний и его сплавы характеризуются низкой плотностью (1,74–1,95 г/см³), высоким соотношением прочности к массе, демпфированием, нетоксичностью, биосовместимостью, хорошей обрабатываемостью. Благодаря этим свойствам магний и его сплавы находят широкое применение в машино- и авиастроении, аэрокосмической отрасли и медицине. Магний относится к активным металлам ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,38 \text{ В}$) и его коррозия в нейтральных средах может протекать как с кислородной, так и с водородной деполяризацией.

Применение эфирномасличного сырья и эфирных масел в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности обусловлено содержащимися в них биологически активными веществами, не вызывающими аллергических реакций, не оказывающими раздражающего действия, и которые в большинстве случаев характеризуются низкой токсичностью и активностью в отношении штаммов микроорганизмов и вирусов, устойчивых к антибиотикам и синтетическим лекарственным препаратам. Эфирные масла обладают бактерицидным, антисептическим и противовоспалительным действием, положительно воздействуют на нервную систему, благотворно воздействуют на психическое здоровье, обладают выраженной косметической и дерматологической активностью.

Известно, что компонентный состав эфирных масел в существенной мере определяется хемотипом растений, климатическими и географическими условиями их выращивания, сбора и хранения растительного сырья, а также технологическими особенностями извлечения эфирного масла. Важную роль в проявлении биологической активности эфирных масел играет характер распределения их оптически активных компонентов.

Растения различных видов рода *Mentha* издавна используются для получения эфирных масел. В мировом производстве мятные масла занимают ведущее положение и широко используются в фармацевтической, пищевой и парфюмерно-косметической промышленности, что обусловлено биологической активностью входящих в их состав соединений. Вместе с тем для растений рода *Mentha* характерно большое разнообразие хемотипов, которые близки по морфологическим и биологическим признакам, но различаются по компонентному составу. В этой связи изучение компонентного состава и особенностей распределения энантиомеров основных компонентов эфирного масла различных видов рода *Mentha*, произрастающих в Республике Беларусь, представляется актуальным.

Интерес к различным соединениям с замещенными пятичленными гетероциклами связан с широкими возможностями их синтетического и практического применения. К такого рода гетероциклическим соединениям относятся, в частности, замещенные пиразолы. Некоторые пиразолы – коммерчески доступные вещества, производящиеся в промышленных масштабах. Это связано с широким использованием их, например, в качестве лекарственных препаратов. Кроме того, пиразолы широко используют в органическом син-

тезе в качестве промежуточных веществ при получении биологически активных веществ, пестицидов, красителей, материалов для электронной техники. Однако несмотря на такое достаточно широкое использование пиразолов их синтетический потенциал и возможности практического применения далеко не исчерпаны. Поэтому, по нашему мнению, разработка методов синтеза и получение новых пиразолов представляет большой научный и практический интерес.

Среди множества возможных направлений исследования в этой области можно отметить синтез мезоморфных материалов, которые могут быть использованы в жидкокристаллических композициях. Кроме того, на их основе вполне возможен синтез новых органических аналитических реагентов.

Перспективными катодными материалами для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов на основе протон- или кислородион-проводящих твердых электролитов являются слоистые двойные перовскиты (СДП) на основе редкоземельных элементов, бария и 3d-металлов, обладающие высокой электропроводностью и электрокаталитической активностью в реакции восстановления кислорода. Для улучшения функциональных характеристик СДП используют различные стратегии: а) создание композитов на основе СДП, б) частичное замещение катионов и в) создание дефицита катионов в различных позициях структуры СДП. Достоинством последней стратегии является то, что она не требует усложнения химического и, как правило, фазового состава СДП.

Каолины – это мономинеральные глинистые горные породы, состоящие в основном из минерала каолинита; в качестве примесей возможны зерна кварца, полевого шпата, слюды и небольших количеств других загрязняющих минералов. Каолины характеризуются меньшей, чем глины, пластичностью и повышенной белизной обожженного черепка.

По разным оценкам разведанные запасы каолина в мире составляют от 12 до 14,8 млрд т, в том числе в США – 3500 млн т, Бразилии – 1400, Китае – 1200, России – 230, прочих странах – 5670. Годовое производство каолиновых продуктов в целом составляет около 27 млн т, причем основными странами-производителями обогащенного каолина являются США – 5 млн т; Великобритания – 3,5; Бразилия – 1,0. В Республике Беларусь нет эксплуатируемых месторождений каолиновых глин, поэтому белорусские потребители каолина традиционно ориентированы на поставки сырья из Украины. Использование дорогостоящего импортного каолинового сырья существенно влияет на технико-экономические показатели отечественных производителей и тормозит развитие импортозамещающих производств в республике в целом. Поэтому проблема создания собственной минерально-сырьевой базы каолинового и огнеупорного сырья и перспективных технологий по переработке, глубокому обогащению и модификации природных каолинов белорусских месторождений весьма актуальна.

В настоящее время значительно повысился интерес к исследованиям фотолюминесцентных свойств твердых растворов на основе LaInO_3 с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита, легиро-

ванного ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Из-за небольшой интенсивности полос возбуждения люминесценции ионов РЗЭ их узкие полосы фотолюминесценции также имеют небольшую интенсивность. Следовательно, и эффективность использования их для преобразования ультрафиолетового излучения полупроводниковых светодиодов в видимый свет невелика. Поэтому является актуальным поиск сенсibilизаторов, приводящих к значительному увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов РЗЭ. Ранее при проведении НИР на кафедре физической, коллоидной и аналитической химии нами было установлено, что ионы Sb^{3+} , имеющие электронную конфигурацию $5s^2$, т.е. аналогичную ионам Bi^{3+} ($6s^2$), являются сенсibilизаторами фотолюминесценции ионов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} , Dy^{3+} . Также было показано, что введение ионов Cr^{3+} приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции ионов Nd^{3+} в матрице индата лантана. Исследование влияния одновременного введения нескольких ионов-сенсibilизаторов в матрицу индата лантана на интенсивность фотолюминесценции ионов РЗЭ не проводилось.

Слоистый кобальтит натрия (Na_xCoO_2) является перспективной основой для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов и катодов натрий-ионных аккумуляторов из-за его уникальных электро-транспортных свойств, высокой термической стабильности и нетоксичности. Керамическим методом синтезированы образцы слоистых оксидов состава $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Bi}, \text{W}$), исследованы их кристаллическая структура, микроструктура, электропроводность и термо-ЭДС. На основании полученных результатов рассчитаны значения фактора мощности и параметра термоэлектрической добротности исследованных слоистых кобальтитов натрия и рассмотрена перспективность их использования в качестве основы для разработки новых термоэлектрических материалов, эффективных для высокотемпературной конверсии теплоты в электроэнергию.