



Министерство образования Республики Беларусь

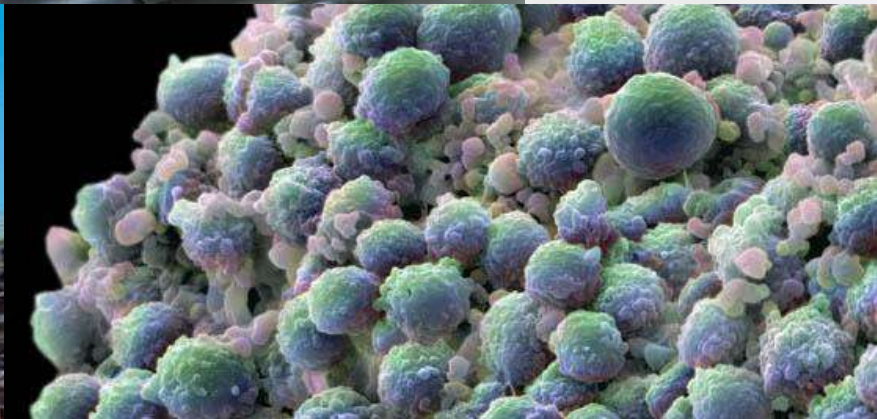
Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



Международная научно-техническая конференция  
молодых ученых

## «Инновационные материалы и технологии – 2020»

г. Минск, Республика Беларусь  
09-10 января 2020 г.



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

January 09-10, 2020  
Minsk, Republic of Belarus



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



# **Инновационные материалы и технологии – 2020**

Материалы международной научно-технической  
конференции молодых ученых

г. Минск, Республика Беларусь  
9-10 января 2020 г.



## **IMT-2020**

International Scientific and Technical Conference  
of Young Scientists

## **Innovation Materials and Technologies**

January 9-10, 2020  
Minsk, Republic of Belarus

УДК001.895

ББК72.4

И66

**Инновационные материалы и технологии** : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 9–10 янв. 2020г. – Минск : БГТУ, 2020. – 661 с.  
ISBN 978-985-530-724-3

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

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

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

Члены редколлегии:

почетный ректор, канд. хим. наук, проф.

И.М. Жарский

зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим.

наук, доц. А.А. Черник

ISBN 978-985-530-724-3

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2020

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:**

### **Председатель**

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

### **Заместители председателя:**

ЖАРСКИЙ И.М. – Почетный ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

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

### **Члены оргкомитета**

ЦЫГАНОВ А.Р. – академик НАНБ, первый проректор БГТУ;

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

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

БАРСУКОВ В.З. – д-р хим. наук, профессор, КНУТД, Киев, Украина;

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

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

ДОРМЕШКИН О.Б. – проректор по научной работе БГТУ, профессор, д-р техн. наук;

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, канд. хим. наук, доцент;

ЛИНЮЧЁВА О.В. – д-р техн. наук, профессор, НТУУ «КПИ», Киев, Украина;

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

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

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

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



И.О. Селянин, А.С. Ворох, Н.С. Кожевникова  
(ИХТТ УрО РАН, УрФУ, г. Екатеринбург)

## **СОЛНЕЧНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА PbS/TiO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Материалы на основе TiO<sub>2</sub> широко используются в области альтернативной энергетики, например, в качестве фотоактивного слоя солнечных электрохимических ячеек [1]. Для повышения эффективности солнечного элемента широко применяется метод сенсбилизации матрицы TiO<sub>2</sub> красителями и квантовыми точками [2] для уменьшения ширины запрещённой зоны и увеличения фоточувствительности материала. Сенсбилизация красителем позволяет TiO<sub>2</sub> поглощать излучение в видимой области спектра, что труднодостижимо при использовании чистого диоксида титана. В качестве таких красителей могут выступать натуральные антоцианы (например, из сока черники) или искусственные красители (например, эозин метиленовый синий). В качестве квантовых точек используют наночастицы халькогенидов металлов с меньшей шириной запрещённой зоны, чем у чистого TiO<sub>2</sub> (3.2 эВ), например, сульфиды свинца [3] (0.4 эВ) или кадмия [4] (2.4 эВ). В данной работе предложен метод синтеза нанокристаллических композитов PbS/TiO<sub>2</sub>, где наночастицы сульфида свинца играют роль сенсбилизующего агента и показана возможность использования данного материала в качестве фотоактивного слоя солнечного элемента.

Синтез нанокристаллических композитов PbS/TiO<sub>2</sub> состоял из двух этапов: (I) химическое осаждение в растворе PbS и (II) золь-гель синтез для получения оксида титана. Причем реакция гидролиза н-бутоксид титана (IV) Ti(Obu)<sub>4</sub> проводилась непосредственно в водном коллоидном растворе сульфидных наночастиц. Предложенный метод синтеза позволил получить нанокристаллический композит PbS/TiO<sub>2</sub> в нейтральной среде при низкой температуре и атмосферном давлении, без дополнительного нагрева ксерозолей при высоких температурах или применения обработок ультразвуком и агрессивными средами.

Полученные образцы исследованы методами рентгеновской дифракции (рис. 1). Дифракционные спектры всех образцов получены с использованием автоматического дифрактометра Shimadzu MAXima-X XRD-7000 с излучением CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), в диапазоне углов  $2\theta$

15-90° с шагом 0.03° и временем выдержки в точке 10 сек. Методом рентгенофазового анализа установлено, что композит состоит из наноструктурированных фаз  $\text{TiO}_2$  – анатаза и брукита, а также содержит около 0.5 ат. % фазы нанокристаллического  $\text{PbS}$ .

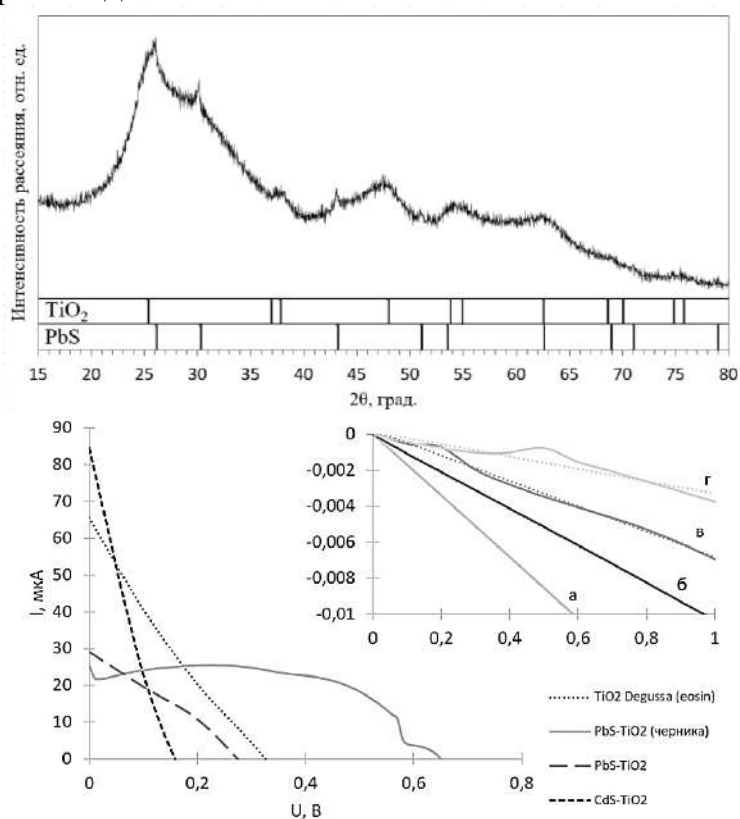
Далее, используя синтезированные композиты  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  в качестве замены чистого диоксида титана, были созданы ячейки Гретцеля. Создание тестовой ячейки идёт в несколько стадий:

1. Нанесение  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$ . К порошку  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  массой 0.6 г был добавлен 1 мл уксусной кислоты с последующим перемешиванием и измельчением в ступке в течение 5 минут до образования суспензии, в которую был добавлен ПАВ. Однородный тонкий слой  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  был нанесён на стекло ИТО (indium tin oxide - диоксид олова, допированный индием) Sigma-Aldrich.
2. Отжиг. После нанесения на стекло слой  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  был помещен в печь на 30 минут при температуре 350°C для отжига на воздухе.
3. Окрашивание (для некоторых образцов). При окрашивании черникой в чашку Петри было налито 10 мл свежесжатого черничного сока и на 60 минут помещено стекло, покрытое  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$ . Для окрашивания диоксида титана Degussa P25 (Sigma-Aldrich) использовалось 10 мл раствора красителя эозина метиленового синего, по методике, описанной выше.
4. Покрытие углеродом противоелектрода. Стекло с проводящим слоем ИТО удерживалось над пламенем парафиновой свечи до формирования равномерного чёрного слоя сажи.
5. Сборка ячейки. Стекло, покрытое сажой, было помещено лицевой стороной вниз поверх стороны, пропитанной красителем  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  второго стекла. Затем в зазор между двумя стёклами были добавлены 4 капли жидкого раствора йодидного электролита (0,127 г  $\text{I}_2$  + 10 мл безводного этиленгликоля + 0,83 г  $\text{KI}$ ).

По данной методике были собраны следующие ячейки: ячейки с окрашенным и неокрашенным композитом  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$ , ячейка с промышленно синтезированным диоксидом титана Degussa P25, а также для сравнения была собрана ячейка с композитом на основе  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ , полученным ранее.

Для измерения ВАХ солнечных элементов использована рабочая станция на основе источника света Zolix Gloria-X500A (имитация солнечного излучения). Интенсивность излучения, падающего на ячейку Гретцеля, была отрегулирована для обеспечения стандартных условий (спектр AM1.5G, освещённость 100 мВт/см<sup>2</sup>, температура солнечного элемента 25°C) при помощи эталонной ячейки.

Для исследования прохождения электрического заряда через отдельные компоненты ячейки, а также оценки влияния сопротивления отдельных компонентов были собраны некомплектные тестовые солнечные элементы: (а) ячейка углерод-углерод; (б) углерод-электролит-углерод; (в) углерод-бумага-электролит-углерод; (г) углерод-электролит-краситель- $\text{TiO}_2$  (Degussa P25). Вольтамперные характеристики таких поглощающих, но не генерирующих ток ячеек подчиняются омическому закону и приведены на вставке рисунка 2. Сопротивление ячеек составило (а) 300.2, (б) 179.8, (в) 123.9, (г) 59.3 Ом. Исходя из вышеописанного следует, что потери на сопротивление в ячейке малы и не оказывают значительного влияния на общую производительность.



**Рисунок 1.**  
Рентгенограмма нанокристаллического композита  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  (штрихи указывают положение дифракционных пиков в структуре  $\text{TiO}_2$  (анатаз) и  $\text{PbS}$ , соответственно)

**Рисунок 2.**  
Вольтамперные характеристики солнечных элементов

Анализ вольтамперных характеристик комплектных ячеек показал следующие результаты: наивысший ток короткого замыкания составил  $I_{\text{кз}} = 85$  мкА, а наибольшее напряжение холостого хода  $U_{\text{хх}} = 0.65$  В. Максимальная мощность  $P_{\text{м}}$  оценивалась из графика мощности. Из рисунка 2 видно, что окрашенный соком черники композит  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  ( $P_{\text{м}} = 25.4$  мкВт) показывает хороший результат по величине напряжения благодаря высокому качеству слоя  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$ , но весьма посредственный по величине силы тока. Неокрашенный композит  $\text{PbS}/\text{TiO}_2$  ( $P_{\text{м}} = 6.2$  мкВт) напротив, показывает низкое

напряжение из-за плохой сенсibilизации вследствие малого количества PbS и аналогичное окрашенному композиту значение силы тока.

По величине силы тока более производительным является композит CdS/TiO<sub>2</sub>, ( $P_m = 9.7$  мкВт) благодаря хорошей сенсibilизирующей способности CdS, однако кривая ВАХ не имеет характерного вида и генерируемое напряжение данной ячейки крайне мало из-за плохой сплошности слоя CdS/TiO<sub>2</sub>. Ячейка со слоем TiO<sub>2</sub> Degussa P25 ( $P_m = 11.9$  мкВт), окрашенного эозином, демонстрирует большее значение по напряжению, и меньшее по силе тока в сравнении с CdS/TiO<sub>2</sub> и имеет аналогичный вид кривой ВАХ.

Низкая производительность ячеек может быть обусловлена как качеством составляющих ячейки: электролита, углеродного слоя противозлектрода, взаимодействием проводящего слоя и композита при отжиге, так и качеством нанесенного слоя PbS/TiO<sub>2</sub> – его сплошностью, однородностью и характером интерфейса со стеклянной подложкой. На основании полученных данных можно сделать следующий вывод: предложенный метод синтеза позволяет получить нанокристаллический композит PbS/TiO<sub>2</sub>, в котором наночастицы сульфида свинца играют роль сенсibilизирующего агента. Наличие электрического контакта между наночастицами сульфида и оксида подтверждается токогенерацией солнечного элемента, где полученный материал выступает в качестве фотоактивного слоя при облучении видимым светом.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Gratzel, M. Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells / M. Gratzel. Acc. Chem. Res., 42, 1788–1798, 2009.
- 2 Braga, A. Panchromatic Sensitized Solar Cells Based on Metal Sulfide Quantum Dots Grown Directly on Nanostructured TiO<sub>2</sub> Electrodes / A. Braga. Journal of Physical Chemistry Letters, 5, 454-460, 2011.
- 3 Acharya, K. P. Synthesis of PbS/TiO<sub>2</sub> Colloidal Heterostructures for Photovoltaic Applications / K. P. Acharya. Journal of Physical Chemistry C, 114, 12496-12504, 2010.
- 4 Wang, C. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanorods with CdS quantum dots for photovoltaic applications: A wet-chemical approach / C. Wang. Nano Energy, 3, 440-447, 2012.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 17-79-20165.

## **ГЛАЗУРИ КРАКЛЕ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Майолика – это достаточно качественный керамический продукт, на который нанесён геометрически правильный и периодически повторяющийся рисунок, достаточно контрастный и покрытый глазурью, обожжённый до уровня качественного покрытия.

Доступность сырьевых материалов и относительная простота изготовления делают художественную керамику распространенной, привлекательной и изящной с точки зрения художественной ценности. Расписанная и глазурованная керамика обладает достаточной механической, термической стойкостью, что делает возможным ее использование в быту.

Целью данных исследований является разработка составов глазурных покрытий кракле с улучшенными физико-химическими показателями и декоративно-эстетическими характеристиками: высокими значениями физико-химических свойств, высокодекоративного эстетического вида.

Глазурь кракле представляет собой стекловидный слой с искусственно полученной сеткой трещин, часто окрашенных. Данный художественный эффект, вызываемый образованием трещин, обеспечивается тогда, когда изделия после обжига оставляют некоторое время на сквозняке. Существует другой метод [1,2] получения глазурного эффекта кракле, который заключается в значительном несоответствии температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) глазури и керамического черепка, что в свою очередь вызывает глубокую сетку трещин, который используется в данном исследовании.

Для приготовления глазурного шликера применялись следующие сырьевые материалы: фритта 5Н (глушенная), глина огнеупорная «Гранитик-Веско» (Украина) или глина легкоплавкая месторождения «Гайдуковка» (Республика Беларусь) и оксид цинка (цинковые белила) или диоксид титана, а также бой гипсовых форм.

Огнеупорная глина месторождения «Гранитик-Веско» – дисперсная осадочная порода, состоящая из частиц пластичных материалов, по химическому составу обычно гидроалюмосиликатов. Она вводилась с целью поддержания частиц во взвешенном состоянии при приготовлении глазурной суспензии, а также с целью повышения



реологических параметров получаемой глазури и ее адгезии к керамической основе. Содержание глины оставалось постоянным и составило 10 мас. %.

Компоненты, применяющиеся при варке глушеной фритты Н5, являются песок кварцевый молотый марки А, глинозем – NO-105, мел, поташ, силикат циркония ( $ZrSiO_4$ ), сода кальцинированная, цинковые белила ( $ZnO$ ), борная кислота. Температура размягчения глазури составляет 601,5 °С,  $T_{\text{плавл}} = 970\text{--}1090$  °С. Температурный коэффициент линейного расширения фритты 5Н в интервале температур от 20 до 300 °С составляет  $57,0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Оксид цинка или диоксид титана вводился в сочетании с другими компонентами глазури с целью придания покрытию эффекта кракле. Их содержание изменялось в интервале от 20 до 33 мас. %.

Приготовление глазурной суспензии велось путем совместного помола фритты 5Н, глины огнеупорной, боя гипсовых форм а также цинковых белил (диоксид титана) в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до полного прохождения через сито с сеткой № 0056. Влажность глазурной суспензии находилась в пределах 42,0–44,0 %, плотность по ареометру – 1560–1620 кг/м<sup>3</sup>. Толщина нанесенного покрытия должна составлять 1,0–1,5 мм. Полученную суспензию наносили на керамическую основу, прошедшую утильный обжиг, и имеющую водопоглощение 16–18 %, ТКЛР –  $61,4 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .

Изделия, покрытые глазурной суспензией, обжигали в электрической печи фирмы Netzsch (Германия) при температуре 1000 °С с выдержкой при максимальной температуре 1,5 ч.

Характер глазурного покрытия кракле представлен на рисунке 1.

Глазурь характеризуется неравномерной, очень глубокой сеткой трещин, хаотично расположенной по поверхности черепка изделия. Глазурь имеет хорошее сцепление с керамической основой и позволяет сохранить полученную фактуру, или изменить ее, нанося в трещины блестящее или матовое покрытие, отличающееся по цвету от слоя кракле, с последующим снятием цветной глазури с поверхности нанесенного слоя.

Глубина трещин покрытия регулируется плотностью глазурного шликера и толщиной наносимого слоя.

Глазури имеют матовую фактуру с хорошим разливом. Большинство покрытий характеризуются эффектом сборки в виде крупной сетки трещин. Цвет покрытий – белый, кремовый.



Рисунок 1 – Глазурные покрытия кракле

Характерной особенностью является наличие трещин на высушенном глазурном покрытии, который не подвергался обжигу.

Для замера белизны глазури в качестве эталона применялась баритовая пластинка, белизна которой составляет 100 %. Значения белизны синтезируемых глазурных покрытия находятся в пределах 52–63 %.

Блеск покрытий определяли с помощью блескомера ФБ–2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Значения блеска находилось в диапазоне 40–60 % и глазури относятся к матовым покрытиям.

ТКЛР образцов измеряли на электронном дилатометре марки DIL 402 PC Netzsch (Германия) в интервале температур 20–300 °С с погрешностью  $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Значения ТКЛР глазурей находятся в интервале  $(45,40\text{--}51,25) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ , и закономерно снижались при повышении содержания оксида цинка в их составе.

Микротвердость глазурных покрытий определяли на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), осуществляющем автоматический расчет значений данного показателя по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании квадратной алмазной пирамидки в образец. Погрешность определения  $\pm 1 \%$ . Показатели микротвердости варьируются в пределах 4900–5120 МПа.

Рентгенофазовый анализ глазурных покрытий проводился с помощью дифрактометра ДРОН–3 с использованием медного катода  $\text{CuK}\alpha$ .

Как видно из рентгенограммы, представленной на рисунке 2, в синтезированном покрытии оптимального состава присутствуют фазы ганита ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), виллемита ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) и циркона ( $\text{ZrSiO}_4$ ).

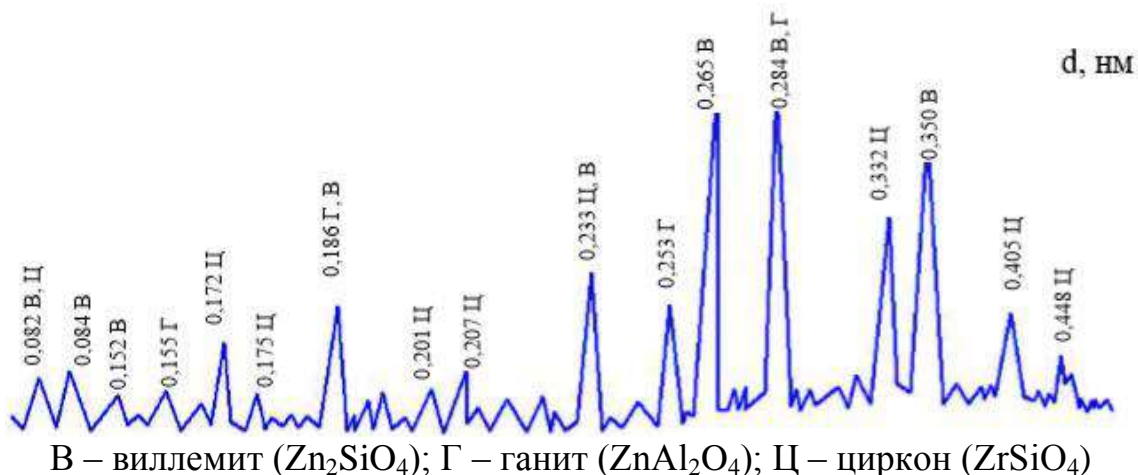


Рисунок 2 – Рентгенограмма оптимального состава, обожженного при температуре 1000 °С

Образование кристаллических фаз виллемита и ганита обусловлено введением  $\text{ZnO}$ , за счет которых образуется эффект сборки глазурного покрытия в капли и валики, и приданию ему эффекта сборки и кракле.

Термостойкость глазурных покрытий, определялась требованиям СТБ 841–2003 «Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия» и составляет более 20 теплосмен.

Использование глазурей кракле дает возможность улучшить декоративно-эстетические свойства изделий, расширить ассортимент художественной керамики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Акунова, Л.Ф. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий / Л.Ф. Акунова, С.З. Приблуда – М.: Высшая школа, 1979. – 101 с.

2 Белявский В.В. Шихты декоративных глазурей и их применение в художественной керамике / В.В. Белявский М.: 2011 – 128 с.

## ПРОЗРАЧНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ УФ-С ИЗЛУЧЕНИЯ

Материал, способный выступать в качестве оптического трансформатора УФ-С излучения в видимую область, позволяет обеспечить надежный способ оценки технического состояния высоковольтного оборудования, мониторинга состояния озонового слоя, контроля технологии высокотемпературного производства, противопожарного мониторинга и т.д. В этом отношении интерес представляет полупроводниковая фаза  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , большая ширина запрещенной зоны которой является причиной ее низкой чувствительности к природному УФ фону, что в совокупности с относительно коротким временем отклика делает ее привлекательной для разработки конверторов УФ-С излучения [1]. Эта фаза может быть получена как в растворе [2], так и в стекле [3, 4]. При этом повышенная химическая и термическая стабильность стеклообразной матрицы обеспечивает надежность применения выделенных в ней нанокристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  по сравнению с теми же нанокристаллами, полученными из раствора. На основе стекол системы  $\text{Me}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}$ ) нами разработан стеклокристаллический материал, в котором высокая концентрация нанокристаллов  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$  сочетается с незначительным светорассеянием, что делает его перспективным для визуализации УФ солнечно-слепого диапазона [4, 5]. Для оценки практического потенциала наших стекол необходимо проверить возможность их получения в большем объеме и сравнить дисперсию основных характеристик стеклокерамики, в том числе оптических, с образцами, синтезированными в малых тиглях ( $\sim 50 \text{ см}^3$ ).

Разработанный режим варки и выработки стекла в тигле объемом  $\sim 250 \text{ см}^3$  позволил получить отливку стекла массой  $\sim 0,5 \text{ кг}$ , из которой были изготовлены близкие по размерам ( $\sim 50 \times 50 \text{ мм}$ ) с коммерческими визуализаторами УФ излучения образцы. Они характеризуются первой категорией по бессвильности и второй категорией (класс Д) по пузырьности согласно ГОСТ 23136-93. Спектр фотолюминесценции прозрачной стеклокерамики на их основе включает три основные полосы с максимумами при  $\sim 350, 460$  и  $530 \text{ нм}$ , обусловленные собственными дефектами фазы  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , а интегральная интенсивность люминесценции сопоставима с таковой у

образцов, исходные стекла для которых получены методом закалки расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г023-2018.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Teng Self-assembled metastable  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoflowers with hexagonal nanopetals for solar-blind photodetection. *Adv. Mater.* 26 (2014) 6238.
2. T. Wang, S.S. Farvid, M. Abulikemu, and P.V. Radovanovic. Size-Tunable Phosphorescence in Colloidal Metastable  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 9250.
3. S. Zhou, N. Jiang, H. Dong, H. Zeng, J. Hao and J. Qiu. Size-induced crystal field parameter change and tunable infrared luminescence in Ni<sup>2+</sup>-doped high-gallium nanocrystals embedded glass ceramics. *Nanotechnology* 19 (2008) 015702 (6pp).
4. V.N. Sigaev, N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, A. Paleari, R. Lorenzi. Light-emitting Ga-oxide nanocrystals in glass: a new paradigm for low-cost and robust UV-to-visible solar-blind converters and UV emitters. *Nanoscale* 6 (2014) 1763.
5. N.V. Golubev, E.S. Ignat'eva, V.N. Sigaev, L. DeTrizio, A. Azarbod, A. Paleari, R. Lorenzi. Nucleation-controlled vacancy formation in light-emitting wide-band-gap oxide nanocrystals in glass. *Journal of Materials Chemistry C* 3 (2015) 4380.



Попов Д.С., Румянцев Р.Н., Ильин А.П.  
(ФГБОУ ВО «ИГХТУ», Иваново, Россия)

## **ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА МЕДЬЦИНКАЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА**

Все процессы переработки природного газа тесно связаны с применением различного рода катализаторов. Приоритетным направлением в области катализа является разработка катализаторов и каталитических технологий новых поколений, позволяющих заменить широко применяемые в настоящее время зарубежные аналоги. Одним из основных потребителей природного газа являются производства метанола. От рационального подхода к выбору катализатора получения метанола будет зависеть общая мощность цеха синтеза и, соответственно, выход готового продукта.

Исходя из анализа современного состояния исследований в данной области и потребности промышленности в импортозамещении зарубежных катализаторов, сформулирована цель работы – исследование физико-химических свойств медьцинкалюминиевых катализаторов для синтеза метанола, полученных методами соосаждения, механохимическим и сонохимическим методами синтеза и, соответственно, выбор оптимальных условий их получения. Свойства разрабатываемых катализаторов сравнивались с зарубежным аналогом.

В ходе выполнения научно-исследовательской работы были применены методы исследований как рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, газовая хроматография, метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

С помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено, что в состав промышленного катализатора помимо основных компонентов входят также промотирующие добавки, находящиеся в виде соединений в нанодисперсной рентгеноморфной фазе.

Из полученного распределения пор относительно их общего объема было обнаружено, что промышленный катализатор состоит из мезопор с размерами от 3,5 до 30 нм. Отличие образца, полученного сонохимическим методом, состоит в том, что он имеет большую долю пор размером меньше 10 нм, тогда как в промышленном образце и катализаторе, полученный осаждением преобладают поры размером от 10 до 20 нм. А также в нем присутствуют небольшое количество макропор. Для этого была проведена регистрация равновесной

изотермы адсорбции–десорбции азота на поверхности исследуемых образцов при температуре жидкого азота. Согласно классификации ИЮПАК, виды полученных изотерм соответствуют протеканию процесса капиллярной конденсации в мезопорах.

Данные метода низкотемпературной десорбции азота (БЭТ), представленные в таблице 1, показывают, что промышленный образец имеет развитую удельную поверхность, которая составляет  $84,0 \pm 0,5$  м<sup>2</sup>/г. Катализаторы, полученные механохимическим и сонохимическим методами имеют значение удельной поверхности выше, чем у промышленного образца. Катализатор, приготовленный методом осаждения, в свою очередь, имеет меньшую удельную поверхность по сравнению с промышленным образцом.

Таблица 1. Площадь удельной поверхности образцов катализаторов

Результаты проведенной научно-исследовательской работы

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Промышленный	$84,0 \pm 0,5$
Приготовленный методом соосаждения	$50,5 \pm 0,3$
Приготовленный сонохимическим методом	$104,3 \pm 1,5$
Приготовленный механохимическим методом	$152,3 \pm 0,5$

могут быть использованы для проведения опытно-технологических работ, направленных на создание производства катализаторов синтеза метанола.

*При выполнении исследований привлекались ресурсы Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.*

## ПРОЗРАЧНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Задача получения прозрачных глазурей для керамогранита является особенно актуальной в настоящее время, так как они начали использоваться сравнительно недавно и недостаточно изучены.

Прозрачная глазурь предназначена для использования при декорировании керамогранита, декорированного принтерной печатью, с целью предохранения рисунка от истирающих воздействий при его эксплуатации в жилых и служебных помещениях.

Керамогранит, покрытый прозрачной глазурью, имеет ряд преимуществ. Благодаря глазури плитка обретает важные декоративные и эксплуатационные свойства, такие как блеск, более интенсивное проявление цвета, дополнительную водостойчивость.

Целью исследования является разработка составов полуфриттованных прозрачных глазурей на основе оксидной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , обладающих требуемыми физико-химическими и декоративно-эстетическими свойствами.

Для производства прозрачных глазурей для керамогранита использовались следующие переменные компоненты, мас. %: многокальцевая алюмоборсиликатная фритта 2/154 СТБ 680-2002 – производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин», вводимый в количестве 46–56; колеманит – 0–10 (импорт, Турция), полевой шпат вишневогорский ПШС-0,02–21 ТУ У 5726-0,36-00193861-06 (Россия) вводился в пределах 20–30. Шаг варьирования переменных составляющих составил 2 мас. %.

Постоянными составляющими в исследованной сырьевой композиции являлись каолин мокрого обогащения КН– 83 ТУ У 14.2-34377506-001-2007 (Украина); глинозем NO–105 (импорт, Германия); кварцевый песок ВС–030–В ГОСТ 22551-77 (Республика Беларусь); глина огнеупорная «Гранитик-Веско» ТУ У14.2-00282049-003-2007 (Украина), суммарное количество которых составляло 25 мас. %.

В качестве электролита в состав глазурной суспензии вводился триполифосфат натрия ТУ 2148-095-23380904-2004.

Составы сырьевой смеси для синтеза прозрачных глазурей приведены на рисунке 1.

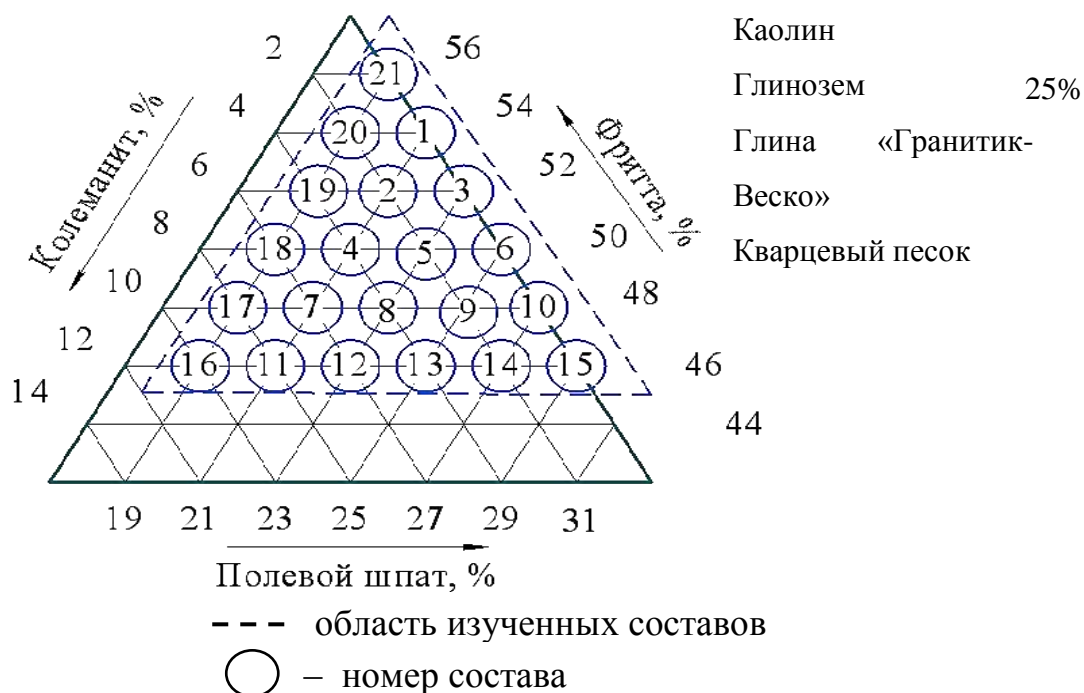


Рисунок 1 – Составы сырьевой смеси для синтеза прозрачных глазурей

Глазурный шликер готовился совместным помолем составляющих по мокрому способу в микрошаровой мельнице Speedy-1 (Италия) до остатка на сите № 0063 (10000 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,3–0,5 %. Влажность суспензии находилась в пределах 35–40 %. Соотношение массы загружаемых материалов, мелющих тел и воды составляло 1:1,5:0,5.

Глазурная суспензия наносилась на высушенный полуфабрикат при плотности 1820–1840 кг/м<sup>3</sup>. Полученные образцы высушивались в сушильном шкафу при температуре 110±5 °С до остаточной влажности не более 0,5 %. Обжиг плиток производился в конвейерной роликовой печи типа FMS-2950 (Италия) в производственных условиях ОАО «Керамин» при температуре 1200±10 °С в течение 45±5 мин.

В процессе обжига на поверхности керамогранита сформировались блестящие прозрачные покрытия.

Показатели блеска глазурей замерены на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона пластинки из увиоливого стекла. Значения блеска синтезированных глазурей находятся в интервале 68–73 % и соответствуют в блестящим покрытиям.

Определение микротвердости велось на приборе ПМТ-3. В зависимости от содержания составляющих компонентов, микротвердость исследуемых прозрачных глазурей изменялась в пределах 5630–5770 МПа.

Образец оптимального состава подвергался испытанию на износостойкость в производственных условиях ОАО «Керамин» по ГОСТ 27180 «Плитки керамические. Методы испытания». Образец обладает второй степенью износостойкости.

Определение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) производилось на горизонтальном dilatометре системы ДКВ–2. Значения ТКЛР синтезированных глазурей лежат в интервале  $(59,0–63,6) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ , при ТКЛР керамической основы, составляющем  $(79,0–80,0) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Глазурь находится в состоянии сжатия.

Химическая стойкость глазури определялась по методике ГОСТ 27180 «Плитки керамические. Методы испытания». В результате эксперимента все глазурные покрытия оказались стойкими к раствору № 3 в течение 6 ч.

Термическая стойкость всех образцов составляет 150 °С и исследовалась по методике ГОСТ 27180.

Значения физико-химических свойств оптимального состава глазурного покрытия представлены в таблице.

Таблица – Физико-химические свойства прозрачной глазури оптимального состава

Свойство	Показатели свойств
Фактура поверхности	Блестящая
Блеск, %	68–73
Микротвердость, МПа	5630–5770
ТКЛР, $\text{К}^{-1}$	$(5,90 – 6,36) \cdot 10^{-6}$
Термическая стойкость, °С	Более 150
Химическая стойкость	Химически стойкая к раствору №3

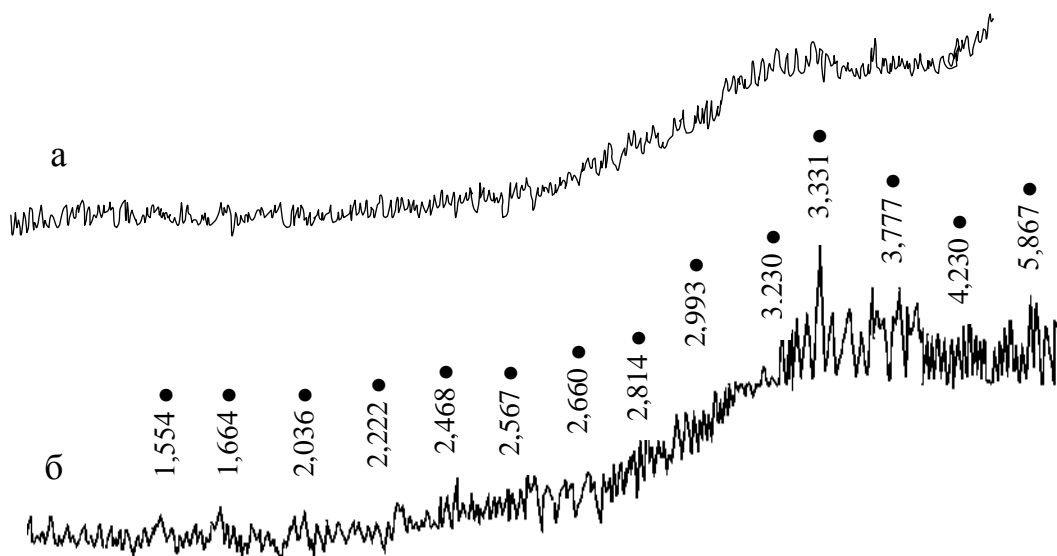
Данные по физико-химическим свойствам синтезируемых прозрачных глазурей для керамогранита соответствуют требованиям ГОСТ 6787 «Плитки керамические для полов. Технические условия».

Рентгенофазовый анализ образцов велся на дифрактометре типа ДРОН–3 с использованием медного катода.

Оптимальный состав глазурного покрытия является рентгеноаморфным, что иллюстрирует рисунок 2 (а). В некоторых исследованных глазурных составах обнаружено наличие фазы ортоклаза.

Низкотемпературный ортоклаз имеет показатель преломления 1,54, поэтому его наличие в глазурном стекле не проявляется в виде заметных дефектов, могущих значительно снизить качество покрытия, так как показатель преломления глазурного стекла составляет 1,52.





а – оптимальный состав, б – наличие микронеоднородностей

● – ортоклаз (низкотемпературный)

Рисунок 2 – Дифрактограммы прозрачных глазурных покрытий

Микроструктура образцов исследовалась на сколе покрытия с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Япония). Электронно-микроскопический снимок покрытия оптимального состава характеризуется отсутствием кристаллических включений, весьма однороден (рисунок 3а). Для образца, имеющего меньшие значения блеска покрытия и некоторую его дефектность характерно наличие микронеоднородностей неизометричного очертания размером от 0,1 до 10 мкм.

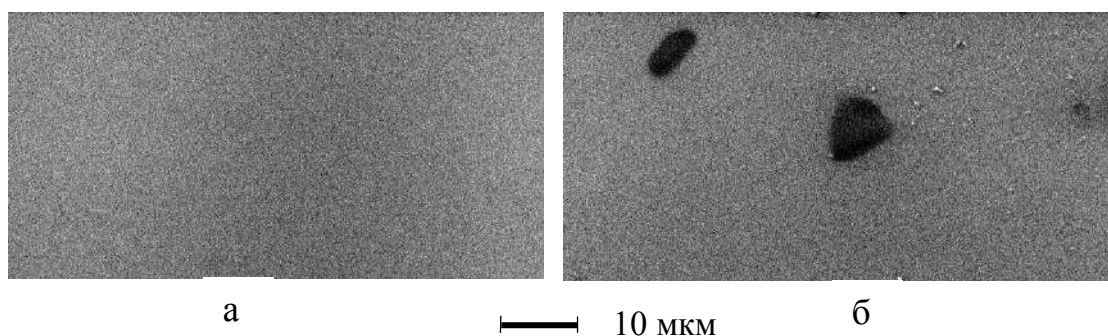


Рисунок 3 – Электронно-микроскопические снимки прозрачной глазури оптимального состава(а) и с наличием микронеоднородностей (б)

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования разработанных покрытий в условиях промышленного производства по существующей технологии приготовления и нанесения глазурей.

Ю.О. Веляев  
(СевГУ, Севастополь)  
Д.В. Майоров  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты)  
И.Б. Кометиани, Т.Н. Кудрявцева  
(КГУ, Курск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЕВЫХ АЭРОГЕЛЕЛЕЙ ИЗ ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ**

Быстрое развитие современной техники и промышленности ставит перед наукой задачи по получению новых инновационных материалов. Одним из таких современных материалов, безусловно являются аэрогели, которые обладают рядом уникальных характеристик, в частности это отличные диэлектрические и термоизоляционные свойства [1]. Кроме того, обладая высокой пористостью и удельной поверхностью они могут выступать в качестве сорбентов, катализаторов или носителей катализаторов. На сегодняшний день получен достаточно широкий ассортимент аэрогелей на основе как неорганических материалов, так и органических, что обусловлено различным назначением, целевыми свойствами и большой востребованностью получаемых материалов.

Аэрогели получают в основном из реактивного сырья с применением элементоорганических соединений в качестве одного из исходных реагентов. При этом в литературе нет упоминания возможности получения кремниевых аэрогелей напрямую из природного минерального сырья, что сделало бы их синтез значительно более экологически безопасным и экспрессным.

Исходным сырьём для получения аэрогелей может быть нефелиновый концентрат, который добывается в промышленных масштабах в Мурманской области (РФ). Он состоит приблизительно на 80% из нефелина – каркасного алюмосиликата. Особенностью нефелина является то, что он разлагается даже разбавленными неорганическими и некоторыми органическими кислотами уже при комнатных условиях, при этом в раствор переходит мономерная кремниевая кислота и соли металлов, входящих в состав минерала. Образующаяся кремнекислота с течением времени полимеризуется по реакции поликонденсации, превращаясь в кремнегель, который, в

случае вскрытия нефелина водными растворами кислот, постепенно высыхает и растрескивается [2].

Целью данной работы являлось получение кремниевого аэрогеля из нефелинового концентрата на основе его сернокислотного разложения. Для достижения поставленной цели было необходимо решить проблему растрескивания и стабилизации образующегося геля кремниевой кислоты, а также его очистки от других продуктов разложения нефелинового концентрата. Чтобы добиться желаемого результата нами было принято решение заменить растворитель, а именно  $\text{H}_2\text{O}$ , на этиловый спирт. Таким образом для разложения нефелинового концентрата нами использовались растворы серной кислоты в этиловом спирте. При этом в качестве исходного сырья использовался стандартный нефелиновый концентрат содержащий, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 28.48 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  кислоторастворимый – 25.72);  $\text{Na}_2\text{O}$  – 14.25;  $\text{K}_2\text{O}$  – 7.24;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3.74;  $\text{SiO}_2$  – 43.3, предоставленный ОАО «Апатит», г. Апатиты. Для получения кремнийсодержащего геля навеска нефелина загружалась в химический реактор, куда добавлялся этиловый спирт ( $0,789 \text{ г/см}^3$ ), в количестве необходимом для разбавления концентрированной серной кислоты ( $1,83 \text{ г/см}^3$ ) до концентрации 15%. Серная кислота бралась с учётом 90% расхода от стехиометрически необходимого количества, взятого на разложение кислоторастворимой части нефелинового концентрата. Разложение проводилось в течении 10 минут при постоянном перемешивании. По окончании разложения на водоструйном насосе отделялась кислотонерастворимая часть, а фильтрат выдерживался в течении трёх дней, с целью полного осаждения сульфатов алюминия, натрия и калия, которые практически не растворяются в этиловом спирте, в отличие от воды. Через три дня отфильтровывались все осаждённые соли, а оставшаяся кремнезёмсодержащая часть фильтрата подвергалась выдерживанию в течении одной недели. Важно отметить, что выдерживание проводилось в открытом химическом реакторе, при этом этиловый спирт, с течением времени, испарялся. Через неделю образовывался стабильный кремнезёмсодержащий гель, который не растрескивается и практически более не уседал (образец - АСР). Также был получен второй образец геля, который отличался неполным отделением выпадающих солей. Фильтрация от них была произведена через сутки, а все оставшиеся осаждающиеся соли застыли в структуре геля (образец - АСМ). При этом АСР был достаточно прозрачен, в отличие от мутного АСМ. Далее полученные гели извлекались и подвергались отмывке этиловым спиртом.

Отмытые от серной кислоты кремнегели, подвергались сверхкритической сушке в атмосфере углекислого газа, что стало

возможным благодаря сотрудникам лаборатории новых синтетических методов ИФАВ РАН.

В результате сверхкритической сушки двух образцов геля, были получены стабильные аэрогелевые образцы. Результаты изучения морфологии синтезированных образцов, которые были получены благодаря сотрудникам ИОНХ РАН, приведены на рисунке 1, из которого видно, что полученные аэрогели имеют характерную высокопористую структуру (рисунок 1.а). Причём размер пор в основном меньше 100 нм (рисунок 1.б), а кремниевый каркас имеет толщину не более 10-20 нм. Особый интерес представляет внешний вид пластинок, присутствующих в образце АСМ (рисунок 1.в). Они имеют гладкую структуру и стабильную толщину порядка 1 мкм, при этом на сломе пластинки оказываются пористыми, с порами порядка 100-150 нм (рисунок 1.г). По всей видимости эти пластинки являются выкристаллизовавшейся формой солей алюминия и натрия, что следует из данных РСМА, которые показываются присутствие в спектре АСМ характеристических пиков алюминия, натрия и серы (таблица 1). В то же время спектр АСР показывает наличие только лишь кремния и кислорода, что говорит о высокой степени чистоты получаемого кремниевого аэрогеля. Фоновое присутствие углерода является следствием влияния углеродного скотча, которым крепятся образцы на предметный столик.

Таблица 1. Усреднённые данные РСМА для нефелиновых аэрогелей.

Элемент, масс %	C	O	Na	Al	Si	S
Образец						
АСМ	10.66	68.42	0.04	4.86	8.64	7.38
АСР	18.81	61.08	-	-	20.11	-

Структурно-поверхностные свойства полученных из нефелина аэрогелей представлены в таблице 2. Как показали исследования, полученные аэрогели обладают большой удельной поверхностью. Однако, введение солей, выделенных при разложении нефелина, снижает как удельную поверхность, так и удельный объём пор получаемых образцов.

Таблица 2. Структурно-поверхностные свойства нефелиновых аэрогелей.

Образец	АСР	АСМ
Параметр		
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	843, 62	503,99
Удельный объём пор, см <sup>3</sup> /г	0,396	0,237
Средний размер пор, нм	1,870	1,870

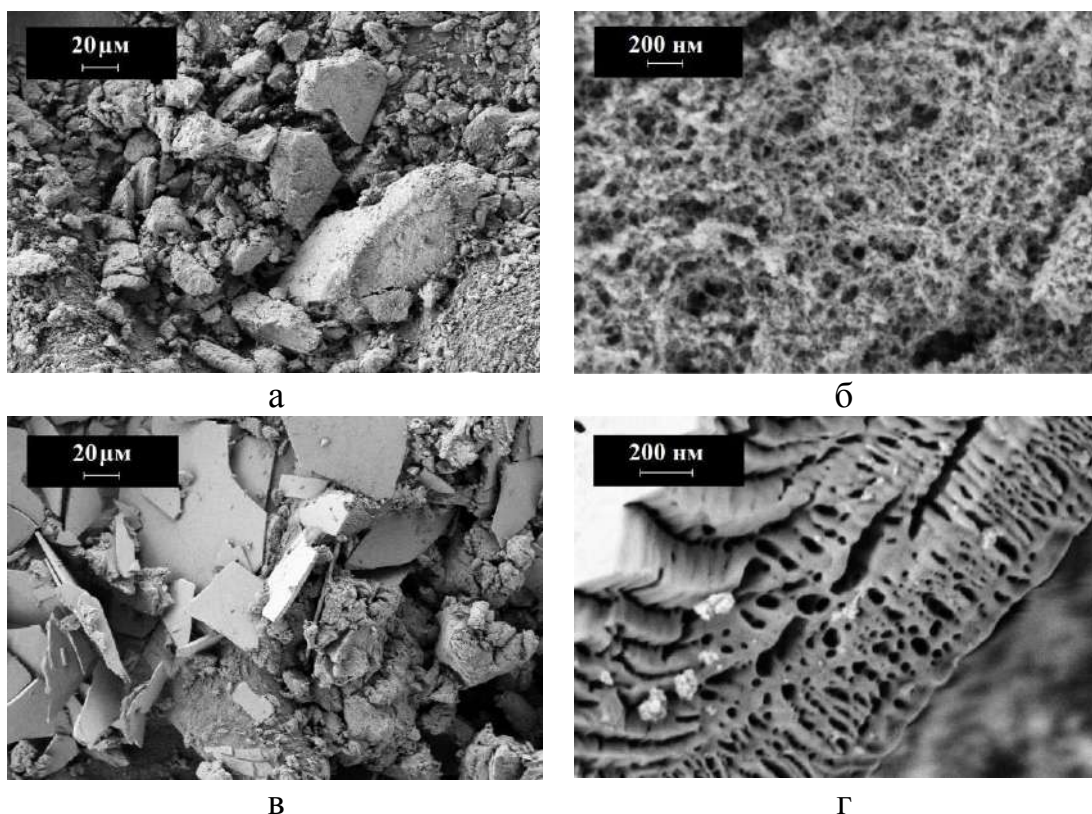


Рисунок 1. Морфология аэрогелей, полученных из нефелина:  
а – АСР, увеличение в 1000 раз; б – АСР, увеличение в 100000 раз;  
в – АСМ, увеличение в 1000 раз; г – АСМ, увеличение в 100000 раз.

Таким образом, показана возможность получения высокочистого кремниевого аэрогеля из нефелинового концентрата. Полученный материал обладает высокой удельной поверхностью ( $843 \text{ м}^3/\text{г}$ ), что позволит использовать его в качестве сорбента, катализатор или носителя катализатора. Простота технологии его получения и дешевизна исходного сырья позволяют обосновать экономическую привлекательность данного процесса для создания промышленных производств на его основе. Кроме того, высокая пористость получаемого материала позволяет предположить большую его востребованность в качестве добавки к цементам для увеличения их теплоизоляционных и огнеупорных свойств.

1. Michel A. Aegerter Aerogels Handbook, Springer Science+Business Media, LLC 2011;
2. Ю.О. Веляев, В.И. Захаров, Д.В. Майоров Совершенствование технологии получения алюмокремниевого коагулянта-флокулянта на основе нефелина / Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37. – №5. – С. 129-135.



## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИКЕЛИРОВАНИЯ И УПРОЧНЕННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Сегодня основной проблемой соосаждения электрохимических покрытий, упрочненных нанопорошками, является неравномерность распределения второй фазы в матрице покрытия, ведущая к ухудшению физико-механических свойств изделий, потому повышение стабильности нанодисперсных порошков в электролитах в процессе осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является важнейшей задачей.

Снижение размеров агломератов нанопорошка и увеличение гомогенности их распределения в покрытии позволяют значительно увеличить микротвердость получаемых покрытий [1], что положительно сказывается на их физико-механических свойствах. Перспективным направлением стабилизации нанопорошков в электролите является введение в электролит поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2-3].

В предварительных исследованиях [4] было отмечено, что введение в электролит лаурилсульфата натрия (SLS) повышает микротвердость КЭП за счет более эффективной реализации дисперсного упрочнения.

Данная работа посвящена исследованию влияния SLS на микроструктуру КЭП, упрочненного нанодисперсным оксидом алюминия.

### **Методы получения и исследования материалов**

В работе были получены два типа никелевых электрохимических покрытий – чистые и КЭП, дисперсноупрочненные нанопорошком оксида алюминия – и изучена морфология их поверхности и доля оксида алюминия в них.

Для осаждения покрытий использовались электролиты следующего состава:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 42,75 г/л,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 18 г/л, нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 30 г/л. Содержание SLS варьировалось от 0 до 2,1 г/л с шагом 0,3 г/л.

В качестве анода применялись никелевые электроды марки Н1, катода – пластинки из латуни марки Л63 размерами  $20 \times 15 \times 2$  мм.

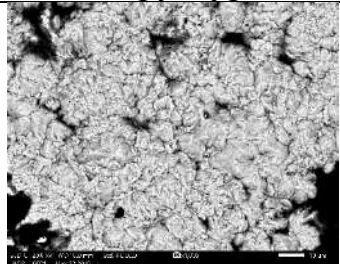
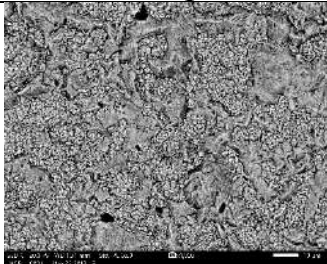
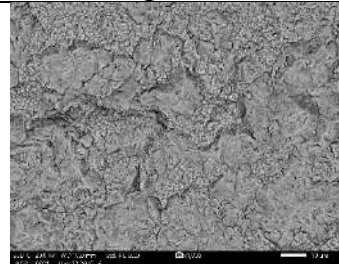
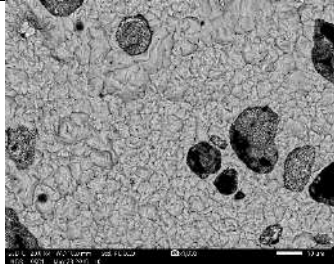
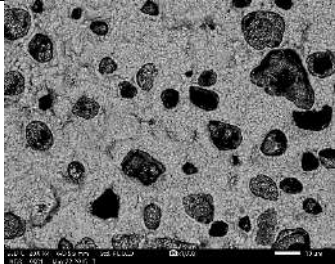
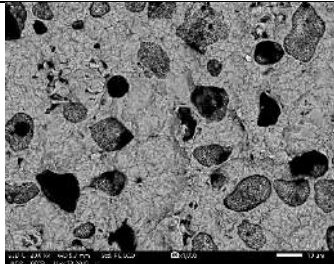
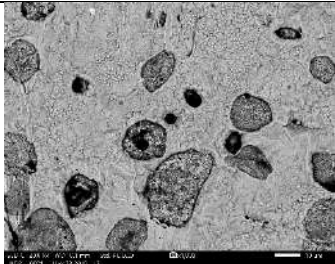
Нанесение покрытий велось в течение 3 часов при плотности тока  $2,0 \text{ А/дм}^2$  и температуре  $25^\circ\text{C}$ .

Анализ морфологии поверхности покрытий проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JSM IT-500 марки JEOL. Также в работе с использованием СЭМ проводился элементный анализ образца с площади  $1,229 \text{ мм}^2$ , после чего рассчитывалось содержание оксида алюминия в покрытии.

### Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведено изменение структуры покрытий, осажденных из электролитов с различным содержанием SLS.

Таблица 1 – Структуры никелевых электрохимических покрытий

Без нанопорошка	 0 SLS	 0,6 SLS	 1,2 SLS
	 0 SLS	 0,6 SLS	
	 1,2 SLS	 1,8 SLS	

Выявлено, что введение SLS оказывает положительное влияние на измельчение микроструктуры чистого никелевого электрохимического покрытия.

Увеличение содержания в электролите SLS до  $0,6 \text{ г/л}$  приводит к изменению соотношения крупно- и мелкозернистой структуры в сторону увеличения доли последней – с 80:20 до 40:60, соответственно, а также – к измельчению размера зерна обеих

структур: средний размер крупнозернистой структуры уменьшился с 10 до 5 мкм, мелкозернистой – с 5 до 2 мкм.

Измельчение микроструктуры покрытий наблюдаются ввиду затруднения линейного роста кристаллов, вызванного увеличением скорости образования трехмерных зародышей в результате возникающего перенапряжения в присутствии ПАВ.

При дальнейшем увеличении содержания лаурилсульфата натрия в электролите происходит снижение скорости процесса нуклеации ввиду образования молекулами SLS групп, что приводит к уменьшению числа активных центров на поверхности и позволяет зернам никеля увеличивать свой средний размер.

На рисунке 1 представлена зависимость содержания оксида алюминия в КЭП от концентрации SLS в электролите.

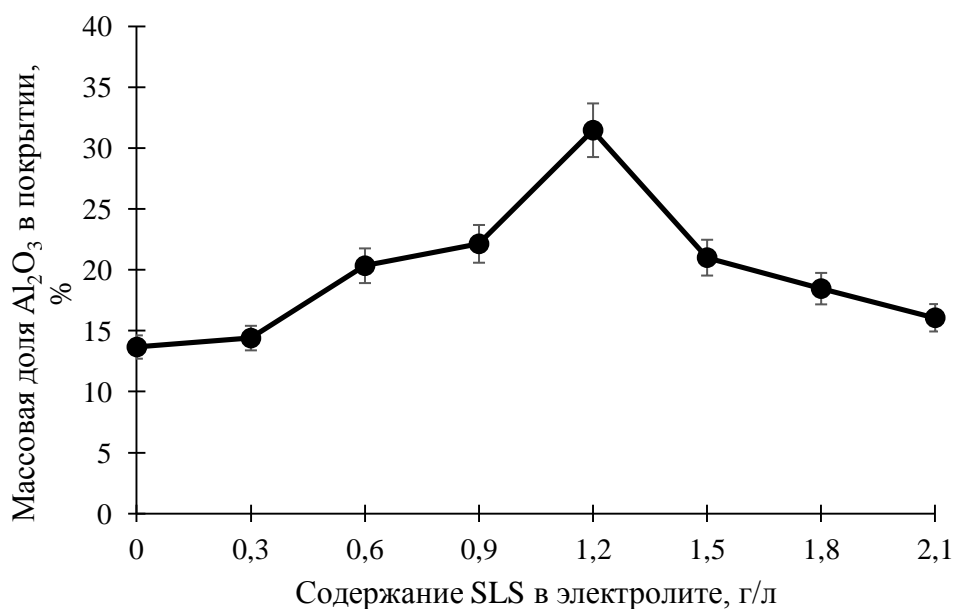


Рисунок 1 – Зависимость массовой доли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в КЭП от концентрации SLS в электролите

Из таблицы 1 видно, что КЭП, осажденные из электролита без лаурилсульфата натрия, имеют зернистую структуру, в которой равномерно распределены зерна относительно больших (более 5 мкм) и малых (менее 5 мкм) размеров. Введение в электролит SLS оказывает влияние на структуру никеля в КЭП, аналогичное влиянию на нее в чистых электрохимических покрытиях: вначале, до 1,2 г/л SLS, происходит измельчение структуры (соотношение долей крупно- и мелкодисперсной структуры изменяется от 30:70 до 10:90, соответственно), а затем – укрупнение.

Причины такого изменения структуры КЭП аналогичны изменению структуры покрытий без нанопорошка оксида алюминия. В дополнение к этому происходит образование групп молекул SLS на поверхности агломератов наночастиц оксида алюминия, что уменьшает количество центров зародышеобразования, представленных агломератами, закрепляющимися на катоде и, впоследствии, зарастающих никелем [4], что подтверждается результатами элементного анализа покрытий (рисунок 1).

### **Выводы**

Сформулирован характер влияния концентрации поверхностно-активного вещества в электролите на микроструктуру никелевых композиционных электрохимических покрытий:

- установлена связь между введением в электролит SLS и процессом нуклеации никеля в покрытие;
- определено влияние SLS на агломерацию нанопорошка оксида алюминия в электролите и способность агломератов закрепляться в покрытие и зарастаться;
- найден оптимальный состав электролита (1,2 г/л SLS) для получения КЭП с наиболее высокими физико-механическими свойствами.

### **ЛИТЕРАТУРА**

- 1 Polushin N.I.; Kudinov A.V.; Zhuravlev V.V. Dispersed strengthening of a diamond composite electrochemical coating with nanoparticles // Russian journal of non-ferrous metals. – 2013. – V. 54. – № 5. – P. 412 – 416.
- 2 Jiang S.W., Yang L., Pang J.N. Electrodeposition of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings with combined addition of SDS and HPB surfactants // Surface and Coatings Technology. – 2016. – V. 286. – P. 197 – 205.
- 3 Kondelo S., Sabri M., Sarabi A. The effect of sodium dodecyl sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – № 136. – P. 566–569.
- 4 Сайфуллин, Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. – М.: Химия, 1972. – 168 с.

## АНГОВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ТЫЛЬНОЙ СТОРОНЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК

Цель исследования заключалась в разработке составов ангобных покрытий для нанесения их на тыльную сторону керамических плиток. Это защищает керамические ролики во время обжига от загрязнения, тем самым продлевая срок их эксплуатации. Ролики являются основным транспортным средством для продвижения плиток по каналу конвейерной печи.

Синтезированные ангобные покрытия наносятся на керамические плитки и обжигаются в зависимости от типа плиток в интервале температуре  $(1150-1200) \pm 5$  °С в течении 42–48 мин.

Получение ангобных покрытий проводилось в системе следующих сырьевых компонентов: бой отработанных гипсовых форм, используемых при стендовом литье санитарных керамических изделий на ОАО «Керамин»; глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина); глинозем технический NO-105 (Германия). Шаг варьирования компонентов составил 2 мас. %. Усредненный химический состав компонентов сырьевой композиции представлен в таблице.

Таблица – Усредненный химический состав сырьевых материалов, используемых для приготовления ангобных покрытий

Наименование компонентов	Оксиды и их содержание, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	другие оксиды	п.п.п.
Бой гипсовых форм	0,80	37,37	0,25	0,17	–	0,07	–	SrO – 0,17 SO <sub>3</sub> – 44,82	16,35
Глина «Гранитик-Веско»	60,00	0,29	26,40	1,00	0,41	2,11	1,32	MgO – 0,29	7,93
Глинозем NO-105	0,20	0,02	99,54	0,04	0,11	–	1,32	CuO – 0,01	–

Синтезированная система ангобных покрытий для керамических плиток включала следующие интервалы содержания составляющих,

мас. %: бой гипсовых форм – 64–76; глина «Гранитик-Веско» – 16–28; глинозем NO-105 – 8–12.

В сырьевую композицию для обеспечения адгезии и требуемых реологических характеристик вводились карбоксиметилцеллюлоза и триполифосфат натрия по 0,5 мас. % сверх 100 % составляющих. Помол ангобных суспензии осуществлялся в течение 50 мин до остатка на сите № 0063 ( $10000 \text{ отв./см}^2$ ) не более 1,0–1,2 %. Рабочая плотность ангобной суспензии составляла  $1,24\text{--}1,30 \text{ г/см}^3$ .

Ангоб наносился на тыльную сторону плиток толщиной слоя 0,1–0,3 мм. В результате обжига ангоб приобретал гладкую поверхность на рельефных участках плитки, предотвращая налипание массы на керамические ролики.

Рентгенофазовым анализом, выполненным на рентгеновской установке D8 ADVANCE фирмы «Brucker» (Германия) установлено наличие следующих кристаллических фаз в ангобном покрытии: анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), ангидрит ( $\alpha\text{-CaSO}_4$ ), корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Дифрактограмма оптимального состава приведена на рисунке 1.

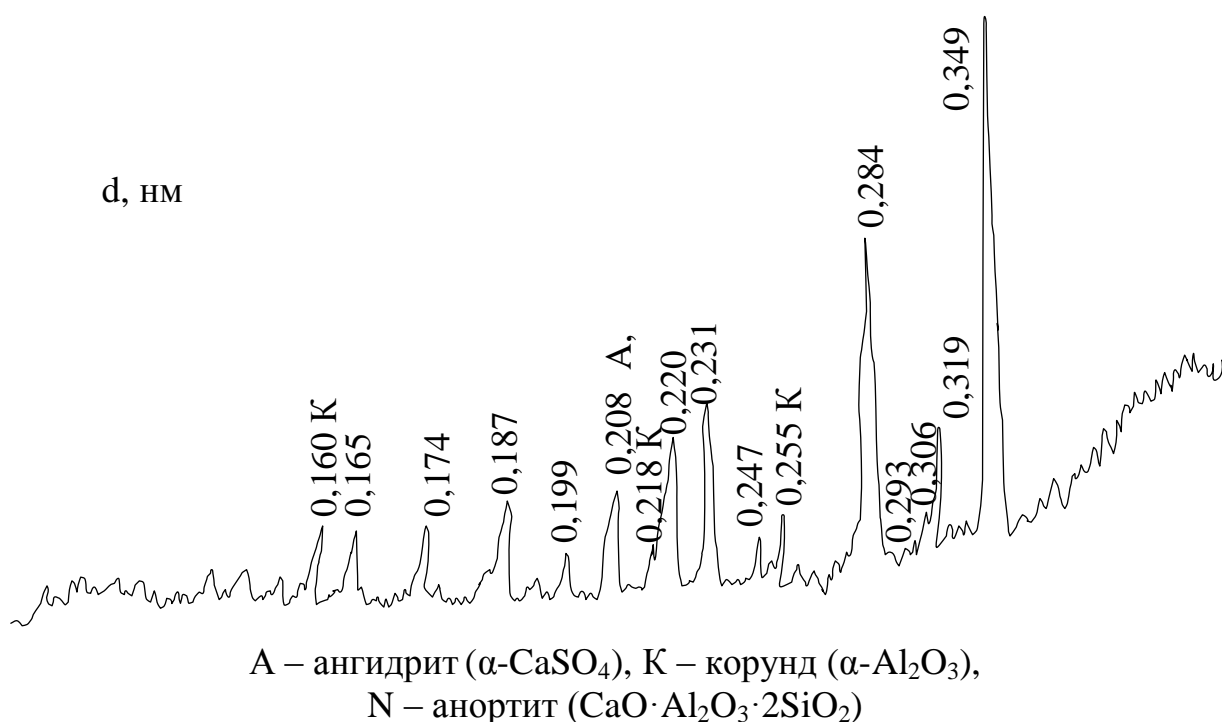


Рисунок 1 – Дифрактограмма оптимального состава ангобного покрытия

Ангидрит придает ангобным покрытиям требуемую огнеупорность, анортит – высокую износостойкость, корунд – механическую прочность ангобных покрытий.

Дифференциально сканирующей калориметрией, выполненной с помощью прибора DSC 404 F3 Pegasus фирмы «NETZCH» (Германия), было установлено наличие ряда термических процессов. Результаты анализа оптимального состава иллюстрируются рисунком 2.

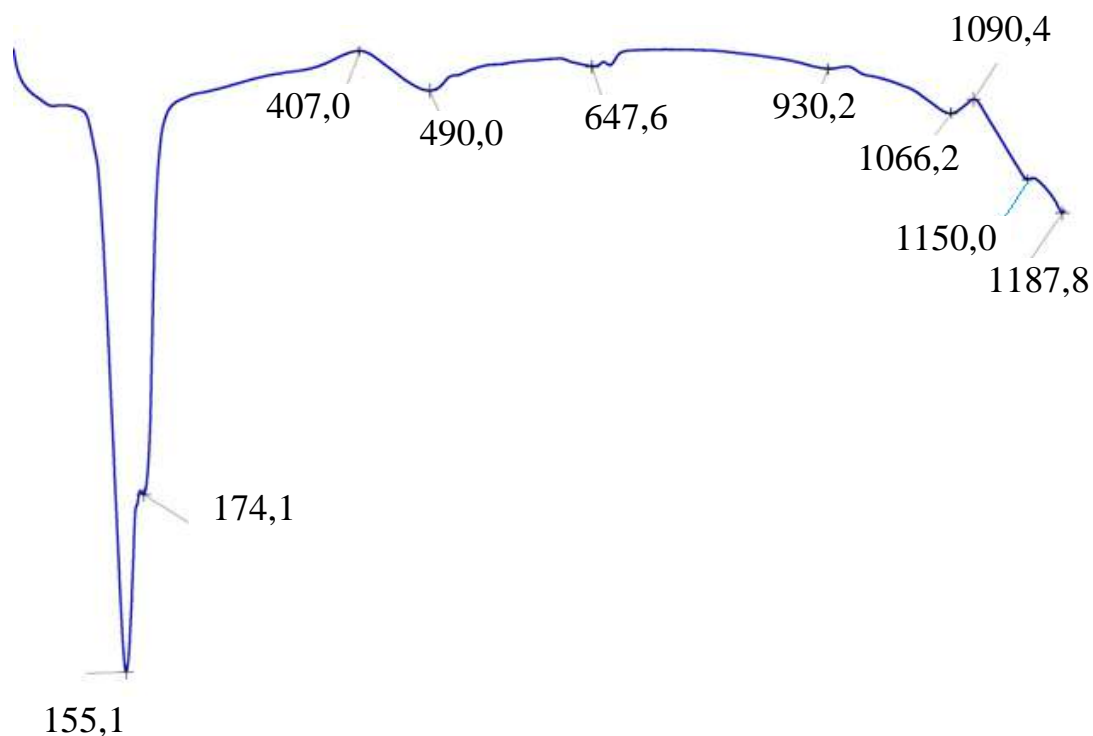


Рисунок 2 – ДСК ангобного покрытия оптимального состава

Наиболее глубокий эндотермический эффект с минимумом при 151,4 °C обусловлен дегидратацией двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до полугидрата  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . При 161,7 °C эндоэффект связан с образованием  $\beta$ -обезвоженного полугидрата.

При температуре 407,0 °C экзотермический эффект вызван перестройкой кристаллической решетки  $\beta$ -обезвоженного полугидрата с превращением в растворимый  $\beta$ - $\text{CaSO}_4$ .

Эндоэффект при температуре 487,9 °C обеспечен удалением структурной (гидроксильной) воды из монтмориллонита с частичной его аморфизацией и переходом  $\beta$ - $\text{CaSO}_4$  в нерастворимый ангидрит. Разложение каолинита с выделением химически связанной воды и аморфизацией вещества связан неглубокий эндоэффект с максимумом при 647,6 °C. Потеря оставшейся части структурной (конституционной) воды и перестройка монтмориллонита отвечает эндоэффекту при 930,2 °C.

При температуре 1066,2 °С происходит формирование и образование эстрих-гипса, формула которого  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{CaO}$ , по реакции:



чему соответствует эндотермический эффект.

При температуре 1097,5 °С экзотермический эффект обусловлен образованием алюмосиликатов кальция.

При 1150,0 °С отмечается эндоэффект, обусловленный полиморфным превращением ангидрита ( $\alpha\text{-CaSO}_4$ ) [1].

Микроструктура исследованных образцов проводилась на сколе покрытия с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Япония). Электронно-микроскопические снимки оптимального состава ангоба подтверждают формирование кристаллической структуры, представленной объемными кристаллическими образованиями с четкой огранкой, близкими к классическому габитусу ангидрита [2]. Ангобные покрытия представлены кристаллами размером 15–20 мкм. Пространство между ними заполнено мелкими изоморфными образованиями размером 0,1–0,3 мкм.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования синтезированных покрытий в условиях промышленного производства, обеспечивающих высокое качество покрытия, в составе которого преобладает ранее утилизируемый отход – бой гипсовых форм, который используется при стендовом литье санитарных керамических изделий. Это обеспечивает снижение себестоимости ангобного покрытия и решение проблемы утилизации отработанных гипсовых форм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.М. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
2. Драгоценные камни и минералы / К. Суссик-Форнефельд; Пер. с нем. С. Френкель. – М.: ООО «Издательство АСТ»: ООО «Издательство Астрель», 2001. – 288 с.: ил. – (Путеводитель по природе).



Д.Ю. Новоженин, В.М. Никольский,  
А.А. Варламова, Е.С. Биберина  
(Тверской государственный университет, г. Тверь)

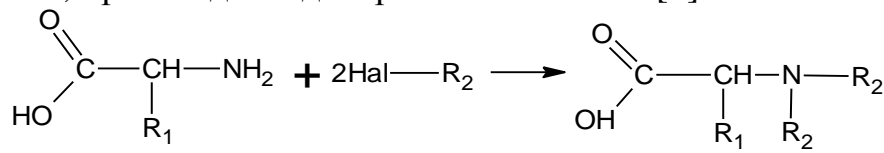
## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 3D МЕТАЛЛОВ С L-ИЗОМЕРОМ N-(КАРБОКСИМЕТИЛ)АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Физико-химические свойства новых экологически безопасных КПДК, производных аспарагиновой кислоты (Asp), в большой степени определяются свойствами исходной аминокислоты. В работе [1] отмечается, что из 20 природных аминокислот изученными можно считать лишь несколько, а именно, глицин, цистеин, аланин и аргинин. В связи с этим исследование свойств производных аспарагиновой кислоты является актуальным.

Нами синтезирован L-изомер N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК), методом pH-метрического титрования определены его кислотно-основные характеристики, изучена устойчивость комплексов 3d-металлов с L-КМАК.

### Экспериментальная часть

Реакция взаимодействия аминодикарбоновых кислот с галогенкарбоновыми кислотами нашла применение для синтеза комплексонов, производных дикарбоновых кислот [2]:



где  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  – радикалы, содержащие карбоксильную группу (в т.ч. и случай, когда  $\text{R}_1 = \text{R}_2$ ).

### Синтез L-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (L-КМАК)

В реакционной колбе смешивали. Полученную суспензию переливали в термостойкую плоскодонную колбу на 500 мл Колбу, содержащую водную суспензию с 6,65 г L-аспарагиновой и 5,2 г хлоруксусной кислот присоединяли к обратному холодильнику, подщелачивали гидроксидом натрия до pH~10 и нагревали на кипящей водяной бане 10 часов. После охлаждения реакционную смесь подкисляли соляной кислотой до pH~2,0-2,5 для осаждения синтезированного комплексона. Осадок L-КМАК отсасывали на воронке Бюхнера, промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе при температуре 50-60°C. Выход 55%. Кристаллы белого цвета, т. пл.

260 °С, молекулярная масса 191 г·моль<sup>-1</sup>, плохо растворима в воде, нерастворима в неполярных органических растворителях.

Протолитические равновесия в растворе L-КМАК изучали в атмосфере азота при ионной силе 0,1 (KNO<sub>3</sub>) и температуре 25±0,1[3]. Смесь для титрования, объемом 50 мл, состояла из 2 мл раствора L-КМАК (5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>), 5 мл раствора (KNO<sub>3</sub>) (1 моль·л<sup>-1</sup>) и бидистиллированной воды (рисунок). Титрантом служил гидроксид натрия, который готовили растворением металлического натрия в бидистилляте (5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>).

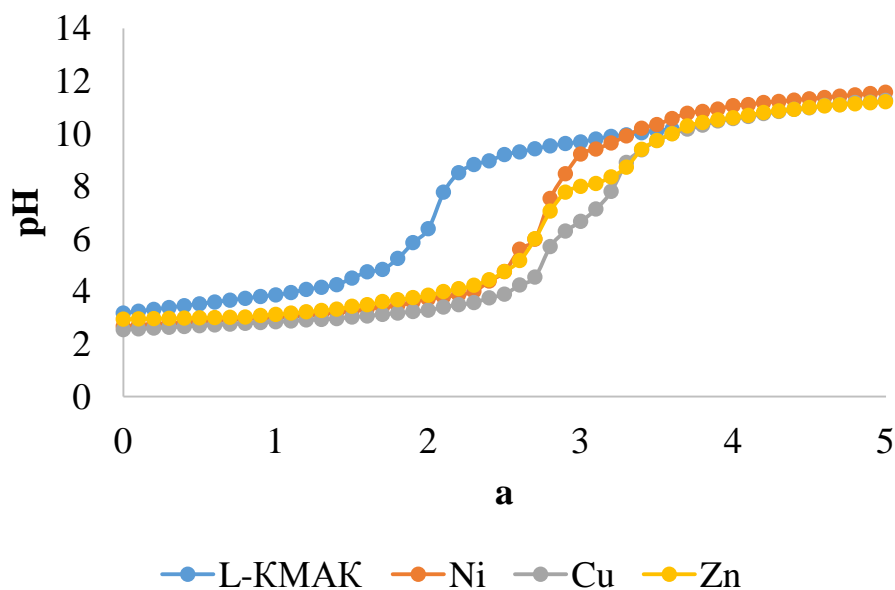


Рис. Кривые титрования L-КМАК и её комплексов с ионами Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> раствором NaOH: L-КМАК (1), L-КМАК+ Ni (2), L-КМАК+ Cu (3); L-КМАК+ Zn; C(NaOH) = 5·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup>; I = 0,1 (KNO<sub>3</sub>); T = 25°C; а - количество молей щелочи, добавленной при титровании, в расчете на 1 моль находящегося в растворе комплексона.

В табл. 1 представлены логарифмы концентрационных ступенчатых констант рк<sub>n</sub> кислотной диссоциации L-КМАК и D,L-КМАК.

Более высокую основность атома азота L-КМАК можно объяснить тем, что, отрыв бетаинового водорода от аминогруппы L-изомера при титровании предваряет процесс разрушения цикла, образованного ионизированной α-карбоксильной группой и протонированной аминогруппой с молекулой воды.

Таблица 1. – Отрицательные логарифмы концентрационных ступенчатых констант кислотной диссоциации аспарагиновой и глутаминовой кислот и их производных комплексонов при  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ;  $I = 0.1$  ( $\text{KNO}_3$ )

Лиганд	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$
L-КМАК	$3.32 \pm 0.02$	$4.40 \pm 0.04$	$10.42 \pm 0.01$
DL-КМАК [4]	2.58	3.85	9.65

### Получение комплексов L-КМАК с некоторыми 3d-металлами.

Навеску соли никеля 0,0025 моль растворяли в воде. Раствор нагревали до  $85^{\circ}\text{C}$  и порциями приливали 50 мл 0,1N раствора гидроксида натрия при постоянном помешивании. Полученный гидроксид никеля оставляли на 1,5 часа для отстаивания. Далее жидкость декантировали и осадок промывали водой. Навеску L-КМАК, соответствующую 0,0025 моль, растворяли в воде и приливали к влажному осадку гидроксида никеля. Получившуюся суспензию нагревали до полного растворения осадка при  $55^{\circ}\text{C}$ . Раствор комплексоната никеля выдерживали в сушильном шкафу до полной кристаллизации содержимого. Полученный комплексонат хранили в недоступном для света эксикаторе.

Синтез комплексов L-КМАК с медью и цинком проводили по аналогичной схеме.

Кривые pH-потенциометрического титрования L-КМАК в присутствии ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , и  $\text{Zn}^{2+}$  представлены на рисунке.

Логарифмы констант устойчивости различных комплексных форм комплексонатов металлов были рассчитаны с помощью программы «DALSFЕK», результаты представлены в табл. 2

Таблица 2.

Логарифмы констант устойчивости комплексов 3d-элементов с L-КМАК (X) и Asp, при  $t=25^{\circ}\text{C}$ , при  $I=0,1$

Комплекс	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
MeAsp [5]	7,16	8,57	5,84
MeX	$10,49 \pm 0,03$	$12,63 \pm 0,04$	$9,09 \pm 0,08$
MeAsp <sub>2</sub> [5]	12,75	-	-
MeX <sub>2</sub>	$16,11 \pm 0,2$	$16,78 \pm 0,04$	$12,34 \pm 0,05$
MeHX	$15,09 \pm 0,04$	$16,69 \pm 0,02$	$12,29 \pm 0,03$

Из табл. 2 видно, что устойчивость комплексов 3d-металлов возрастает с присоединением к аспарагиновой кислоте ацетатной

группы. Рост устойчивости этих комплексов однозначно определяется ростом дентатности изученных соединений.

Для рассмотренных комплексов изменение устойчивости согласуется с уменьшением атомного радиуса металлов в ряду Ирвинга – Вильямса  $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  и объясняется стабилизацией этих комплексов в поле азот- и кислородосодержащих лигандов по сравнению с акваионами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева О.А., Буркова Л.А., Подешво И.В. Фурье ИК-спектроскопическое исследование влияния заместителей в ароматических аминокислотах на таутомерное равновесие цвиттер-ион – нейтральная молекула // Химическая физика – 2015. – Т. 34. – №12. – С. 32–38.
2. Loginova, E.S., Nikol'skii V. M. Biodegradable Chelating Agents. Effect of Optical Isomerism on the Physicochemical Characteristics / E. S. Loginova, // Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2017. – Vol. 11. – No. 4. – P. 708–713. DOI: 10.1134/S1990793117040200.
3. Loginova E. S., Nikol'skii V.M., Tolkacheva L. N., Luk'yanova N. I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin – 2016. – Vol. 65. – No 9. – P. 2206–2210. DOI: 10.1007/S11172-016-1569-7.
4. Горелов И.П., Никольский В.М. Комплексообразование между щелочноземельными металлами и N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислотой // Журнал неорганической химии. – 1975. – Т.20. – № 6. – С. 1722-1724.
5. Корнев В.И., Булдакова Н.С., Кропачева Т.Н. Моно- и биядерные этилендиаминтетраацетаты никеля (II) в водных растворах // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – Т. 16. – № 2. – С. 289 – 294.

Шапаренко Н.О., Булавченко А.И., Демидова М.Г.  
(ФГБУН ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Россия)

## **ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКАЯ ПОДВИЖНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ SiO<sub>2</sub> В СМЕСЯХ Н-ГЕКСАДЕКАН – ХЛОРОФОРМ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БИС-(2- ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТОМ НАТРИЯ (АОТ)**

Электрокинетические параметры, такие как электрофоретическая подвижность и рассчитанные из них электрокинетические потенциалы ( $\zeta$ -потенциалы), являются фундаментальными характеристиками наночастиц в жидких средах. В последнее время широко изучаются и исследуются причины возникновения заряда и электрофоретическая подвижность наночастиц в средах с низкой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon < 10$ ), стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Такой интерес обусловлен применением малополярных органических растворителей в современных девайсах, например: электрофоретические дисплеи (e-books), металл содержащие сольвентные чернила для 2 и 3D печати, теплоотводящие наножидкости. В теоретическом плане актуальность исследований в данном направлении обусловлена возродившемся интересом к механизму диссоциации ионных и неионных ПАВ в средах с низкой диэлектрической проницаемостью [1-2]. Знание  $\zeta$ -потенциалов и проводимости также дают возможность оценить по теории Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (ДЛФО) вклад электростатической составляющей расклинивающего давления в стабильность неводных дисперсий.

Ультрадисперсные нанопорошки SiO<sub>2</sub> были получены высокотемпературным методом (испарение кварца под действием релятивистского электронного пучка) и состояли из сферических аморфных частиц диаметром  $27 \pm 10$  нм [3]. Органозоли были получены диспергированием нанопорошков диоксида кремния в растворах АОТ (концентрация  $2.5 \cdot 10^{-2} - 2.5 \cdot 10^{-4}$  М) в смесях растворителей н-гексадекан – хлороформ (содержание хлороформа 17 – 100 об.%). Электрофоретическая подвижность частиц увеличивалась ( $0 - 2.6 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/(В·с)) с увеличением концентрации АОТ и содержанием хлороформа в смесях растворителей н-гексадекан – хлороформ. Электрокинетический потенциал незначительно изменяется в зависимости от содержания хлороформа (17 – 100 %) в смеси н-гексадекан – хлороформ. Для объяснения полученных данных по электрокинетическим параметрам органозолей диоксида кремния,

была измерена удельная электропроводность растворов АОТ в смесях растворителей и определены носители свободных зарядов, а также оценены вклады молекул и мицелл в общую электропроводность растворов АОТ в смесях н-гексадекан – хлороформ. Значения удельной проводимости позволили определить численную концентрацию ионов в растворах, а также измерить приведенную толщину двойного электрического слоя (ДЭС). Значение произведения толщины ДЭС на размер частиц позволяет выбрать приближение для расчёта электрокинетического потенциала: Генри, Хюккеля – Онзагера ( $k \cdot a < 1$ ) или Гельмгольца – Смолуховского ( $k \cdot a > 1$ ). Электрокинетический потенциал был рассчитан для каждой из систем по трём приближениям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kemp R.; Sanchez R.; Mutch K.J.; Bartlett P. Nanoparticle Charge Control in Nonpolar Liquids: Insights from Small – Angle Neutron Scattering and Microelectrophoresis. *Langmuir* 2010, 26, 10, 6967 – 6976.
2. Smith G.N.; Brown P.; James C.; Kemp R.; Khan A.M.; Plivelic T.S.; Rogers S.E.; Eastoe J. The Effects of Counterion Exchange on Charge Stabilization for Anionic Surfactants in Nonpolar solvents. *J. Colloid Interface Sci.* 2016, 465, 316 – 322.
3. Bardakhanov, S.P.; Korchagin, A.I.; Kuksanov, N.K.; Lavrukhin, A.V.; Salimov, R.A.; Fadeev, S.N.; Cherepkov, V.V. Nanopowder Production Based on Technology of Solid Raw Substances Evaporation by Electron Beam Accelerator. *Mater. Sci. Eng. B* 2006, 132, 204 – 208.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90022

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Новые многообещающие возможности получения селективных катализаторов предоставляет эффект "памяти" в катализе, который заключается в том, что твердое тело, синтезированное или состаренное в присутствии определенного вещества-модификатора при последующих адсорбционных или каталитических испытаниях, проявляет избирательность по отношению к модифицирующему веществу за счет присутствия его молекулярного отпечатка.

Эффект каталитической "памяти" для оксидных катализаторов исследован сравнительно мало. В основном работы были выполнены на специфических силикагелях.

Ранее показано, что модификация нанодисперсных оксидов кремния-титана органическими молекулами сопровождается изменением ряда их свойств [1, 2].

Целью настоящей работы являлось получение индивидуальных и смешанных оксидов в системах  $\text{TiO}_2\text{--SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ , их модификация органическими кислотами различного строения, в том числе с созданием их молекулярного отпечатка, а также изучение адсорбционных, кислотно основных свойств новых материалов.

### Синтез индивидуальных и двойных оксидов

Золь оксида кремния получали из раствора гексафторкремниевой кислоты концентрацией 12–14 мас. % с отношением  $\text{F}:\text{Si} = 5,1$  осаждением карбонатом кальция. Концентрация  $\text{SiO}_2$  в получаемом золе составляла 2,5–3,3 мас. %, диаметр частиц до 10 нм. Золь  $\text{TiO}_2$  получали пептизацией в присутствии азотной кислоты предварительно осажденного гидратированного оксида титана из раствора  $\text{TiCl}_4$  в воде 20% водным раствором карбоната аммония. Диаметр частиц составлял 10–15 нм, концентрация  $\text{TiO}_2$  – 3 мас.%. Золь  $\text{ZrO}_2$  получали из смеси компонентов:  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , взятых при массовом соотношении 1:13:1,3, с выдержкой в автоклаве 24 ч при температуре 110°C ( $\cong$  3 мас. %  $\text{ZrO}_2$ ). Оксид циркония получали смешением золя  $\text{ZrO}_2$  с раствором карбоната аммония или калия, далее продукт промывали и сушили при 110–120°C до постоянной массы.

Синтез соосажденных композитов в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  проводили с использованием спиртовых растворов тетраэтоксисилана (ТЕОС) и тетраизопропоксида титана (ТИИПТ), которые смешивали, выдерживали при перемешивании в течение 2–24 ч, фильтровали, отмывали от продуктов гидролиза и сушили. В ряде синтезов добавляли растворы модификаторов в этиловом спирте, ДМФА,  $\text{Pr}^i\text{OH}$  (ИПС). Далее производили отмывку, фильтрование, сушку и прокаливанию композитов.

Получение композитов в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$  по методике золь-золь проводили смешением золь оксидов кремния, титана, предварительно полученных вышеописанными методами, с последующей сушкой. Получение композитов по методике золь-золь в системе  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  проводили смешением золь оксидов титана и циркония с последующим осаждением 20 % раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или додециламина до  $\text{pH} \approx 3,5\text{--}8$ . Образующийся гель промывали, добавляли раствор органического модификатора, усредняли полученную дисперсию, обрабатывали в ультразвуковой ванне 30 мин, затем часть продукта сушили при  $T=110\text{--}150^\circ\text{C}$ , остальную часть промывали водой или органическими растворителями для удаления модификатора. Таким образом, модификацию индивидуальных оксидов и композитов карбоновыми кислотами проводили либо на заключительной стадии синтеза, либо при смешении исходных компонентов. Соотношение между оксидами и модификатором варьировали в интервале 0,33–1,0.

С целью оценки влияния условий сушки на заключительной стадии синтеза температуру для некоторых образцов варьировали от 20 до  $120^\circ\text{C}$ .

Определение величины удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) образцов на границе раздела газ/твердое оценивали путем адсорбции фенола из раствора в н-гептане, концентрацию фенола определяли методом интерферометрии с помощью ЛИР-2. Измерения проводили только для образцов, высушенных при температуре  $120^\circ\text{C}$ . Это связано с необходимостью температурной тренировки образцов для адсорбционных измерений.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности синтезированных образцов проводили индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов. Поскольку протонодонорная способность ОН групп различных типов на поверхности одного и того же материала неодинакова, была использована серия из 10 индикаторов с различными значениями  $\text{pK}$  (1,3–12,8), каждый из которых позволяет фрагментарно оценить



содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности.

Изучение спектральных характеристик индикаторов, а также количественное определение красителя проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометрах «КФК-3» при толщине кюветы 1 см. Сорбцию проводили из  $10^{-4}$  М растворов индикаторов. Точную навеску высушенного образца около 0,02 г (выбранную исходя из минимальной ошибки при количественных определениях и технических возможностей прибора) помещали в пробирку, приливали 5 мл раствора красителя и перемешивали в течение 2 ч. Значение оптической плотности измеряли при длине волны  $\lambda$ , соответствующей максимуму поглощения индикатора. Разделение образца и раствора красителя проводили на центрифуге. Концентрацию кислотно-основных центров рассчитывали в мкмоль/г.

## 1.2 Результаты и их обсуждение

Для оценки влияния природы неорганического носителя на свойства синтезируемых органо-минеральных композитов, предполагаемая область использования – гетерогенные катализаторы, проведена серия синтезов  $ZrO_2$  и неорганических двойных оксидов в системах  $TiO_2/ZrO_2$ ,  $SiO_2/TiO_2$  при различных условиях сушки. Также выполнен ряд синтезов по модификации оксида циркония и двойных оксидов  $TiO_2/ZrO_2$  и  $SiO_2/TiO_2$  карбоновыми кислотами с варьированием условий сушки. Результаты приведены в таблицах 1 и 2.

Из таблицы 1 видно, что повышение pH осаждения от 4 до 8 сопровождается заметным уменьшением удельной поверхности оксида циркония. В тоже время осуществляется более полное осаждение продукта, что подтверждается результатами балансовых опытов. Получение продукта в аналогичных условиях в присутствии органических молекул сопровождается аналогичной тенденцией, но влияние органических модификаторов не так существенно как повышение pH среды.

Для образцов  $TiO_2/ZrO_2$  при изменении природы осадителя и состава дисперсионной среды заметного изменения удельной поверхности продукта не установлено. Однако видно (образцы 7,8, табл. 1) что введение модификатора сильно уменьшает удельную поверхность: в образце 7, табл. 1, в котором модификатор – малоновая кислота полностью удалена промывкой водой, удельная поверхность уменьшилась в 10 раз по сравнению с образцом 5, а в образце 8 после удаления 2-хлор-4-нитробензойной кислоты – в 31 раз, что может свидетельствовать о существенном влиянии присутствия

модификатора на процессы золь-гель перехода и трансформации геля в осажденный продукт.

Таблица 1 – Условия и некоторые результаты синтеза индивидуального оксида циркония и двойного оксида в системе  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ , модифицированных карбоновыми кислотами (сушка всех образцов осуществлялась при  $110^\circ\text{C}$ )

№ образца	Осадитель	pH	Модификатор, мас. соотношение оксид : модификатор	Условия отмывки	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г
Образцы – ZrO <sub>2</sub>					
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,22	—	Вода	120
2		8,30	—	Вода	27
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8,40	L–пролин , (1:1)	Вода	21
4		8,04	2-хлор-4-нитробензойная кислота, (1:1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, Pr <sup>i</sup> OH	10
Образцы– TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> (1:0,67 мол), полученные из золь					
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	Вода	101
6	додециламин	—	—	Вода, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	93
7		—	Малоновая кислота, (1:1)	Вода, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	9
8		—	2-хлор-4-нитробензойная кислота (1:1)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, Pr <sup>i</sup> OH	3

Из таблицы 2 видно, что в обоих вариантах синтеза двойных  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  оксидов влияние модификаторов проявилось не так существенно на удельную поверхность образцов, как это установлено для  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  оксидов и индивидуального оксида циркония. Для более детальной оценки изменения других текстурных характеристик необходимы дополнительные адсорбционные исследования.

В таблице 3 приведены результаты исследования кислотно-основных свойств  $\text{ZrO}_2$  и двойных оксидов в системах  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  до модификации и после удаления модификатора.

Таблица 2 – Условия и некоторые результаты синтеза двойных оксидов в системе  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , модифицированных карбоновыми кислотами

№	Условия	Модификатор,	мас.	Условия	$S_{\text{уд}}$ ,
---	---------	--------------	------	---------	-------------------

образца	сушки (°C)	соотношение двойной оксид : модификатор	отмывки	м <sup>2</sup> /г
Образцы – TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (1:1 масс), полученные из золей				
9	120	–	–	156
10	60	–	–	–
11	120	2-хлор-4-нитробензойная кислота (1:0,3)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН, Pr <sup>i</sup> ОН	201
12	60			–
13	20			–
14	120	Терефталевая кислота (1:0,3)	ДМФА, вода	174
15	60			–
16	20			–
Образцы – TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> (1:1, мас.), полученные из алкоксидов титана и кремния				
17	120	–	–	68
18	60			–
19	120	2-хлор-4-нитробензойная кислота (1:0,3)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН, Pr <sup>i</sup> ОН	76
20	60			–

Как видно в табл. 3, для индивидуального диоксида циркония наиболее существенное изменение кислотно-основных центров произошло после модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой: не только вдвое увеличилась общая концентрация центров в исследованном интервале рК, но и произошло перераспределение природы центров в сторону заметного увеличения основных центров Бренстеда с рК>5. На поверхности оксидов TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> установлена более высокая концентрация кислотно-основных центров по сравнению с оксидом циркония, однако, в образцах 7,8 после удаления модификаторов изменение строения гидратно-гидроксильного покрова произошло в сторону заметного уменьшения общей концентрации кислотно-основных центров почти вдвое, что может быть связано с существенным уменьшением удельной поверхности. Произошло и перераспределение природы центров с заметным

Таблица 3 – Кислотно-основные свойства  $ZrO_2$  и двойных оксидов в системах  $ZrO_2/TiO_2$ ,  $SiO_2/TiO_2$

Образец	№	pK 1,3	2,1	3,46	4,1	5	6,4	7,3	8	9,6	12,8	$\Sigma$
$ZrO_2$ , № табл.1	2	3,84	–	–	17,94	4,31	11,78	5,48	5,76	0,99	1,98	52,08
	3	–	–	–	17,43	3,71	12,29	4,41	2,82	3,28	1,06	44,99
	4	–	–	11,58	18,27	17,13	7,75	6,48	6,79	8,2	7,09	83,29
$ZrO_2/TiO_2$ № табл.1	5	10,76	–	–	19,5	–	15,69	11,99	7,9	4,79	–	70,63
	6	17,76	–	18,1	6,5	24,01	6,37	5,23	10,7	8,8	1,34	98,8
	7	2,88	–	–	12,66	18,59	–	2,17	–	2,75	6,86	45,91
	8	10,77	–	–	13,95	20,84	–	2,73	–	5,27	–	53,56
$SiO_2/TiO_2$ (из золь) № табл.2	10	19,94	–	–	–	23,53	1,1	6,1	1,1	4,6	8,43	64,8
	11	17,9	–	–	4,2	23,7	1,7	5,4	16,9	4,7	8,6	83,1
	12	21,04	–	–	2,87	21,69	8,36	10,46	5,39	6,78	8,99	85,58
	13	22,53	–	–	–	21,75	5,8	5,46	4,14	10,3	11,04	81,05
	14	11,57	–	–	6,5	21,79	–	1,64	–	8,1	–	49,6
	15	12,05	–	–	7,3	21,08	–	2,14	–	8,8	1,29	52,66
	16	22,38	1,63	–	2,63	23,65	2,77	7,78	1,86	–	17,68	80,38
$SiO_2/TiO_2$ , (из алко- ксидов) № табл.2	17	–	–	–	9,24	8,83	9,17	3,2	–	5,46	1,04	36,94
	18	10,99	2,49	–	9,26	21,22	4,59	2,48	–	6,79	1,64	59,46
	19	14,5	–	–	–	23,66	–	1,54	–	10,87	3,11	53,68
	20	13,43	–	–	1,54	19,99	–	2,2	–	9,98	2,79	49,93

уменьшением количества слабо-кислотных центров при сохранении центров, соответствующих  $pK=1,3$ . Тенденция существенного изменения кислотно-основных свойств после модификации 2-хлор-4-нитробензойной кислотой характерна и для оксидов  $SiO_2/TiO_2$ . При этом изменение температуры сушки в исследованном интервале также более существенно сказалось для образцов, модифицированных этой кислотой. Сравнение характеристик образцов оксидов  $SiO_2/TiO_2$ , полученных из золь и соответствующих алкоксидов, как по величине удельной поверхности, так и по кислотно-основным центрам позволяет на данном этапе отдать предпочтение первым, хотя последнее слово остается за исследованием данных образцов в катализе. Как показано ранее [2], оба варианта образцов позволили увеличить не только стереоселективность реакции Биджинелли, но и выход целевого продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Федорова О.В., Мурашкевич А.Н., Корякова О.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. Структурно управляемое модифицирование поверхности индивидуальных и двойных оксидов Si, Ti, Al и Zr органическими молекулами. Новые подходы и возможности Тезисы пятой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018». – СПб.: Издательство «Лема», 2018 г, С. 108–109.
2. Мурашкевич А.Н., Федорова, О.В., Алисиенок О.А., Титова Ю.А. Влияние модификации нанодисперсных оксидов кремния-титана органическими молекулами на их структурно-адсорбционные, кислотно-основные и каталитические свойства Химия и химическая технология: VI международная конференция : Сборник материалов. – Ереван: Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, 2019. С. 227–230.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (Проект № X18P-032).

## **МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ИНСЕКТИЦИДНАЯ ПЛЕНКА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ $\text{CaCO}_3$**

В настоящее время перспективным направлением в полимерном материаловедении является разработка многофункциональных полимерных нанокомпозитов с заданным комплексом свойств [1].

Традиционным способом достижения необходимых эксплуатационных свойств композиций на основе полиолефинов является подбор компонентов композиций и их оптимальных соотношений. Важной задачей таких систем является исследование термодинамической и технологической совместимости базового полимера и модифицирующих добавок. Специфические добавки образуют свою, собственную фазу в полимерной матрице, превращая полимерную композицию в гетерофазную систему. Однако, при введении небольших количеств модифицирующих веществ в полимерные композиции, свойства последних в значительной мере определяются характеристиками добавок.

Одной из современных тенденций в области разработки способов защиты сырья и промышленных товаров от биоповреждений, а также сельскохозяйственных угодий, лесных и декоративных насаждений в городах от насекомых-фитофагов является их упаковка и/или укутывание с помощью многофункциональных инсектицидных полимерных пленок.

Цель работы – разработка новых нанокомпозиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками на основе полиэтилена высокого давления (ПЭВД), инсектицида и наноразмерного карбоната кальция.

Объектами исследования служили инсектицидные полимерные пленочные материалы на основе ПЭВД марки 16803-070 (ГОСТ 16337-77).

В качестве активных компонентов использовали инсектициды обладающие высокой инсектицидной активностью и экологической безопасностью, эксплуатационными характеристиками, удовлетворяющими температуре переработки полимерной матрицы [2], разрешенные к применению на территории Республики Беларусь и стран СНГ:

- синтетический пиретроид – циперметрин – (IRS)-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилцикло-пропанкарбоновой кислоты (RS)-3-фенокси- $\alpha$ -цианобензиловый эфир, эмпирическая формула  $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ , (торговая марка «Шарпей», МЭ);
- синтетический пиретроид – перметрин – (IRS)-цис, транс-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилцикло-пропанкарбоновой кислоты 3-феноксibenзиловый эфир, эмпирическая формула  $C_{21}H_{20}Cl_2O_3$ , (торговая марка «Искра», КЭ);
- синтетический пиретроид –  $\beta$ -циперметрин (торговая марка «Кинмикс», КЭ) –  $\alpha$ -циано-3-феноксibenзол-3-(2,2-дихлорвинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоксилат, эмпирическая формула  $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ ;
- инсектицид класса неоникотиноидов, действующее вещество – имидаклоприд (торговая марка «Искра Золотая», ВРК) – 4,5-дигидро-N-нитро-1-[(6-хлор-3-пиридил) метил] имидазолидин-2-иленамин, эмпирическая формула  $C_9H_{10}Cl_5NO_2$ ;
- фосфорорганический инсектицид, действующее вещество – пиримифос-метил (торговая марка «Актеллик», КЭ) – 2-диэтиламино-6-метилпиримидин-4-ил диметилфосфат, эмпирическая формула  $C_{11}H_{20}N_3O_3PS$ .

В композициях использовали свето- и термостабилизатор из класса пространственно затрудненные амины – Tinuvin 783 (CIBA, Швейцария), повышающий стойкость полиэтиленового связующего к термоокислительной деструкции.

Средством равномерного распределения малых добавок инсектицида и стабилизатора в связующем выступил нанопорошок  $CaCO_3$ , дисперсностью менее 100 нм (ГОСТ Р 56549-2015).

В качестве пластификатора был выбран диоктилфталат (ДОФ), ТУ 6-09-08-1504-83.

Композиции с содержанием модифицирующих реагентов готовили следующим образом: в нанопорошок карбоната кальция (4,5 мас. %) путем смешивания вводили инсектицид (1,1 мас. %), затем Tinuvin 783 (1 мас. %); смесь пластифицировали ДОФ (2,2 мас. %), интенсифицирующим процесс выделения инсектицида, и выполняющим функцию диспергатора в процессе компаундирования минерального нанонаполнителя. Полученную массу смешивали с ПЭВД (91,2 мас. %). Инсектицидные пленки получали методом экструзионного формования из смесевой композиции.

Легко осуществимое технологически равномерное распределение наночастиц  $CaCO_3$  в смеси с ПЭВД позволяет равномерно распределить малое количество добавок в связующем.

Молекулы инсектицида, распределенные в рыхлой структуре частиц карбоната кальция, сохраняют свою подвижность и способность к испарению, обеспечивая пролонгированное действие пленки.

С целью определения термической стабильности полученных композиций был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА).

Результаты ДТА показали, что содержание в инсектицидных полимерных образцах наночастиц  $\text{CaCO}_3$  снижет интенсивность пиков деструкции и смещает их в сторону более высоких температур на 10 – 20 °С.

ИК-спектры образцов исследуемых материалов регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000 – 400  $\text{см}^{-1}$  на ИК-Фурье спектрофотометре NICOLET 5700. Идентификацию и анализ полученных спектров осуществляли с использованием имеющихся данных по ИК-спектрам полимеров, неорганических и органических соединений [3].

Оптическую плотность характеристических полос поглощения в ИК-спектрах определяли по формуле

$$D = \lg (I / I_0),$$

где  $D$  – оптическая плотность полосы поглощения,

$I$  – интенсивность пропущенного (поглощенного) излучения на исследуемой частоте,

$I_0$  – интенсивность падающего излучения (фон).

Интенсивности полос, необходимые для расчета  $D$ , определяли по методу базовой линии [4].

Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие свето- и термостабилизирующей добавки Tinuvin 783 и нанонаполнителя  $\text{CaCO}_3$  в составе многофункциональной инсектицидной пленки.

В ИК-спектре на примере композиции ПЭВД/ДОФ/«Кинмикс»/ $\text{CaCO}_3$ /Tinuvin 783 широкая полоса поглощения в области 3406  $\text{см}^{-1}$  описывает валентные колебания гидроксильной группы. При этом наблюдается смещение полосы поглощения в более высокочастотную область, что является подтверждением образования водородных связей между функциональными группами композиции.

Значения оптических плотностей полос поглощения тройной композиции ПЭВД/ДОФ/«Кинмикс» до и после введения наночастиц  $\text{CaCO}_3$  и стабилизирующей добавки приведены в таблице.



Таблица – Оптические плотности полос поглощения инсектицидной композиции ПЭВД/ДОФ/«Кинмикс» до и после введения  $\text{CaCO}_3$  и Tinuvin 783

Оптическая плотность	Полоса поглощения, $\text{см}^{-1}$					
	3400	2960 – 2940	2870 – 2860	1730	1530	872
$D_0$	0,189	1,975	1,957	0,652	–	–
$D$	0,413	5,979	6,004	1,191	0,919	0,730
$\Delta D$	0,224	4,004	4,047	0,539	0,919	0,730

Изменение оптических полос поглощения в спектре ПЭВД/ДОФ/«Кинмикс» после введения Tinuvin 783 и наночастиц карбоната кальция свидетельствует об адсорбции инсектицида и стабилизатора на поверхности  $\text{CaCO}_3$ , что позволяет равномерно распределить незначительное количество модифицирующих реагентов в связующем и придать полимерной композиции новые свойства – технологичность, прочность, стойкость к воздействию УФ-лучей, высокую инсектицидную активность, длительный срок эксплуатации.

Применение multifunctionальной инсектицидной укрывной пленки пролонгированного действия позволит решить проблему защиты сельскохозяйственных угодий, лесных хвое-лиственных насаждений от насекомых-фитофагов, а также снизить потери от биоповреждения упакованных в пленочные чехлы непродовольственных товаров.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кимельблат, В.И. Свойства смесевых полиолефиновых композиций и пути улучшения их эксплуатационных характеристик / Е.В. Лашкина. Казань : Изд-во Казан. гос. технол. ун-т, 2006. – 104 с.
- 2 Лашкина, Е.В. Исследование совместимости модифицирующих инсектицидных добавок и пластификатора в полимерной композиции / Е.В. Лашкина // Композиционные материалы : Междунар. научн.-техн. сб., Днепропетровск, ДГАУ, 2011. – Т. 5. – № 1. – С. 62 – 64.
3. Преч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. М.: Мир, 2006. – 440 с.
4. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант [и др.]; под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия. 1986. – 472 с.

## СЕЛЕКТИВНОЕ ТРАВЛЕНИЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В КОМПОЗИТАХ «ЯДРО $\text{SiO}_2$ – ОБОЛОЧКА $\text{TiO}_2$ »

На сегодняшнее время одним из наиболее широко изучаемых материалов, обладающих рядом уникальных свойств является диоксид титана, получаемый в виде порошков, гелей, золь, монолитов, нанотрубок, а также композиционных материалов на его основе. Полые микросферы диоксида титана обладают всем комплексом свойств этого вещества: низкой токсичностью, химической устойчивостью, каталитической и фотокаталитической активностью, уникальными сорбционными свойствами, относительно невысокой стоимостью, возможностью широкого варьирования размеров и параметров поверхности частиц.

В качестве базового метода получения полых сферических частиц в работе был выбран метод щелочного селективного травления ядра в предварительно полученных композитах ядро-оболочка.

Основными достоинствами данной морфологии ядро-оболочка являются: -возможность регулирования дисперсности частиц в целом и дисперсности диоксида титана на поверхности;

-варьирование содержания  $\text{TiO}_2$ ,

- высокая удельная поверхность композиционных материалов;

-регулируемая плотность частиц

Метод получения композитов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » включает следующие стадии: получение золя  $\text{TiO}_2$  гидролизом раствора тетрахлорида титана с последующей пептизацией в водном растворе азотной кислоты. Синтез диоксида кремния осуществляется методом гидролиза жидкого стекла в присутствии щелочного осадителя. Далее проводится осаждение наноразмерных частиц диоксида титана на микроразмерные частицы диоксида кремния в режиме гетероадагуляции при контролируемых условиях. Затем производится сушка при температуре  $110^\circ\text{C}$ . Из сушильного шкафа высушенный продукт поступает в высокотемпературную печь для прокаливания при температуре  $700^\circ\text{C}$  и времени 3ч.

Для получения полых наночастиц диоксида титана композиты «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » подвергали обработке в растворах  $\text{NaOH}$ . Диоксид титана практически не взаимодействует с гидроксидом натрия даже при нагревании, в то время как реакция с диоксидом кремния протекает при стандартных условиях. Перед обработкой

раствором NaOH композит прокачивали при 700°C 3 часа. Травление ядра проводилось в растворе с интервалом концентраций от 0,1 до 0,7 моль/л в течение от 3 до 5 часов.

Исходные дисперсии и полученные материалы были исследованы методами адсорбционной гравиметрии для определения удельной поверхности и сорбционного объема, определение удельной поверхности методом адсорбции фенола из раствора фенола в гептане. Количественный состав композита определяли по результатам химического анализа на диоксид титана пероксидом водорода в кислой среде, а также методом EDX (на микроскопе фирмы Hitachi). Определение диаметра частиц золя диоксида титана осуществляли методом Рэлея. Микрофотографии порошков получали методом сканирующей электронной микроскопии при напряжении 15 кВ, на микроскопе Hitachi.

По изотермам адсорбции-десорбции азота на композите со структурой ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$  (рисунок 1) можно сказать, что у всех образцов наблюдается наличие петли гистерезиса, что характерно для мезопористых образцов 4 типа. Удельная поверхность ядра составляет 180 м<sup>2</sup>/г, композита 210 м<sup>2</sup>/г. Сорбционная емкость композита больше, чем у ядра.

После травления композита в 0,1 М щелочном растворе происходит значительное увеличение сорбционного объема, характер распределения пор в образцах изменяется – наблюдается наличие микропористости в области высоких давлений. Увеличение продолжительности обработки приводит к изменению характера пористости. При времени обработки 5 часов микропористости в образцах не наблюдается, что вероятно является следствием полного удаления ядра диоксида кремния из структуры и наличия в образце преимущественно макропористого диоксида титана.

В ИК спектре исходного образца ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$  преобладает диоксид кремния. В спектре композита наблюдается характерная для диоксида кремния полоса при 1092 см<sup>-1</sup>, характеризующие связи кремний-кислород-титана полоса при 957 см<sup>-1</sup> выражена слабо, что говорит о наличии ограниченного взаимодействия между компонентами композиционного материала – только на границе раздела между ядром и оболочкой.

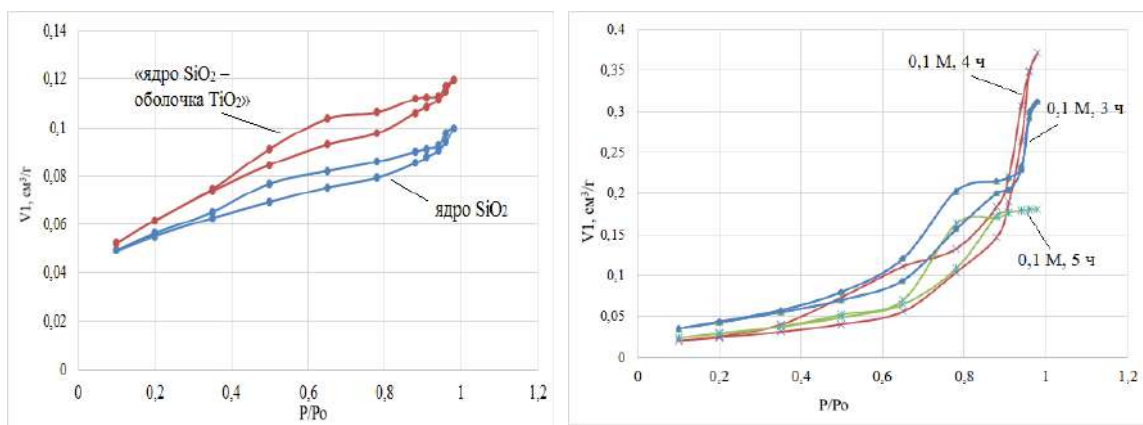


Рисунок 1 – Изотермы сорбции азота различных образцов: «ядра», композита «ядро-оболочка», композита после селективного травления в гидроксиде натрия 0,1 М концентрации в течение указанного времени

С увеличением количества диоксида титана в композите происходит существенное уменьшение интенсивности полос поглощения валентных колебаний связи Si–O–Si и сдвиг их максимумов в низкочастотную область. Полоса  $1092\text{ см}^{-1}$ , соответствующая симметричным валентным колебаниям связи Si–O–Si, практически исчезает, что свидетельствует об разрушении тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , вероятно, за счет взаимодействия с диоксидом натрия. Для всех ИК спектров характерно наличие полос поглощения в областях  $1620\text{—}1650$  и  $3400\text{—}3440\text{ см}^{-1}$ , принадлежащих деформационным колебаниям молекул адсорбированной и, возможно, координационно связанной воды.

По результатам энергодисперсионного анализа также очевидно, что соотношение между оксидами кремния и титана существенно изменяется при обработке в щелочном растворе, то есть происходит удаление диоксида кремния, в то время как содержание диоксида титана увеличивается.

Таблица – Элементарный состав образцов до обработки в щелочном растворе и после.

Содержание компонентов	Без обработки	0,3 М, 3 ч	0,5 М, 3 ч	0,7 М, 3 ч
Si, ат. %	25,2	22,33	19,13	14,47
Ti, ат. %	8,09	8,37	11,54	9,99
Соотношение Si/Ti, отн. ед	3,11	2,67	1,66	1,45

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (рисунок 2), обработка композита ядро-оболочка в растворах гидроксида натрия приводит к разрушению структуры. При этом как видно на микрофотографиях полученных порошков отчетливо видны вогнутые поверхности, а также их элементы.

Для образцов обработанных гидроксидом натрия при концентрации 0,1 моль/л в течение 3 часов удалось сохранить сферическую структуру. При этом содержание диоксида кремния уменьшается на 15-20 %.

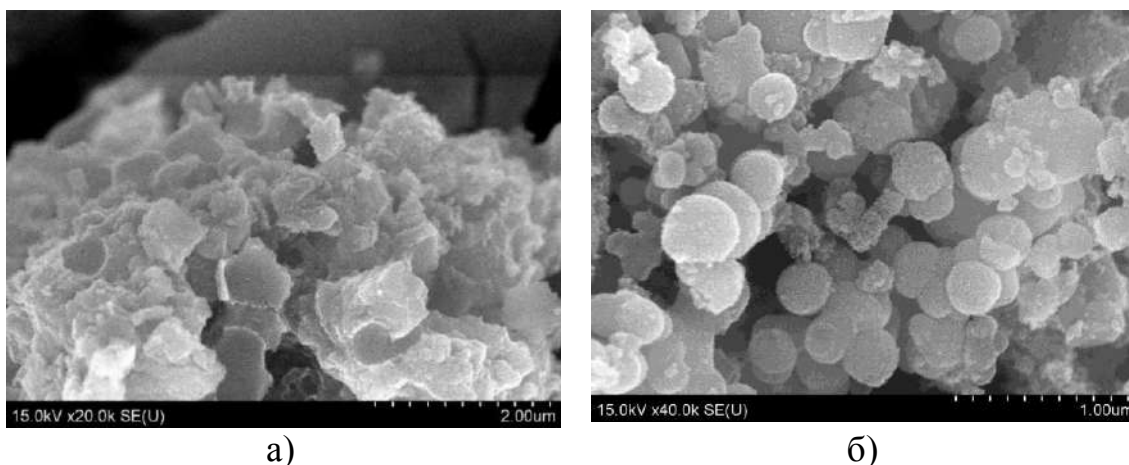


Рисунок 2 – Микрофотографии композита «ядро-оболочка» после селективного травления в растворе гидроксида натрия в различных режимах: а) 0,3 М 5 ч, б) 0,1 М 3 ч

По результатам проведенных исследований нужно отметить, что для судя по полученным тенденциям для получения сферических полых частиц диоксида титана и более полного удаления ядра из композита необходимо подбирать корреляцию между режимом термообработки и содержанием диоксида титана в композите. Это позволит увеличить прочность такой структуры и, вероятно, позволит сохранять форму первичных частиц при более жестких режимах травления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мурашкевич, А.Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. № 6. – С. 830-837.
2. Murashkevich, A. N. Nanoscale composite materials in the system  $\text{SiO}_2$ – $\text{TiO}_2$  / A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2013. – V. 65, I. 3. – P. 367 – 373.

Е.Н. Галенко<sup>1</sup>, С.А. Шарко<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>УО «МГПУ им. И.П. Шамякина», г. Мозырь  
<sup>2</sup>ГО «НПЦ по материаловедению», г. Минск)

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЁВ ЗОЛОТА

Тонкие слои золота перспективны для использования в различных областях электроники, что обусловлено высокими значениями электропроводности золота и его химической инертностью. Кроме того, слои металла толщиной в единицы нанометров способны пропускать более половины падающего оптического излучения при поглощении в 10÷20% [1].

В данной работе исследовались наноразмерные слои золота, полученные на кремнии и кварце методом ионно-лучевого напыления [2] с применением методики напыления /распыления слоя золота толщиной несколько нанометров. Показано, что применение данной методики заметно улучшает качество получаемых слоёв.

Перед напылением производилась очистка подложек от посторонних поверхностных примесей в течение 120 с пучком ионов кислорода энергией менее 300 эВ и плотностью тока пучка 0,1...0,15 мА/см<sup>2</sup>. Нанесение слоя золота на подложку производилось распылением мишени золота ионами кислорода с энергией 1500...1600 эВ и плотностью тока ионов 0,1...0,25 мА/см<sup>2</sup> в вакууме не хуже 0,2 Па. При использовании дополнительной операции напыления /распыления перед напылением основного слоя на подложку наносился первоначальный слой золота толщиной 2÷4 нм в течение 2-3 минут. Распыление этого слоя осуществлялось ионами кислорода с энергией менее 300 эВ и плотностью тока 0,1...0,15 мА/см<sup>2</sup> до исчезновения металлической проводимости.

Были проведены измерения образцов, полученных в различных режимах: без вращения подложки и без дополнительного распыления (режим 1), с непрерывным вращением подложки без дополнительного распыления (режим 2) и напыление с непрерывным вращением подложки с дополнительным распылением (режим 3).

Электропроводность измерялась стандартным линейным четырёхзондовым методом на основе контактного устройства ИУС-3. Переменный ток  $I$  пропусклся через два внешних зонда, а разность потенциалов  $U$  измерялась между двумя внутренними зондами. Затем рассчитывалось удельное поверхностное сопротивление слоя металла (в омах на квадрат, Ом/кв.) по формуле  $\rho_s \approx 4,53U/I$ . Удельное

сопротивление определялась, согласно [3], из выражения  $\rho = \rho_s d$ , где  $d$  – толщина слоя металла. Для определения толщины всех образцов использовалась экспериментальная зависимость толщины слоя от времени напыления при заданных режимах.

Поверхностная морфология образцов исследовалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе NanoEducator. Программный комплекс MTM Surface Explorer на основании данных АСМ позволил получить значения среднеарифметической  $R_a$  и среднеквадратической  $R_z$  шероховатости поверхности.

В **таблице 1** приведены значения толщины  $d$ , удельного поверхностного сопротивления  $\rho_s$  и удельного сопротивления  $\rho$  наноразмерных слоев золота, в зависимости от режимов напыления. Как видно из таблицы, удельное сопротивление уменьшается, как с увеличением толщины слоя [1], так и при вращении подложки и использовании дополнительной операции напыления/распыления. Для сравнения можно указать, что удельное сопротивление золота в массивном состоянии составляет  $2,3 \cdot 10^{-8}$  Ом·м (23 Ом·нм).

Таблица 1 – Значения толщины и электрофизических характеристик наноразмерных слоёв золота от условий и времени напыления

Время напыления, с	Параметры слоёв золота	Режимы получения		
		режим 1	режим 2	режим 3
60	$d$ , нм			7,54
	$\rho_s$ , Ом/кв.			14,66
	$\rho$ , Ом·нм			110,54
120	$d$ , нм			15,08
	$\rho_s$ , Ом/кв.			8,69
	$\rho$ , Ом·нм			131,04
240	$d$ , нм		29,44	30,152
	$\rho_s$ , Ом/кв.		4,41	3,65
	$\rho$ , Ом·нм		129,83	110,2
300	$d$ , нм	34,42		37,69
	$\rho_s$ , Ом/кв.	3,74		2,76
	$\rho$ , Ом·нм	128,73		104,02

Результаты АСМ исследований поверхности образцов (таблица 2), полученных в разных режимах, показали, что включение дополнительной операции напыления наноразмерного слоя золота и его последующего распыления приводит к улучшению качества поверхности, о чем свидетельствует снижение шероховатости поверхности.

Таблица 2 – Значения шероховатости поверхности  $R_a$  и  $R_z$  слоёв золота от условий и времени напыления

Время напыления, с	Значения шероховатости, нм	Режимы получения		
		режим 1	режим 2	режим 3
60	$R_a / R_z$			0,2 / 0,3
120	$R_a / R_z$			0,1 / 0,2
240	$R_a / R_z$		0,6 / 0,8	0,3 / 0,4
300	$R_a / R_z$	0,2 / 0,2		0,2 / 0,2

Для объяснения формирования качественного слоя металла на поверхности при использовании дополнительной операции напыления/распыления наноразмерного слоя золота следует учесть, что в указанных выше условиях ионного распыления на поверхность подложки падает поток распыленных атомов золота, в котором условно выделяют три группы частиц. Более 80% наиболее медленных атомов золота в потоке имеют среднюю энергию примерно 2 эВ, менее 15% – примерно 5 эВ и около 5% атомов золота характеризуются энергией более 12 эВ.

Высокоэнергетические атомы с энергией, более чем в два раза превышающей энергию связи подавляющего большинства известных оксидных и фторидных материалов, способны внедриться в приповерхностный слой подложки на глубину до пяти постоянных кристаллической решетки. Глубина внедрения дефектов в несколько постоянных решетки сравнима с толщиной исходного нарушенного поверхностного слоя подложки естественного происхождения. При количестве этих дефектов менее 10% от поверхностной плотности материала подложки не происходит ухудшения исходного качества поверхности подложки и ее основных свойств. Внедренные атомы золота являются с одной стороны точечными дефектами в приповерхностном нарушенном слое подложки, а с другой стороны служат дополнительными центрами кластерообразования. Они приводят к улучшению адгезии из-за формирования дополнительных



физических связей внедренный атом золота – осажденный адатом золота. Повторное осаждение слоя золота в указанных выше условиях позволяет не менее чем в два раза увеличить число внедренных атомов золота, дополнительно усиливающих адгезионную связь.

Таким образом, метод ионно-лучевого напыления в сочетании с дополнительной операцией напыления /распыления и вращения подложки позволяет получать наноразмерные слои золота высокого качества. Они обладают меньшим значением удельного сопротивления, а их поверхность характеризуется большей однородностью и является менее шероховатой. Улучшение качества слоев металла при использовании дополнительной операции напыления /распыления можно объяснить внедрением в подложку высокоэнергетических ионов золота, которые, с одной стороны, являются источниками точечных дефектов в приповерхностном нарушенном слое подложки; а с другой – служат дополнительными центрами кластерообразования. За счет этого обеспечивается сильная адгезия слоя металла к подложке. Метод ионно-лучевого напыления может быть успешно применен для получения качественных проводящих оптически прозрачных слоев металла в единицы – десятки нанометров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Стогний, А. И. Получение методом ионно-лучевого распыления кислородом и оптические свойства ультратонких пленок золота / А. И. Стогний, Н. Н. Новицкий, С.Д. Тушина, С.В. Калинин // Журнал технической физики. Том 73. – 2003, № 6. – С. 86 – 89.
2. Оптически прозрачная гетероструктура: пат. 2014148518/28 РФ; МПК H01L 21/3205 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01) / А. В. Беспалов, А. И. Стогний, Н. Н. Новицкий, О. Л. Голикова, В. А. Ермаков, В. А. Кецко; заявл. 03.12.2014; опубл. 10.01.2016 // Официальный бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности. – 2016.
3. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления полупроводниковых материалов: Учебно-методическое пособие по спецпрактикуму “Физика полупроводниковых материалов и приборов” для студентов физического факультета / Под редакцией Н.А. Поклонского. – Минск: Белгосуниверситет; 1998. – 46 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ОЛОВА И ОКСИДА ЦИНКА

В качестве перспективного материала микро-, нано- и оптоэлектроники рассматривается моносульфид олова SnS [1]. Тонкие пленки этого полупроводника могут быть использованы в качестве базовых слоев солнечных элементов (СЭ) благодаря, с одной стороны, соответствию его физико-химических характеристик требованиям фотовольтаики вплоть до теоретических предпосылок создания на базе SnS СЭ с КПД 25 %, и, с другой стороны, благодаря дешевизне и доступности олова и серы [2, 3]. Солнечные элементы на основе SnS в будущем могут заменить тонкопленочные аналоги СЭ, содержащие токсичные и редкие элементы, с базовыми слоями на основе халькогенидов CdTe и  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ .

Актуальной научной и практической задачей является исследование закономерностей процессов формирования нано- и микроэлементов различной мерности с использованием адсорбционно-химических монослойных превращений при использовании, например, нанотехнологических жидкофазных процессов ионного или молекулярно-коллоидного наслаивания [4].

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

Функциональные слои полупроводниковых сульфида Sn и оксида Zn формировались на планарной стеклянной подложке, покрытой электропроводящей пленкой смешанного оксида In и Sn (ITO) толщиной около 100 нм. Пленки были получены с помощью циклической катионной обработки в растворах-прекурсорах хлорида олова или сульфата цинка, а также анионной обработки в растворах тиосульфата Na или  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Число циклов обработки при наслаивании составляло от 20 до 60. Продолжительность обработок в растворах-прекурсорах и промежуточных промывках с целью удаления избытка наслаиваемого компонента с поверхности подложки варьировалась от 20 до 40 с. Температура окончательного отжига для сульфидных пленок не превышала 300 °С, а для оксидных пленок составляла

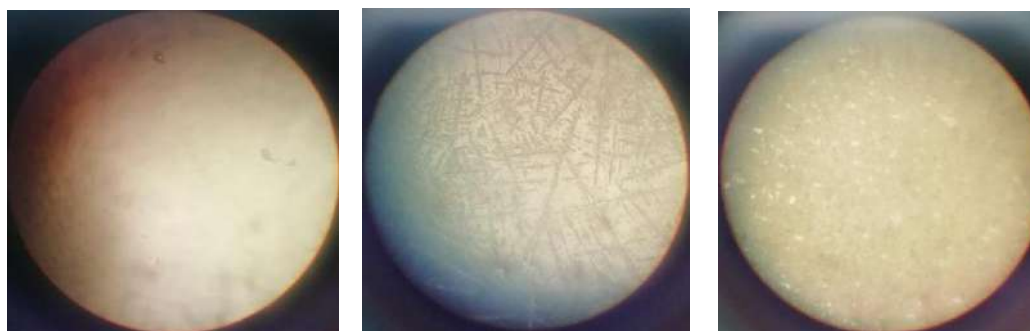
450 °С при продолжительности выдержки от 30 до 60 мин. Полученные образцы пленочных структур исследовались методами оптической и растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также спектрофотометрическим и двухзондовым резистивным методами.

При наслаивании пленок  $\text{SnS}_x$  на примере 60 циклов нами варьировались концентрации растворов-прекурсоров  $\text{SnCl}_2$  (0,01 – 0,001 моль/л) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1 – 0,3 моль/л) (таблица 1).

Таблица 1 – Данные по влиянию концентрации растворов-прекурсоров на толщину и скорость осаждения пленок  $\text{SnS}_x$

Номер и обозначение образца	Концентрация растворов-прекурсоров, моль/л		Толщина пленки, нм	Скорость осаждения	
	$\text{SnCl}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		$\nu_{\text{отн.}}$ , нм/цикл	$\nu_{\text{абс.}}$ , нм/мин
1. 60 SnS K1	0,005	0,1	82	1,4	0,7
2. 60 SnS K2	0,01	0,1	144	2,4	1,2
3. 60 SnS A1	0,01	0,1	124	2,1	1,0
4. 60 SnS A2	0,01	0,2	129	2,2	1,1
5. 60 SnS A3	0,01	0,3	124	2,1	1,0

Исследования показали, что при использовании катионных растворов-прекурсоров с пониженной концентрацией ионов олова, в частности, 0,005 моль/л, наблюдается образование отдельных дендридов на поверхности подложки (рисунок 1, б). При увеличении концентрации  $\text{SnCl}_2$  до 0,01 моль/л наблюдается образование сплошной достаточно однородной пленки по всей поверхности подложки.



*a*

*б*

*в*

Рисунок 1 – Оптические микроизображения поверхности подложки ИТО/стекло (*a*) и пленок  $\text{SnS}_x$ , полученных из 0,005 М (*б*) и 0,01 М (*в*)  $\text{SnCl}_2$

Указанный результат влияния концентрации катионного прекурсора подтверждён с помощью растровой электронной микроскопии. В случае использования 0,001 М раствора  $\text{SnCl}_2$  на поверхности подложек зафиксировано островковое осаждение материала (рисунок 2, *а*). При увеличении концентрации  $\text{SnCl}_2$  от 0,005 М до 0,01 М зафиксировано увеличение толщины пленки в 1,7 раза (рисунок 2, *б, в*).

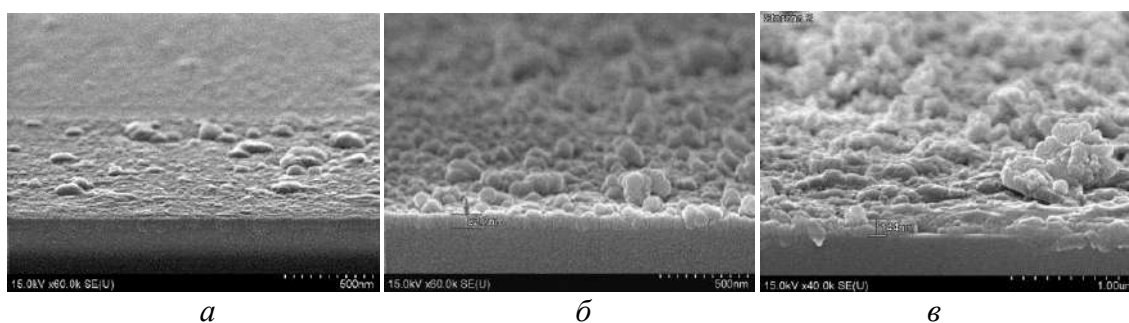
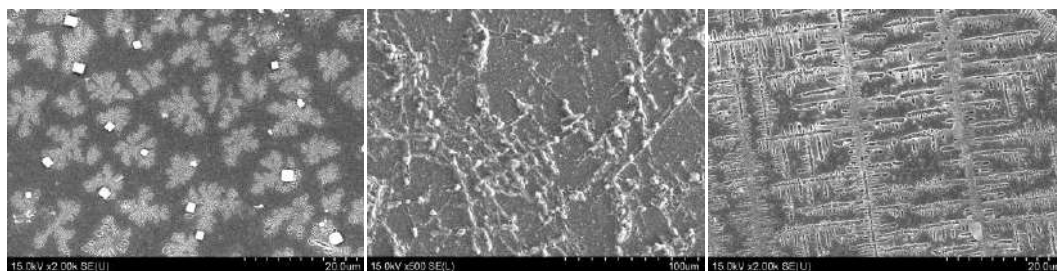


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения сколов образцов  $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ , полученных при концентрации  $\text{SnCl}_2$  0,001 моль/л (*а*) и 0,005 моль/л (*б*) и 0,01 моль/л (*в*)

При варьировании концентрации анионного раствора-прекурсора в диапазоне 0,1 – 0,3 моль/л  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (таблица 1) получены пленки приблизительно одинаковой толщины на уровне 124 – 129 нм (рисунок 3). Повышенной локальной планарностью характеризовались пленки, полученные из 0,2 М раствора (рисунок 3, *б*). Наибольшей шероховатостью обладали пленки, полученные из наименее концентрированного раствора тиосульфата натрия (рисунок 3, *а*). Зафиксированная независимость толщины пленки от концентрации анионного прекурсора косвенно указывает на преобладание механизма ионного наслаивания серосодержащих частиц в условиях использования избыточной концентрации растворов танионных прекурсоров по сравнению с растворами катионных прекурсоров.



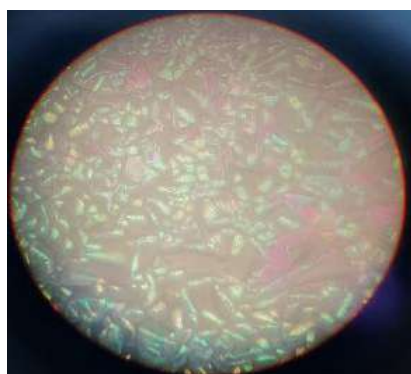
*a*

*б*

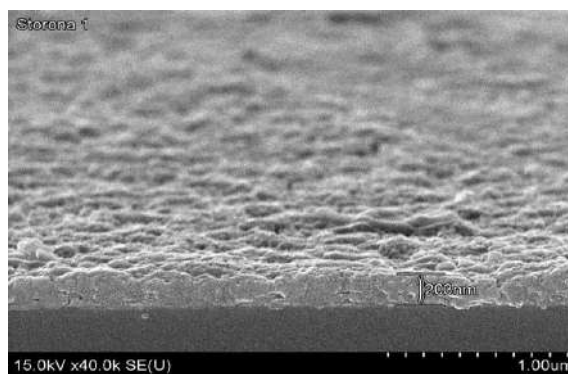
*в*

Рисунок 3 – Электронно-микроскопические изображения сколов образцов  $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ , полученных при концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 моль/л (*a*) и 0,2 моль/л (*б*) и 0,3 моль/л (*в*)

При наслаивании оксидной пленки  $\text{ZnO}$  производилось варьирование количества циклов наслаивания от 20 до 60. Наслаивание пленки при количестве циклов, равном 20, сопровождалось образованием сплошной, достаточно однородной пленки, толщина которой составила 310 нм. Увеличение количества циклов наслаивания пленки  $\text{ZnO}$  от 20 до 60 привело к укрупнению кристаллитных образований и уменьшению толщины слоя, формирующегося на поверхности подложки, до значения 283 нм (рисунок 4).



*a*



*б*

Рисунок 4 – Оптические (*a*) и электронно-микроскопические (*б*) изображения образцов  $\text{ZnO}/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ , полученных при концентрации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Для тонкопленочных элементов и гетероструктур важное значение имеет омическая однородность поверхности функциональных слоев. В наших опытах более высокие значения разброса величин были отмечены для пленок  $\text{SnS}_x$ , для которых разброс электросопротивления по поверхности составлял 30 – 40 % (таблица 2). Равномерность поверхностного сопротивления функциональных пленок  $\text{ZnO}$  была более высокой с минимальной величиной разброса порядка не более 15 %.

**Таблица 2 Поверхностное электросопротивление пленок SnS<sub>x</sub> и ZnO**

Обозначение образца	Толщина, нм	R <sub>ср.пл</sub> , Ом	ΔR <sub>min</sub> , %	ΔR <sub>max</sub> , %
60 SnS <sub>x</sub>	144	331	29	40
120 SnS <sub>x</sub>	126	528	33	31
20 ZnO	310	640	14	11
60ZnO	203	796	5	5

Таким образом, в ходе экспериментов определены условия химического наслаивания полупроводниковых пленок SnS<sub>x</sub> и ZnO толщиной порядка 100–300 нм на поверхности планарных подложек ИТО/стекло. Зафиксирована повышенная планарность и омическая однородность пленок ZnO в сравнении со SnS<sub>x</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 A review on binary metal sulfide heterojunction solar cells / D. G. Moon [et al.] // Solar Energy Mater. Solar Cells. – 2019. – Vol. 200. – Ar. 109963. – 23 p.
- 2 Controlled thickness of a chemical-bath-deposited CdS buffer layer for a SnS thin film solar cell with more than 3% efficiency / J. Y. Cho [et al.] // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 796. – P. 160–166.
- 3 Thin films of tin sulfide for use in thin film solar cell devices / O.E. Ogah [et al.] // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517, №7. – P. 2485–2488.
- 4 Толстой В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183–199.

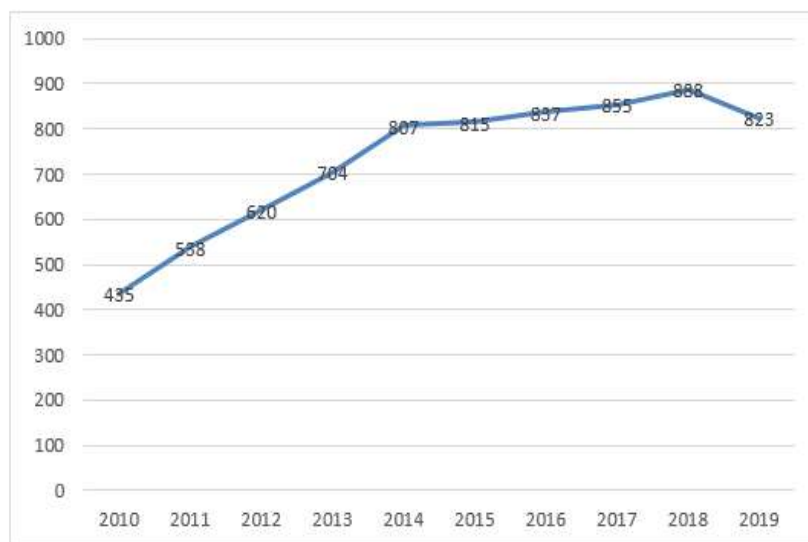
## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ОЛОВА

Моносουλфид олова SnS является одним из трех соединений, которые образуются в двухкомпонентной системе Sn-S. Он относится к классу полупроводников  $A^{IV}B^{VI}$  с проводимостью p- и n-типа в зависимости от элементного состава. Сульфид олова характеризуется слоистой кристаллической структурой, атомные слои которой связаны только силами Ван-дер-Ваальса. В связи с этим на поверхности кристаллов SnS отсутствуют незаполненные электронные уровни и не наблюдается пиннинг уровня Ферми, благодаря чему поверхность материала характеризуется высокой химической стабильностью. Указанные особенности электронной структуры позволяют использовать SnS для создания гетеропереходов с высокой степенью гетерогенности без промежуточных электронных уровней на поверхности контакта слоев. В зависимости от условий получения, для пленок SnS характерны прямые и не прямые переходы, при этом оптическая ширина запрещенной зоны варьируется в диапазоне 1,1–1,5 эВ, а коэффициент поглощения в видимом диапазоне составляет значительную величину порядка  $10^4$ – $10^5$  см<sup>-1</sup> [1]. Благодаря таким свойствам данный материал применяется в различных оптоэлектронных приборах.

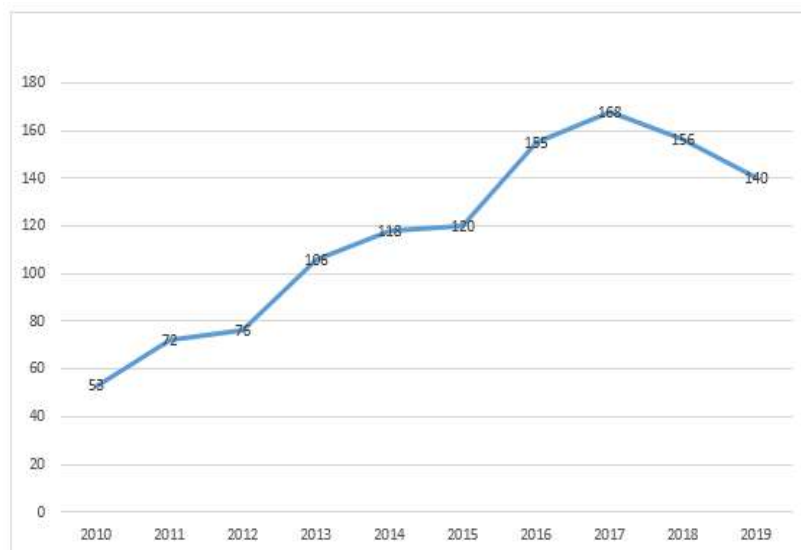
В настоящее время отмечается повышенный интерес к использованию пленок SnS в качестве поглощающего слоя для тонкопленочных преобразователей солнечного излучения, благодаря низкой стоимости материала, которая обусловлена широким распространением олова и серы в природе [2, 3].

В рамках данного исследования проведен поиск и анализ публикаций за 2010–2019 г., посвященных моносулфиду олова, в наукометрических базах Web of Science и Scopus. По данным обеих баз наблюдается устойчивый рост количества таких публикаций вплоть до 2017–2018 г (рисунок 1). Данные за 2019 год неполные, поскольку они охватывают только 11 месяцев этого года. Максимальное количество публикаций по базе Web of Science составило 168 статей в 2017 году, а по базе Scopus – 888 статей за

2018 г. При этом за 9 лет в базе Web of Science число публикаций увеличилось более, чем в 3 раза, а в базе Scopus менее, чем в 2 раза. Анализ статей базы Web of Science за 11 месяцев 2019 г. показывает, что в настоящий момент плёнки SnS наиболее широко по сравнению с другими электронными устройствами исследуются в связи с перспективами их использования в солнечных элементах.



a)



b)

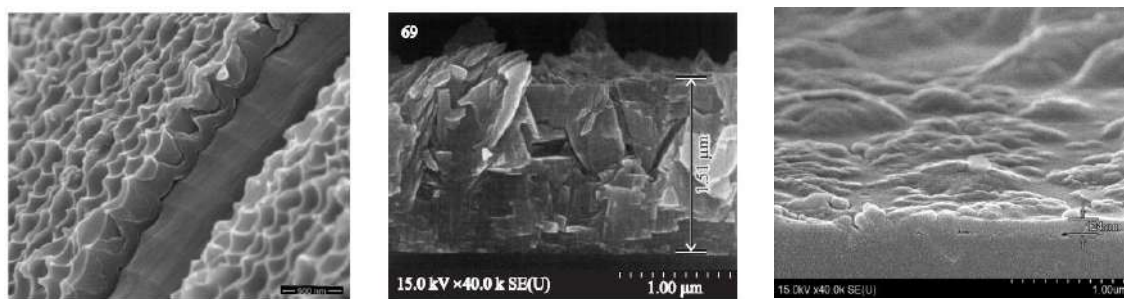
Рисунок 1 – Хронологические сведения по количеству научных статей, посвященных пленкам SnS, по данным баз Web of Science (a) и Scopus (b)

Основной целью изучения литературных сведений был анализ актуальной ситуации по методам, используемым для получения микро- и наноразмерных плёнок сульфида олова. По данным статей,



представленных в базе Web of Science за 11 месяцев 2019 г., можно заключить, что наиболее широко исследуются различные варианты методов химического и электрохимического осаждения (около 54 % статей), а также метод распылительного пиролиза (порядка 15 % статей), что связано с их простотой. На долю методов вакуумного напыления или физической конденсации паров приходится около 13 % статей. При этом различные методы позволяют достаточно в широком диапазоне варьировать такой фундаментальный параметр сульфидной фазы, как ширина запрещенной зоны. На данном этапе наиболее высокое значение ширины запрещенной зоны (около 1,7 эВ) зафиксировано для плёнок, полученных методом спрей-пиролиза [4].

В целом, можно отметить, что пленки SnS, полученные из водных растворов характеризуются пониженной кристалличностью и включением кислорода в виде примесного компонента пленки, что существенно влияет на ее электрофизические характеристики (рисунок 2).



а)

б)

в)

Рисунок 2 – Электронные микроизображения пленок SnS, полученных методом электрохимического осаждения [5] (а), термического испарения [6] (б), химического наплаивания [7] (в)

Одним из перспективных способов получения наноразмерных пленок SnS с заданными свойствами представляется метод послойного синтеза или химического наплаивания [8]. Он основан на проведении на поверхности подложки последовательных реакций адсорбции ионов различных неорганических или органических веществ с обязательным удалением на одной из стадий их непрореагировавшего с подложкой избытка. Основными преимуществами данного метода можно считать его относительную простоту и возможность нанесения слоев с контролируемым составом и толщиной на подложки различной формы и химической природы. Послойный синтез проводят в условиях «мягкой химии», зачастую при комнатной

температуре, что является важным условием при получении многих термически нестойких материалов, в том числе SnS [9].

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Thin films of tin sulfide for use in thin film solar cell devices / O.E. Ogah [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2009. – Vol. 517, №7. – P. 2485–2488.
- 2 Controlled thickness of a chemical-bath-deposited CdS buffer layer for a SnS thin film solar cell with more than 3% efficiency / J. Y. Cho [et al.] // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 796. – P. 160–166.
- 3 Hongnan, L.K. Fabrication of CdS/SnS Heterojunction for photovoltaic application / L.K. Hongnan // *J. Condens. Matter. Physics*. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 5–10.
- 4 SnS thin films deposition by spray pyrolysis: solvent influence / M.Messaoudi [et al.] // *Chalcogenide Letters*. – 2019. – Vol. 16, № 4. – P. 157–162.
- 5 Influence of sodium diffusion from substrates on performance of SnS/CdS thin-film solar cells / Cho, J. Y. [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2019. – Vol. 42, №. 7 – P. 24186–24190.
- 6 Characterization of evaporated tin sulfide and its application for hybrid solar cell / Y.Guo [et al.] // *Mater. Letters*. – 2019. – Vol. 251. – P. 234–237.
- 7 Галковский, Т. В. Получение тонких полупроводниковых пленок оксосульфида олова (II) методом SILD / Т. В. Галковский, Н. В. Богомазова, И. М. Жарский // *Свиридовские чтения: Сб. ст. – Вып. 15. – Минск, 2019. – В печати.*
- 8 Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В.П. Толстой // *Успехи химии*. – 2006. – Т.75, №2. – С. 183–199.
- 9 Photosensitive sulfide heterostructures obtained by using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction on planar and profiled substrates / N. Bogomazova [et al.] // *J. Physics: Conference Series*. – 2018. – Vol. 1124. – 081032(6 p.).

П.А. Стороженко, Э.Л. Гуркова, А.В. Гребенников,  
О.В. Алексеенко, М.А. Овчинников-Лазарев  
(АО ГНЦ «ГНИИХТЭОС», г. Москва)

## **РАЗРАБОТКА СВЕРХВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКИХ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Hf, Zr) И КАРБИДА КРЕМНИЯ**

Исследованы параметры процессов и разработана безопасная технология получения растворов боргидридов гафния и циркония [1].

Разработан способ нанесения барьерных покрытий на основе диборидов гафния и циркония, и карбида кремния на рабочие поверхности макетных образцов изделий, позволяющий обеспечивать надежную работоспособность летательных аппаратов в напряженных условиях.

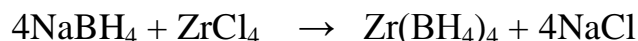
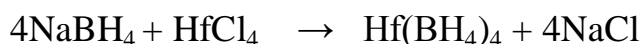
Как известно из ранее изученных литературных и патентных источников в РФ и мире при создании высокотемпературных материалов, способных работать в окислительной среде при температуре свыше 2000 °С, используются сверхвысокотемпературные керамоматричные покрытия на основе диборидов, карбидов, нитридов переходных металлов (Hf, Zr), а также SiC. Отличительной особенностью представленных диборидов является то, что их кристаллическая структура гексагональная (HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>), и обладают высокими температурами плавления (3380, 3245°С) соответственно [2].

Объектом исследования являются высокотемпературные материалы и конструкции на их основе, применяемые в ракетных двигателях нового поколения с повышенными тактико-техническими характеристиками [3-4]. Цель исследования заключается в разработке безопасной технологии получения экспериментальных образцов ультравысокотемпературных и окислительностойких конструкционных материалов и барьерных покрытий на поверхностях изделий из тугоплавких металлов для летательных аппаратов.

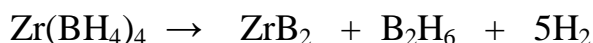
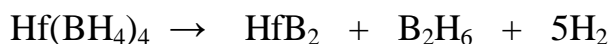
Одним из перспективных способов получения диборидов гафния (циркония) с целью нанесения барьерных покрытий был выбран способ разложения прекурсоров на нагретой поверхности конкретных изделий.

Ранее нами был разработан способ получения металлоорганических прекурсоров ультравысокотемпературной керамики HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> – боргидридов гафния и циркония – путём взаимодействия твердого тетрахлорида гафния или тетрахлорида циркония (в виде порошков) с боргидридом натрия в инертной

атмосфере при размоле и перемешивании в планетарной мельнице с целью решения задачи по разработке простого пожаро- и взрывобезопасного способа получения растворов боргидридов гафния и циркония с высоким выходом целевых продуктов:

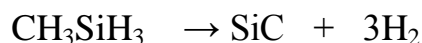


Нами разработан процесс нанесения барьерного покрытия из  $\text{HfB}_2$  ( $\text{ZrB}_2$ ) на образцы из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) и сплавов проводят в реакторе при температуре 250-350°C и остаточном давлении 1-10 мм рт. ст. Процесс состоит из одной стадии и протекает в соответствии с уравнением реакции:



По результатам экспериментальных исследований была разработана методика получения матричных композиций боридов гафния (циркония) и карбидокремниевых осадков на углерод-углеродные композиционные и тугоплавкие материалы.

Процесс нанесения карбидокремниевых осадков на образцы с барьерным покрытием из диборида гафния (циркония) проводят при температуре 580-600 °C и остаточном давлении  $2 \times 10^{-1} - 3 \times 10^{-1}$  мм рт.ст. (30-60 Па). Процесс состоит из одной стадии и протекает в соответствии с уравнением реакции:



Процесс проводят в реакторе, схема которого изображена на рисунке 1.

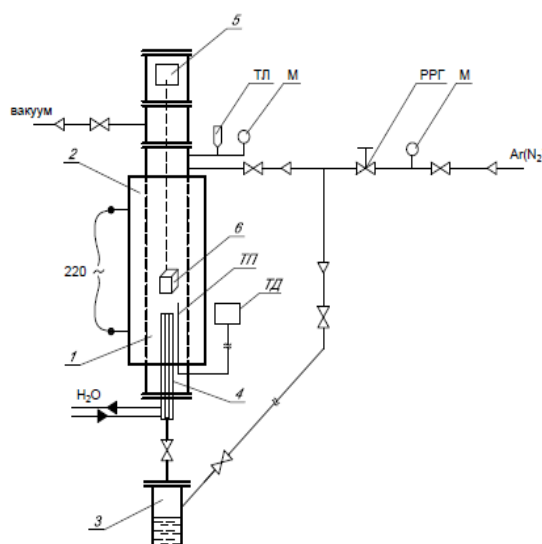


Рисунок 1. Схема реактора для нанесения покрытия из боридов гафния (циркония) и карбидокремниевых осадков. 1 – реактор, 2 – нагреватель, 3 – испаритель, 4 – трубка, 5 – весы, 6 – образец, ТЛ – термопарная лампа, М – мановакууметр, РРГ – регулятор расхода газа, ТП – термопара, ТД – термодат.

По результатам исследований методом электронной сканирующей микроскопии (рисунок 2) показано, что основной процесс осаждения покрытия происходит на поверхности субстрата и практически не имеет места внутри образца, что обусловлено малой скоростью диффузии паров как боргидридов, так и монометилсилана, а также наличием мелких и закрытых пор в материале образцов несмотря на значительную их пористость.

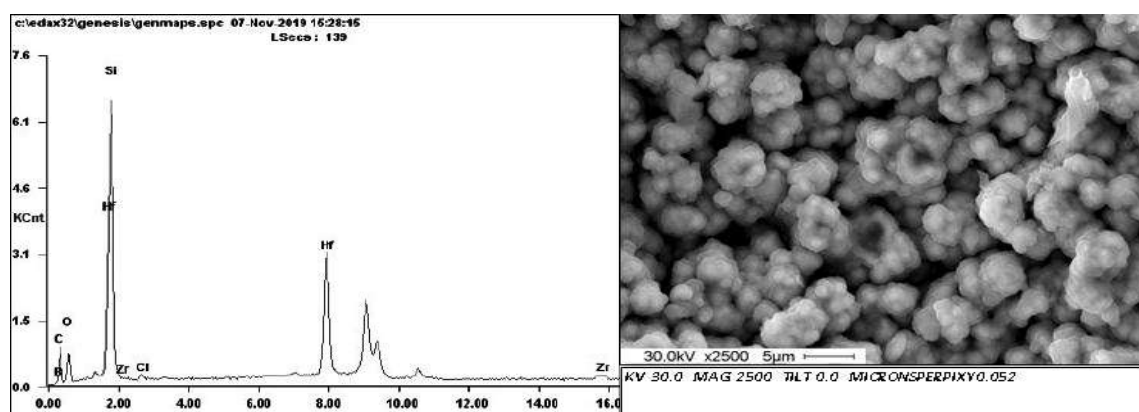


Рисунок 2. Данные электронной микроскопии покрытий из боридов гафния (циркония) и карбида кремния на образцах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан и оптимизирован процесс получения прекурсора (раствора боргидрида гафния (циркония) в изооктане)
2. При отработке режимов осаждения боридов гафния (циркония) и карбидокремниевых осадков на поверхность образцов из УУКМ была показана зависимость привеса от продолжительности процесса.
3. В соответствии с разработанной матрицей экспериментальных режимов проведены процессы по нанесению многослойных покрытий из боридов гафния и карбида кремния на образцы из УУКМ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дугин С.Н., Гребенников А.В., Степанов Г.В., Гуркова Э.Л., Стороженко П.А., Богачев Е.А., Коломийцев И.А. Патент RU 2651024, 18.04.2018, «Способ получения боргидридов титана, циркония, гафния».
2. Дугин С.Н., Гребенников А.В., Богачев Е.А., Гуркова Э.Л., Стороженко П.А., Коломийцев И.А., Степанов Г. В. Патент RU 2675618, 20.12.2018. «Способ нанесения окислительностойких и ультравысокотемпературных покрытий из диборидов титана, циркония и гафния на композиционные материалы».
3. S. Babar, N. Kumar и др. Chem. Mater. 2013, 18, 662-667.
4. S. Jayaraman, Yu Yang и др. J. Vac. Sci. Technol. A 23(6) 2005, 1619-1625.
5. S. Babar, N. Kumar и др. Chem. Mater. 2013, 18, 662-667.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НИА  
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА.**

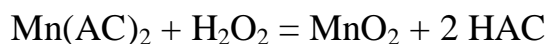
Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) – одни из самых перспективных кандидатов на замену литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Вопрос перехода на новые типы аккумуляторов назрел давно из-за ограниченности запаса кобальта и лития. Для прогресса в различных областях, например, в автомобилестроении или больших стационарных накопителях энергии и т. п., нужны дешёвые и ёмкие аккумуляторы, а литий дорожает год от года. Согласно статистике, потребление лития в 2019 г. по сравнению с 2012 г. выросло в 7 раз. Натрий-ионные аккумуляторы работают по тому же принципу, что и литий-ионные: при заряде такого аккумулятора ионы натрия деинтеркалируются из материала положительного электрода и внедряются в матрицу отрицательного электрода. При разряде эти процессы меняются на обратные.

На данном этапе у натрий-ионной электрохимической системы есть серьёзный недостаток – очень медленная диффузия натрия в твердой фазе, о чем свидетельствуют малые токи отдачи. Причина этого явления заключается в размере ионов натрия, которые на 25% больше, чем у лития. Из-за этого ионы медленно перемещаются и с трудом встраиваются в кристаллическую структуру электродов. До сих пор эта проблема не решена, ведь уменьшить размеры ионов натрия нельзя. Решением проблемы предположительно является переход к наноматериалам.

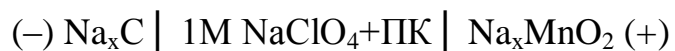
Ранее катодные материалы получали преимущественно твердофазным отжигом, однако так как на керамике сложно получить приемлемые емкостные характеристики в виду низкой гомогенности состава в образце, а также крупного размера ядра частицы, необходимостью дополнительной операции помола, то большинство исследователей в настоящее время все охотнее получают катодные материалы золь-гель методами, распылительной сушкой. Достоинства данных методов в том, что соединения равномерно распределены по объему раствора и при последующей сушке и отжиге гомогенность полученного материала получается значительно выше, чем у керамики. Получить наноразмерные частицы катодного материала можно и гидротермальным методом. Сущность метода в том, что в герметичном автоклаве коллоидный раствор растворяется при большой температуре

и давлении в дисперсной среде. Температура в верхней части автоклава на 40 градусов меньше. Растворенная фаза имеет меньшую плотность из-за повышенной температуры и поднимается вверх, где из-за более низкой температуры раствор пересыщается и кристаллы выпадают на затравке. В результате получают своего рода иглы диаметром около 8-10 нм и длиной в 10-50 раз больше диаметра.

Слоистый  $\text{NaMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  был получен простой окислительно-восстановительной реакцией и последующей гидротермальной обработкой. Вкратце, раствор  $\text{Mn}(\text{AC})_2$  вливают  $\text{H}_2\text{O}_2$  и сильно перемешивают в течение 30 мин. Затем в полученный раствор добавляется стехиометрическое количество  $\text{NaOH}$ . Полученные осадки (реакции соотв. уравнениям) переносят в автоклав с тефлоновой облицовкой из нержавеющей стали, и оставляют в печи при  $150^\circ\text{C}$  в течение 16 ч.



Полученный продукт тщательно фильтруется деионизированной водой на воронке Бюхнера до тех пор, пока pH фильтрата не станет равным 7, и полностью сушится осадок при  $110^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Таким образом, получается свежеприготовленный оксид  $\text{NaMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Чтобы исключить влияние решетчатой воды на характеристики батареи, определенное взвешенное количество  $\text{NaMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , необходимое для электрода, подвергается термической обработке при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Материал  $\text{NaMnO}_2$  быстро запечатывается, чтобы избежать поглощения воды из воздуха и хранится в емкости с прокаленными заранее молекулярными ситами до использования. Условно система, состоящая из полученного материала запишется:



Активная масса, состоящая из оксида, углерода и связующего, наносилась на алюминиевый токосъемник и подвергалась сушке в вакуумной камере при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течении 10 часов дабы избавиться от растворителя и остаточной решетчатой воды. После сушки электрод вновь взвешивался и помещался в перчаточный бокс через передаточную камеру. Так как в полученном образце степень интеркаляции ионов натрия в оксид  $x$  близка к единице, то испытание образца начиналось со стадии разряда. На рисунке 4 представлена разрядная кривая электрода с активной массой из сложного оксида при номинале тока разряда 0,1С в 1М растворе перхлората натрия+ПК.



Измерение параметров производилось относительно графитового электрода сравнения с графитовым вспомогательным электродом. Выбор графитового электрода сравнения обусловлен тем, что он достаточно инертен и стабилен, не покрывается оксидными, карбонатными пленками, его потенциал стабилен во времени, однако обладает недостатком - имеет некий температурный коэффициент. Измерения производились в диапазоне потенциалов 3,8-2,0В относительно натриевого электрода сравнения. Для расчета степени деградации можно пользоваться значениями пиков на ЦВА, однако при испытаниях методом ЦВА про скорости развертки потенциала 0,01В/с сдвигение пиков за 100 циклов не было обнаружено. Это может быть обусловлено малым значением циклов разряда-заряда. На рисунке 5 представлена ЦВА электрода из  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

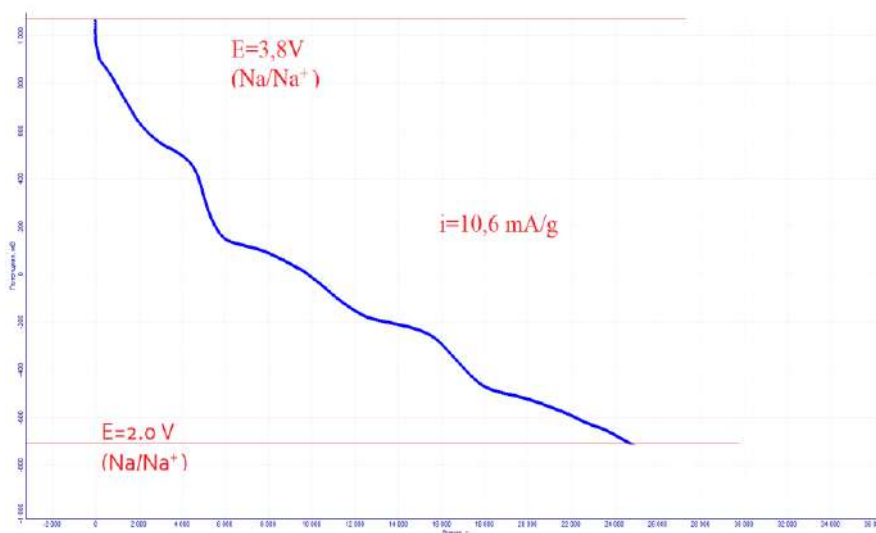


Рисунок 4 – Разрядная кривая положительного электрода  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  в 1М растворе перхлората натрия+ПК при скорости разряда 0,1С относительно графитового электрода сравнения.

Полученная разрядная кривая соответствовала 5 циклу, а ряд горизонтальных площадок соответствуют фазовым переходам. На зарядной кривой (рисунок 6) отмечается то же количество площадок при несколько больших потенциалах из-за поляризации.

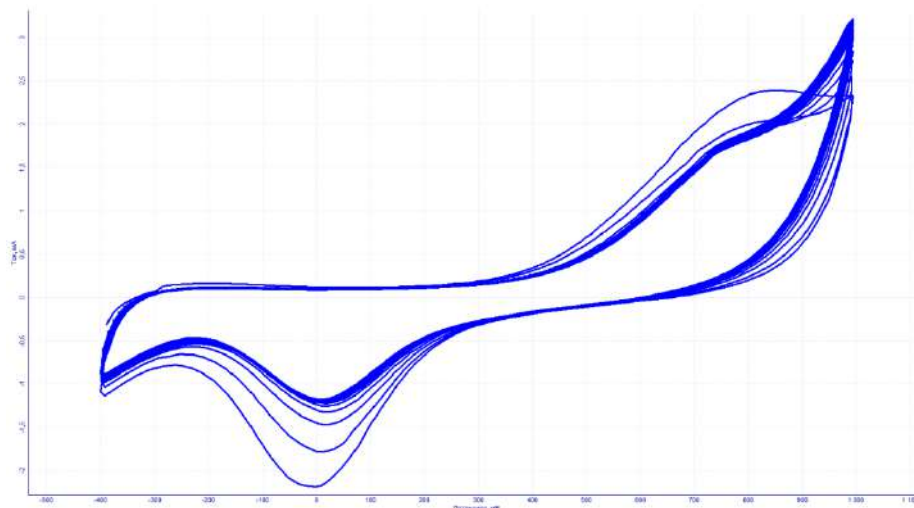


Рисунок 5 – ЦВА положительного электрода  $\text{Na}_x\text{Mn}_3\text{O}_5$  в 1М перхлорате натрия, ПК+ДМЭ при скорости развертки 0,01 В/с относительно графитового электрода сравнения.

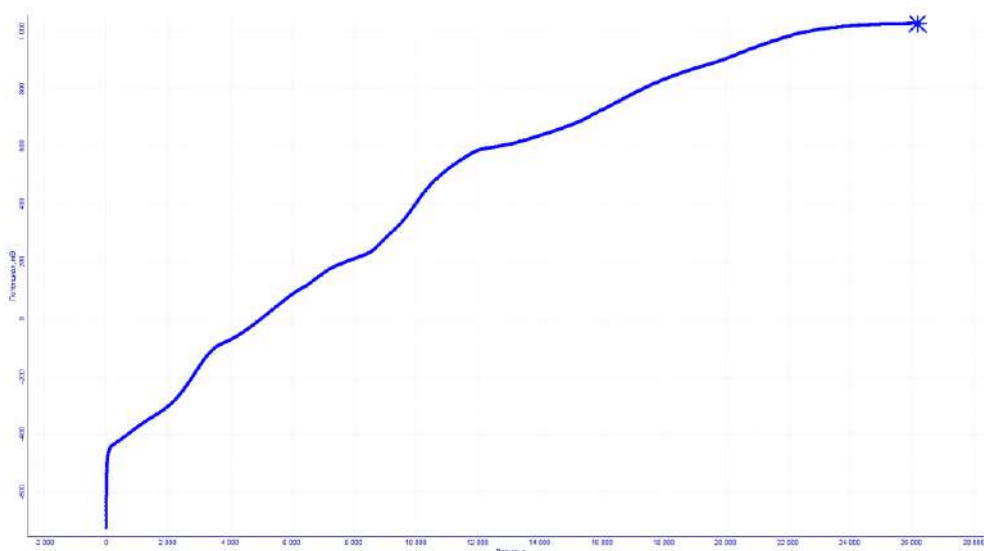


Рисунок 6 – Зарядная кривая положительного электрода  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  в 1М растворе перхлората натрия+ПК при токе заряда 2 мА.

**Заключение:** в результате электрохимических испытаний сложного оксида  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  было установлено, что емкость разряда при токе 0,1С составляет  $93,6 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ , деградации на протяжении проделанных циклов выявлено не было.

УДК 544.032.65

Е.В.Дорофеева<sup>2</sup>, П.Ю.Лобанов<sup>3</sup>, М.Н.Мешков<sup>1</sup>, О.Е.Сидорюк<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Московский физико-технический институт, аспирант,

<sup>2</sup> ИБХ РАН им. академиков М.М.Шемякина и Ю.А.Овчинникова,

<sup>3</sup> АО «НИИ «Полюс» им.М.Ф.Стедьмаха, г.Москва, РФ)

## ОСОБЕННОСТИ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ОПТИЧЕСКОГО СИТАЛЛА

Маркировка деталей в процессе современного производства является важным фактором, обеспечивающим возможность их идентификации в рамках сборочного конвейера. Сопоставление индивидуальных характеристик отдельных образцов с итоговыми результатами технологического процесса является неотъемлемым звеном в системе мер по обеспечению качества выпускаемых изделий.

В связи с этим широкое распространение в настоящее время получило использование лазерной маркировки, которая обеспечивает высокую производительность операции, допускает применимость к широкому классу материалов. При этом наиболее популярны маркеры на базе неодимовых лазеров с длиной волны в области 1 мкм. Вместе с тем, существует круг оксидных материалов с относительно высокой лазерной прочностью в этой области спектра, для которых указанный тип маркеров неприменим. Для них целесообразно использование излучения CO<sub>2</sub> лазера с длиной волны 10,6 мкм, которое хорошо поглощается в поверхностном слое данных образцов.

На Рис.1 представлены типичные результаты воздействия импульсов излучения CO<sub>2</sub> лазера на ряд популярных в квантовой электронике материалов. Во всех случаях длительность импульса составляла 20 мсек, пиковая плотность мощности в пятне 150 мкм была равна 85 кВт/см<sup>2</sup>.

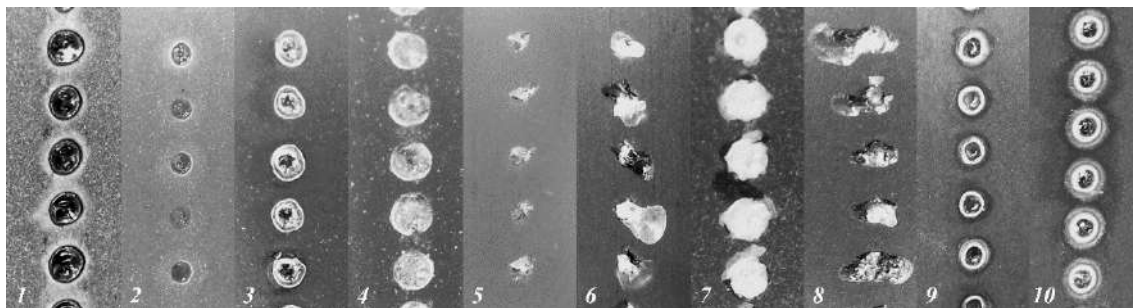


Рисунок 1. Примеры воздействия импульсного излучения CO<sub>2</sub> лазера на поверхность ряда оптических материалов. 1- германат висмута, 2- плавленый кварц, 3- стекло К8, 4- дигидрофосфат калия, 5- алюминат иттрия, 6- алюмоиттриевый гранат, 7- иодат лития, 8- ниобат лития, 9- ситалл СО-115, 10- Zerodur.

Анализ этих данных показывает, что процесс лазерного разрушения оксидных оптических материалов проявляется по-разному. На поверхности ряда монокристаллов (дигидрофосфата калия, алюмината иттрия, алюмоиттриевого граната, иодата и ниобата лития) происходит локальное растрескивание. Наоборот, кратеры с относительно ровными краями наблюдаются у стеклообразных материалов, в том числе на поверхности оптических стеклокерамик. Для них импульсный  $\text{CO}_2$  лазер может рассматриваться в качестве эффективного инструмента микрогравировки.

В настоящей работе основное внимание уделено лазерной маркировке деталей из ситалла СО-115, в частности, подложек лазерных зеркал диаметром 30 мм и толщиной 4 мм.

Решение задачи по выбору оптимальных параметров гравировки с максимальной контрастностью изображений производилось на основе математического моделирования процессов лазерного нагрева поверхности:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} - k \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} \right] = Q, \quad (1)$$

где  $\rho$ ,  $C$  и  $k$  - соответственно плотность, теплоемкость и теплопроводность материала (ситалла);  $T$  - температура,  $Q$  - функция, характеризующая тепловой источник.

В свою очередь для гауссова пучка лазерного излучения, падающего на поверхность в плоскости  $z = 0$ :

$$Q(r, z) = \frac{(1-R)P(t)}{\pi a^2} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right) f(z), \quad (2)$$

где  $R$  - коэффициент отражения лазерного излучения;  $P(t)$  - зависящая от времени мощность лазерного излучения;  $a$  - радиус гауссова пучка лазерного излучения по уровню  $1/e$ ;  $f(z)$  - функция, описывающая распределение поглощения вглубь образца [1].

Расчет температурного поля при интенсивном нагреве усложняется наличием существенных температурных зависимостей ряда параметров материала. Например, для плавленого кварца коэффициент поглощения излучения в области 10 мкм при температуре  $1000^\circ\text{C}$  увеличивается в несколько раз [2], и процесс нагрева может приобретать лавинообразный характер.

По этой причине математическое моделирование производилось в диапазоне относительной термостабильности СО-115 (до  $500^\circ\text{C}$ ). Основное внимание было уделено анализу динамики масштабов нагретой области. На Рис.2 представлены итоги расчета нагрева лазерным пучком диаметром 100 мкм до одинаковой максимальной температуры поверхности при различных длительностях импульса: 1, 10 и 100 мс.

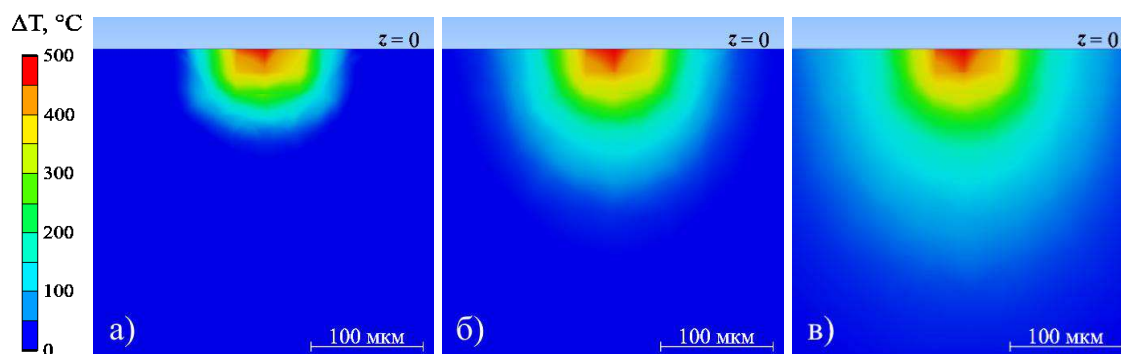


Рисунок 2. Расчетные температурные поля внутри ситаллового образца при лазерном воздействии для длительностей импульса 1, 10 и 100 мс. Достижение одинаковой максимальной температуры поверхности (500 °C) в пучках диаметром 100 мкм при соответствующем подборе плотности мощности лазерного излучения.

В качестве оптимального может быть выбран второй режим, при котором достижима достаточная глубина проплава материала при сохранении относительно небольшого расширения зоны потенциального разрушения. Это может обеспечить требуемые контрастность и разрешение при формировании изображения лазерной гравировкой. В спроектированной установке (Рис.3а) импульсы длительностью 10 мс со скважностью 7 формируются из непрерывного лазерного излучения посредством электромеханического модулятора.

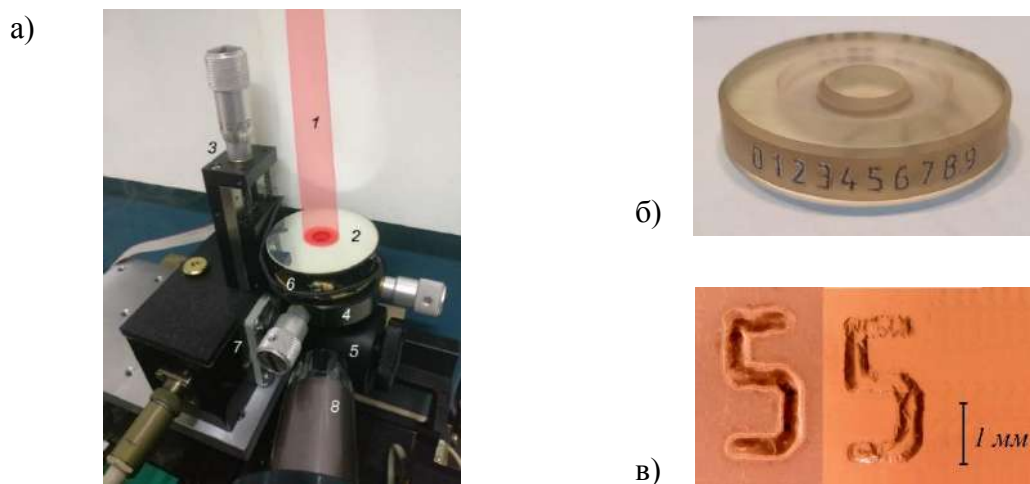


Рисунок 3. а) Общий вид рабочей зоны установки лазерной гравировки боковой поверхности ситалловой подложки (1 – излучение  $\text{CO}_2$  лазера; 2 – зеркало с алюминиевым покрытием; 3,4 – юстировочные устройства; 5 – держатель образцов; 6 – электромеханическое устройство двухкоординатного позиционирования расположенной на нем линзы из  $\text{ZnSe}$ ; 7 – шаговый двигатель для поворота образцов; 8 – цифровой микроскоп); б) пример лазерной гравировки; в) увеличенное изображение символа до и после химического травления.

Излучение (1)  $\text{CO}_2$  лазера (Рис.3а) падает вертикально на алюминиевое зеркало (2) с отверстием, под которым находится линза из монокристаллического селенида цинка. Юстировочные устройства (3) и (4) обеспечивают фокусировку излучения на выбранную область боковой поверхности образца, установленного в держателе (5). Сканирование сфокусированного пучка лазерного излучения по поверхности образца производится с помощью электромеханического устройства (6) двухкоординатного позиционирования расположенной на нем линзы. Поворот образца производится шаговым двигателем (7), на оси которого укреплен держатель образцов (5). Контроль процесса настройки и хода операции гравировки производится с помощью цифрового USB микроскопа (8), изображение с которого передается на монитор компьютера.

Дополнительно имеются не показанные на Рис.3 регулятор и измеритель мощности лазерного излучения, драйверы для управления шаговыми двигателями (7) и устройства прецизионного позиционирования (6).

Удаление продуктов лазерной абляции и деструкции материала производилось при последующем травлении в смеси фтористоводородной и серной кислот в присутствии глицерина [3]. В этой технологии активным травящим реагентом является  $\text{HF}$ , а  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – агентом, превращающим продукты реакции в растворимые соли. Глицерин способствует равномерному распределению реакционно-способных ионов и достижению низкой шероховатости поверхности образца.

На Рис.3 б), в) представлены примеры маркировки оптической детали на ее боковой поверхности с помощью лазерной гравировки, в том числе до и после химического травления.

Внедрение технологии лазерной маркировки в производство приборов квантовой электроники позволило исключить ошибки, обусловленные человеческим фактором, повысило степень автоматизации учета деталей, улучшило внешний вид оптических деталей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V.Kozhukharov, D.Dimitrov, D.Tonchev. Interaction of  $\text{CO}_2$  laser radiation with glasses. *Infrared Phys.* 1989, Vol. 29, No. 24, pp. 415-422
2. T.Doualle, L.Gallais, P.Cormont, D.Hebert, P.Combis, J.-L.Rullier. Thermo-mechanical simulations of  $\text{CO}_2$  laser-fused silica interactions. *Journal of Applied Physics.* 2016, Vol.119, No.11, pp.113106 -10
3. А.А.Дворский, В.П.Маслов, М.М.Скачков. Травильный раствор. А.с.№779323, бюллетень №42, 1980

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

Цель данного исследования – получение металлизированных глазурей для майоликовых изделий, синтезированных с использованием местных глинистых компонентов.

Получение покрытий велось на основе прозрачной глазури алюмоборосиликатной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

К фритте прозрачной глазури в качестве добавки применялся оксид меди (II), вводимый в количестве 7,5–25,0 мас. % с шагом варьирования содержания – 2,5 мас. %.

Глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина) играла роль мельничной добавки и вводилась в количестве 10 мас. % вместе с азотнокислым калием, количество которого составляло 0,8 мас. %. Компоненты вводились сверх 100 мас. % составляющих смеси.

Приготовление суспензии велось путем совместного помола фритты, калиевой селитры и огнеупорной глины в мельнице Speedy-1 (Италия) до остатка на сетке № 0056 ( $10858 \text{ отв./см}^2$ ), составляющего 0,5–1,0 мас. % сырья. Влажность шликера составляла 42–45 мас. %, плотность по ареометру –  $1430\text{--}1460 \text{ кг/м}^3$ . Глазурь наносилась на керамическую основу, прошедшую обжиг на утиль и имеющую водопоглощение 15–19 %, ТКЛР –  $51,8 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ . Покрытия наносились методом окунания. Политой обжиг велся в камерной электрической печи со скоростью нагрева  $150 \text{ }^\circ\text{C/ч}$  при температуре 980–1000  $^\circ\text{C}$ . Выдержка при максимальной температуре составляла 1,5 ч.

Исследование свойств глазурных суспензий вели в соответствии с СТБ 841 «Изделия керамические народных художественных промыслов. Общие технические условия».

Цвет покрытий определяли по атласу цветов ВНИИ им. Д.И. Менделеева. Определение цветовых характеристик осуществляли с использованием спектрофотометра PROSCAN 122 (Германия – Республика Беларусь). Относительные спектры отражения снимали в диапазоне длин волн 390–790 нм. По спектрам отражения, снятым с поверхности исследуемых образцов, рассчитывали координаты цвета. Затем по графику МКО определяли доминирующую длину волны  $\lambda_D$  и насыщенность (чистота) цвета  $S$ . Цветовой тон покрытий находился в интервале 490–600 нм. Чистота цвета 19–30 %, яркость цвета составляла 28–49 %.

Цветовые характеристики глазурного покрытия обеспечивались от зеленого при содержании  $\text{CuO}$  в составе глазурного шликера 7,5–10,0 мас. %. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{CuO}$  приводило к черной металлизированной окраске, которая обеспечивалась при содержании  $\text{CuO}$  12,5–20,0 мас. %. Дальнейшее повышение содержания  $\text{CuO}$  обеспечивало черно-серую окраску. Изменение блеска происходило от зеркального (7,5–15,0 мас. %  $\text{CuO}$ ) до полуматового (12,5–17,5 мас. %  $\text{CuO}$ ) и матового (20,0 мас. %  $\text{CuO}$  и более). Значения блеска соответственно составляли 68–100 % (блестящие покрытия), 55–45 % (полуматовые) и 5–28 % (матовые).

Дифференциально-сканирующей калориметрией синтезированных глазурей установлено наличие 2-х эндозффектов: при 620–715 °С, обусловленных изменением теплоемкости образцов вследствие размягчения и при 920–985 °С – за счет плавления оксида меди. Также следует отметить, что с ростом содержания  $\text{CuO}$  оба эндотермических эффекта смещаются в сторону более низких температур.

Температурный коэффициент линейного расширения глазурной фритты, применяющейся в исследованиях, составляет  $57,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Введение  $\text{CuO}$  приводит к повышению значений термического расширения до  $62,3 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  в исследованном интервале содержания  $\text{CuO}$ , что отражено на рисунке 1а.

Глазурные покрытия обладают высокой химической устойчивостью к миграции алюминия и бора в модельные среды, имитирующие пищевые жидкости. Миграция бора 1 % раствор уксусной кислоты как при 80 °С, так и при комнатной температуре не обнаружена для всех покрытий. Не обнаружена также миграция алюминия в водную вытяжку при 80 °С. Что касается миграции меди в водную вытяжку при 80 °С, нормативным требованиям отвечают покрытия, содержащие  $\text{CuO}$  в количестве 7,5–15,0 мас. %.

Известно, что в воздушной среде при нормальном давлении оксид меди – тенорит [1], диссоциирует при температуре около 1000 °С по реакции  $4 \text{ CuO} \rightarrow 2 \text{ Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ , а затем, в случае медленного охлаждения, возможно образование эвтектической смеси, включающей 32 мас. %  $\text{CuO}$  и 68 мас. %  $\text{Cu}_2\text{O}$  с ее температурой плавления 1080 °С [2]. В нашем случае при формировании глазурного расплава, очевидно, происходит плавление смеси  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  с образованием меньшего или большего количества эвтектической жидкости в зависимости от того, какое количество  $\text{CuO}$  успевает перейти в  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Кроме того, необходимо учитывать, что в расплаве может происходить диссоциация  $\text{Cu}_2\text{O}$  по реакции  $2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{O}_2$  с последующим плавлением меди [2]. Этим объясняется наличие эндотермических эффектов на



термограммах глазурных стекол, причем в расплавах, очевидно, этот процесс происходит при более низких температурных режимах. Следует отметить, что с ростом содержания количества  $\text{CuO}$  в составе глазурных покрытий температура процесса плавления смещается в сторону более низких значений температур.

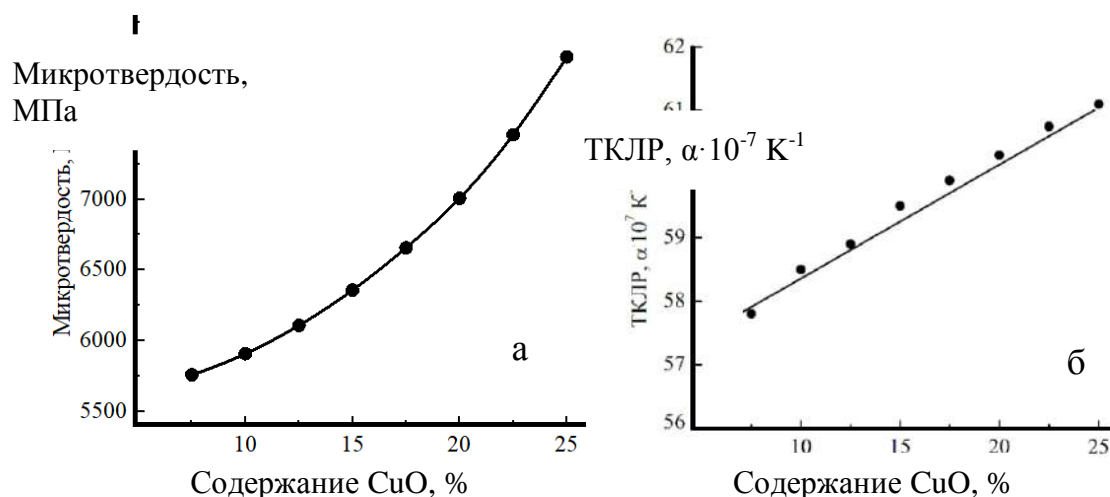


Рисунок 1 – Зависимости микротвердости (а) и ТКЛР (б) металлизированных глазурей от количественного содержания  $\text{CuO}$

Термостойкость исследованных покрытий находится в интервале  $240\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$  и закономерно снижается с повышением значением ТКЛР.

Значительная термостойкость изделий обусловлена интенсивным взаимодействием глазурного покрытия с керамической основой, при наплавлении её на многокарбонатную керамическую массу. Очевидно, образовавшиеся при обжиге керамической основы оксиды кальция, магния за счет разложения карбонатов в значительной степени растворяются в высоковязком расплаве глазури, обеспечивая формирование развитого промежуточного слоя, что обеспечивает также повышение физико-химических свойств покрытий.

Значения микротвердости покрытий (рисунок 1б) металлизированных глазурей возрастает с увеличением содержания  $\text{CuO}$  в составах и находится в интервале  $5900\text{--}8200$  МПа.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в металлизированных глазурных суспензиях процесс термической обработки обеспечивает формирование на поверхности глазурного стекла кристаллической фазы куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  в составах, содержащих  $\text{CuO}$  в количестве  $7,5\text{--}10,0$  мас. %. Более высокое содержание  $\text{CuO}$  приводит к кристаллизации тенорита  $\text{CuO}$ .

Электронно-микроскопическими исследованиями поверхности покрытий (рисунок 2) установлено наличие таблитчатых кристаллов. Длина их составляет от 25 до 125 мкм, ширина – 6–15 мкм.

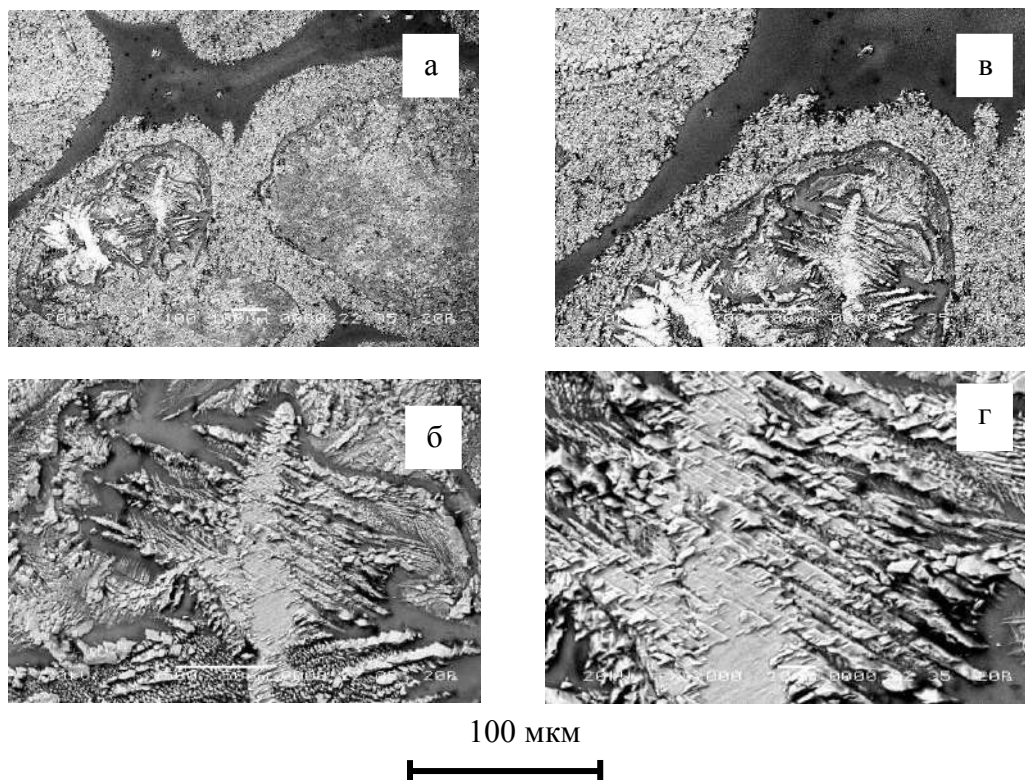


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий, содержащих  $\text{CuO}$ , мас. %:  
а – 7,5; б – 10,0; в – 12,5; г – 25,0

Крупные кристаллы ориентированы равномерно по поверхности, промежутки между ними заполнены кристаллическими образованиями преимущественно дендритового и скелетного габитусов.

Апробация синтезированных глазурей в условиях ОАО «Белхудожкерамика» подтвердила высокое качество и обеспечение соответствие покрытий требованиям нормативно-технической документации.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Некрасов Б.В. Курс общей химии. М. Госхимиздат, 1961. 973 с.
- 2 Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова В.Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра. 1974. С. 182 – 187.

## ОЦЕНКА ПАЯЕМОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЕТАЛЕЙ И ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

Поскольку в каждом электронном изделии имеется печатная плата и компоненты, особое внимание уделяется качеству их сборки и монтажа, в частности качеству паяных соединений электронных компонентов [1].

Паяемость – это способность материала смачиваться расплавленным припоем, вступать с ним в химическое взаимодействие и образовывать качественное паяное соединение. Паяемость определяется физико-химической природой материалов и припоя, методом и режимами пайки, флюсующими средами, условиями подготовки паяемых поверхностей.

Пайка должна обеспечивать образование герметичных соединений и требуемую прочность сборки при различных температурах работы. Для выполнения указанных функций расплавленный припой должен:

- хорошо смачивать соединяемые поверхности и проникать во все зазоры соединения, что позволяет определить его смачивающую способность;

- растекаться по поверхности металлов, что позволяет получить информацию о характеристиках припоев в зависимости от химической и физической природы соединяемых поверхностей.

Для образования паяного соединения необходимо смачивание поверхности основного металла расплавом припоя, что определяет возможность дальнейшего образования между ними химических связей. Смачивание материала заключается в замене межатомных связей в твердой фазе на образование металлической, ковалентной или иной связи атомов основного материала с припоем на границе раздела между ними. Количественной характеристикой смачивания является угол смачивания  $\theta$ , а растекания – коэффициент растекания, которые определяются из соотношений:

$$K_s = S_p / S_0, \quad (1)$$

где  $S_p$  – площадь растекания припоя;  
 $S_0$  – площадь исходной заготовки припоя.

Отличной паяемости соответствуют значения  $\theta < 10$ ,  $K_p > 1$ , хорошей  $10 < \theta < 25$ , удовлетворительной и  $\theta < 90$ . Зависимости коэффициента растекания по площади от угла смачивания и массы дозы припоя приведены на рисунке 1.

Коэффициент растекания припоя также определяют по высоте капли припоя до и после растекания и по их соотношению оценивают паяемость. По данной методике значение коэффициента растекания припоя [2] рассчитывают исходя из высоты капли припоя после растекания.

$$K_h = \frac{(H_0 - H_p)}{H_0} = 1 - \frac{H_p}{H_0}, \quad (2)$$

где  $H_p$  – высота капли припоя после растекания;

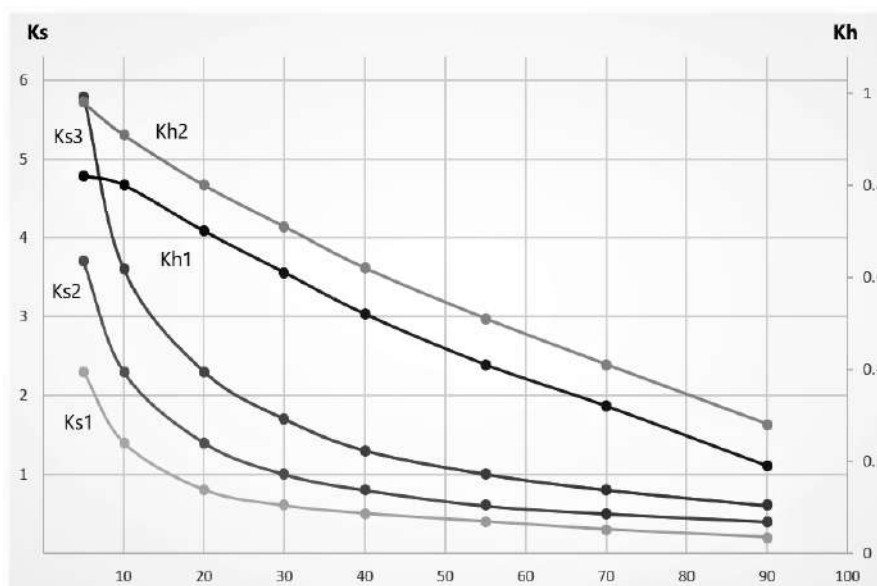
$H_0$  – высота "лежащей" капли припоя до растекания, которая находится из условий несмачивания поверхности.

$$H_0 = \sqrt{\frac{2\sigma_{1,2}(1 - \cos \theta)}{\rho g}}, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность припоя;

$g$  – ускорение силы тяжести;

$\sigma$  – поверхностное натяжение на границе припой–металлическая поверхность.



$Kh_1 = 3,82$  мм;  $Kh_2 = 4,24$  мм,  $K_{s1}$  - 125 мг;  $K_{s2}$  - 250 мг;  $K_{s3}$  - 500 мг

Рисунок 1 – Зависимости коэффициентов растекания по высоте капли от угла смачивания и начальной высоты  $Kh$  и от массы дозы припоя  $K_s$

На рисунке 2 показана капля припоя после растекания. Если смачивание отсутствует, то выражение (5) принимает вид:

$$H_0^2 = \frac{4\sigma}{\rho g}. \quad (4)$$

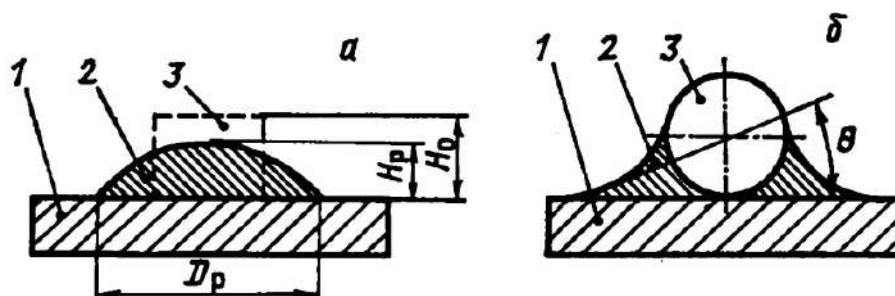


Рисунок 2 – Параметры капли припоя при оценке паяемости

Для измерения высоты капли припоя после растекания предложена методика бесконтактного измерения высоты капли припоя с помощью индуктивного преобразователя. Для этой цели использовались два индуктивных преобразователя G1 и G2, два высокочастотных генератора Z, смеситель частоты UB, интегратор A1 и записывающее устройство P. Сбалансированная схема позволяет компенсировать изменение частоты, вызванное нагревом индуктивных преобразователей, и повысить точность измерений. Регистратор измеряет дифференциальную частоту, полученную в смесителе частоты.

Перед началом испытаний в центре образца с покрытием наносят навеску припоя дозированной массы 250 мг и дозированный объем флюса 0,01 мл. Индуктивный преобразователь располагают на плоской заготовке припоя таким образом, чтобы игла фиксировала осевую симметрию преобразователя и заготовки припоя. Секундомером фиксируют начало и конец растекания припоя, а высоту капли припоя определяют по показаниям прибора.

Припой расплавляется с помощью резистивного нагревательного элемента H, на котором размещается образец для испытания. Контроль температуры осуществляется с помощью термопары, погруженной в дозированную каплю припоя на поверхности образца и подключенной к электронному измерителю-стабилизатору температуры UZ2. Обработка данных осуществляется с помощью контроллера PIC, визуальный вывод информации производится на светодиодные индикаторы P. Для повышения точности измерений, а также для устранения температурного фактора в преобразователе использовались два одинаковых индуктора и частотомер на микроконтроллере (рисунок 3).

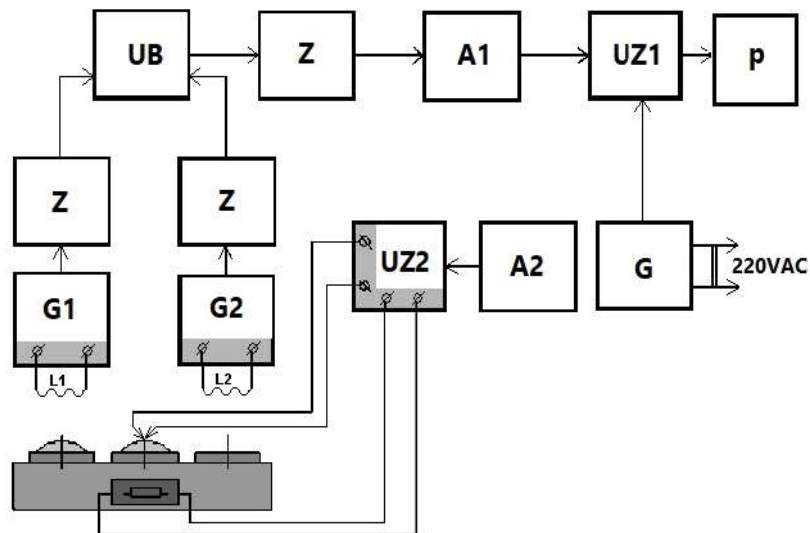


Рисунок 3 – Схема прибора для оценки паяемости покрытий по измерению высоты капли припоя

Основными параметрами прибора являются разрешение по высоте капли припоя, который определяется по чувствительности устройства и разности частот индуктивных датчиков за счет воздействия на них капли припоя. Для перехода от промежуточных измеряемых значений к коэффициенту расширения, строится специальная диаграмма. Точность определения коэффициента растекания вышеуказанным прибором в 1,5 раза выше, чем при использовании альтернативных стандартных методов.

Методы испытаний на паяемость позволяют объективно и точно оценить способность компонентов к пайке при определенном времени и заданной температуре процесса пайки. Наиболее достоверными являются методы оценки паяемости гальванических покрытий по растеканию дозированной массы припоя и силе смачивания припоем поверхности образца.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Coombs, Clyde F. Printed Circuits Handbook. / Clyde F. Coombs, Harry T. Holden. N.Y.: McGraw-Hill Education, 2016.
2. Ланин, В.Л. Оценка паяемости электронных компонентов и деталей в электронике / В.Л. Ланин // Компоненты и технологии, 2008. № 2, С. 28-32

## **ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ФОТООТВЕРЖДЕННЫХ 3D-СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МЕТАКРИЛОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИЛАКТИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

Полимерные биосовместимые материалы, в частности полилактиды (ПЛА), стали востребованы с развитием методов регенеративной медицины и тканевой инженерии. Контролируемое изменение физико-механических свойств ПЛА может быть достигнуто направленной химической модификацией концевых гидроксильных групп введением полимеризационноспособных фрагментов с последующей фото- или термополимеризацией. Использование в качестве среды для химической модификации сверхкритического диоксида углерода (ск-СО<sub>2</sub>, критическая точка 31,1°C и 7,38 МПа) позволяет избежать ингибирования реакции и трудоемкой стадии удаления растворителя из реакционной смеси, сопровождающуюся частичным осмолением продуктов реакции, за счет способности ск-СО<sub>2</sub> при снижении давления полностью удаляться из системы.

В данной работе в среде ск-СО<sub>2</sub> (40°C, 9,0 МПа) осуществлена модификация полилактида по реакции уретанообразования для введения в ПЛА метакрилатных групп с непредельными связями и проведено отверждение модифицированного полилактида путем фотополимеризации с получением сшитых 3D-структур (скаффолдов).

Из-за меньшей реакционной способности гидроксильной группы ПЛА по сравнению с гидроксильной группой монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ) для увеличения выхода метакрилатного производного ПЛА в среде ск-СО<sub>2</sub> реакцию проводили в два этапа с последовательным добавлением реагентов:

1. ПЛА + Изофорондиизоцианат (ИФ) → Изоцианатное производное ПЛА (И-ПЛА)
2. И-ПЛА + МЭГ → Метакрилатное производное ПЛА

Показано, что проведение реакции уретанообразования в ск-СО<sub>2</sub> в две стадии позволяет увеличить выход модифицированного полилактида до 82%. При этом образующиеся в ходе реакции побочные продукты и остаточные реагенты не препятствуют процессу дальнейшей фотополимеризации и удаляются на стадии промывания скаффолдов тетрагидрофураном и водой.

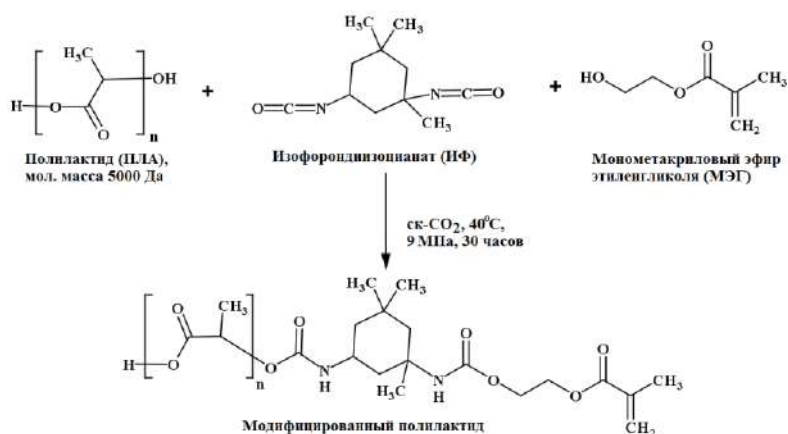


Рис 1. Схема реакции модификации полилактида через реакцию уретанообразования в среде СК-СО<sub>2</sub>.

Из модифицированного полилактида методом лазерной стереолитографии получены скаффолды определенной геометрии. Установлено, что оптимальное содержание сшивающего агента (ОУМ), позволяющее получать стабильные жёсткие сшитые структуры, составляет около 15 %. Модуль Юнга сшитых структур зависит, в том числе, от способа фотоотверждения: наибольшим модулем Юнга обладали структуры, сформированные при помощи однофотонной стереолитографии. Показано, что использование метакрилатных модифицирующих агентов и среды СК-СО<sub>2</sub> позволяет получить материал с невыявленной цитотоксичностью, способный к структурированию с помощью лазерных аддитивных технологий для использования полученных материалов в тканевой инженерии.

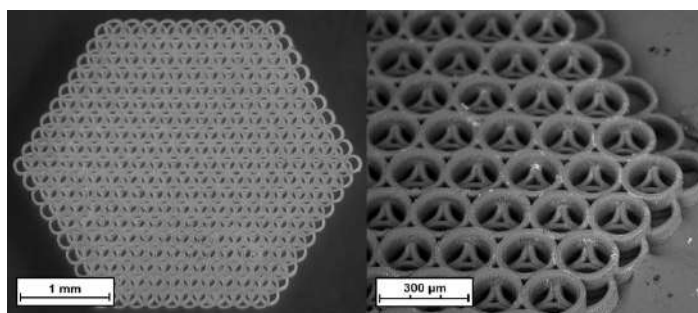


Рис 2. Скаффолды, полученные в результате двухфотонной полимеризации композиции, состоящей из модифицированного метакрилатсодержащего ПЛА, 15% масс. ОУМ и 5% фотоинициатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00968.



Е.Е. Шумская,  
(ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск)  
Е.Г. Куцкевич, О.А. Алисиенок  
(БГТУ, Минск)

## **ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР В ПОРАХ ИОННО-ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН.**

Новые разработки в области робототехники, здравоохранения и безопасности подчеркивают важность создания недорогих, эффективных и простых в использовании датчиков. Задачами для гибкой электроники являются гибкие дисплеи, электронная кожа, биоинтегрированные устройства, аккумуляторы, а также навигационные модули, системы отслеживания тела и контроля положения. Компактность и эргономичность вместе с высокой эффективностью и малой ценой чувствительных элементов становятся важными факторами для успешного использования датчиков. Высокая чувствительность и разрешение, низкое энергопотребление, миниатюризация с высокой степенью интеграции, простота изготовления, достаточная гибкость для установки на искривленных поверхностях, надежность при работе в суровых условиях, высокие характеристики защиты от помех и т. д. также являются основными задачами разработчиков [1].

Достижения в области материаловедения, химических исследований, микроэлектроники позволяют создать новый класс гибких / растягиваемых электронных систем, модулей беспроводной связи и электрохимических биосенсоров. Существует несколько основных принципов работы:

- гибкие электрохимические сенсорные и эпидермальные микрофлюидные («эпифлюидные») технологии [2],
- датчики на основе наноматериалов, работающие с использованием следующих физических эффектов: термоэлектрические, пьезоэлектрические, различные магнитные явления, а также емкостные, резистивные устройства и т. д.) [3],
- датчики деформации преобразуют механическую деформацию в электрический сигнал [4],
- электрофизиологические датчики, также называемые биопотенциальными электродами, регистрируют биоэлектрические сигналы в биологических тканях [5],

температурные сенсоры и т.д.

Для разработки гибких датчиков используются распространенные полимеры: полидиметилсилоксан, полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиэтиленнафталат (ПЭН), бутилкаучук и т. д. Любой полимер, используемый для создания подложки, зависит от области применения, для которой будет использоваться датчик. Electrodes являются проводящей частью датчика, которая взаимодействует с рассматриваемым материалом для определения его свойств. Electrodes в гибких датчиках разрабатываются из различных видов наночастиц. Размер этих наночастиц варьируется от нанометра до нескольких микрометров в зависимости от типа наноматериала. Наночастицы могут быть разделены на различные типы, такие как нанотрубки, наноленты, нанопластинки, нанопроволоки и т. д. Эти типы различаются по площади поверхности, механическим и термическим свойствам, а также по электропроводности.

Для шаблонного синтеза Ni были использованы ионно-трековые шаблоны из полиэтилентерефталата: толщина  $11,8 \pm 0,2$  мкм, флюенс облучения  $10^7$  см<sup>-2</sup>, диаметр пор 500 нм, 2,5\*2,5 см. Для создания катодного слоя был выбран метод магнетронного распыления с использованием магнетрона Jeol JFC-1600 (рис. 1). Толщина слоя золота была выбрана до 20 нм, чтобы слой частично выступал за края пор, не закрывая их полностью. На плёнку ПЭТФ закрепляли маску и производили напыление. Для получения образцов осаждение производилось в электрохимической ячейке двухэлектродным способом в потенциостатическом режиме при разности потенциалов 1,5В из электролита:  $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (pH= 3), температура 25 °С.

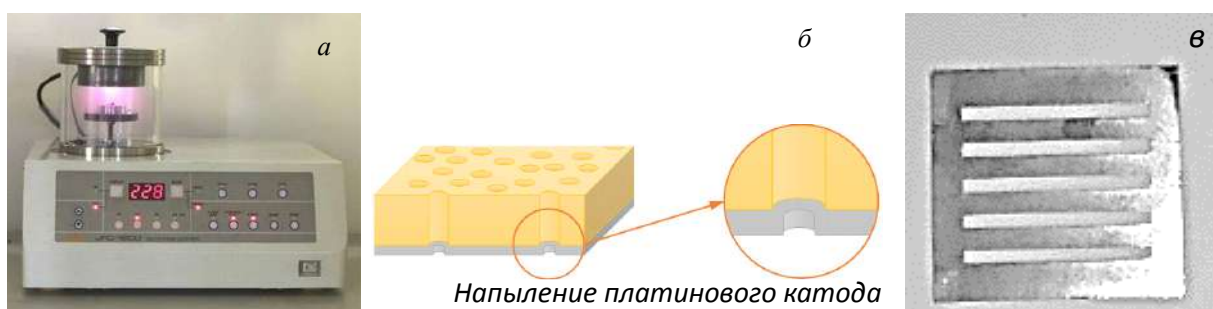


Рисунок 1 – Напыление катодного слоя (а), схема напыления золотой проводящей подложки (б), маска (в)

Морфология синтезированных массивов нанотрубок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Hitachi TM3030) с возможностью энергодисперсионного анализа BrukerXFlash MIN SVE. Внутренние диаметры нанотрубок определялись с помощью метода газопроницаемости при избыточном

давлении 8–20 кПа с шагом 4 кПа. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ). Для идентификации фаз было использовано программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 с международной базой данных ICDD PDF-2.

Основной задачей проводимой экспериментальной работы было установления качества получения рисунка при осаждении нанотрубок в поры полимерных ионно-трековых шаблонов. Рисунок был получен при напылении катодного слоя через трафарет – пластину из алюминия с миллиметровыми прорезями. На рисунке 2а показана полимерная пленка с напыленным катодом и осажденным в поры Ni.

На микрофотографии на сколе (рис. 2 г) видны нанотрубки в порах ПЭТФ пленки. Длина нанотрубок не превышает 8 мкм. С лицевой (рис. 2б) и изнаночной стороны (рис. 2 в) заметна четкая граница раздела металл-полимер.

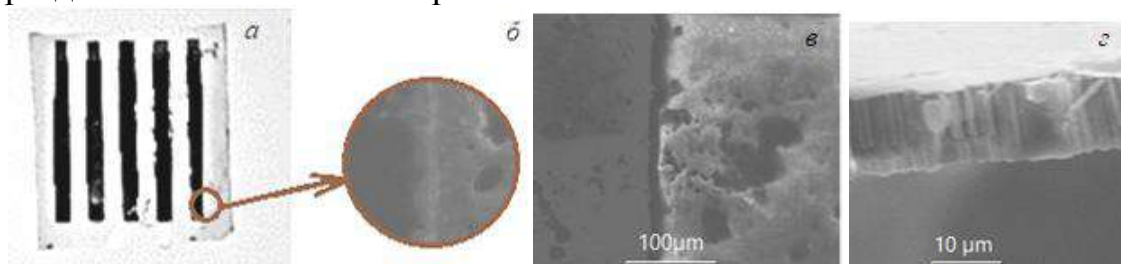


Рисунок 2 – ПЭТФ пленка со слоем катода и осажденным в поры Ni (а), микроснимки образца: лицевая сторона (б), изнаночная сторона (в), скол (г)

Одной из задач исследования было определить точность нанесения катодного слоя через маску. На рисунке 3 представлена микрофотография границы раздела металл-полимер.

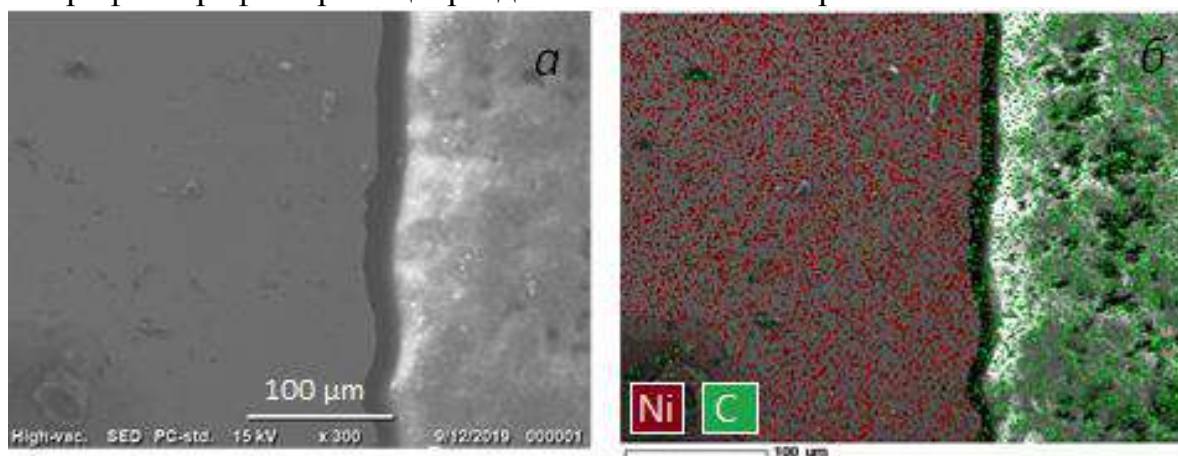


Рисунок 3 – Граница раздела металл-полимер (а), элементный анализ (б)

Можно выделить 4 основные области, встречающиеся по всему образцу (слева –направо): равномерный слой Me, область тени, шлейф катодного слоя, полимер. Таким образом, при напылении возникает шлейф катода слишком тонкий для осаждения. Полученный трехмерный рисунок имеет микронную точность и требуются дополнительные исследования для отработки качественного нанесения рисунка катодного слоя. Тем не менее, осаждение в поры ионно-трековых мембран является хорошо отработанная методика, позволяющая получать повторяемые результаты.

Структурные параметры осажденных нанотрубок были получены методом рентгенофазового анализа. Образцы были исследованы с помощью метода вибрационной магнитометрии (рисунок 4). Никелевые нанотрубки имеют характерную для чистого никеля гранецентрированную кристаллическую решетку. Структурные параметры полученных никелевых нанотрубок свидетельствуют о малом количестве дефектов. Параметр кристаллической решетки несколько отличен от стандартного (3,524 Å). Основное кристаллографическое направление [111], что свидетельствуют об основном направлении роста вдоль оси нанотрубки.

Петли гистерезиса отличны для параллельного и перпендикулярного направления магнитного поля относительно оси нанотрубок, что свидетельствует о выраженной магнитной анизотропии образцов, связанной со значительным вкладом кристаллографической анизотропии никеля. Ось легкого намагничивания совпадает с кристаллографическим направлением [111].

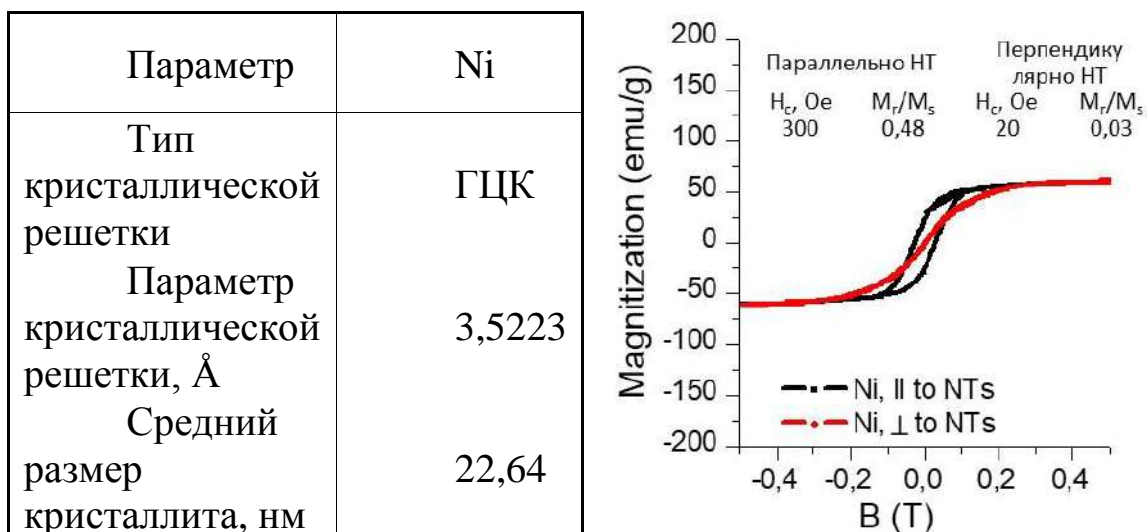


Рисунок 4 – Структурные и магнитные характеристики образца.

Предложенный метод электрохимического осаждения в поры ионно-трековых шаблонов по заданному рисунку позволяет получать

требуемую точность в воспроизведении рисунка, а также синтезировать наноструктуры с заданной морфологией, структурными и физическими свойствами. Обнаруженная при изучении петель гистерезиса анизотропия магнитных свойств позволяет рассматривать полученные элементы в качестве датчиков направления магнитного поля. Такие датчики обладают не только простой конструкцией, но и за счет использования в качестве основы гибкой полиэтилентерефталатовой подложки, могут применяться на подвижных и сложнопрофильных поверхностях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Z. Han *et al.*, “Artificial Hair-Like Sensors Inspired from Nature : A Review,” vol. 15, pp. 409–434, 2018.
- [2] J. Choi, R. Ghaffari, L. B. Baker, and J. A. Rogers, “Skin-interfaced systems for sweat collection and analytics,” no. February, pp. 1–10, 2018.
- [3] N. Pérez *et al.*, “High-performance giant magnetoresistive sensorics on flexible Si membranes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 15, 2015, doi: 10.1063/1.4918652.
- [4] J. C. Costa, F. Spina, P. Lugoda, L. Garcia-garcia, D. Roggen, and N. Münzenrieder, “Flexible Sensors — From Materials to Applications,” pp. 1–83, 2019, doi: 10.3390/technologies7020035.
- [5] S. Yao, P. Swetha, and Y. Zhu, “Nanomaterial-Enabled Wearable Sensors for Healthcare,” *Adv. Healthc. Mater.*, vol. 7, no. 1, p. 1700889, 2018, doi: 10.1002/adhm.201700889.

**СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ШПИНЕЛЬНОЙ  
СТРУКТУРЫ В СИСТЕМЕ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -NiO**

В настоящее время актуальна задача расширения ассортимента керамических изделий. В связи с этим к ним предъявляются все более высокие требования не только к физико-механическим свойствам, но и декоративным характеристикам. Керамические пигменты, используемые для декорирования керамических изделий, импортируются из-за границы и имеют высокую стоимость. Поэтому получение пигментов широкой цветовой гаммы на основе недефицитных материалов для окрашивания керамических изделий является перспективным направлением исследований.

Синтез пигментов осуществляется за счет внедрения в кристаллические решетки-акцепторы шпинелей, муллита, корунда красящих ионов и получения твердых растворов [1]. Достигается это путем изоморфного замещения ионов, входящих в кристаллическую решетку, на ионы переходных металлов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.). Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1100-1300°C). Условием изоморфного замещения является близость значений ионных радиусов и зарядов ионов [2].

Цель работы – разработка составов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -NiO для синтеза пигментов шпинельной структуры, обладающих высоким коэффициентом отражения света, повышенной термической и химической стойкостью.

Синтез пигментов осуществлялся с использованием технического глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксидов NiO и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Порошки исходных компонентов подвергались тщательному совместному измельчению и перемешиванию. Подготовленные образцы обжигали в электрической печи при температурах 1000°C, 1100°C, 1200°C с выдержкой 1 час.

Установлено, что оптимальной является температура 1200°C, при которой получены пигменты средней плотности, имеющие насыщенную окраску светло-зеленого, зеленого, салатного цвета.

Образование пигментов зеленого цвета в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -NiO вероятно, обусловлено тем, что ионы хрома стремятся занять положения в тетраэдрических вакансиях в шпинели. Увеличение

содержания оксида хрома в составах масс приводит к формированию более насыщенного зеленого цвета.

По мере увеличения содержания ионов  $\text{Cr}^{3+}$  происходит насыщение и заполнение тетраэдрических вакансий в шпинели, и ионы хрома, заполнив тетраэдры, начинают более интенсивно заполнять октаэдры. Вероятно, происходит изоморфное замещение ионов  $\text{Al}^{3+}$  на ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , что обусловлено близкими значениями ионных радиусов.

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что наряду с формированием алюмохромовой шпинели, наблюдается образование шпинели состава  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , а также твердый раствор  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ .

Установлено, что в результате синтеза пигментов при температуре более  $1100^\circ\text{C}$  происходит переход  $\gamma$ ,  $\beta$ -форм в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

По мере повышения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели, и снижение интенсивности пиков, принадлежащих, оксидам никеля и хрома, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Незначительное количество фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  свидетельствует о незавершенности процесса образования шпинели. При изменении кристаллической структуры происходит образование твердых растворов  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ , благодаря близости ионных радиусов и зарядов замещаемых ионов.

Разработаны составы пигментов шпинельной структуры в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ , обеспечивающих формирование цветонесущих фаз, высокую термическую и химическую стойкость. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 45-60%, кислотостойкостью к раствору 1 н.  $\text{HCl}$  98,0-98,3%. Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания глазурей, керамических масс, ангобов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пищ И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.

2. Пищ И. В., Барановская Е. М. Керамические пигменты на основе природных минералов // Стекло и керамика. – 2007. – №5. – С. 10–13.

**СИНТЕЗ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ МИШЕНЕЙ НА ОСНОВЕ  
МИКРОПОРОШКОВ ПИРОГЕННОГО КРЕМНЕЗЕМА,  
СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ**

С применением золь-гель метода был оптимизирован процесс формирования композиционных микропорошков состава «полупроводник-диэлектрик» ( $\text{SiO}_2\text{:CuO}$ ) и «металл-диэлектрик» ( $\text{SiO}_2\text{:Cu}^0$ ), предназначенных для получения таблетированных мишеней, используемых при нанесении покрытий в вакууме с помощью испарения электронным пучком или методом магнетронного распыления. Таблетки композиционного состава формировались методом одноосного полусухого прессования на основе  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей, содержащих оксид меди или восстановленную медь различной концентрации и представляли собой, фактически, прототипы мишеней для распыления в вакууме. Давление в гидравлической системе пресса при получении образцов мишеней составляло порядка 120-125 кг/см<sup>2</sup>. Химическая чистота микропорошков ксерогелей соответствовала степени «осч», а сами таблетки получались диаметром 12 и 85 мм (для электронно-лучевого и магнетронного распыления, соответственно). Мишени диаметром 85 мм были получены только состава  $\text{SiO}_2\text{:CuO}$ , а диаметром 12 мм -  $\text{SiO}_2\text{:CuO}$  и  $\text{SiO}_2\text{:Cu}^0$ .

Изучение морфологии поверхности синтезированных образцов проводилось для центральной части  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей, с напылением на них проводящего слоя Pt (4-5 нм) на растровом электронном микроскопе модели S-4800 (производства фирмы Hitachi, Япония) с разрешением 1 нм – рисунки 1-2. Видна четко выраженная глобулярная структура поверхности ксерогелей и высокая однородность их морфологического состава (сохраняющаяся при максимальном увеличении). Глобулярность структуры обусловлена процессом ее формирования на основе первичных частиц пирогенного кремнезема (аэросила), имеющих, обычно (согласно паспортным данным), средний размер порядка 50 нм.

Все исходные микропорошки были получены с достаточно хорошей гомогенностью по составу, но при обработке в водороде наблюдались так называемые «поверхностные» эффекты, связанные с разницей в процессах восстановления открытой поверхности и поверхности, находящейся в непосредственном контакте со стенкой



фарфоровой лодочки, в которую были помещены таблетированные мишени. Визуально это проявлялось в четко видимом цветовом градиенте – присутствовали контрастные зоны окрашивания в красный, ярко красный, пурпурный и т.д. цвета. Решением этой проблемы может стать формовка мишеней из микропорошков, уже прошедших восстановительную обработку в водороде и спеченных далее в нейтральной газовой среде (например, в аргоне).

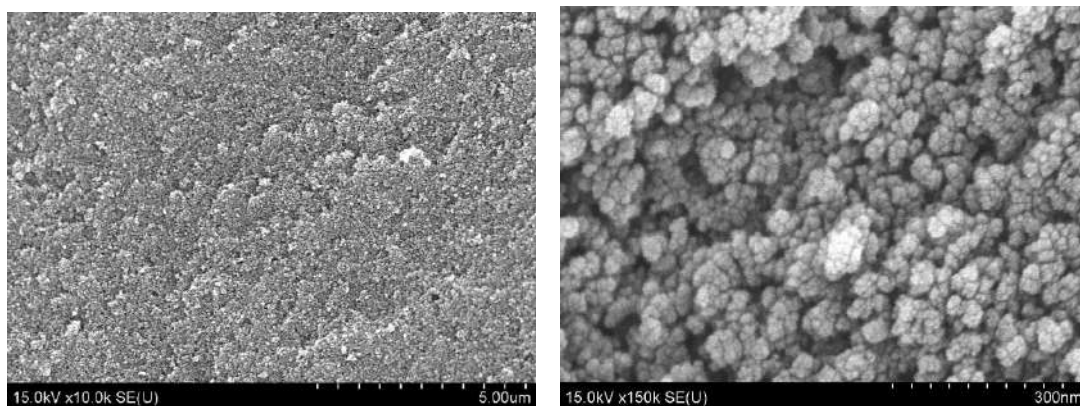


Рисунок 1 - SEM-изображения поверхности ксерогеля, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-300 и нитрата меди (концентрация 0,50 ммоль на весь объем золя). Ксерогель был отожжен на воздухе при  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Фазовый состав ксерогеля -  $\text{SiO}_2\text{:CuO}$ .

Предполагается, что при распылении мишеней разработанного состава станет возможным создавать оптические микрообъекты для современной оптоэлектроники на основе микро- и наночастиц восстановленного металла (на примере меди), интегрированных в структуру покрытия, формируемого напылением в вакууме. Фактически, будут созданы стеклообразные пленки, допированные микро- и наночастицами полупроводников ( $\text{CuO}$ ) или восстановленных металлов ( $\text{Cu}^0$ ), предназначенные для интеграции с чипом или другим оптоэлектронным устройством в качестве, например, окна ввода-вывода электромагнитного излучения.

Необходимо отметить, что одной из возможных областей применения синтезированных материалов могут быть не только резистивные мишени, но и резистивные порошки (пасты), получаемые на их основе.

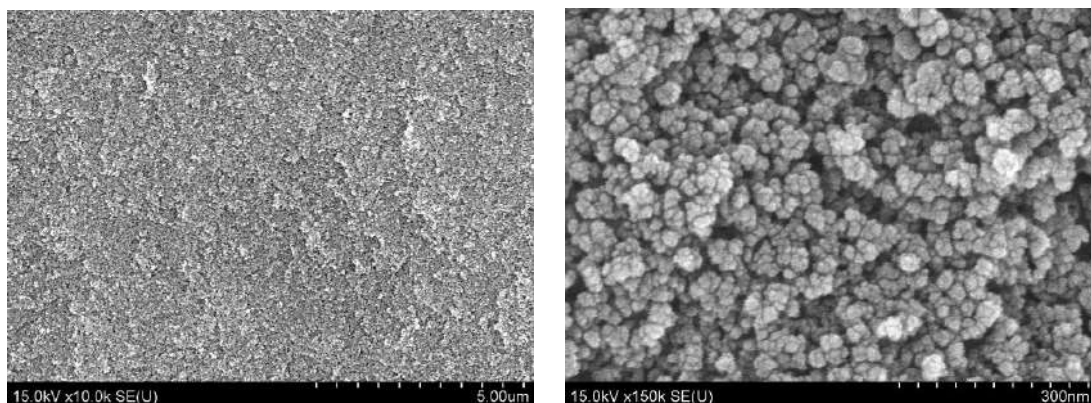


Рисунок 2 - SEM-изображения поверхности ксерогеля, сформированного на основе водной дисперсии аэросила А-300 и нитрата меди (концентрация 0,50 ммоль на весь объем золя). Ксерогель был отожжен в восстановительной среде водорода при  $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Фазовый состав ксерогеля -  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^{\circ}$ .

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА НАНОРАЗМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛИТАМИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКЛОКЕРАМИК

Характерной особенностью структуры оптических стеклокерамик является наличие в объеме этих материалов нанокристаллических включений, которые в сочетании со стеклообразной матрицей обеспечивают уникальные свойства композита, недостижимые для однородных составов. В частности, широкое распространение получили стеклокерамики, отличающиеся крайне низкими значениями температурного коэффициентов линейного расширения ТКЛР  $\alpha=(0\pm 1.5)\cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}$ , - ситаллы с торговыми марками Zerodur, Cleaceram и Astrosital (CO-115M). Эта особенность обусловлена присутствием в этих материалах твердого раствора кристаллитов  $\beta$ -кварца, демонстрирующих отрицательное расширение в окружении остаточного стекла с положительным ТКЛР.

Желаемая структура стеклокерамики достигается специальной технологией термообработки, которая обычно подразделяется на стадию зародышеобразования и последующего роста кристаллов. В частности, при производстве стеклокерамики Zerodur на первом этапе добиваются формирования нанокристаллов  $\text{ZrTiO}_4$  размером до 5 нм, которые являются зародышами для осаждения и дальнейшего роста кристаллитов  $\beta$ -кварца диаметром до 50 нм с объемной плотностью до  $10^{22} \text{ м}^{-3}$ . Результатами керамизации является композит с высокой концентрацией  $\text{ZrTiO}_4$  при массовой доли до 4% и несколько меньшим количеством кристаллов  $\beta$ -кварца, но с суммарным вкладом до 70% [1].

Поскольку все стадии производства стеклокерамики основаны на процессах с сильными нелинейными зависимостями от температуры, результаты керамизации требуют жесткого контроля с применением различных методов, среди которых анализ светорассеяния материала рассматривается как один из наиболее эффективных [2]. Исследование особенностей взаимодействия оптического излучения с наноструктурированным материалом позволяет оперативно получать ряд его характеристик, в том числе при неразрушающем контроле в условиях производства или последующем использовании, включающем какую-либо термообработку при высоких температурах.

Вопросы рассеяния света в стеклокерамике имеют и самостоятельное прикладное значение. Например, в работе [3] описана методика измерения диаметров лазерных пучков по анализу пространственных характеристик рассеянного света при пропускании излучения через частично мутную среду.

Следует отметить, что исследование рассеяния по анализу потерь на пропускание оказывается не вполне удобно, поскольку для этого надо использовать либо длинные образцы, либо ограничиваться коротковолновой областью оптического спектра. Второй способ нежелателен из-за близости края собственного поглощения материала, который, вообще говоря, может смещаться при отжиге, тем самым приводя к искажению результатов измерения рассеяния. Наличие в настоящее время интенсивных источников света во всем диапазоне спектра позволяет регистрировать непосредственно долю рассеянного излучения. Такой подход положен в основу измерений, выполненных в настоящей работе.

Схема экспериментальной установки представлена на Рис.1. Образец (1) в виде плоскопараллельной пластины из стеклокерамики с полированными гранями устанавливался под углом Брюстера к пучку линейно поляризованного излучения лазера (2). Плоскость поляризации находилась в плоскости падения для исключения побочного влияния отраженных лучей на результаты измерений рассеяния. Рассеянное излучение под углом  $\theta$  собиралось объективом (4), регистрировалось CCD камерой (5) и анализировалось компьютером (6).

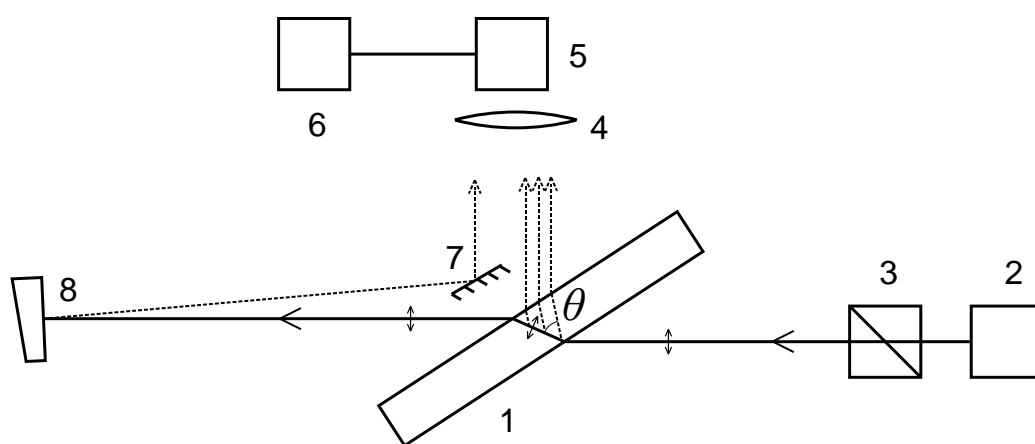


Рис.1 Схема экспериментальной установки

1- исследуемый образец, 2 – лазер, 3 – поляризатор, 4 – объектив, 5 – CCD камера, 6 – компьютер, 7 – экран, 8 – светоделительная пластина

Амплитуда сигнала определялась в результате анализа цифровых изображений путем сравнения со значениями калибровочных сигналов,

получаемых от рассеивающего экрана (7) при отражении на него посредством клиновидной светоделительной пластины (8) известной (малой) доли основного пучка.

В качестве источников излучения (2) использовались полупроводниковые лазеры на длинах волн 405 и 980 нм, DPSS лазер на длине волны 532 нм и He-Ne лазер на длине волны 633 нм.

Установлено, что наибольшее светорассеяние характерно для образцов стеклокерамики Zerodur, а наименьшее – для Clearceram. На Рис.2 представлены спектральные зависимости рассеяния, а снимок в верхнем углу иллюстрирует результат сравнительного анализа треков лазерного пучка в рассматриваемых материалах на длине волны излучения 633 нм.

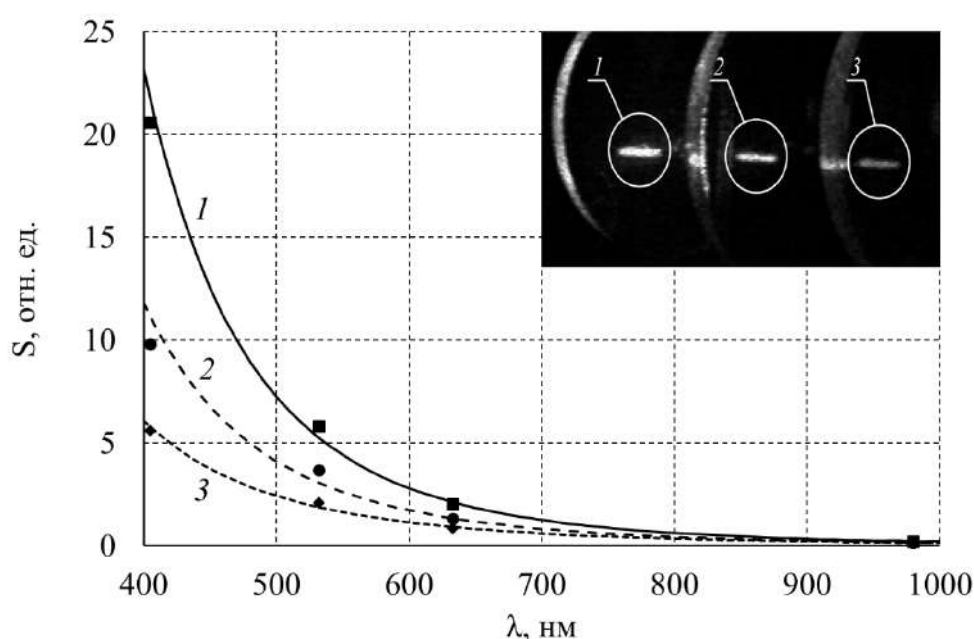


Рис.2 Спектральные зависимости рассеяния лазерного излучения в оптических стеклокерамиках: 1 – Zerodur, 2 - Astrositall (CO-115M), 3 - Clearceram

При рассеянии поляризованного света связь интенсивностей падающего на единицу объема дисперсной системы  $I_o$  и рассеянного  $S$  света, согласно теории Рэлея, описывается выражением

$$S = I_o \left( \frac{1}{\lambda^4} \right) \frac{16\pi^4 a^6 N}{R^2} \left( \frac{n^2 - n_o^2}{n^2 + 2n_o^2} \right)^2 (\cos \theta)^2 ,$$

где  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $n$  и  $n_o$  – показатели преломления частиц и среды соответственно,  $a$  – средний радиус частиц,  $N$  – их концентрация,  $\theta$  – угол наблюдения,  $R$  – расстояние до места регистрации интенсивности рассеянного света. Естественно, определенные искажения вносятся при прохождении света через

границу образца, но они не оказывают влияния на сравнение относительных величин при данном рассмотрении.

Особое внимание обращает на себя теоретически предсказываемая сильная зависимость рассеяния от длины волны света, а именно:  $S(\lambda) \sim \lambda^{-4}$ . Экспериментальные результаты оказываются близки ожидаемым, однако, заметны и отличия. В частности, для Zerodur  $S_1(\lambda) \sim \lambda^{-5,2}$ , для Astrositall  $S_2(\lambda) \sim \lambda^{-4,7}$  и для Cleaceram  $S_3(\lambda) \sim \lambda^{-4,1}$ . Это лишь говорит о сложности состава и структуры рассматриваемых материалов, которые не в полной мере могут характеризоваться в рамках упрощенной модели. Аналогичные отклонения отмечаются и в других работах, в том числе и их связь с условиями керамизации [2].

Существенно, что характеристики светорассеяния остаются постоянными при высокотемпературном отжиге данных материалов, что свидетельствует об их хорошей термостойкости. В настоящей работе установлено, что отжиг в течение 1 часа при температуре 800оС не сопровождается заметным изменением параметров.

Однако, часовой отжиг при 950°С, например, в стеклокерамике Astrositall увеличивает на порядок даже относительно слабое светорассеяние на длине волны 980 нм. Такая термообработка может быть применена при изготовлении образцов для специальных приложений, удовлетворяющих требованиям методики в работе [3].

В то же время стабильность параметров исследованных материалов позволяет рассматривать их в качестве образцов с фиксированным аттестованным уровнем светорассеяния, которые предусмотрены во многих стандартных методиках, например, исследования коллоидных растворов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. M.J. Davis, I.Mitra. Crystallization Measurements Using DTA Methods: Applications to Zerodur. J. Am. Ceram. Soc. 2003, Vol.86, pp.1540–1546
2. V.M.Khomenko. K.Langer. R.Wirth. On the influence of wavelength-dependent light scattering on the UV-VIS absorption spectra of oxygen-based minerals: a study on silicate glass ceramics as model substances. Phys Chem Minerals. 2003, Vol. 30, pp. 98 – 107.
3. П.А.Андреев, И.С.Мануйлович, О.Е.Сидорюк. Особенности фотометрического контроля сфокусированных пучков мощного лазерного излучения. Лазеры в науке, технике, медицине. Сборник научных трудов. Т.30. стр. 109-113, Москва, 2019.

## **ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИМЕНЯЕМЫХ В ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И НИКЕЛЯ**

Наиболее высокую опасность и токсичность для окружающей среды и человека в целом оказывают техногенные отходы различной природы, которые образуются в результате обработки поверхности металлических изделий и при создании композиционных материалов на промышленных производствах [1].

Зачастую техногенные отходы представлены сточными водами и отработанными технологическими растворами. Сточная вода загрязняется различными органическими и неорганическими веществами: растворителями, поверхностно-активными веществами (ПАВ), моющими составами, минеральными веществами, комплексообразователями (на основе аммиака, винной и уксусной кислоты и др). Непосредственно, при превышении допустимых норм эти загрязнители в сточной воде оказывает токсичное и ядовитое влияние на окружающую среду и здоровье человека [2, 3].

Целью данной работы стало изучение влияния органических компонентов, применяемых в обработке поверхности цветных металлов на процессы электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов цинка и никеля.

Очистка модельных сточных вод осуществлялась методом электрофлотации с использованием непроточной лабораторной установки по методике описанной в литературе [4].

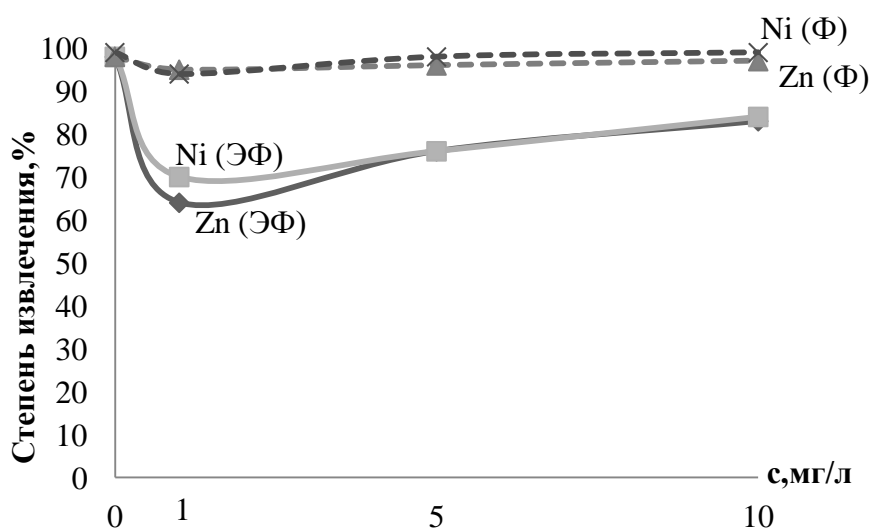
Органические компоненты, изученные в работе предоставлены с промышленного предприятия в г. Москва и приведены в таблице 1.

Известно, что при отсутствии органических компонентов степень извлечения смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля достигает 95-97% за 20 минут электрофлотационной обработки. [2].

При попадании в сточную воду очищающей жидкости ОЖ-1 концентрацией 1 мг/л степень извлечения гидроксидов металлов снижается до 65-70%. С повышением концентрации ОЖ-1 до 10 мг/л степень извлечения увеличивается и достигает 83-84%, что связано с адсорбцией компонентов входящих в её состав на поверхности труднорастворимых соединений никеля и цинка.

Таблица 1. Органические компоненты, изученные в работе:

Наименование	Состав	Назначение
Очищающая жидкость ОЖ-1	Основной компонент - этиловый спирт высокой очистки с добавкой поверхностно-активного вещества неионогенной природы ОП7.	Средство для очистки поверхности при люминесцентной дефектоскопии.
Пенетрант ЛЖ-6А	Основа дитолилметан в бутиловом спирте.	Люминесцирующая жидкость желто-зеленого цвета, применяемая в капиллярной дефектоскопии для определения качества покрытия.



Условия эксперимента:  $Zn^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Ni^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$ ,  $i_v = 0.4 \text{ А/л}$ ,  $\tau = 20 \text{ минут}$ ,  $pH = 10$ . ЭФ – Электрофлотация, Ф – Последующая фильтрация

Рисунок 1. Влияние концентрации очищающей жидкости ОЖ-1 на процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов цинка и никеля



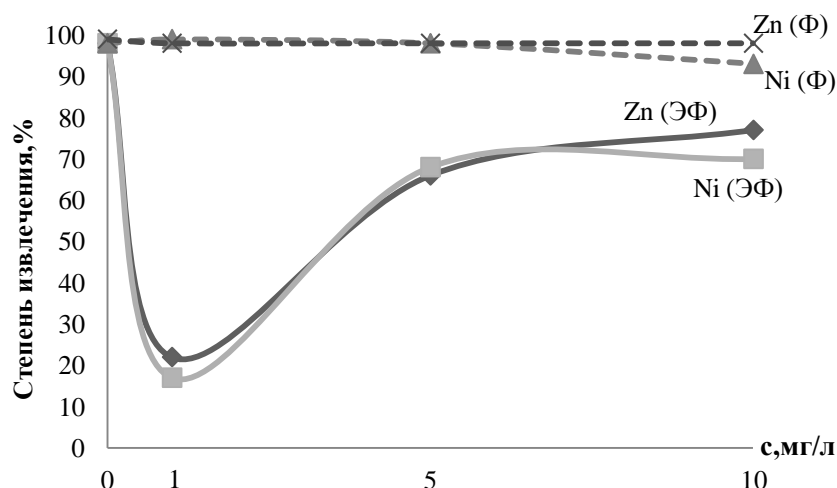


Рисунок 2. Влияние концентрации пенетранта ЛЖ-6А на процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов цинка и никеля  
Условия эксперимента:  $Zn^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Ni^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$ ,  $i_v = 0.4 \text{ А/л}$ ,  $\tau = 20 \text{ минут}$ ,  $pH = 10$ . ЭФ–Электрофлотация, Ф–Последующая фильтрация

При введении в систему Пенетранта ЛЖ-6А концентрацией 1 мг/л степень извлечения резко снижается до 17%. Последующее увеличение концентрации Пенетранта ЛЖ-6А до 10 мг/л способствует повышению степени извлечения до 77%.

Для определения влияния органических компонентов на формирование дисперсной фазы были проведены исследования процессов фильтрации.

Таблица 2. Влияние последующей фильтрации на эффективность извлечения смеси гидроксидов цинка и никеля в присутствии органических композиций

Время, мин	$\alpha$ , %							
	$C(0 \text{ мг/л})$		$C(1 \text{ мг/л})$		$C(5 \text{ мг/л})$		$C(10 \text{ мг/л})$	
	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Ni^{2+}$
ОЖ-1	98	99	95	94	96	98	97	99
Пенетрант	98	99	98	98	98	98	93	98

Условия эксперимента:  $Zn^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Ni^{2+} = 50 \text{ мг/л}$ ,  $Na_2SO_4 = 1 \text{ г/л}$ ,  $i_v = 0.4 \text{ А/л}$ ,  $\tau = 20 + \text{Фитрация}$ ,  $pH = 10$ .

Последующая фильтрация гидроксидов цинка и никеля позволяют достичь высокой степени извлечения до 93-99% во всём изученном диапазоне концентраций, из чего можно сделать вывод о её влиянии на физико-химические свойства извлекаемых в электрофлотации частиц.

Изучено влияние органических композиций концентрацией 1 – 10 мг/л на процесс электрофлотационного извлечения смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля. Показано, что при попадании в сточную воду очищающей жидкости ОЖ-1, в состав которой входит этиловый спирт и неионогенный ПАВ, степень извлечения практически не изменяется в изученном диапазоне концентраций от 1 до 10 мг/л и составляет 65-75%. Последующая фильтрация позволяет добиться высокой степени извлечения 94-96%. Отмечено, что пенетрант ЛЖ-6А, содержащий дитолилметан, в бутиловом спирте снижает эффективность извлечения при низкой концентрации до 15-20%. При увеличении концентрации степень извлечения увеличивается до 65-70%. Последующая фильтрация также позволяет добиться высокой степени извлечения дисперсной фазы 98-99%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников В.А., Меньшутина Н. В., Десятов А. В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. // М.: ДеЛи плюс. 2016. С.289.
2. Аунг Пьяе., Хейн Тху Аунг., Колесников А.В. Влияние композиции фосфатирования Decorrda1 на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т.27. № 2. С.31-39.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Бродский В.А., Колесников А.В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов (ЧАСТЬ I). // Теоретические основы химической технологии, 2017. Т.4. №51. С.361-375.
4. Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т.23. №1. С.51-59.

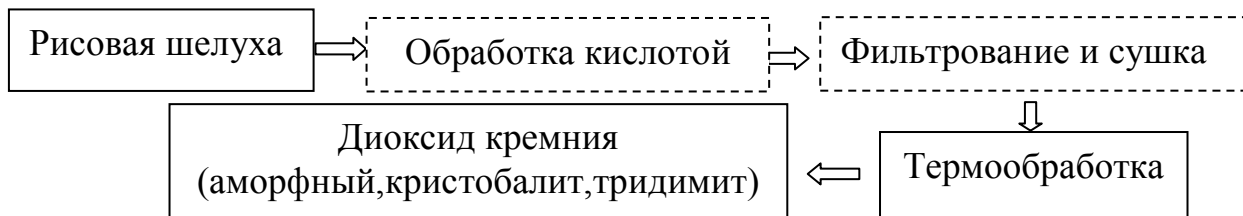
## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНЕЗЕМА В РИСОВОЙ ШЕЛУХЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНАХ

Рисовая шелуха отличается по химическому составу от плодовых оболочек других злаков высоким содержанием аморфного кремнезема (до 20 %), для получения оксида кремния (кремнезема) необходимо изучить его производственные параметры, состав и основные технические характеристики, которые зависят от места произрастания риса. В работе были определены различные компоненты в образцах кремнезема из риса, произрастающего в разных регионах.

Рисовая шелуха, которая является сельскохозяйственными отходами, может быть преобразована в ценный продукт в виде кремнезема, которые содержат в рисовой шелухе зависит от климата, состава почвы и типа риса [1]. Растения поглощают кремний в виде растворимой кремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OH})_4$  из окружающей почвы, причем наибольшая концентрация кремния определяется во внешнем слое эпидермиса (рисовая шелуха) [2]. Рисовая шелуха содержит 75 – 80 % органических веществ, таких как целлюлоза, лигнин и др. и другие минеральные компоненты, такие как кремнезем, щелочи и микроэлементы [3]. Рисовая шелуха содержит примеси в виде оксидов алюминия, железа, калия, кальция, марганца, натрия, титана, фосфора и др. [4].

Целью работы являлось изучение термической обработки рисовой шелухи из различных регионов в качестве источника диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ).

Приготовление диоксида кремния из рисовой шелухи осуществляли по схеме, показанной на рисунок. 1.



**Рисунок.1.** Схема получения диоксида кремния из рисовой шелухи.  
Пунктиром показаны необязательные стадии.

Для исследования были отобраны образцы рисовой шелухи, выращенной в Социалистической Республике Вьетнам, Республике Союз Мьянма и Российской Федерации.

Таблица 1. Характеристики рисовой шелухи из разных регионах

Свойство	Размерность	Диапазон значений свойств образцов РШ		
		России	Мьянмы	Вьетнама
Средн. размер	мм	3,8 – 4,3	3,8 – 4,3	4 – 5
Плотность	кг/м <sup>3</sup>	96 – 132	95 – 130	90 – 130
Влажность	%	7 – 10	8 – 11	8 – 12
Зольность	%	19 – 22	18 – 21	17 – 21

Для определения температуры полного сгорания рисовой шелухи проводили дифференциально-термический анализ (ДТА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) с использованием приборов марки QD-1500 (Paulik-Paulik-Erdey) в интервале температур 25--1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин и QD-1500 DSC (Netzsch) в интервале температур 25--1000 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин соответственно. ДТА проводили в открытом тигле, ДСК – в закрытом тигле в атмосфере аргона. Температурные диапазоны экзотермических эффектов и потерь массы значительно отличаются, что указывает на необходимость обеспечения доступа воздуха к образцу для получения кремнезема без остаточного содержания углерода (рисунок 2).

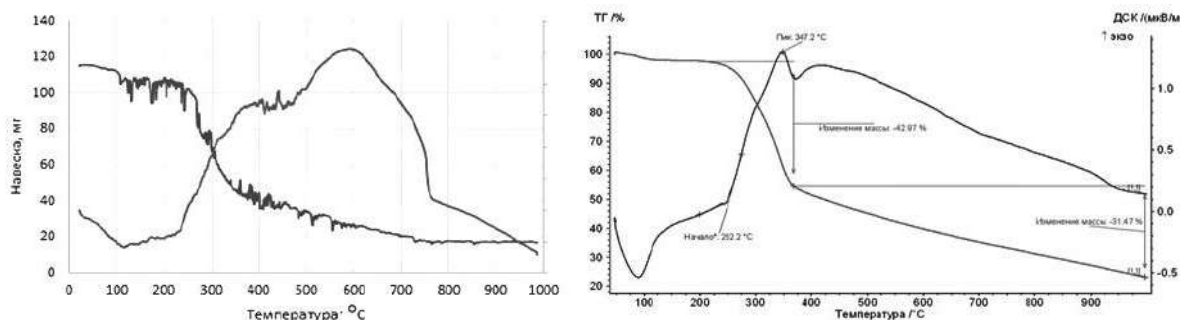


Рисунок 2. Дифференциально-термический анализ (ДТА) (А) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) (Б)

Таблица 2. Сравнение потерь массы РШ, обработанной в различных условиях

	Потери массы в интервале температур, °С				Остаток массы, %
ДТА--ТГ, открытый тигель	50 – 150	150 – 250	250 – 400	400 – 750	
Потери массы, %	5	--	60	18	17
ДСК--ТГ, тигель с крышкой, аргон	50 – 150	150 – 230	230 – 350	350 – 1000	
Потери массы, %	5	--	43	30	22

Полученную золу рисовой шелухи анализировали с помощью сканирующей электронной микроскопии совмещенной с элементным анализом на микроскопе Jeol JSM-6510LV в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева. Кремнезем с примесями соединений щелочных и щелочноземельных материалов при росте риса пропитывает все растительные ткани рисовых оболочек, образуя своеобразный неорганический скелет.

Из результатов рентгенофазового анализа можно сделать вывод, что при термообработке при 600 – 700 °С был получен активный аморфный кремнезем, а при температуре выше 750 °С кремнезем начинает кристаллизоваться в виде  $\alpha$  - кварца,  $\alpha$  - тридимита и  $\alpha$  - кристобалита, что влияет на снижение его активности. В полученной золе могут содержаться минеральные примеси, которые могут значительно уменьшаться при кислотной обработке.

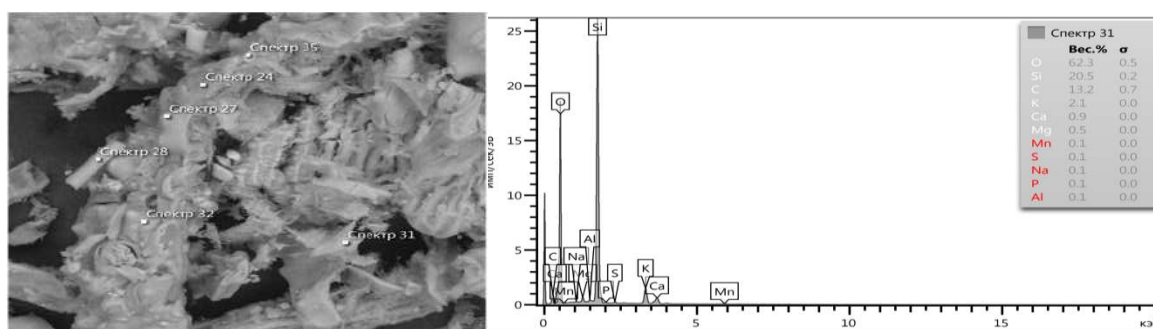


Рисунок 3. Частицы золы рисовой шелухи (А) и спектр ее химического состава (Б)

Далее показана сравнительная таблица результатов весового процента рисовой шелухи золы из разных мест (таблица 3).

По результатам элементного анализа золы рисовой шелухи из разных регионов, химические составы очень близки, а содержание кремния, который представлен кремнеземом, колеблется от 90 до 93 %,

количество примесей до 7 %. По результатам расчета определено; содержание кремнезема: в золе рисовой шелухи из Вьетнама составляет 90,5 %, из Мьянмы – 93,2 % и из России – 93 %, соответственно.

Таблица 3. Состав соединения, присутствующих в золе шелухи риса из разных регионах

Содержание соединения масс. %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>	П.п.п	Сумма
Россия	92,79	0,37	0,01	0,29	0,76	0,05	0,03	0,38	5,32	100
Мьянма	93,20	0,26	0,02	0,21	0,24	0,01	0,03	0,15	5,88	100
Вьетнам	90,45	0,60	0,05	0,71	0,57	0,11	0,04	0,41	7,06	100

Рисовая шелуха является крупномасштабным сельскохозяйственным отходом, который в настоящее время представляет большой интерес в качестве источника многих материалов на основе кремния при сжигании в контролируемых условиях. Белый аморфный кремнезем высокой химической чистоты может быть получен из рисовой шелухи путем кислотной обработки с последующим контролируемым сжиганием. Некоторые применения кремнезема шелухи риса как наполнитель в полимерных материалах, как возможная замена для сконденсированного перегара кремнезема в высокопрочном бетоне, исходном материале для соединений кремния высокой эффективности и т.д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2061656, Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи // Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Каган В.С., Федорищева Г.А, МПК С 01 В33/12.
2. Ma J.F., Tamai K, Ichii M, Wu K., A rice mutant defective in active Si uptake // American Society of Plant Biologists (ASPB), Plant Physiology, 2002,130 (4), Pg.2111-2117.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМОВ**

Электрохимическая полировка (ЭХП) является прогрессивным методом отделки изделий. Она применяется для полировки изделий с труднодоступными для механической обработки местами, обеспечивая равномерное полирование и хороший блеск всей поверхности изделия. Поверхности, получаемые при электрохимическом полировании беспористые и мелкокристаллические, что способствует снижению коэффициента трения и позволяет придать деталям специальные оптические свойства. Качество электрохимического полирования зависит от плотностей тока, температуры электролита, состава раствора и времени электролиза.

Электрохимическое полирование металлов заключается в их анодной обработке, в результате которой происходит электрохимическое растворение поверхностного слоя металла и удаление дефектного слоя, образовавшегося при проводившихся ранее механических или термических операциях. Формируется новый поверхностный слой с меньшей высотой микронеровностей, сглаженным рельефом поверхности, не содержащий трещин, инородных включений, скрытых дефектов.

Углеродистые стали с очень высокими упругими свойствами находят широкое применение в машино- и приборостроении. В машиностроении их используют для изготовления рессор, амортизаторов, силовых пружин различного назначения, в приборостроении – для многочисленных упругих элементов: мембран, пружин, пластин реле, растяжек, подвесок.

Анализ характеристик электролитов на основе органических растворителей показывает, что по сравнению с традиционными кислотными электролитами предлагаемые растворы при использовании их в процессах полирования, глянцеваания и удаления заусенцев будут иметь ряд существенных преимуществ: – большие локальные плотности тока при относительно небольшой общей плотности тока за счет низкой электропроводности электролита; – улучшение качества обработанной поверхности (получение полирующего эффекта) за счет образования

вязких приэлектродных слоев электролита, приводящих к явлениям пассивации; – возможность контролируемого удаления заусенцев без использования противоиэлектрода, форма которого должна совпадать с профилем детали; – применение гораздо менее агрессивных составов (по сравнению с традиционными кислотными электролитами), при использовании которых упрощаются требования к технологическому оборудованию.

Из исследований электрохимической полировки углеродистой стали в стационарном режиме из широкого спектра электролитов был отобран электролит, в котором наблюдались наивысшие декоративные свойства поверхности образцов: диметилсульфоксид – 40 об.%;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 60 об.%; додецилсульфат натрия – 0,001 г;

Предварительными электрохимическими исследованиями импульсных режимов показано отсутствие чистовой обработки поверхности высокоуглеродистой стали, что позволяет сделать вывод о нецелесообразности использования такого режима при электрохимической полировке в исследуемых электролитах.

При электрополировании в реверсном режиме было выявлено, что наибольших декоративных свойств и сглаживания поверхности при оптимальном съеме металла можно добиться при соотношении времени импульсов 0,01:0,01 с.

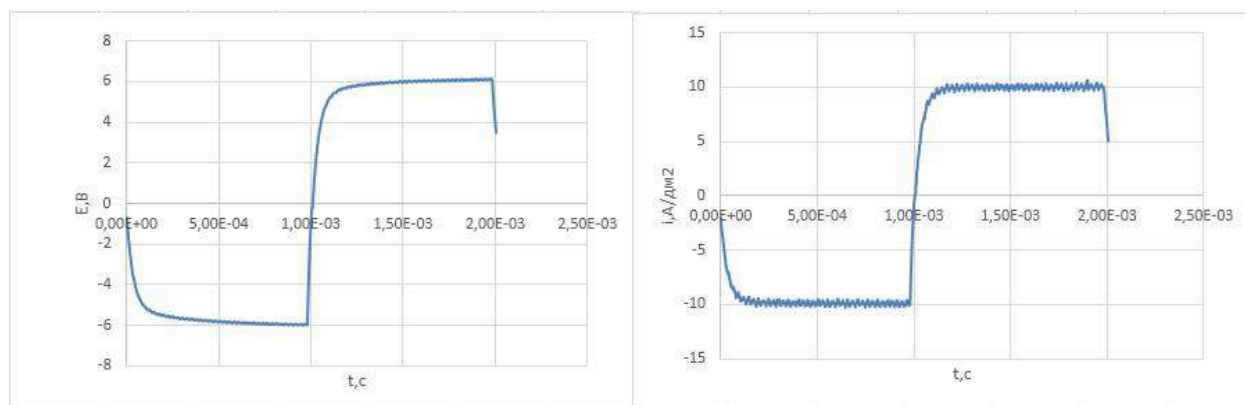


Рис 1 - Динамические зависимости плотности тока и потенциала от времени в реверсивном режиме

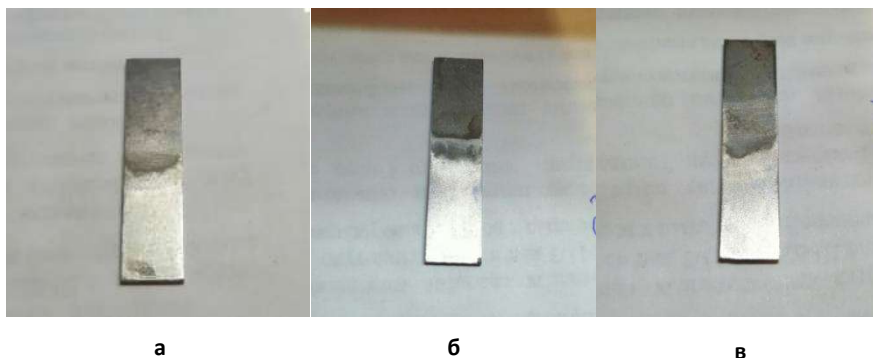
При полировании высокоуглеродистой стали в реверсном режиме в растворе на основе ДМСО происходит увеличение блеска, чего практически невозможно добиться при использовании других электролитов. Наибольшее сглаживание поверхности происходит при плотностях тока 20-34 А/дм<sup>2</sup>.

Таблица 1 – Результаты полирования высокоуглеродистой стали в электролите на основе диметилсульфоксида в реверсном режиме

№	Плотность	Измеряемый	Исходные	Данные	образца	Съем
---	-----------	------------	----------	--------	---------	------



образца	тока , А/дм <sup>2</sup>	параметр	данные образца	после электрохимической полировки	металла, мкм
1	20	Ra, мкм Блеск, отн.ед.	0,649 12,6	0,573 61,3	8,6
2	25	Ra, мкм Блеск, отн.ед.	0,913 8,2	0,674 70	17,3
3	34	Ra, мкм Блеск, отн.ед.	0,747 12,5	0,519 55,2	20,3



а- при 20 А/дм<sup>2</sup>; б- при 25 А/дм<sup>2</sup>; в- при 34 А/дм<sup>2</sup>

Рисунок 2 – результат электрополирования в реверсном режиме при разных плотностях тока

Таким образом, комплексными исследованиями было установлено, что наиболее оптимальным по экономическим и качественным характеристикам полируемой поверхности является процесс полирования в реверсном режиме в электролите следующего состава: ДМСО – 40 об.%; Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> – 60 об.%; додецилсульфат натрия – 0,001 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Технология полирования и очистки металлических материалов на основе импульсной биполярной электрохимической обработки / Ю.Г. Алексеев, В.С. Нисс, А.Ю. Королёв, А.Э. Паршутто, Ли До // Технология – Оборудование – Инструмент – Качество : тезисы докл. 32-й междун. научн.-практич. конф. (Минск, 7-8 апреля 2016 г.) / редкол.: В.К. Шелег (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Бизнесофсет. – 2016. – С. 21 – 22.

## **ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Анодный оксид алюминия обладает пористой структурой с вертикально расположенными порами. Такое строение оксида и возможность формирования пор с определенными геометрическими размерами позволяет использовать анодный оксид как шаблон для формирования различных наноустройств, наноструктур, композитных материалов [1, 2], катализаторов и биосенсоров. На морфологические параметры оксида оказывает влияние подготовка алюминия, электролит анодирования, напряжение и плотность тока процесса и температура электролита.

Для исследования влияния состава электролита на формирование упорядоченного анодного оксида алюминия применяли три вида раствора. Электролит №1 содержит водный 1 М раствор серной кислоты, электролит №2 – 1 М раствор серной кислоты на основе воды и этиленгликоля (1:1), электролит №3 – водный раствор 0,3 М серной кислоты. В качестве анода использовали алюминиевую фольгу (А99) толщиной 100 мкм, фактическая площадь анодирования составляла 1 см<sup>2</sup>, в качестве катода – алюминиевую фольгу толщиной 250 мкм. Алюминиевую фольгу промывали в органических растворителях и полировали в смеси ортофосфорной и уксусной кислот (1:1). Анодировали в электролите №1 в потенциостатическом режиме при напряжениях от 11 В до 24 В, в электролите №2 в диапазоне напряжений от 19 В до 36 В, в электролите №3 – 20 В и 25 В. Для формирования упорядоченного (состоящего из областей с идеальным гексагональным расположением пор) оксида использовали метод двухстадийного анодирования, предложенный в [3]. Для этого выращивали пленки анодного оксида алюминия толщиной 20 мкм при температуре 1 °С для электролитов №1 и №2 и 5 °С для электролита №3. Полученные пленки оксида удаляли в растворе ортофосфорной кислоты и оксида хрома (VI). Таким образом, на поверхности алюминиевой фольги образовывался рельеф, способствующий дальнейшему упорядоченному росту оксида. Далее повторяли процесс анодирования при условиях аналогичных первой стадии.

Анализ морфологии поверхности полученных пленок анодного оксида алюминия показал, что упорядоченный оксид в водном

электролите при концентрации серной кислоты 1 М формируется при напряжении 23-24 В (рис. 1б). Меньшее значение напряжения анодирования приводит к образованию пленки с порами различного размера, а также наблюдаются места протравливания (рис. 1а). Размер областей упорядочения, при напряжении 23-24 В, в среднем составляет 550-580 нм, достигая на отдельных участках 1 мкм, средний диаметр пор – 20 нм.

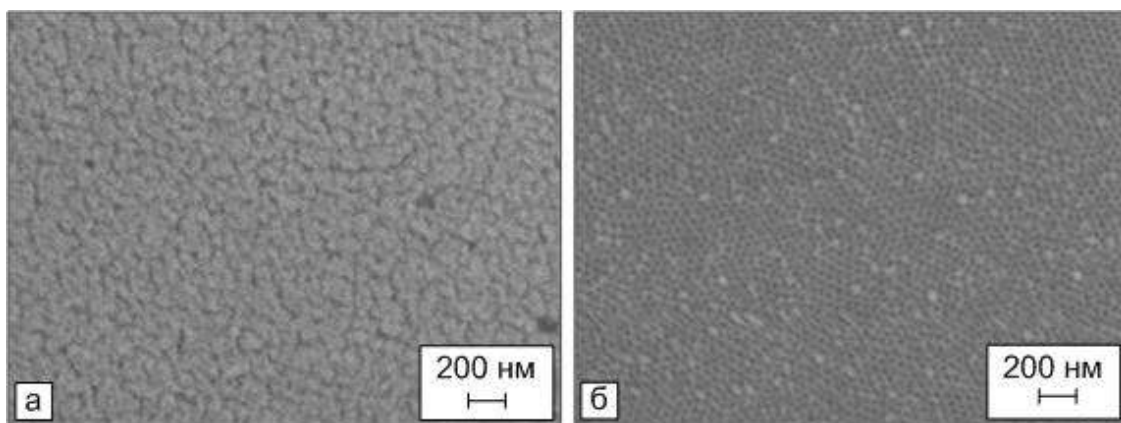


Рис. 1 – РЭМ-изображения морфологии поверхности анодного оксида, сформированного в водном растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при а) 11 В и б) 23 В

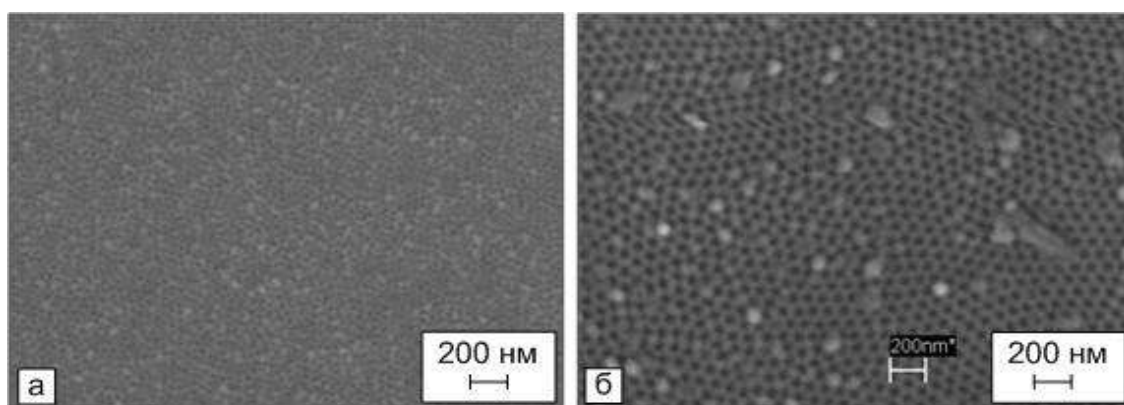


Рис. 2 – РЭМ-изображения морфологии поверхности анодного оксида, сформированного в водном растворе с этиленгликолем 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при а) 19 В и б) 36 В

Электролит, содержащий этиленгликоль, позволяет проводить процесс анодирования с формированием упорядоченной пленки оксида при напряжении от 19 В до 36 В (рис. 2). Так как добавление этиленгликоля повышает вязкость электролита, что ведет к снижению подвижности ионов и уменьшению плотности тока в процессе анодирования. Средний диаметр пор оксида составляет от 13 нм до 27 нм в зависимости от напряжения анодирования. Размер областей упорядочения также изменяется под влиянием напряжения

анодирования. В диапазоне напряжений 19-21 В упорядоченная область в среднем составляет 625-650 нм, увеличение напряжения на 8 В позволило увеличить размер областей до 1100 нм. Дальнейшее повышение напряжения приводит к снижению среднего размера областей упорядочения, при 36 В их размер составляет 780-810 нм.

Морфология поверхности пленки анодного оксида алюминия полученного в электролите №3 при 20 В (рис. 3а) схожа с морфологией поверхности оксида, сформированного в электролите №1 при низких напряжениях (поры расположены неупорядоченно, часть из них растравлена). Увеличение напряжения до 25 В (рис. 3б) позволяет получить анодный оксид алюминия со средним диаметром пор 22 нм и размером областей упорядочения от 0,5 до 1 мкм, среднее значение – 760 нм, что согласуется с литературными данными [4].

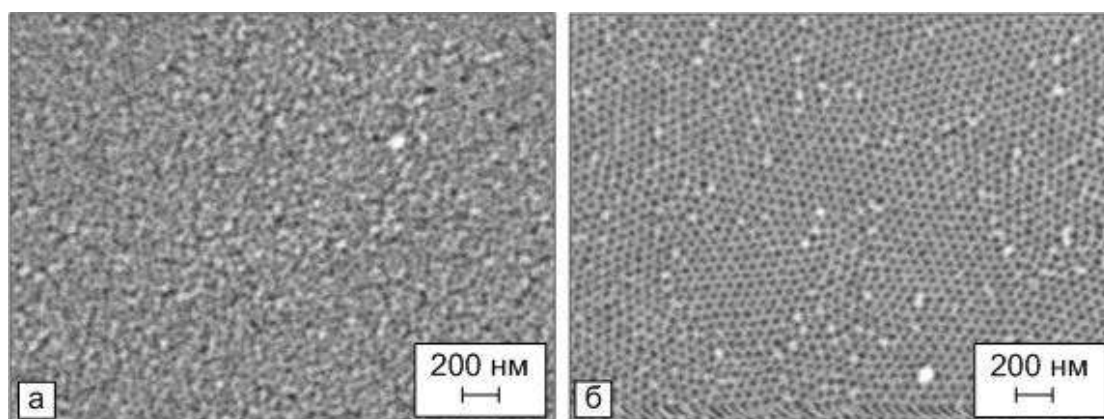


Рис. 3 – РЭМ-изображения морфологии поверхности анодного оксида, сформированного в водном растворе 0,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при а) 20 В и б) 25 В

Метод двухстадийного анодирования алюминия в электролите на основе серной кислоты позволяет получать пленки пористого анодного оксида алюминия с упорядоченным расположением пор в узком диапазоне напряжений. Увеличение концентрации кислоты и добавление этиленгликоля, увеличивающего вязкость электролита, позволяет увеличить диапазон напряжений, в котором формируется упорядоченный оксид. Наибольшие области упорядочения формируются в электролите, содержащем 1 М серной кислоты в смеси воды и этиленгликоля (1:1), при напряжении анодирования 29 В.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Matrix coatings based on anodic alumina with carbon nanostructures in the pores / G.G Gorokh [et al.] // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 433. – P. 829–835.

2. Hui Wu. Molecular self-assembly of one-dimensional polymer nanostructures in nanopores of anodic alumina oxide templates / Hui Wu, Yuji Higaki, Atsushi Takahara // Progress in Polymer Science. – 2018. – Vol. 77. – P. 95-117.
3. Masuda, H. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / H. Masuda, K. Fukuda // Science. – 1995. – Vol. 268. – P. 1466–1468.
4. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum / L. Zaraska [et al.] // Electrochimica Acta. – 2010. – Vol. 55. – P. 4377-4386.

Т. Н. Генарова  
(ИТМО НАН Беларуси, г. Минск)  
С.М. Лещев  
(БГУ, г. Минск)  
Т.А. Чернова  
(ИБОХ НАН Беларуси)

## **ДИССОЦИАТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА**

Известно, что пиролизные воды, образующиеся из различных продуктов, содержат различные классы органических соединений: в первую очередь фенолы, органические кислоты, органические основания и неэлектролиты [1]. В них, в отличие от пиролизных масел, не содержатся углеводороды и другие водонерастворимые компоненты.

Для определения компонентов пиролизной воды использовали их предварительное экстракционное извлечение хлороформом после насыщения пиролизной воды сульфатом аммония. Согласно данным работ [2, 3] в указанной экстракционной системе хлороформ количественно извлекает подавляющее большинство содержащихся в пиролизной смеси компонентов.

С целью дополнительного подтверждения природы и количественного содержания органических кислот и оснований в пиролизной воде была использована диссоциативная экстракция при значениях pH 0, 2, 4, 9, 12 и 14.

Нами установлено, что органические кислоты и фенолы находятся в фазе хлороформа при pH 0, 2, 4, 9, а при pH 14 переходят из экстракта в водную фазу, в то время как сильные органические основания присутствуют в экстракте при pH 9, 12, 14, но при pH 2 и ниже количественно переходят в водную фазу.

Обнаружено, что фенолы находятся в фазе хлороформа при pH 0, 2, 4, 9, а при pH 14 переходят из экстракта в водную фазу, в то время как анилин, являясь сильным органическим основанием присутствует в экстракте при pH 9, 12, 14, но при pH 2 и ниже количественно переходит в водную фазу. При pH 14 пик анилина присутствует на хроматограмме (рис. 1). После отделения водного экстракта, подкисления до pH 2 и реэкстракции хлороформом пик анилина должен отсутствовать, но остается пик, который, как выяснилось, является фенолом, т.е. в исходном экстракте пиролизной воды пик фенол наложился на анилин.

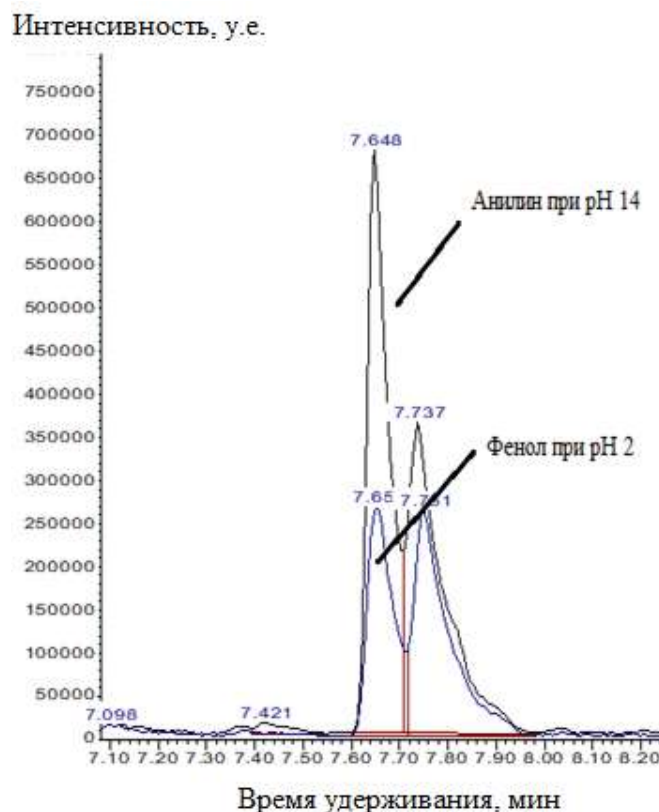


Рис. 1. Отрезок хроматограмм хлороформного экстракта пиролизной воды при pH 14 и после его реэкстракции при подкислении экстракта до pH 2

Бензотиазол, являясь слабым основанием, при pH 2 находится в гексановом экстракте, при pH 0 его содержание уменьшается в 3-4 раза. Нами обнаружено, что пики органических оснований, за исключением бензотиазола, при pH 0 полностью исчезают из экстракта. Однако, в случае крезолов обнаружено, что на их пики накладываются пики примесных компонентов.

Расчеты показали, что при pH 14 коэффициент распределения *о*-крезола в системе хлороформ – вода составляет  $2 \cdot 10^{-3}$  и его пик должен отсутствовать, но остаются неизвестные примесные компоненты. Пик *о*-крезола в исходном экстракте ассиметричный и размытый, а пик *п*-крезола имеет «хвост». После отделения водного экстракта, подкисления до pH 6 и реэкстракции хлороформом пики крезолов становятся симметричными и четкими, а «хвост» для *п*-крезола исчезает (рис. 2).

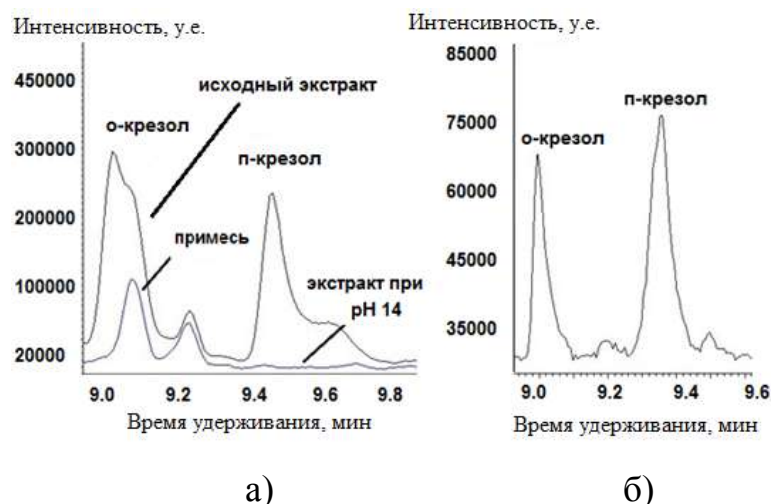


Рис. 2. Отрезок хроматограмм хлороформного экстракта пиролизной воды, где *а* – отрезок хроматограммы в исходном экстракте и при pH 14; *б* – отрезок хроматограммы после его реэкстракции при подкислении экстракта до pH 6

При этом важно, что примеси к пикам *о*- и *п*-крезолов остаются в хлороформном растворе и практически не видны в хлороформном реэкстракте. Ориентировочное содержание примесных неидентифицированных компонентов для *о*-крезола составляет около 15 %. Таким образом, применение диссоциативной экстракции повышает достоверность и точность ГХ-МС метода, поскольку крезолы полностью экстрагируются хлороформом из водного экстракта (степень извлечения более 95%) и практически полностью реэкстрагируются из водного экстракта хлороформом при подкислении водного раствора.

Из вышесказанного следует, что при использовании ГХ-МС метода при анализе пиролизной воды при определении количественного содержания весьма вероятны ошибки в идентификации пиков веществ на хроматограмме. Метод предварительной экстракционной пробоподготовки, как следует из полученных результатов, позволит избежать указанных ошибок и повысить достоверность и точность определения химического состава пиролизных вод. С учетом результатов, полученных с использованием диссоциативной экстракции, был проведен более корректный количественный анализ основных компонентов пиролизной воды.

Основными компонентами пиролизной воды являются капролактam, циклогексанон, фенол, анилин, *п*-крезол, *о*-крезол, бензонитрил, бензотиазол, 2,4-диметилхинолин и фталимид. Общая концентрация указанных компонентов составила 900 мг/м<sup>3</sup>.

Таким образом, для подтверждения природы химических соединений пиролизной воды и повышения достоверности результатов



ГХ-МС метода были проведены межфазное распределение и диссоциативная экстракция органических кислот оснований и целевых компонентов в системе хлороформ-вода, позволяющие провести более корректный количественный анализ основных компонентов пиролизной воды.

#### ЛИТЕРАТУРА

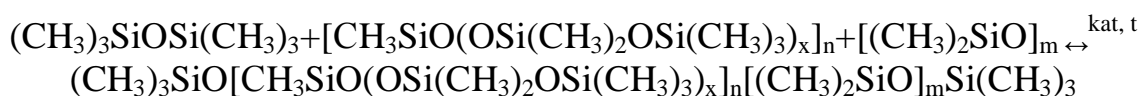
1. Anku, W. Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods / W. Anku, M. Mamo, P. Govender. Natural Sources, Importance and Applications, 2017.
2. Лещев, С. М. Применение коэффициентов распределения некоторых классов органических неэлектролитов в системах органический растворитель - вода для выяснения природы эффекта высаливания / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц. Журн. физ. химии, 2012.
3. Лещев, С. М. Метод групповых инкрементов как способ обогащения данных по экстракции органических веществ и оценки влияния внутримолекулярных эффектов на их экстракцию из водных растворов / Лещев С. М., Зайдель А. В., М. Ф. Заяц. Химия новых материалов и биологически активных веществ: под ред. Д. В. Свиридова. Мн: БГУ, 2016.

Городецкая А.В.<sup>1</sup>, Стороженко П.А.<sup>1</sup>,  
 Коваленко С.И.<sup>1</sup>, Демченко А.И.<sup>1</sup>, Левенто И.Ю.<sup>1</sup>,  
 Поликарпов А.П.<sup>3</sup>, Прохорцев В.В.<sup>1</sup>  
 (ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»<sup>1</sup>,  
 Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова<sup>2</sup>,  
 ИФОХ НАН Б<sup>3</sup>)

## ПОЛУЧЕНИЕ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СООТВЕТСТВУЮЩИХ МЕТИЛХЛОРСИЛАНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА

Разветвленные полиметилсилоксановые жидкости (ПМС-Р жидкости) относятся к особому классу кремнийорганических олигомеров. Их специфичность заключается в значительно более низких температурах стеклования и застывания в сравнении с олигомерами других классов, а также низкой зависимости вязкости от температуры, что обусловило их применение в качестве основы приборных жидкостей, способных работать в экстремальных условиях Крайнего севера и Арктики.

Одной из наиболее важных стадий получения ПМС-Р жидкостей является стадия каталитической перегруппировки (КП) продуктов гидролитической поликонденсации соответствующих метилхлорсиланов. КП протекает в присутствии сильных электрофильных и нуклеофильных агентов, с образованием равновесной смеси олигометилсилоксанов<sup>1</sup>.



В настоящей работе на стадии КП был исследован катализатор нового типа - волокнистый сульфокатионит «ФИБАН К-1»<sup>2</sup>, не требующий отмывки от производных серной кислоты, в отличие от промышленных сульфокатионитов на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом.

Исследован процесс КП с использованием нового сульфокатионита «ФИБАН К-1» и определены оптимальные условия проведения реакции, получены ПМС-Р жидкости по физико-химическим свойствам соответствующие товарным продуктам ПМС-20р и ПМС-100р.

Использование «ФИБАН К-1» позволит получать широкий спектр ПМС-Р жидкостей и разработать новые решения в аппаратурном оформлении процесса КП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.:Химия, 1998.-528с.
2. Егiazаров Ю.Г., Солдатов В.С., Тычинская Л.Ю., Шаченкова Л.Н., Черчес Б.Х., Ермоленко Е.Н. Влияние степени гидротации сульфакатионита на каталитическую активность и характер протекающих реакций при синтезе метил-трет-амилового эфира // Кинетика и катализ.-2005.- т.46- 4-с.536-542.

Йе Ко Ко Хтун, Жуков А.В., Чижевская С.В.  
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия)

## **ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ YAG:Ce, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ С МОЧЕВИНОЙ**

Порошки на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG), допированного лантанидами или другими переходными элементами, широко используются для изготовления таких функциональных материалов, как рабочие тела лазеров, сцинтилляционные детекторы, люминофоры и т.п. [1]. В частности, сцинтилляционные поликристаллы на основе иттрий-алюминиевого граната, допированного  $\text{Ce}^{3+}$  (YAG:Ce<sup>3+</sup>), обладают высоким световыходом люминесценции и радиационной стойкостью [2].

Порошки YAG:Ce<sup>3+</sup> состава  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  можно синтезировать различными методами: соосаждением, золь-гель, твердофазным, гидротермальными и СВС методами [3]. Общие требования, предъявляемые к порошкам: слабая агрегируемость, узкое распределение частиц по размерам.

В настоящей работе представлен материал по изучению свойств порошков YAG:Ce<sup>3+</sup> для люминесцентной керамики, синтезированных методом сжигания с мочевиной в качестве органического «топлива». В качестве исходных веществ использовали  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  «осч»,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «хч»,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «хч» навески которых растворяли в воде. Компоненты смешивали в заданных соотношениях для получения порошков состава  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , где  $x = 0,005 \div 0,06$  (0,17 ÷ 2 мол. %). Смешанный водно-органический раствор нитратов металлов и мочевины (М) с отношением  $\text{M}:\text{NO}_3^- = 0,313$  упаривали в кварцевом стакане до состояния геля, который помещали на 5 мин в нагретую до 500°C муфельную печь, после чего подвергали термообработке в течение 5 ч при 1000°C в восстановительной атмосфере (среде CO), препятствующей переходу  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{Ce}^{4+}$ .

Синтезированные порошки изучали методами спектрально-люминесцентного анализа – QE6500 (Ocean Optics), рентгенофазового анализа – D2 PHASER (Bruker) и электронной микроскопии – Vega-3 (TESCAN).

На рис. 1 представлены спектры люминесценции порошков с разным содержанием церия, синтезированных при температуре 900°C.

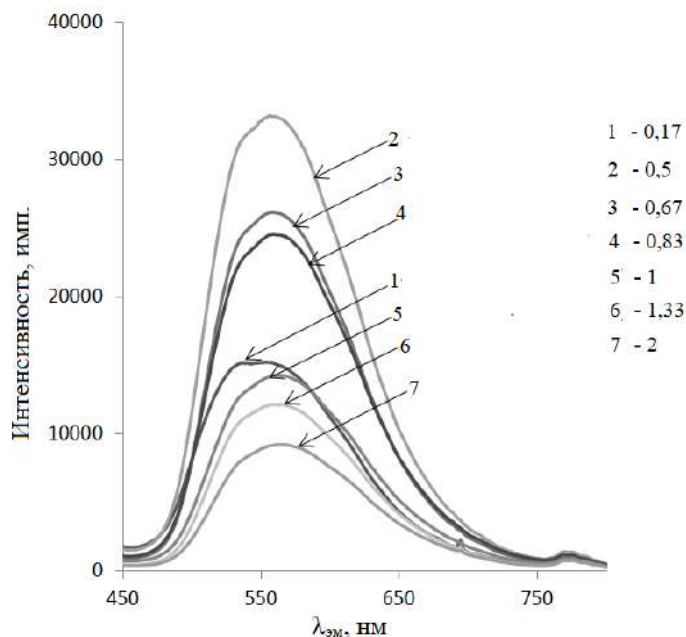


Рис 1. Спектры люминесценции порошков  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  с разным содержанием церия  $\text{Ce}^{3+}$  (мол. %)

Можно видеть, что интенсивность люминесценции порошков  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  с увеличением концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  проходит через максимум (0,5 мол. %). Наличие экстремума связано с тем, что с увеличением концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  повышается число центров люминесценции и уменьшается расстояние между соседними центрами свечения в фазе  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ , однако, при превышении критической концентрации взаимодействие между центрами вызывает гашение люминесценции.

На рис. 2 представлено влияние температуры термообработки прекурсора  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  (0,5 мол. %  $\text{Ce}^{3+}$ ) на люминесцентные свойства порошков синтезированных образцов.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с повышением температуры термообработки прекурсора с 800 до 900°C интенсивность люминесценции образцов увеличивается, а свыше 900°C начинает снижаться и тем значительно, чем выше температура.

С повышением температуры термообработки прекурсора увеличивается размер зерен кристаллов и агрегация последних, что ухудшает люминесцентные свойства материала. Таким образом, оптимальная температура термообработки прекурсора для получения высокой интенсивности люминесценции синтезированных порошков не должна превышать 900°C.

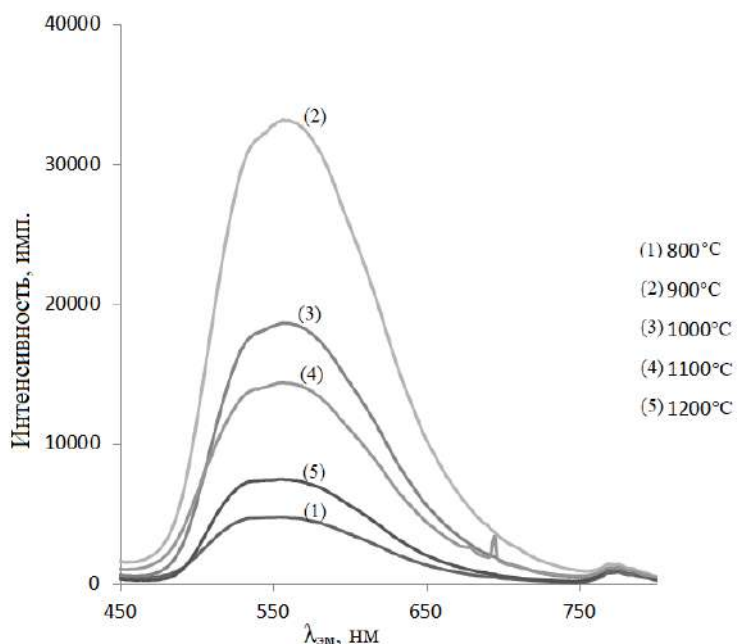


Рис 2. Спектры люминесценции образцов  $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$  (0,5 мол. %  $Ce^{3+}$ ) после термообработки их при разных температурах

Люминофор  $YAG:Ce^{3+}$ , содержащий 0,5 мол. %  $Ce^{3+}$ , синтезированный при  $900^\circ C$ , был исследован методом РФА (рис. 3) и СЭМ (рис. 4).

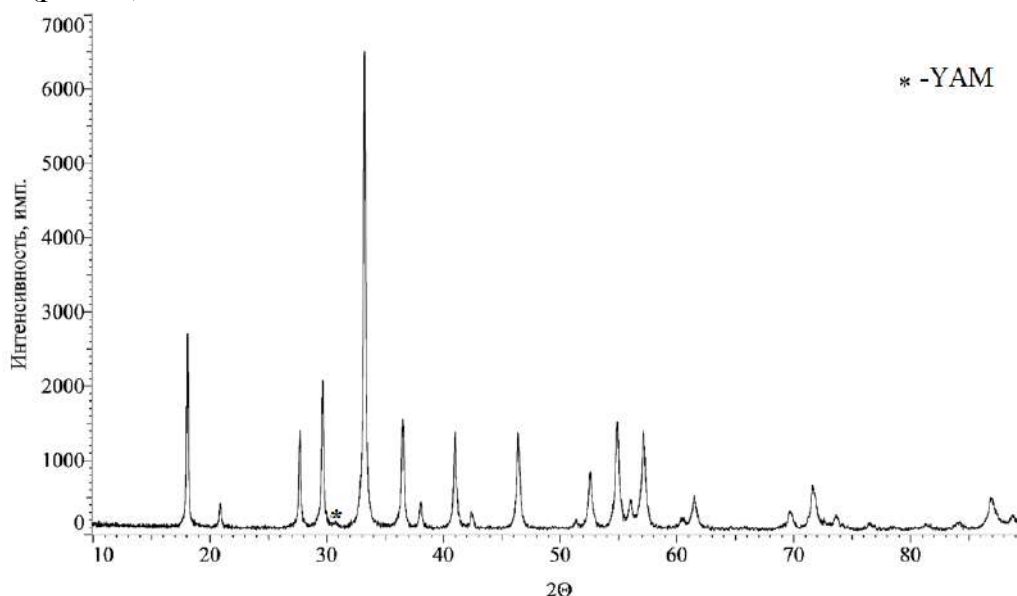


Рис. 3. Дифрактограмма порошка люминофора  $YAG:Ce^{3+}$  (0,5 мол. %  $Ce^{3+}$ ) после термообработки прекурсора при  $900^\circ C$

По данным РФА в образце образуется фаза YAG с параметром решетки  $a = 12,0662 \text{ \AA}$  и размером кристаллитов 41 нм. В качестве примесной присутствует около 2% фазы YAM ( $Y_2Al_4O_9$ , №83-0933).

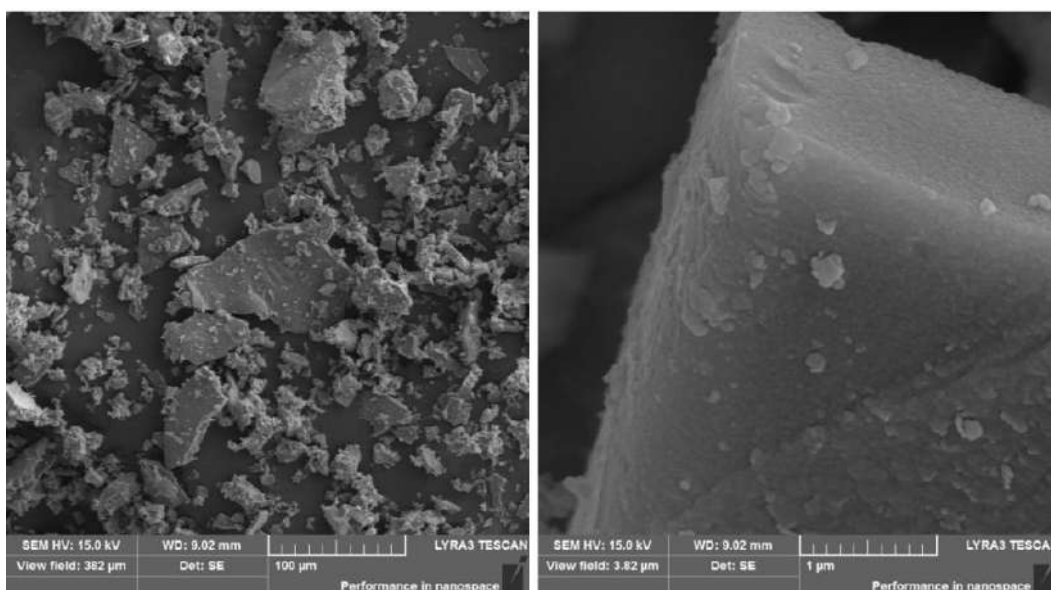


Рис. 4. СЭМ порошка люминофора  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  (0,5 мол. %  $\text{Ce}^{3+}$ , 900°C)

В порошке люминофора присутствуют агрегаты размером до 120 мкм, состоящие из плотно прилегающих друг к другу наночастиц, создающих ровную гладкую поверхность, что, очевидно, способствует повышению интенсивности люминесценции образцов.

Полученные результаты позволяют заключить, что метод сжигания прекурсоров, содержащих мочевины, нитраты РЗЭ и алюминия, позволяет синтезировать порошки люминофоров  $\text{YAG:Ce}^{3+}$ , которые могут быть использованы для изготовления люминесцентной керамики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нагубнева М.И., Исаченков М.В., Жуков А.В., Чижевская С.В. Гетерофазный синтез иттрий-алюминиевого граната, допированного церием // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. XXXI. № 10. С. 46-48.
2. Lin L.Y, Leitner D, Benatti C. at al. Study of scintillation stability in KBr,  $\text{YAG:Ce}$ ,  $\text{CaF}_2\text{:Eu}$  and  $\text{CsI:Tl}$  irradiated by various-energy protons // Proceedings of IBIC2014, Monterey, CA, USA. P. 251-252.
3. Tucureanu V, Matei A, and Avram A.M. Synthesis and characterization of  $\text{YAG:Ce}$  phosphors for white LEDs // Opto-Electronics Review. 2015. №. 4. P. 239-251.

М.В. Ильина, О.И. Ильин, А.В. Гурьянов,  
Н.Н. Рудык, А.А. Федотов  
(Южный федеральный университет, г. Таганрог)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ ПОТОКА АММИАКА НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для создания покрытий с эффектом «сухого клея» благодаря высоким значениям адгезии и упругости [1]. Основными параметрами, влияющими на величину адгезии, являются ориентация УНТ к подложке и геометрические размеры нанотрубок [2]. При этом метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) позволяет управлять размерами и ориентацией УНТ. Важным фактором, влияющим на параметры УНТ в методе PECVD, является соотношение потоков «углерод-содержащий:буферный газ» [3]. В качестве буферного газа часто используются  $H_2$ ,  $NH_3$  и т.п., что позволяет восстанавливать окисленные каталитические центры и уменьшать их диаметр при синтезе УНТ. Для исключения химического взаимодействия между материалом каталитического слоя (Ni) и подложкой, в структуре формируют барьерный слой на основе пленок металлов или диэлектриков [4].

Целью данной работы является исследование зависимости силы адгезии углеродных нанотрубок выращенных на структуре Ni/TiN/Si от величины потока буферного газа  $NH_3$ .

В качестве исследуемых образцов использовались массивы УНТ, выращенные методом PECVD на подложках Si с подслоем TiN при потоках буферного газа  $NH_3$ : 6, 35, 70, 105, 140 мл/мин. Каталитические центры роста УНТ формировались нагревом сплошной пленки Ni толщиной 10 нм до 660 °C за 20 мин. Рост УНТ проводился также при температуре 660 °C в атмосфере аргона и аммиака при давлении 4.5 Торр. В качестве углеродсодержащего газа использовался ацетилен (70 мл/мин). Время роста было постоянным для каждого образца и составило 15 мин. Для создания вертикальной направленности роста УНТ относительно подложки с помощью высоковольтного источника постоянного тока инициировалась плазма. Изображения массивов УНТ, полученные с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ), представлены на рисунке 1.

Исследования силы адгезии УНТ проводились методом силовой спектроскопии атомно-силового микроскопа (АСМ) с использованием методики, описанной в работе [2]. В качестве зондов использовались



коллоидный зонд марки CPC\_SiO<sub>2</sub>-20 с радиусом сферы 20±3 мкм и жесткостью 0.3 Н/м и кремниевый зонд с платиновым напылением марки NSG10/Pt с радиусом 20 нм и жесткостью 12 Н/м. Ранее нами было показано, что радиус и материал зонда АСМ существенно влияют на результаты измерения адгезии [2]. Так для измерения величины силы адгезии единичных нанотрубок допускается использование кремниевого зонда небольшого радиуса, а для оценки сил адгезии массивов УНТ требуется сферический коллоидный зонд большего радиуса.

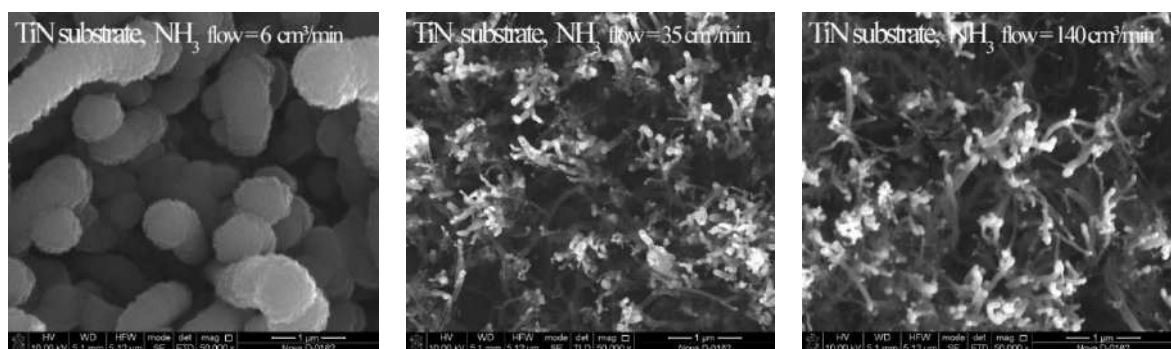


Рисунок 1 - РЭМ-изображения массивов УНТ, выращенных при потоках аммиака: 6, 35, 140 мл/мин.

Анализ РЭМ-изображений экспериментальных образцов показал, что увеличение потока буферного газа NH<sub>3</sub> приводит к увеличению скорости травления Ni каталитических центров и уменьшению плотности УНТ. Высокая температура (660 °C) и плазма разлагают углеродсодержащий газ на реакционноспособные ионы. При этом, в потоке C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> слабо разбавленным NH<sub>3</sub> происходит образование нежелательного аморфного углерода. При соотношении потоков C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:NH<sub>3</sub> 70:6 см<sup>3</sup>/мин, видно, что происходит инкапсуляция Ni каталитических центров углеродом и нарастание аморфного углерода на стенках сформировавшихся УНТ. Увеличение потока аммиака приводит ускорению травления каталитических центров Ni, однако травление не сопровождается линейным уменьшением диаметра УНТ. Это связано с тем, что в результате травления под действием аммиака, КЦ преимущественно уменьшаются в диаметре. Однако, в следствие поверхностной диффузии происходит постепенное объединение более мелких КЦ в крупные, что приводит к росту диаметра УНТ и уменьшению их плотности.

При нагреве структуры «катализатор/подслой/подложка» между слоями инициируется диффузионный массоперенос. Из-за разностей коэффициентов термического расширения материалов подложки и

подслоя, в процессе нагрева возникают механические термонапряжения. Внешняя поверхность структуры меняет свой профиль.

Анализ результатов измерения сил адгезии экспериментальных образцов показал, что зависимость сил адгезии от потока  $\text{NH}_3$  нелинейна и существенно зависит от типа зонда АСМ (Рисунок 2). Так для массива УНТ, выращенных на подслое TiN, с увеличением потока  $\text{NH}_3$  значение силы адгезии сначала возрастает до 163 нН, а затем уменьшается до 23 нН (Рисунок 2). Изначальный рост силы адгезии обусловлен процессом формирования УНТ с высоким содержанием аморфного углерода, образующегося при потоке  $\text{NH}_3$  6 мл/мин (Рисунок 2). При потоке  $\text{NH}_3$  более 40 мл/мин снижение значения адгезии массива УНТ связано с активным объединением нанотрубок в пучки (Рисунок 1). При этом измерения, полученные кремниевым зондом АСМ, показали рост значения адгезии при потоке  $\text{NH}_3$  6 мл/мин, что связано с резким уменьшением диаметра УНТ. Исследования коллоидным зондом данного изменения не показали, т.к. отражают изменения значения адгезии всего массива УНТ, объединившихся в пучки, а не отдельных УНТ.

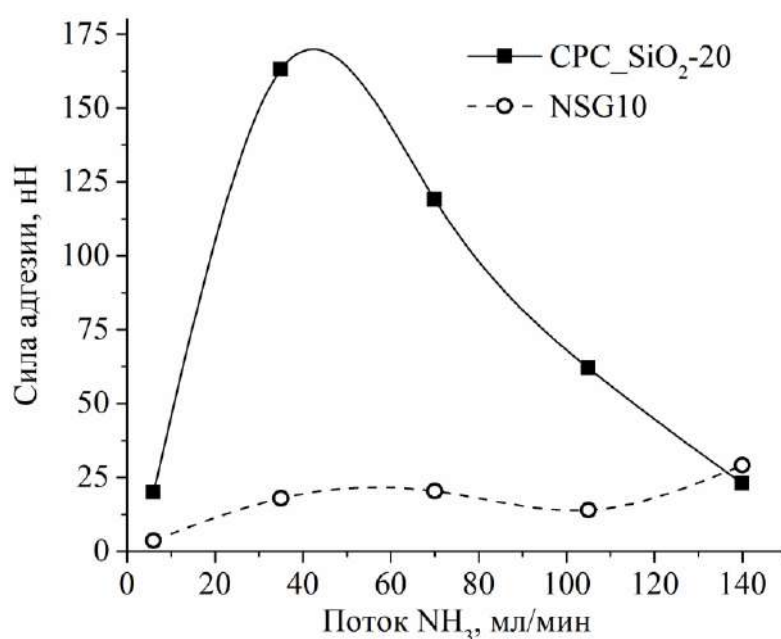


Рисунок 2 – Зависимость силы адгезии УНТ от потока аммиака, измеренные различными зондами

Необходимо отметить, что результаты измерения, полученные кремниевым зондом, на два порядка превосходили результаты, полученные коллоидным зондом. Данный факт обусловлен разной площадью контакта зонда АСМ с поверхностью массива и типом

взаимодействия зонда с нанотрубками [2]. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее установленными закономерностями [2].

Таким образом, в данной работе были получены зависимости величины сил адгезии массивов УНТ и единичных УНТ от величины потока буферного газа  $\text{NH}_3$  и материала подслоя. Показана необходимость разбавления углеродсодержащего газа аммиаком (или водородом). Установлено, что максимальная сила адгезии массива УНТ наблюдается при использовании в качестве подслоя хрома. При этом значение силы адгезии массива УНТ увеличивается с увеличением потока  $\text{NH}_3$ , что связано с уменьшением диаметра нанотрубок и увеличением иерархичности массива в целом. Показано, измерения, полученные кремниевым зондом АСМ, более чувствительны к изменениям геометрических параметров единичных УНТ. Но для оценки силы адгезии массива УНТ в целом предпочтительнее использование коллоидного зонда АСМ. Полученные результаты могут быть использованы для создания покрытий с эффектом «сухого клея» на основе массивов углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-32-00652 мол\_а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Jin, X., Tan, H., Wu, Z., et.al. Continuous, Ultra-lightweight, and Multipurpose Super-aligned Carbon Nanotube Tapes Viable over a Wide Range of Temperatures // *Nano Lett.*, Vol. 19, p.6756–6764, 2019.

2 Il'ina, M.V., Konshin, A.A., Il'in, O.I., Rudyk, N.N., Fedotov, A.A., Ageev, O.A. Investigation of the influence of geometric parameters of carbon nanotube arrays on their adhesion properties // *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 993, p.012025, 2018.

3 Ghoranneviss, M., Elahi, A.S. Review of carbon nanotubes production by thermal chemical vapor deposition technique // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 629, p.158–164, 2016.

4 Xu, L., Jiang, D., Fu, Y-F., Xavier, S., et.al. Effect of substrates and underlayer on CNT synthesis by plasma enhanced CVD // *Adv. Manuf.*, Vol. 1, p. 236–240, 2013.

Кутявина А.Д.<sup>1\*</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Воронин В.И.<sup>3</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

<sup>3</sup>Институт физики металлов УрО РАН им.М.Н. Михеева, Екатеринбург)

## СТРУКТУРА И СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ КАДМИЯ И БРОМА

Полупроводниковые соединения  $A^{IV}B^{VI}$  уже больше века являются объектом пристального внимания исследователей благодаря их уникальным электрофизическим характеристикам. Среди них особое положение занимает сульфид свинца PbS – узкозонный полупроводник (0.41 эВ при 300 К для монокристаллических образцов), восприимчивый к ближней ИК области спектра (0.4–3.0 мкм). Благодаря фоточувствительности и полупроводниковым свойствам этот материал имеет перспективы применения в различных оптоэлектронных устройствах: от фотодетекторов до преобразователей солнечной энергии.

Известно множество как химических, так физических методов получения тонких пленок. Однако гидрохимический метод (CBD) осаждения плёнок халькогенидов металлов обладает рядом достоинств. Наряду с экономичностью и простотой его преимущества заключаются в легком введении допирующих компонентов в слои и возможность контроля физико-химических параметров полупроводниковых соединений с помощью введения различных компонентов в реакционные ванны.

Введение легирующих добавок в структуру материалов является одним из ведущих направлений в полупроводниковом материаловедении. Легирование сульфида свинца ионами кадмия вызывает особый интерес у исследователей тонкопленочных халькогенидных структур. В первую очередь перспективность соединения PbS(Cd) связана с «настройкой» ширины запрещенной зоны узкозонного PbS за счет введения широкозонного сульфида кадмия ( $E_g = 2.42$  эВ) и созданием оптимальных материалов для солнечной энергетики. Применение в качестве легирующих добавок галогенид-ионов оказывает положительное влияние на величину фотоотклика полученных слоев PbS [1]. В настоящей работе предпринята попытка оценить влияние как ионов кадмия, так и бромид-ионов на морфологию, стехиометрический состав и кристаллическую структуру тонких пленок

PbS, полученных гидрохимическим осаждением из этилендиаминной системы.

Пленки сульфида свинца PbS, а также PbS(Br) и PbS(Cd,Br) получены гидрохимическим осаждением из этилендиаминной системы на ситалловых подложках в течении 90 минут при 353 К. Для слоев PbS(Cd,Br) содержание соли кадмия в реакционной среде варьировалось от 0.05 до 5 мМ. Полученные образцы имели серебристо-серый цвет и толщину от 180 до 300 нм.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии поверхность образца нелегированного PbS сформирована из однородных крупных (до 480 нм) кристаллитов, средний размер которых лежит в диапазоне 240–280 нм (рис. 1а), форма кристаллитов тетраэдрическая с четкой огранкой, преимущественно характерной для грани (111), образующейся в этилендиаминной системе.

При введении в реакционную смесь бромистого аммония (рис. 4.3б) наблюдается уменьшение среднего размера частиц до ~180 нм. Однако, можно отметить и особо крупные частицы до 600 нм. Появляются кристаллиты, ориентированные плоскостью (200), однако преобладающими остаются (111). Введение бромида кадмия до 5 мМ не приводит к сильным изменениям морфологических особенностей поверхности пленки. Среднее значение размера частиц составило примерно 150 нм, также отметим рост доли частиц в диапазоне до 100 нм: от 3 до 16 %.

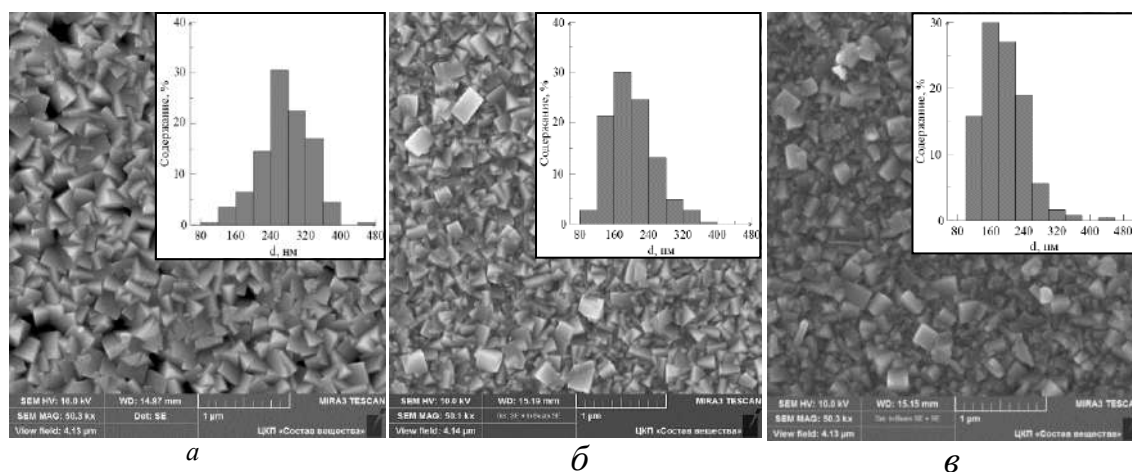


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения и диаграммы распределения частиц по размерам, формирующих плёнки индивидуального PbS (а) и PbS, полученных из реакционной смеси, содержащей NH<sub>4</sub>Br (б), а также при одновременном присутствии в реакторе NH<sub>4</sub>Br и 5 мМ CdBr<sub>2</sub> (в)

Для оценки содержания основных (Pb,S) и примесных (Cd,Br) элементов использовали энергодисперсионный анализ. В индивидуальной пленке PbS установлено нестехиометричное соотношение между металлом и халькогеном – 50.3 и 49.7 ат.% соответственно. В случае добавления в реактор  $\text{NH}_4\text{Br}$  недостаток по сере сохраняется Pb : S (53.7:46.4 ат.%), что можно объяснить частичным связыванием свинца с  $\text{Br}^-$  (2.5 ат.%). Тем не менее, с добавлением в реакционную смесь бромида кадмия 0.05-5 мМ содержание брома уменьшается с 2.1 до 1.6 ат.%, что сопровождается одновременным ростом кадмия в составе от 0.1 до 2.4 ат.%.

Необходимо отметить, что все легированные пленки PbS(Br) и PbS(Cd,Br) благодаря небольшому преобладанию доли неметаллов (S, Br) в соотношении к сумме металлов Cd и Pb имеют дырочный тип (*p*-тип) проводимости за счет формирования акцепторного эффекта “вакансия металла - захваченная примесь”, который способствует увеличению концентрации дырок в полупроводниковом слое.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.2) на всех дифракционных отражениях присутствуют рефлексы только кубической решетки PbS *B1* (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Постоянная кристаллической решетки сульфида свинца без легирующих добавок составила  $a = 0.5936(8)$  нм, что близко к монокристаллическому сульфиду PbS (0.5936 нм [2]). При добавлении соли аммония период элементарной ячейки образца PbS(Br) уменьшился и составил 0.5934(3), что можно связать с дефицитом в подрешетке свинца и формированием вакансий.

При добавлении в реакционную смесь до 5 мМ  $\text{CdBr}_2$  также наблюдается небольшое уменьшение параметра кристаллической решетки до 0.5932(8) нм. Отмеченное снижение постоянной решетки при увеличении концентрации бромида кадмия в реакционной смеси возможно за счёт внедрения меньших по сравнению с  $\text{Pb}^{2+}$  (0.120 нм [3]) ионов  $\text{Cd}^{2+}$  (0.097 нм [3]) в подрешетку свинца. Используемые концентрации могут быть начальной границей формирования твердого раствора замещения, что подтверждает резкий рост содержания кадмия до 2.4 ат.%.

Таким образом, используя легирующие добавки, в частности бромид аммония и кадмия, в процессе гидрохимического синтеза пленок PbS можно варьировать их структурно-морфологические характеристики, а, следовательно, и функциональные свойства полупроводникового соединения, что позволит расширить область их применения.

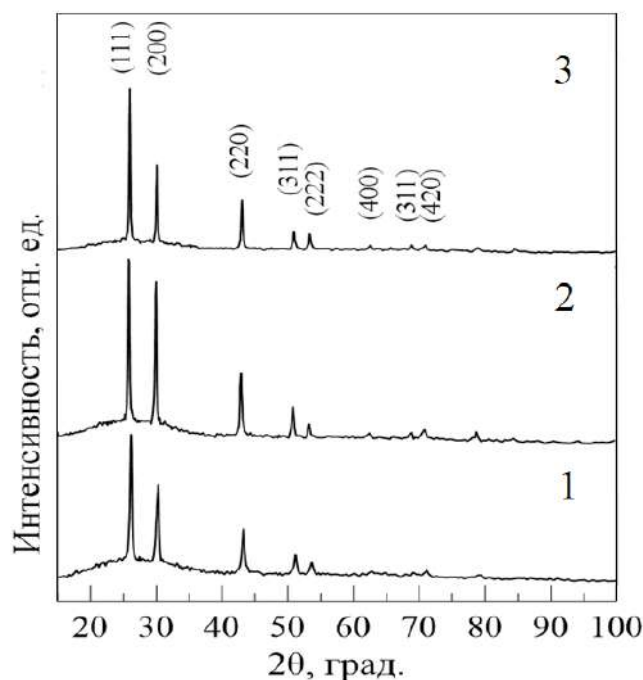


Рисунок 2 – Рентгенограммы нелегированной пленки PbS (1), пленок PbS, полученных из реакционной ванны, содержащей  $\text{NH}_4\text{Br}$  (2), одновременно присутствующих  $\text{NH}_4\text{Br}$  и 5 мМ  $\text{CdBr}_2$  (3)

*Работа выполнена при поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и государственного задания по теме «Поток» № АААА-А18-118020190112-8.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Марков, В.Ф. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства / В.Ф. Марков Л.Н. Маскаева, Китаев Г.А. // Журнал прикладной химии. 2000. Т.73. С. 1256-1259.
- 2 Самсонов, Г.В. Сульфиды свинца и кадмия / Самсонов Г.В., Дроздова С.В. М.: Металлургия. 1972.
- 3 Бугаенко Л.Г. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и её использование для определения потенциалов ионизации / Л.Г. Бугаенко [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. №6. С. 363-384.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМАХ** **$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - \text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} - \text{Co}_2\text{O}_3$** 

В настоящее время актуальной является проблема поиска источников энергии, альтернативных ископаемым нефти, газу и каменному углю. В качестве таких источников рассматривают энергию атома, воды, ветра, биотоплива, солнца и др. Вместе с тем, огромным и возобновляемым источником энергии является теплота, выделяющаяся в окружающую среду при функционировании ТЭС, фабрик, заводов, автомобилей и т.д. В связи с этим научно значимой и практически важной задачей является разработка новых термоэлектриков, эффективных при высоких температурах и устойчивых при этих условиях к окислению атмосферным кислородом. Слоистый кобальтит  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  характеризуется высокими термоэлектрическими показателями, устойчив на воздухе при повышенных температурах и имеет относительно низкую стоимость, вследствие чего рассматривается как основа для разработки материалов *p*-ветвей термоэлектрических генераторов нового поколения, перспективных для прямого и эффективного преобразования теплоты в электрическую энергию.

Функциональные характеристики (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности) керамики на основе этого слоистого кобальтита кальция могут быть улучшены за счет использования различных низкотемпературных «растворных» методов синтеза [1], горячего прессования, плазменно-искрового спекания, при частичном замещении в структуре фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ионов кальция ионами висмута [2] либо редкоземельных элементов [3] или ионов кобальта ионами переходных либо тяжелых металлов [4], а также в результате создания в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности [5].

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавок оксидов кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) на спекаемость, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Исходный слоистый кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  синтезировали керамическим методом из  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.д.а.) при



температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига керамику измельчили и подвергли повторному помолу, а затем к готовому порошку кобальтита кальция добавили 8 мас. %  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ч.д.а.), а также 2, 5, 8, 10 и 15 мас.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.). После помола порошки прессовали в штабики размером  $5 \times 5 \times 30$  мм, которые затем спекали на воздухе при температуре 1193 К в течение 12 ч. Для измерения электропроводности из спеченной керамики вырезали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов размером  $5 \times 5 \times 2$  мм.

Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ –излучение)). Кажущуюся плотность образцов ( $\rho_{\text{каж}}$ ) находили по их массе и геометрическим размерам. Электропроводность ( $\sigma$ ) и коэффициент термо-ЭДС ( $S$ ) образцов изучали на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями на торцах образцов формировали Ag-контакты. Величину фактора мощности ( $P$ ) керамики вычисляли по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ .

Введение в керамику на основе слоистого кобальтита кальция оксидов кобальта привело к уменьшению кажущейся плотности и, соответственно, росту пористости всех исследованных образцов (таблица).

Установлено, что электропроводность полученных и исследованных нами материалов носила полупроводниковый ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ) (для образца состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$  мас.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  металлический ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ )) характер, а сами материалы представляли собой проводники  $p$ -типа ( $S > 0$ ), что характерно для керамики на основе слоистого кобальтита кальция. Введение в слоистый кобальтит кальция 8 мас.% оксида кобальта (II, III) привело к уменьшению удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и, как следствие, фактора мощности керамики. Электропроводность образцов слоистого кобальтита кальция, модифицированного оксидом кобальта (III), с ростом количества модифицирующей добавки (при  $T > 700$  К) снижалась, что связано, вероятно, как с увеличением пористости керамики, так и с тем, что вводимые в керамику добавки образуют между более электропроводящими зернами основной фазы –  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  – прослойки менее проводящих фаз, снижающих общую электропроводность материалов. Для веществ с поляронным характером переноса заряда, к которым относится слоистый кобальтит кальция, температурная зависимость удельной электропроводности описывается

уравнением  $\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$ , поэтому величину кажущейся энергии

активации керамики находили из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ . Полученные значения кажущейся энергии активации для керамики с добавками оксидов кобальта, были ниже, чем для чистого кобальтита кальция, при этом наименьшее значение  $E_A$  зафиксировано для образца состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас.}\% \text{Co}_2\text{O}_3$  – 0,049 эВ (таблица).

**Таблица – Значения кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ), пористости (П), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_A$ ), удельной электропроводности ( $\sigma_{1050}$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S_{1050}$ ) и фактора мощности ( $P_{1050}$ ) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + w \text{ мас.}\% (\text{Co}_2\text{O}_3)$**

(Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	w	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	П, %	$E_A$ , эВ	$\sigma_{1050}, \text{См/см}$	$S_{1050}, \text{мкВ/К}$	$P_{1050}, \text{мкВт/(м} \cdot \text{К}^2)$
–	0	3,23	31	0,092	38,6	192	142
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8	2,74	41	0,080	29,5	170	85,3
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2,84	39	0,075	35,3	151	80,4
	5	2,73	42	0,078	27,4	140	53,6
	8	3,05	35	0,049	30,0	271	220
	10	2,77	41	0,067	21,7	190	78,2
	15	2,83	40	0,067	16,3	157	40,3

Значения коэффициента термо-ЭДС керамики возрастали при увеличении температуры во всем исследованном интервале температур при введении в керамику 8 мас.% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для материалов с добавками 8 мас.% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и 2, 5, 10 и 15 мас.% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС наблюдался максимум при  $T = 850 - 900 \text{ К}$ . При этом для образцов с добавками 8 и 10 мас.% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величина коэффициента Зеебека ( $S$ ) была заметно выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция, а для керамики с добавкой 8 мас.% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – близка к величине  $S$  фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Наибольшие значения коэффициента термо-ЭДС наблюдались для керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас.}\% \text{Co}_2\text{O}_3$  (206 мкВ/К при температуре 1050 К), причем в интервале температур 750–1100 К они были на 42–49 % выше, чем для базовой фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ . Отмеченное возрастание коэффициента Зеебека обусловлено, по всей видимости, тем, что модификация керамики слоистого кобальтита кальция оксидами кобальта приводит к созданию в ней фазовой неоднородности, в результате чего термо-ЭДС керамики возрастает за счет увеличения ее гетеросоставляющей.

Температурные зависимости фактора мощности исследованных материалов были симбатны зависимостям коэффициента термо-ЭДС, при этом рост фактора мощности по сравнению со слоистым кобальтитом кальция наблюдался для керамики с добавкой 8 мас.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . Таким образом, наибольшими значениями фактора мощности обладал материал состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас. \% } \text{Co}_2\text{O}_3$ , для которого величина  $P$  составила  $220 \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{K}^2)$  при 1050 К, что в 1,6 раза выше, чем для базовой керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  при той же температуре ( $P_{1050} = 142 \text{ мкВт}/(\text{м}\cdot\text{K}^2)$ ). Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что введение в керамику на основе кобальтита кальция 8 мас.% оксида кобальта (III) является перспективным методом улучшения термоэлектрических свойств.

Работа выполнена в рамках подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (задание 1.55).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Matsukevich, I.V. Effect of the Preparation Method on the Structure and Properties of the Layered Calcium Cobaltate / I.V. Matsukevich, A.I. Klyndyuk // Journal of Applied Chemistry. 2013. Vol. 1, N1. P. 75–86.
2. Термоэлектрические свойства керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.5$ ) / И.В. Мацукевич [и др.] // Неорган. матер. 2016. Т. 52. №. 6. С. 644–650.
3. Клындюк, А.И. Синтез и свойства твердых растворов  $\text{Ca}_{2.8}\text{Ln}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (Ln– La, Nd, Sm, Tb–Er) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. 2012. Т. 48. № 10. С. 1181–1186.
4. Клындюк, А.И. Синтез, структура и свойства слоистых термоэлектриков  $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$  (M – Ni–Zn, Mo, W, Pb, Bi) / А.И. Клындюк, И.В. Мацукевич // Неорган. матер. 2015. Т. 51. №. 9. С.1025–1031.
5. Delorme, F. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{--Co}_3\text{O}_4$  composites / F. Delorme, P. Diaz-Chao, E. Guilmeau, F. Giovannelli // Ceram. Int. 2015. V. 41. No. 8. P. 10038–10043.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ВКЛЮЧЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ  
В ПРОЦЕСС КОМБИНИРОВАННОГО  
ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

В ходе формирования и развития современных экосистем возможности получения экономической выгоды неотъемлемо связаны с разработкой и внедрением инновационных технологий. Так как инновационный потенциал компании является неотъемлемой частью ее экономического потенциала. Лидерство компаний определяется их способностью к осваиванию новых рынков, которые характеризуются на начальном этапе высоким уровнем неопределенности. При разработке и внедрении инновационных технологий одновременно с выводом на рынок новой компании определяющим фактором развития рынка и получения экономической выгоды является удержание ею лидерства по инновационному продукту. В случае экосистемы в виде компании, которая функционирует на рынке уже достаточно продолжительное время, при разработке и внедрении инновации возникают сложности с грамотным управлением в областях распределения ресурсов, постановки задач, отслеживанием их выполнения, с выбором методологии для анализа перспектив внедрения получаемых при проведении исследований результатов. К таким компаниям сегодня можно отнести основных участников нефтегазовой отрасли РФ. В связи с наличием ряда экологических проблем, повсеместным введением жестких требований к составу и качеству сырья, переходу к циркулярной экономике и использованию возобновляемого сырья в настоящее время все они столкнулись с необходимостью поиска и внедрения инноваций, которые могут обеспечивать одновременно со снижением экологической нагрузки сохранение рентабельности производственных технологических схем, а также, по возможности, расширение продуктового портфеля. Прежде всего, следует помнить, что инновация включает в себя процесс, изменение и/или результат. Инновационный потенциал неразрывно связан с научным и научно-техническим потенциалом той или иной экосистемы и напрямую зависит от ее ресурсов, таких как человеческий капитал, состояние экспериментальной базы и производственных фондов, объема финансирования инновационных процессов [3]. Экосистемы, являющиеся участниками рынков добычи и переработки

углеводородного сырья, сегодня обладают ресурсами, достаточными для ведения инновационной деятельности, часто они становятся инвестиционными партнерами в ходе выполнения научно-исследовательских работ с частичным государственным финансированием. Однако приоритеты давно присутствующих на рынке экосистем сегодня чаще всего ориентированы в сторону внедрения не прорывных, а "улучшающих" инноваций. Управленцы не всегда готовы инвестировать в проведение большого объема поисковых работ. В данном случае ими чаще всего отдается предпочтение использованию метода Stage-Gate, подразумевающего каскадный путь получения улучшенного продукта от четко сформулированного технического задания до производства и основанного на выборе/отборе оптимальных решений для реализации последовательных стадий. При этом высока роль потребителя и основной акцент делается на удовлетворение его потребностей.

В ходе разработки и оценки перспектив внедрения абсолютно новых инновационных технологий роль потребителя ограничивается. Процесс принятия управленческих решений происходит в условиях высокой неопределенности, при этом может быть предложено использование подхода Fast Track Stage (этап ускоренного прохода) [2], учитывающего основные тренды развития современного рынка: повышение роли дизайна, практику гибкой проработки продукта (Agile-метод) с расширениями Scrum (Скрам) или Kanban (Канбан) или др., открытый обмен идеями и решениями между партнерами в условиях глобализации, использование Lead User-метода. С учетом перехода к зеленой экономике и шестому технологическому укладу при оценке перспектив внедрения и рыночного потенциала инноваций в данном случае может быть также рекомендовано использование комплексного подхода, при котором компания рассматривается в виде саморазвивающейся, стремящейся к устойчивому развитию экосистемы. При этом в условиях ограниченности ресурсов отходы рассматриваются в качестве ценного сырьевого источника, в формировании стоимости компании роль материальных активов отходит на второй план, доля и роль нематериальных составляющих неизбежно увеличивается, при анализе интегрированной отчетности немаловажной становится оценка эффективности использования природного капитала [1].

Комбинированное химико-биологического обессеривание углеводородного сырья является примером возможной инновации для предприятий нефтегазового сектора, которая в потенциале может существенно повысить экологичность и ресурсосбережение процессов переработки нефти, обеспечить отвечающее жестким требованиям более глубокое и при этом экономически доступное извлечение серы из

нефтяных фракций. Подход подразумевает проведение химического окисления серосодержащих органических соединений в составе нефти дешевым и доступным пероксидом водорода и их последующее извлечение из сырья экстракцией этанолом. Полученные и входящие в состав экстракта окисленные формы серы с использованием биокатализаторов далее могут быть конвертированы в неорганический сульфид одновременно с получением биогаза [4].

В ходе управления процессами разработки и внедрения комбинированного химико-биологического обессеривания углеводородного сырья с целью экономии средств и ресурсов может быть предложено использование комплексного подхода и практики гибкой проработки продукта Agile Kanban, подразумевающего тесное междисциплинарное сотрудничество между участниками, равномерное распределение нагрузки. При этом общий объем работ выполняется пошагово, с возможностью внесения рациональных корректировок на каждом этапе в любое время, но с ориентацией на конкретный конечный результат.

Экологичность данной разработки обусловлена возможностью вовлечения в технологический процесс биокатализаторов, экологичных реактивов (перекись водорода, этиловый спирт и т.п.) и возобновляемого сырья, в частности, отходов. Так ранее было установлено, что гидролизаты биомассы микроводоросли *Chlorella vulgaris*, оставшейся после экстракции липидов, являются субстратом, пригодным для получения биогаза в присутствии окисленных форм органических серосодержащих соединений (0,15 мМ сульфона бензотиофена) с использованием воспроизводимого искусственного микробного консорциума, состоящего из трех основных компонентов в виде иммобилизованных в криогель поливинилового спирта биокатализаторов: 80 мас% анаэробный ил (АИ), применяемый для очистки сточных вод, в частности, содержащих сульфаты, 10% клеток *Desulfovibrio vulgaris* и 10 мас% *Clostridium acetobutylicum*. При этом показан эффективный перевод окисленных форм серы в сульфид.

В ходе проведения научно-исследовательской работы на стадии биокаталитического восстановления были получены новые данные, которые могут быть в дальнейшем использованы в ходе оценки потенциала разрабатываемой комплексной технологии. Среди всевозможных отходов возобновляемого растительного сырья для включения в процесс получения биогаза при одновременной биоконверсии окисленных форм органических серосодержащих соединений отобраны и апробированы кислотные гидролизаты отходов возобновляемого растительного сырья: стеблей топинамбура, стеблей цикория, осиновых и сосновых опилок, свекловичного жома и багассы. В

ходе реализации экспериментов в анаэробный реактор с 0,1М фосфатным буфером вносились гидролизаты возобновляемого сырья (1 г/л ХПК), исходно растворенный в этаноле сульфон бензотиофена (0,15 мМ) и искусственный анаэробный консорциум в составе трех иммобилизованных биокатализаторов, взятых в массовом соотношении, указанном выше. Установлено, что при 35°C через 10 суток независимо от типа исходного возобновляемого сырья степень конверсии серы в сульфид составляла 100%. При этом эффективность метаногенеза составляла не менее 70%, а доля метана в биогазе – не менее 65%. Таким образом, весь спектр отобранных отходов возобновляемого сырья можно рассматривать для включения в состав разрабатываемой технологии на стадии биокаталитического восстановления окисленных форм серосодержащих органических соединений при одновременном получении биогаза, что в целом вносит положительный вклад в формирование технико-экономического потенциала разрабатываемой технологии.

*Выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант 18-29-05064*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Маслова, О.В., Сенько, О.В., Слюсарев Д.А. Перспективы использования комплексного подхода при формировании экосистем в условиях перехода к экономике устойчивого развития / Хачатуровские чтения, Москва, 2019.
- 2 Лаптев, Г.Д., Шайтан, Д.К. Управление созданием прорывных продуктовых инноваций в сформировавшейся компании / Вестник Московского университета, 2015. Серия 6. Экономика, (3). 76-92.
- 3 Пчелинцева, И. Н., Лаптева, Е. А. Экономическая сущность инновационного потенциала предприятия и его составляющие. Инновационная деятельность, 2011. (4-1), 73-79а.
- 4 Анаэробные биокатализаторы в процессах трансформации сульфонов / Сенько, О.В., Маслова, О.В., Гладченко, М.А. и др. // Химические технологии функциональных материалов: материалы V Межд. Российско-Казахстанской научно-практической конф., посвященной 85-летию Казахского национального университета им. аль-Фараби. НГТУ Новосибирск, 2019. С. 14–16.

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
ВЫСАЛИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ  
МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ  
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ**

Методы хроматографии успешно применяются для определения биологически активных веществ в различных объектах. Однако они часто требуют длительной и трудоемкой пробоподготовки образцов непосредственно перед самым анализом. Это связано с наличием в них сопутствующих мешающих определению компонентов матрицы (пшеничный крахмал, лактоза, сахароза, магния стеарат и т.д.), что приводит к появлению ложных пиков, высокого фона и т.д. Присутствие нелетучих и труднолетучих примесей в объекте может привести к порче хроматографического оборудования [1].

Экстракционные методы при пробоподготовке различных объектов удобны, просты и эффективны. Они широко используются при пробоподготовке сложных по природе объектов, содержащих микроколичества анализируемых веществ. Зачастую исследуемый объект переводится в водную фазу, которую затем экстрагируют органическим растворителем.

При использовании активных растворителей (спирты, сложные и простые эфиры и др.), вместе с определяемым веществом могут извлекаться мешающие компоненты матрицы. Поэтому наряду с полнотой экстракции важным является селективность извлечения целевого компонента. Наибольшая селективность характерна для неполярных или малополярных растворителей, однако эффективность извлечения аналитов часто невысока. Поэтому перспективным при экстракции такими растворителями является использование широко известного приема – высаливание [1]. В литературе не определен общий подход к выбору высаливателя, а также подходящих условий проведения этого процесса. Поэтому нашей задачей является разработка систематического подхода к выбору растворителя и соли для высаливания при пробоподготовке биологически активных соединений.

Нами изучено распределение ряда лекарственных соединений, которые в больших дозах могут вызывать зависимость и относятся к веществам, ограниченным к перемещению через таможенную границу Республики Беларусь (наркотические средства и



психотропные вещества) - фенобарбитал, псевдоэфедрин, модафинил, адрафинил, кодеин в системах гексан-вода, хлороформ-вода, гексан-растворы минеральных солей, хлороформ-растворы минеральных солей. Для исследования использовались следующие соли - сульфат аммония, хлорид натрия, карбонат калия гидрофосфат калия.

Полученные константы распределения (Р) изученных веществ между органической и водной фазами составили от  $10^{-3}$  до 1000. Для исследованных систем проведено сопоставление экспериментальных и рассчитанных при помощи метода групповых инкрементов констант распределения.

Показана возможность количественной экстракции фенобарбитала, псевдоэфедрина, модафинила, адрафинила, кодеина из водных растворов с применением высаливания. Определены закономерности высаливания исследованных веществ из водных растворов. Так, высаливающая способность солей резко увеличивается с увеличением заряда аниона соли. Для солей, содержащих двухзарядные анионы, наблюдается гораздо большая «скорость высаливания». При этом карбонат калия незначительно превосходит гидрофосфат калия, однако карбонат все же лучше высаливает из-за сильнее гидратированного карбонат аниона [3].

Видно, что «скорость высаливания» веществ с более длинным (массивным) углеводородным радикалом гораздо выше. Так «скорость высаливания» фенобарбитала и псевдоэфедрина намного меньше, чем кодеина, это обусловлено структурой этих молекул. Фенобарбитал имеет наименьшую «скорость высаливания», что согласуется с величиной  $I_{CH_2}$  и с развитыми в работе представлениями [3].

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что в гексан могут быть количественно извлечены кодеин, модафинил, адрафинил. Остальные вещества даже при концентрации соли близкой к насыщенному количественно не извлекаются. Для их экстракции необходимо отказаться от наиболее селективного гексана и перейти на более активный, но менее селективный хлороформ.

На основании полученных величин констант распределения исследованных веществ и их кислотно-основных свойств нами разработаны методики экстракционной пробоподготовки ряда объектов (в основном лекарственных препаратов) при определении в них экстрагируемых физиологически активных оснований.

Методики основаны на предварительном экстракционном разделении аналита и гидрофобных компонентов матрицы при сильноокислой реакции водного раствора. При этом такие вещества как стеарат магния разрушаются, а стеринавая кислота и другие возможные гидрофобные примеси извлекаются хлороформом из водного раствора.

Аналит в этих условиях находится в виде неэкстрагируемой соли. Затем водные растворы подщелачиваются, при этом аналит переходит в экстрагируемую молекулярную форму и извлекается из водного или водно-солевого раствора. Гидрофильные матричные компоненты (глюкоза, сахаров, лактоза и др.) в этих условиях не извлекаются. Очищенный таким образом от гидрофобных и гидрофильных примесей аналит хроматографируется.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. General Principles and Strategies for Salting-Out Informed by the Hofmeister Series / A.M. Hyde [et al.] // Organic Process Research & Development. 2017. Vol. 21, № 9. P. 1355-1370.
2. Лещев С.М., Заяц М.Ф. Константы распределения низших спиртов, ацетона и этилацетата в системах н-гексан–водные растворы неорганических солей и природа эффекта высаливания // Журн. физ. Химии. 2012. Т. 86, №6. С.1072-1076.
3. Экстракция органических неэлектролитов н-гексаном из водных растворов гидрофосфата и ацетата калия / С.М. Лещев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2019. Т. 55, № 2. С. 149-155.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ФИЛЬТРУЮЩИХ ЗАГРУЗОК ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Подготовка подземных вод для целей питьевого водоснабжения обуславливается нормативами качества воды. В Республике Беларусь наиболее актуальным является повышенное содержание железа и марганца. Для достижения нормативных концентраций данных элементов в питьевой воде используются фильтры с различной фильтрующей загрузкой. В последнее время большой интерес вызывает использование модифицированной загрузки. Среди наиболее распространённых методов модификации можно выделить химическую модификацию, позволяющую придать каталитические свойства фильтрующему материалу по отношению к удаляемым химическим элементам [1–3]. Однако выбор метод модификации должен быть экономически обоснованным.

В данном исследовании было проведено сравнительный анализ двух методов модификации фильтрующих материалов: метод А – магнитная модификация ( $AC-FeO_x$ ) [1] и метод Б – метод экзотермического горения в растворе [2]. Для двух методов были рассчитаны требуемые затраты на модификацию 1 кг материала.

Описание методологии А: смешение 1 кг исходного материала с 10 л 1М раствора хлорида железа ( $FeCl_3$ ), перемешивание при 80 °С в течение 3 ч, просушивание при 105 °С в течении 4 часов, нагрев до 600 °С со скоростью нагрева печи 10 °С/мин в потоке азота в течении 1 часа, промывка 3 раза 0,01 М раствором бикарбоната натрия ( $NaHCO_3$ ) (10 литров на 1 кг материала), промывка 3 раза дистиллированной водой (10 литров на 1 кг материала).

Описание методологии Б: растворение исходных реактивов в дистиллированной воде (10 литров на 1 кг материала), замачивание исходного материала в растворе в течение 20 минут с перемешиванием в реакторе, модификация в муфельной печи при температуре 600 °С до конца экзотермической реакции в течение 5 минут, промывка дистиллированной водой после остывания (10 литров на 1 кг материала). Полученные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Сравнительная таблица методов А и Б из расчёта на 1 кг модифицируемого материала

	Метод А	Метод Б ( $\text{Fe}_x\text{O}_y + \text{Urea/CA}$ )
Расход реагентов, г	2703 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 25,2 г $\text{NaHCO}_3$	83,5 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 31 г $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (мочевина) или 33 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота)
Расход воды, л	10 л (на раствор $\text{FeCl}_3$ ) 30 л (на раствор $\text{NaHCO}_3$ ) 30 л (промывка) Итого: 70 л	10 л (на стехиометрическую смесь) 10 л (промывка) Итого: 20 л
Время обработки, мин	3 часа перемешивания 4 часа просушивание 1 час нагрев в печи промывка (3 раза)	20 минут перемешивания 5 минут нагрев в печи промывка (1 раз)
Затраты на оборудование	Лабораторный реактор, сушильный шкаф, печь	Лабораторный реактор, печь
Энергетические затраты	Перемешивание: 0,36 кВт·ч Просушивание: 8 кВт·ч Нагрев: 6 кВт·ч Итого: 14,36 кВт·ч	Перемешивание: 0,04 кВт·ч Нагрев: 0,083 кВт·ч Итого: 0,123 кВт·ч

В результате сравнения было установлено, что выбранный метод экзотермического горения в растворе (метод Б) является более выгодным: в соотношении затрат на реагенты в 75 раз, затрат на электроэнергию в 115 раз.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Li, B. *Adsorption of Cd (II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes* / B. Li, L. Yang, C.-q. Wang, Q.-p. Zhang, Q.-c. Liu, Y.-d. Li, R. Xiao // *Chemosphere*. – 2017. – Т. 175. – Р. 332-340. doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.061>.

2 Propolsky, D. *Modified activated carbon for deironing of underground water* / D. Propolsky, E. Romanovskaia, W. Kwapinski, V. Romanovski // *Environmental Research*. – 2020. – Vol. 182. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108996>

3 Romanovskii V. I., Khort A. A. *Modified Anthracites for Deironing of Underground Water* / *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2017. – Vol. 39, Issue 5. – P. 299–304.

Прохорцев В.В.<sup>а</sup>, Стороженко П.А.<sup>а</sup>, Левенто И.Ю.<sup>а</sup>, Шестакова А.К.<sup>а</sup>,  
Музафаров А.М.<sup>б</sup>, Демченко Н.В.<sup>б</sup>, Калинина, А.А.<sup>б</sup>  
(<sup>а</sup>АО ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»  
<sup>б</sup>ИСПМ им. Н.С. Ениколопова, РАН)

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТИЛФЕНИЛЦИКЛОСИЛОКСАНОВ МЕТОДОМ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ МЕТИЛФЕНИЛДИЭТОКСИСИЛАНА В АКТИВНОЙ СРЕДЕ БЕЗВОДНОЙ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Существует ряд работ посвященных процессу гидролитической поликонденсации (ГПК) органоалкоксисиланов в активной среде уксусной кислоты, позволяющему направлять процесс в сторону преимущественного образования олигомеров циклической либо линейной структуры<sup>1,2,3</sup>.

Целью данной работы является изучение процесса ГПК в активной среде уксусной кислоты метилфенилдиэтоксисилана, приводящего к преимущественному получению продуктов циклической структуры, среди которых олигомеры со степенями поликонденсации 3 и 4 являются товарными кремнийорганическими продуктами.

Для данного процесса нами была изучена зависимость скорости конверсии этоксигрупп от концентрации спирта и определен состав получаемых продуктов (Таблица 1).

Таблица 1. Состав получаемых продуктов.

№	Соотношение -OEt/EtOH	Содержание циклов, %			
		Общее	из них		
			A3	A4	A5
1	2/1	32	50,09	38,90	8,09
2	1/1	49	24,83	65,97	8,15
3	1/1,25	57	20,33	68,88	9,73
4	1/1,5	64	18,84	40,45	3,52
5	1/2	73	12,11	74,87	10,57

### ЛИТЕРАТУРА

1. Егорова, Е. В. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов: Дис... канд. хим. наук : 02.00.06. – ИСПМ РАН, М., 2008. - 109 с.
2. Калинина А.А. Поликонденсация диорганодиаалкоксисиланов в активной среде: Дис... канд. хим. наук: 02.00.06. – ИСПМ РАН, М., 2013. – 119 с.
3. Kalinina A.A., Talalaeva E.V., Demchenko A.I., Vasilenko N.G., Molodtsova Yu.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, Vol. 65, №4, pp. 1013—1019.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГЕТЕРОФАЗНОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ЕГО ТЕРМОЭВОЛЮЦИЮ

Диоксид циркония, благодаря его уникальным свойствам, таким, как огнеупорность, высокая температура плавления, повышенная вязкость разрушения, высокая механическая прочность, радиационная и коррозионная стойкость, твердость, высокая электропроводность и низкая теплопроводность при высоких температурах, широко используется в производстве технической керамики, электроники, люминофоров, газоанализаторов, носителей катализаторов, сорбентов и др. [1,2].

Особый интерес представляет получение низкотемпературного метастабильного наноструктурированного тетрагонального диоксида циркония, который применяется как компонент кислотных катализаторов, способных эффективно ускорять реакции синтеза органических соединений [2].

Исходными соединениями в синтезе наноструктурированных оксидов циркония (гафния), как правило, выступают гидроксиды [3]. Наиболее широко распространено получение гидроксидов циркония осаждением основаниями из водных растворов, однако, при этом образуются гелеобразные, сильно гидратированные, плохо фильтрующиеся осадки, захватывающие примеси из маточного раствора. Получить кристаллоподобные хорошо фильтрующиеся гидроксиды позволяет метод гетерофазной конверсии (ГК), основанный на обработке твердых солей циркония водными растворами оснований [4]. В процессе термозволюции подобных гидроксидов может кристаллизоваться метастабильная тетрагональная модификация  $ZrO_2$ .

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий гетерофазного синтеза из оксихлорида циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (ОХЦ) гидроксида циркония на его термозволюцию – фазовый состав  $ZrO_2$  при разных температурах.

Гидроксид циркония синтезировали с использованием растворов оснований с концентрацией 2,7М при 25°C в течение 1-30 мин при перемешивании фаз. Полученный осадок промывали для удаления  $Cl^-$  дистиллированной водой посредством репульсации до pH 7. Термообработку высушенного при 100°C гидроксида проводили в муфельной печи KL 15/12 (ThermConcept) при 700°C (скорость нагрева 10°C/мин, изотермическая выдержка 2 ч). Рентгенофазовый анализ

образцов выполняли на дифрактометре D2 PHASER (Bruker), дифференциально-термический анализ – на дериватографе EXSTAR TG/DTA 7300 (SII). Фазы идентифицировали с использованием базы данных ICDD PDF2.

После промывки гидроксида, полученного с участием оснований различной природы (25°C, время контакта фаз 15 мин) и последующей термообработки при 700°C, он по данным РФА содержал преимущественно (92-95%) m-ZrO<sub>2</sub> (рис. 1). При этом в ряду NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O – NaOH – KOH наблюдался рост размеров кристаллитов обеих фаз: t-ZrO<sub>2</sub>: с 10 до 25 нм, а m-ZrO<sub>2</sub> – с 27 до 37 нм.

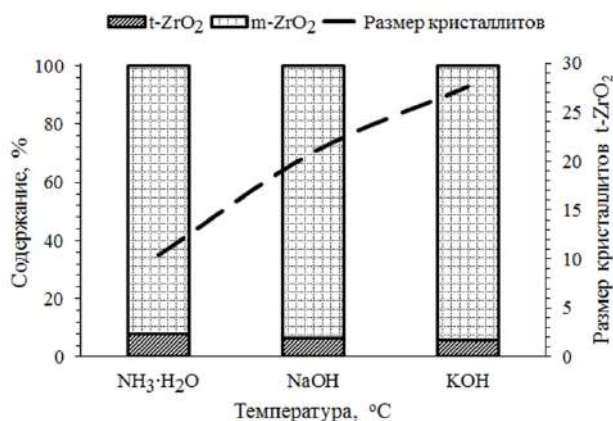


Рис. 1. Содержание t-ZrO<sub>2</sub> и m-ZrO<sub>2</sub> в продуктах термообработки при 700°C гидроксида, синтезированного с участием разных оснований

На рис. 2 представлено влияние температуры раствора основания на содержание t-ZrO<sub>2</sub> в продуктах термоэволюции гидроксида, синтезированного с участием разных оснований.

Можно видеть, что при термообработке гидроксида, синтезированного с участием аммиака, при увеличении температуры раствора от 25°C до 85°C содержание фазы t-ZrO<sub>2</sub> при термообработке возрастает незначительно (с 8 до ~12%), тогда как при термообработке гидроксида, синтезированного с участием NaOH в 25 раз (с 4 до 100%). С увеличением температуры раствора KOH до 55°C содержание тетрагональной фазы ZrO<sub>2</sub> повышается сначала резко (с 4 до 60%), а затем – более плавно – с 60 до 100%.

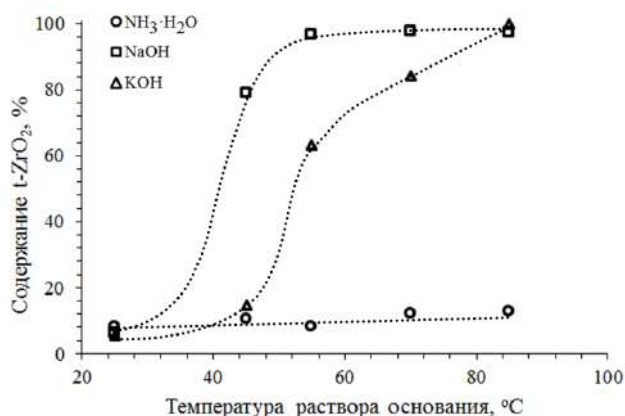


Рис. 2. Влияние температуры раствора основания на содержание  $t\text{-ZrO}_2$  в продуктах термообработки гидроксида при  $700^\circ\text{C}$

На рис. 3 и 4 представлено влияние температуры термообработки гидроксида, синтезированного при  $85^\circ\text{C}$ , на содержание и размер кристаллитов  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах соответственно.

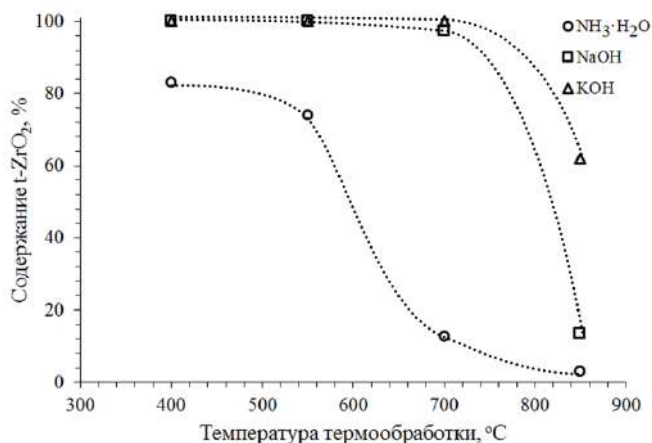


Рис. 3. Влияние температуры термообработки гидроксида, синтезированного при  $85^\circ\text{C}$ , на содержание  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах

При повышении температуры термообработки с  $400^\circ\text{C}$  до  $850^\circ\text{C}$  гидроксида, синтезированного с участием растворов аммиака, нагретых до  $85^\circ\text{C}$ , содержание  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах снижается (наиболее резко после  $550^\circ\text{C}$ ) с 80 до 3%. При этом размер кристаллитов  $t\text{-ZrO}_2$  возрастает с 20 до 35 нм. Содержание  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах гидроксида, синтезированного с участием щелочей, снижается после их термообработки свыше  $700^\circ\text{C}$ , а размер кристаллитов  $t\text{-ZrO}_2$  при этом увеличивается с  $\sim 8$  до 39 нм.



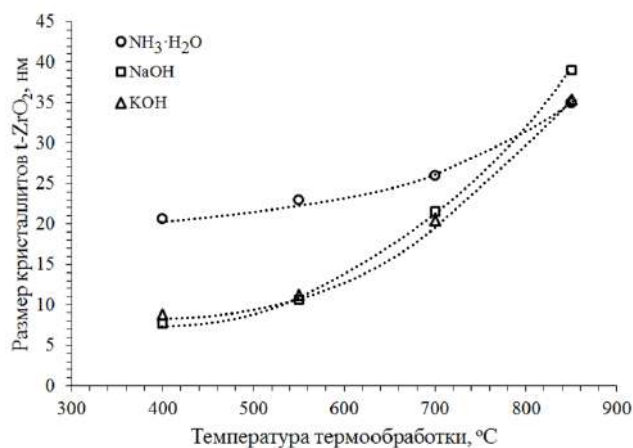


Рис. 4. Влияние температуры термообработки гидроксида, синтезированного с участием различных оснований, на размер кристаллитов t-ZrO<sub>2</sub> в образцах

На основании полученных результатов можно заключить, что в отличие от растворов аммиака, увеличение температуры растворов KOH и NaOH с 25°C до 85°C способствует повышению содержания метастабильного t-ZrO<sub>2</sub> в продуктах термообработки гидроксида вплоть до 700°C (и вплоть до 550°C – для гидроксида, синтезированного с участием аммиака).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо. Гетерофазная конверсия K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> в гидроксиды циркония // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 762-768.
2. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. Скоростной синтез наноструктурированного тетрагонального оксида циркония в механохимическом аппарате // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. № 10. С. 135-141.
3. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пьо., Мин Зин У. Кинетические закономерности гетерофазной конверсии K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> в гидроксид циркония // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 6. С. 19-21.
4. Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А. О свойствах гидроокисей циркония и гафния // Ж. неорган. химии. 1972. Т. 17. Вып. 9. С. 2392-2398.

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПИЛЛАР[5]АРЕНОВ И ТЕТРАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Последние достижения фармацевтической химии связаны с созданием новых лекарственных препаратов, содержащих тетразольное кольцо в качестве структурного фрагмента.<sup>1,2</sup> Тетразолы в природе не обнаружены. За редкими исключениями эти соединения не проявляют заметной биологической активности, но в то же время они устойчивы к биологическому разложению. Именно это свойство позволяет использовать тетразолы в качестве удобных рН-зависимых функциональных групп для получения новых лекарственных препаратов и систем доставки лекарственных средств на их основе.

В качестве систем-носителей лекарственных препаратов в настоящее время подробно изучаются углеродные нанотрубки, липосомы, полимеры, дендримеры, макроциклические молекулы-капсулы, магнитные наночастицы.<sup>2</sup> Особый интерес представляют полимерные наночастицы благодаря своей стабильности, био- и функциональной совместимости. В связи с этим полимерные композиции на основе поливинилтетразолов (ПВТ) являются перспективными носителями для формирования систем целевой доставки лекарственных препаратов. Полимеры на основе ПВТ проявляют ярко выраженную противовоспалительную активность, способствуют свёртыванию крови, ускоряют заживление ран. Однако стоит отметить, что полимерные композиции на основе ПВТ не образуют устойчивых наноразмерных агрегатов в водных растворах.<sup>2</sup> В литературе для решения проблемы создания из полимерных композиций наноразмерных частиц с заданной формой и размерами применяются полифункциональные макроциклические соединения. Полифункциональные макроциклические соединения обладают рядом привлекательных характеристик, таких как наличие предорганизованной пространственной структуры, макроциклической полости, участвующей в формировании систем типа гость-хозяин, а также наличие функциональных групп, регулирующих рецепторные свойства макроциклической системы. Наиболее перспективными на

сегодняшний день макроциклическими соединениями являются представители нового класса пара-циклофанов – пиллар[n]арены.

Таким образом, в настоящей работе мы сообщаем о первом примере использования незаряженных водорастворимых производных пиллар[5]арена, содержащих фрагменты 2-амидоэтанола и 3-амидопропанола для получения наноразмерных ассоциатов с поли-5-винилтетразолом (ПВТ) и поливинил-(тетразолил)-этиловым эфиром (ПВТЭ), методом супрамолекулярной самосборки.

Впервые аминотетразололизом получены новые незаряженные водорастворимые производные пиллар[5]арена, содержащие 2-гидроксиэтиламидные и 2-гидроксипропиламидные фрагменты. Проведен детальный анализ спектральных данных (УФ-, ИК-спектры и спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , NOESY и HSQC), позволивший установить пространственную структуру синтезированных макроциклов. Изучены агрегационные свойства полученных соединений с водорастворимыми тетразолсодержащими полимерами: поли-5-винил-тетразолом (ПВТ) и поливинил(тетразол-5-ил)этиловым эфиром (ПВТЭ). Пиллар[5]арен, содержащий 2-гидроксиэтиламидные фрагменты, в водном растворе в присутствии ПВТЭ образует монодисперсные наноразмерные агрегаты со средним гидродинамическим диаметром 117 нм. Морфология образующихся частиц установлена методом сканирующей электронной микроскопии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-33-01095 мол\_а).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кижняев, В. Н., Вынужденное смещение поли-5-винилтетразола с полимерами на основе виниловых мономеров / Ф.А. Покатилов, Р.Г., Житов, Ф.Г. Пройдаков, Э.А. Крахоткина // Высокомолекулярные соединения. Серия Б, - 2015.-Т.57(5). – С. 363-363.
2. Neochoritis, C. G., Tetrazoles via multicomponent reactions. / T. Zhao, A. Dömling // *Chemical reviews*, - 2019. – V. 119(3). - P. 1970-2042.

Тхан Зо Хтай, Канделаки Г. И., Колесников В. А.  
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ(III) В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЖЁСТКОСТИ МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

В современной промышленности широко применяются гальванические процессы связанные с подготовкой поверхности и нанесением металлических покрытий, которые образуют сточные воды содержат ионов Fe, Cu, Ni, Zn, Cd, Cr и,т,д. [1].

Для очистки сточных вод от ионов металлов используют технологии электрофлотационного извлечения их труднорастворимых соединений (гидроксиды, фосфаты, карбонаты), а также процессы седиментации, флотации и фильтрации. В процессах водоочистки для отделения гидроксидов металлов (Fe, Al, Cu, Zn и др.) сточная вода подвергается обработке щелочными реагентами: NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с целью формирования осадка и последующего его отделения.

Очистка модельных сточных вод осуществлялась методом электрофлотации с использованием лабораторной установки, состоящей из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, непроточного электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см<sup>2</sup> и высотой аппарата 80 см с нерастворимым анодом ОРТА и катодом из нержавеющей стали 12Х18Н10Т по известной методике [2].

Анализ раствора на содержание в нем ионов алюминия проводили атомно-абсорбционным методом в ЦКП им. Д.М.Менделеева. После отбора пробы в мерную колбу добавляли несколько миллилитров азотной кислоты для полного растворения гидроксида алюминия.

Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия представлена на рисунке 1.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали степенью извлечения  $\alpha$  (%), которую рассчитывается по формуле:

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{кон}} * 100\%,$$

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{кон}}$  – исходная и конечная концентрация дисперсной фазы в водной среде, мг/л.

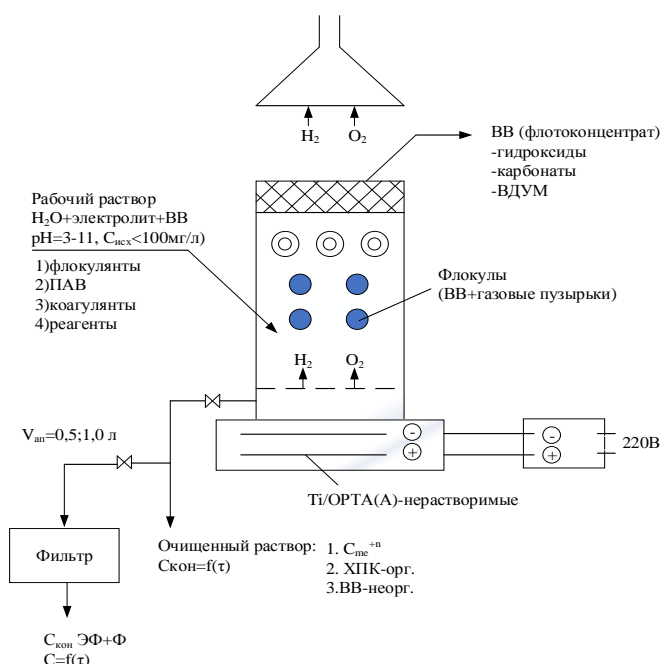


Рис. 1. Схема лабораторной электрофлотационной установки периодического действия.

Для приготовления модельных растворов использовались следующие реактивы:  $\text{AlCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2$  б/в,  $\text{BaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  квалификации хч. Модельные растворы готовились на дистиллированной воде.

В качестве добавок исследовались ПАВ различной природы: катионный - СептаПАВ ХЭВ 70 (дидецилдиметиламмоний хлорид), анионный ПАВ (додецилсульфат натрия, NaDDS) и неионогенный ПАВ АЛМ-10 (смесь первичных оксиэтилированных синтетических высших жирных спиртов фракций C12 – C14) в концентрации 5 мг/л.

Таблица 1. Влияние ионов магния, кальция и бария на электрофлотационное извлечение гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в присутствии поверхностно активных веществ за 20 минут.

Электролит	Без добавок	ПАВ <sub>(К)</sub> (ХЭВ 70)	ПАВ <sub>(А)</sub> (NaDDS)	ПАВ <sub>(Н)</sub> (АЛМ-10)
Без Me	75	68	96	92
$\text{Mg}^{2+}$	20	58	68	68
$\text{Ca}^{2+}$	18	22	90	52
$\text{Ba}^{2+}$	44	73	96	94

Условия эксперимента:  $\text{Al}^{3+} = 100\text{мг/л}$ ;  $\text{Mg}^{2+} = 0.5\text{г/л}$ ;  $\text{Ca}^{2+} = 0.5\text{г/л}$ ;  $\text{Ba}^{2+} = 0.5\text{г/л}$ ;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1\text{г/л}$ ; pH 7; ПАВ = 5мг/л;  $i_v = 0,4\text{А/л}$ ;  $\tau = 20$  мин.

По результатам проведённых исследований выявлено, что труднорастворимые соединения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в отсутствие ионов солей жёсткости с анионными ПАВ и неионогенными ПАВ извлекаются эффективно, степень извлечения составляет 92-96%. Введение в систему ионов магния оказывает негативное влияние на процесс электрофлотации, степень извлечения составляет 68%. Указанные эффекты связаны с адсорбцией  $\text{Mg}^{+2}$  на осадках  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , что ведет к изменению электрокинетического  $\zeta$ - потенциала частиц и к повышению положительного заряда. Максимальной флотационной активностью обладают не заряженные частицы  $\zeta$ - потенциала, которых ближе к нулю. В тоже время введение катионного ПАВ и неионогенного ПАВ электрофлотационный процесс не позволяет достичь высокой степени извлечения гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в присутствии ионов кальция (степень извлечения составляет 22-52%). В случае наличия в системе ионов кальция и бария его негативное влияние можно устранить введением анионного ПАВ NaDDS,

Влияние анионного ПАВ на кинетику электрофлотационного извлечения гидроксида  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в присутствии ионов магния, кальция и бария представлено на рисунке 2.

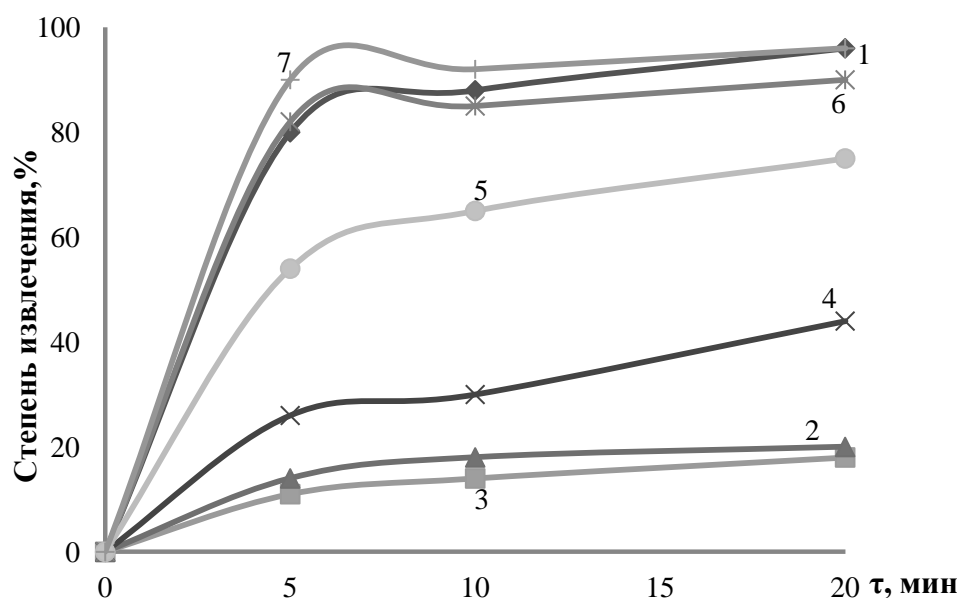


Рис. 2. Влияние ионов магния, кальция и бария и времени электрофлотации на степень извлечения алюминия (III) в присутствии анионных ПАВ.

Условия эксперимента:  $\text{Al}^{3+} = 100$  мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1$  г/л;  $\text{Mg}^{2+} = 0.5$  г/л;  $\text{Ca}^{2+} = 0.5$  г/л;  $\text{Ba}^{2+} = 0.5$  г/л; pH = 7; ПАВ = 5 мг/л;  $i_v = 0,4$  А/л,  
**1** –  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{ПАВ}_{(A)}$ ; **2** –  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Mg}^{2+}$ ; **3** –  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+}$ ; **4** –  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+}$ ; **5** –  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{ПАВ}_{(A)}$ ; **6** –  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ca}^{2+} + \text{ПАВ}_{(A)}$ ; **7** –  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{Ba}^{2+} + \text{ПАВ}_{(A)}$ ;

Исследовано влияние ионов магния, кальция и бария на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Показано, что соли жёсткости подавляют процессы электрофлотации. Найдено технический подход к улучшению процесса электрофлотационного извлечения в присутствии ионов кальция и бария - введение анионного ПАВ. В случае наличия в системе ионов бария положительное влияние оказывает также неионогенный ПАВ (АЛМ- 10).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников В. А., Ильин В. И., Капустин Ю. И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий // М.: Химия. Москва, 2007. 307 с. .
2. Колесников В.А., Марченко О.В., Кисилenko П.Н. Применение электрофлотация для умягчения природных и техническ их вод. //Хим. про-сть сегодня. 2005. №4. С.22 –25.

z

## **ПОВЫШЕНИЕ СКОРОСТИ ТВЕРДЕНИЯ ШЛАКОПОРТЛАНДЦЕМЕНТА**

Среди многих разновидностей цемента шлакопортландцемент по объему производства занимает второе место после портландцемента. В настоящее время накоплен большой опыт по выпуску шлакопортландцемента. Это вызвано тем, что замена части клинкера отходами производства черной и цветной металлургии, химической промышленности позволяет снизить энергозатраты на производство цемента [1,2]. Однако шлакопортландцемент является медленноотвердеющим цементом, что является следствием предпочтительности потребителя использовать портландцемент.

Скорость твердения шлакопортландцемента зависит от целого ряда факторов, наиболее важными из которых являются минералогический состав клинкера, содержание шлака в цементе и тонкость измельчения компонентов цемента. Наиболее высокие прочности достигает шлакопортландцемент, приготовленный на основе клинкера с высоким содержанием алита и трехкальциевого алюмината. Большой вклад в гидратационную активность цемента также вносит химический состав шлаков и их активность, которая зависит от скорости охлаждения шлакового расплава, обуславливающей формирование стекловидной или закристаллизованной фазы в шлаке.

В течение многих лет проводились многочисленные исследования с целью повышения гидратационной активности шлакопортландцемента [3-5]. Скорость твердения шлакопортландцемента зависит от целого ряда факторов, наиболее важными из которых являются минералогический состав клинкера, содержание шлака в цементе и тонкость измельчения компонентов цемента.

Обобщение исследований в этой области позволяет отметить, ускорения гидратации шлакопортландцемента необходимо использовать активаторы твердения цементного камня. Не смотря на определенные успехи в этой области, проблема остается актуальной.

Целью работы являлось повышение скорости твердения шлакопортландцемента за счет использования активатора твердения.

Для исследования были использованы портландцементный клинкер, сульфоалюминатный и сульфоферритный клинкера, доменный гранулированный шлак и гипс.

Химический состав исходных материалов представлен в табл.1.



Минералогический состав клинкера для получения портландцемента представлен (в %):  $C_3S = 60$ ;  $C_2S = 15$ ;  $C_3A = 7$ ;  $C_4AF = 14$ ; сульфогерритный клинкер (%):  $C_2S = 14,5$ ; сульфогеррит кальция – 75, прочие – 10; сульфогерритный клинкер (САК) содержал в своем составе (%): сульфогеррит кальция ( $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ ) – 40,6;  $C_2S$  – 29,4;  $C_3A$  – 10,0;  $CaSO_4$  – 6,8;  $C_4AF$  – 13,2.

Цементы получали совместным помолом компонентов в лабораторной мельнице. Оценку тонкости помола осуществляли по остатку на сите №008 в пределах 7-8%.

Таблица 1. Химический состав материалов.

Материал	Содержание оксидов, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	прочие
Портланд-цементный клинкер	21.60	5.15	4.85	65.40	0.30	2.60	0.25
Доменный шлак	37.73	10.98	0.24	40.74	9.42	0.07	0.82
САК	10.90	22.90	4.22	56.63	4.00	3.23	0.55
СФК	4.95	1.50	37.44	43.00	4.42	7.63	0.72
Гипс	2.80	0.50	0.40	32.20	1.50	40.50	22.60

Физико-механические испытания: растекаемость (по расплыву стандартного конуса), схватывание цементного теста, прочность цементного камня на изгиб и сжатие производили в соответствии с национальными стандартами РФ. Для физико-химических исследований использовали известные методы РФА, ДТА, оптическую и электронную микроскопию.

На первом этапе изучали роль сульфогерритного и сульфогерритного клинкеров в формировании свойства шлакопортландцемента, на втором – влияние пластификаторов на прочность цементного камня.

Результаты испытаний исходного шлакопортландцемента и с добавками САК и СФК приведены в табл.2.

Сульфатированные клинкеры: сульфогерритный (САК), сульфогерритный (САФК), сульфогерритный (СФК) гидратируются интенсивно. Процесс гидратации САК может быть представлен следующим уравнением:



Таблица 2. Свойства исследуемых цементов

Це- мент	Тон- кость помола, $R_{008}$ , %	В/Ц	Расплав конуса, мм	Прочность, М Па, через сут			
				при изгибе		при сжатии	
				3	28	3	28
ШПЦ	7,6	0,4	112	2	5.5	10	31
с 5% СФК	7,6	0,4	112	2,8	6,2	16	40
с 5% САК	7,9	0,4	110	3.2	6.9	20.8	43.6

Ранняя прочность цементного камня обеспечивается образованием гидроалюминатов и этtringита, а в более поздние сроки за счет гидратации белитовой составляющей.

При гидратации сульфогеррита образуется железистый этtringит и ферриты кальция, которые реагируя с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и шлаковыми частицами, обуславливают образование низкоосновных гидросиликатов кальция CSH и гидроксида железа. В результате формируется плотный цементный камень. Его пористость значительно снижается, что наглядно видно из данных, полученных при исследовании структуры цементного камня методом электронной микроскопии, представленных на рис.1.



а)



б)

Рис.1. Микроструктура цементного камня 28-сут твердения

а) ШПЦ, б) то же с добавкой СФК

СЭМ, увел., X 4000

Сульфогеррит кальция несколько уступает сульфогерриду кальция по скорости гидратации. Соответственно прочность шлакопортландцемента с добавкой СФК немного ниже его прочности с добавкой САК (см.табл.1). Но в целом добавка обоих видов клинкера активизирует процесс гидратации шлакопортландцемента, прочность его повышается. Исходный шлакопортландцемент по показателям

прочности относится к марке «300», а с добавками САК и СФК – к марке «400».

Результаты физико-механических испытаний шлакопортландцемента с добавками САК и СФК показывают возможность ускорения реакции его гидратации и твердения. Значительный прирост прочности цементного камня наблюдается на всех стадиях гидратации.

Использование сульфоалюминатных и сульфоферритных клинкеров для ускорения твердения цемента позволяет рассматривать выпуск и применение шлакопортландцемента одним из перспективных направлений для решения проблем снижения энергозатрат и увеличения объема выпуска цемента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврюшин А.Д., Дмитренко И.В., Здоров А.И. Основные направления снижения энергоемкости производства цемента // Цемент и его применение. – 2009. №4. С. 14-15.
2. Кривобородов Ю.Р., Бурлов А.Ю., Бурлов И.Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цемента // Строительные материалы. – 2009. №2. С. 44-45.
3. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента. // Техника и технология силикатов. – 2016. Т. 23, №2. С. 19-23.
4. Самченко С.В., Зорин Д.А. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов. // Техника и технология силикатов. – 2006. Т.13, №2. С. 2-7.
5. S.V. Samchenko, D.A. Zorin. Influence of fineness of expansive on cement properties. // Cement-Wapno-Beton. – 2008. Vol. XIII/LXXV, №5. P. 254-257.

## ОСОБЕННОСТИ СОНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТИТАНА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Энергия, высвобождаемая при коллапсе кавитационных пузырей, в водных растворах может быть частично задействована в процессах окисления металлической поверхности, поскольку образующиеся в ходе сонолиза воды гидроксильные радикалы, пероксид водорода являются сильными окислителями. В ходе сонохимической модификации поверхности титана в щелочном растворе происходит развитие пористой структуры. Разрушение поверхностной пассивирующей оксидной пленки связано, преимущественно с механическим воздействием ультразвука [1], и сопровождается протеканием окислительно-восстановительных реакций на поверхности металла, формированием пористой пленки на основе диоксида титана.

В первые 1–2 мин ультразвуковой обработки наблюдается начальная стадия травления поверхности микрочастиц, с образованием небольшого количество игольчатых структур  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  [2]. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) частиц в процессе обработки в щелочном растворе, представлены на рисунке 1, а. При дальнейшем воздействии ультразвука (УЗ) на суспензию происходит отщепление слоев микрочастиц, как видно на СЭМ микрофотографии на рисунке 1, б, что может быть обусловлено движением дислокаций в твердом теле. В связи с этим в результате сонохимической обработки частиц в растворах щелочей наблюдается сочетание химического действия окислительной среды и физических эффектов кавитации [3]. Также оказывается влияние на размер кристаллитов титана, как было описано выше, с формированием новых фаз, которые могут обладать уникальными свойствами из-за высоких энергий при обработке поверхности в процессе их синтеза.

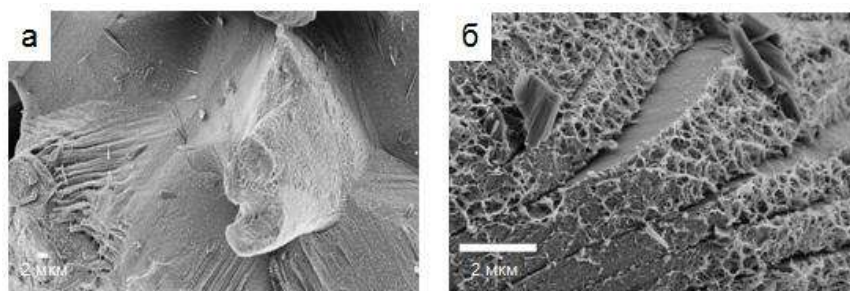


Рисунок 1. Поверхность микрочастиц титана, полученных в результате а) 2 мин УЗ обработки, б) 5 мин УЗ обработки в 5 М NaOH

При дальнейшей ультразвуковой обработке наблюдается удаление с поверхности формируемых на ранних этапах игольчатых структур  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ , что видно из СЭМ-снимков, представленных на рисунке 2, а, а также частичное удаление формирующегося пористого, частично окисленного слоя.

В ходе эксперимента, в котором проводилось нагревание суспензии микрочастиц титана в щелочном растворе на водяной бане ( $T=80^\circ\text{C}$ ), было установлено, что при одинаковом времени воздействия окислительной среды (20 мин), в отсутствие ультразвуковой обработки, а, следовательно, механического воздействия на частицы, удлиненные игольчатые структуры  $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$  свободно росли и покрывали большую часть поверхности, как видно на рисунке 2, б. Обладая плохой адгезией к поверхности, данные образования десорбировались в результате коллапсов кавитационных пузырей на поверхности и интенсивных микропотоков вблизи поверхности.

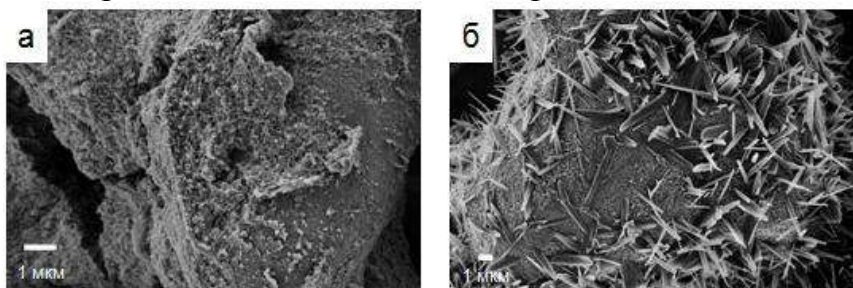


Рисунок 2. Поверхность микрочастиц титана, полученных в результате а) 2 мин УЗ обработки, б) 5 мин УЗ обработки в 5 М NaOH

Для изучения фотоэлектрохимических свойств пористых слоев дополнительно провели обработку титановых пластин в растворах щелочей с различными катионами: LiOH, NaOH, KOH.

В результате обработки титана в растворе гидроксида лития не наблюдалось формирования пористой структуры, как видно из СЭМ, показанном на рисунке 3, б, в отличие от образцов, полученных в гидроксиде натрия и калия, представленных на СЭМ на рисунках 3, в, г. Тем не менее, все полученные покрытия характеризуются высокой

гидрофильностью по сравнению с немодифицированным титаном (рисунок 3, а), что может быть связано с адсорбцией большого числа гидроксильных групп на поверхности модифицированного титана.

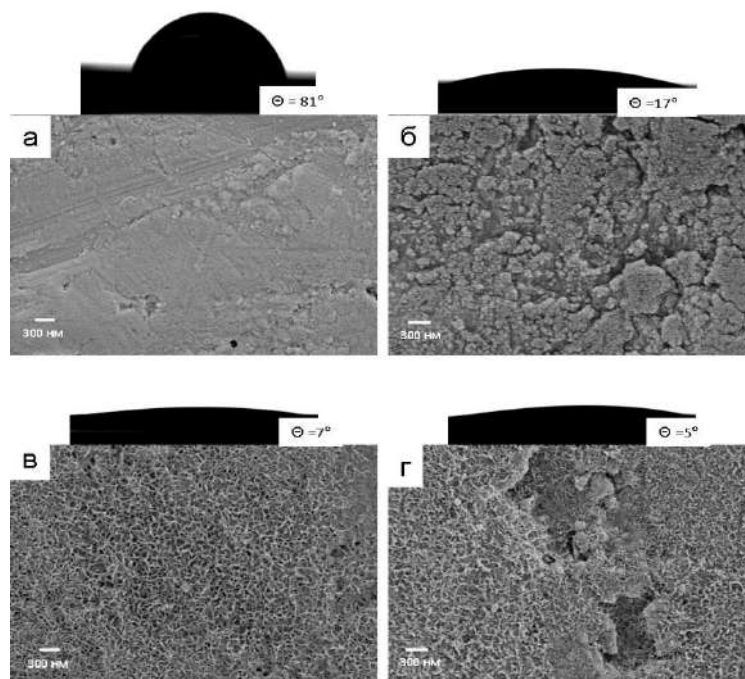


Рисунок 3. СЭМ-изображения образцов а) немодифицированного титана, б-г) покрытий, полученных в результате УЗ обработки в: б) LiOH, в) NaOH, г) KOH. Вставки – значения контактного угла на различных поверхностях

При одновременном УФ облучении и поляризации образцов при потенциалах свыше  $-0,6$  В наблюдается генерация фототока. По данным фотополяризационных кривых, в случае образцов титана, полученных сонохимической обработкой в растворах гидроксида калия наблюдается увеличение фототока примерно в 1,5 раза по сравнению с образцами, полученными УЗ обработкой в растворе гидроксида натрия и лития, что видно из графика, представленного на рисунке 4 .

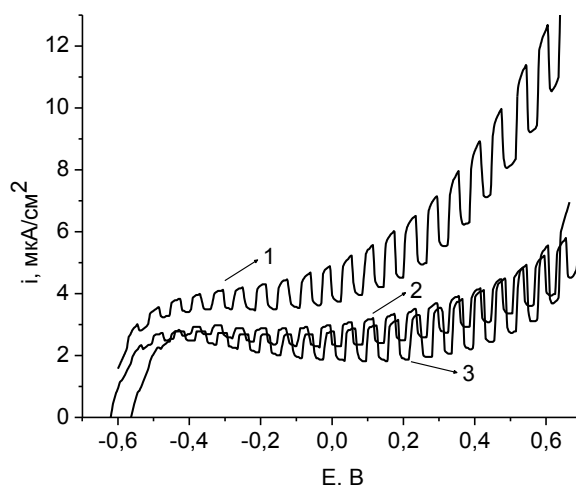


Рисунок 4. Фотополяризационные кривые образцов титана, полученных УЗ обработкой в растворе КОН (1), LiOH (2), NaOH (3) в течение 15 минут

Полученные зависимости можно объяснить следующим образом: сила оснований в ряду LiOH-NaOH-KOH увеличивается, в связи с чем в случае обработки титана в щелочных растворах большей силы (гидроксиды натрия и калия) формируется большее количество фотоактивного слоя, чем в случае обработки в растворе гидроксида лития. Данная тенденция также подтверждена рисунком 3, где на СЭМ-изображениях продемонстрирована морфология поверхности сонохимически обработанного титана, а также показаны величины контактного угла. Сонохимическая обработка титана позволяет получать супергидрофильные структуры.

Данные структуры, полученные сонохимической обработкой в щелочных растворах, могут находить применение в качестве материалов биомедицинского назначения, основы для проектирования «лабораторий-на-чипе», микродозаторных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Suslick, K. S. Mechanochemistry and sonochemistry: concluding remarks / K. S. Suslick // *Faraday Discuss.* - 2014. - Vol. 170 - P. 411-422.
2. Wu, S. A biomimetic hierarchical scaffold: natural growth of nanotitanates on three-dimensional microporous Ti-based metals / S. Wu [et al.] // *Nanolett.* - 2008. - Vol. 8, № 11. - P. 3803-3808.
3. Bremond, N. Cavitation on surfaces / N. Bremond [et al.] // *J Phys Condens Matter.* - 2005. - Vol. 17. - № 45. - P. S3603-S3608

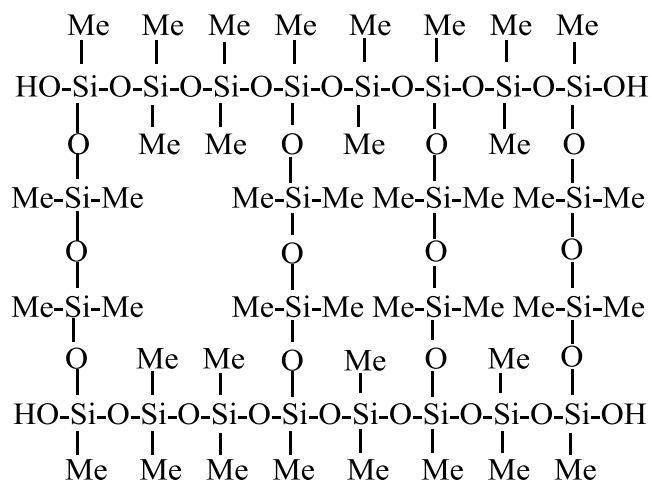
**СИНТЕЗ ПОЛИ(ОРГАНО)(ГИДРОКСИ)СИЛОКСАНОВ С  
ЗАДАННОЙ СТЕПЕНЬЮ КОНДЕНСАЦИИ**

Разработана эффективная управляемая технология получения поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации  $n \leq 0.833$ , общей формулы  $\{[R^1R^2SiO]_a[R^3SiO_{3/2}]_b[O_{1/2}H]_c\}_d$  (I, где  $R^1, R^2, R^3 = \text{Alk, Ar, Vinyl, CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ,  $a/b = 2-5$ ,  $b/c = 0.833-2$ ).

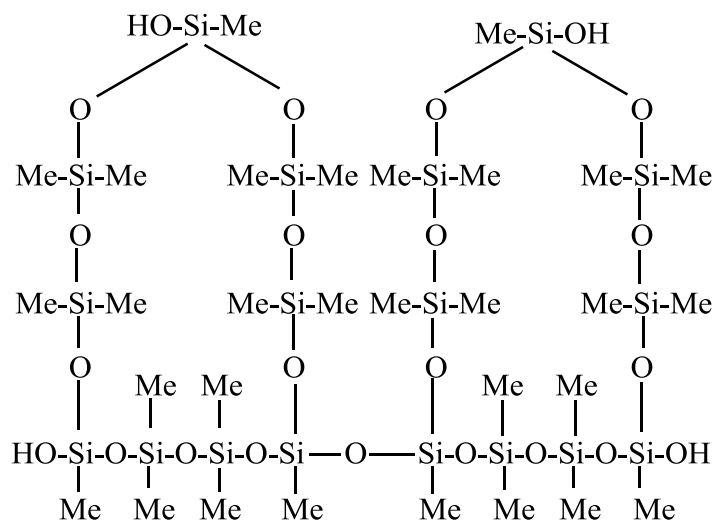
В первую очередь синтезируют полисилоксан общей формулы  $\{[R^1R^2SiO]_a[R^3SiO_{3/2}]_b[O_{1/2}R^4]_c\}_d$  (II  $R^4 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) конденсацией органотриалкоксисилана  $R^3Si(OR^4)_3$  - источника Т-звеньев – с диорганодиклосилоксаном  $[R^1R^2SiO]_l$  ( $l = 3-5$ ) - источником D-звеньев. Под степенью конденсации  $n$  принимается отношение количества алкокси-групп, участвовавших в процессах гидролиза-конденсации с образованием силоксановой связи, к общему количеству алкокси-групп в реагирующем органотриалкоксисилане, или применительно к продукту ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) отношение количества сконденсированных (силоксановых) связей атомов кремния фрагментов  $R^3SiO_3$ , к общему количеству связей Si-O фрагментов  $SiO_3$  в олигомере. Диорганодиклосилоксаны имеют степень конденсации  $n = 1$ . Поэтому, для синтеза полигидроксилоксана с заданной степенью конденсации  $n \leq 0.833$  реакцией 1 моля диорганодиклосилоксана с  $y$  молями органотриалкоксисилана берут мольное количество  $x$  низшей карбоновой кислоты, рассчитываемое по уравнению  $x = n \cdot f \cdot y / 2$ ,

где  $f$  –функциональность силана, необходимое только для АГПК трехфункционального алкоксисилана ( $f = 3$ ), при условии, что степень конденсации продукта будет  $n \leq 0.833$ .

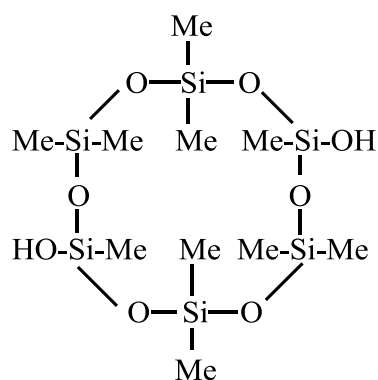




**Ia**  $n = 20/24 = 0.833$



**Ib**  $n = 14/18 = 0.778$



**Ic**  $n = 4/6 = 0.667$

Чтобы раскрыть диорганосилоксан под действием органотриалкоксилана с образованием олигомера вида  $[D_a T_b (O_{1/2} R^4)_c]_d$  реакцию проводят в присутствии кислых катализаторов с

последующим добавлением воды в мольном количестве  $m$ , необходимом для полного гидролиза остаточных алкок-си-групп, которое рассчитывают по уравнению  $m = yf - 2x$ .

Получаемая в результате АГПК степень поликонденсации соответствует уравнению

$$n = 1 - m/yf,$$

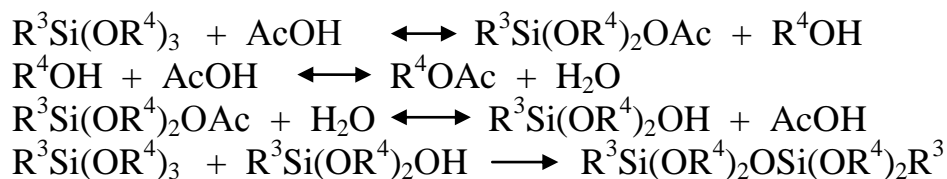
где  $m$  – мольное количество гидроксильных групп в продукте, и полностью подтверждается результатами титрования по Фишеру.

Обнаружена зависимость времени желирования синтезированных поли(органо)(гидрокси)силоксанов с равной и различной степенью конденсации от строения циклических макроолигомеров.

Область применения синтезированных поли(органо)(гидрокси)-силоксанов определяется способностью  $\equiv\text{SiOH}$ -групп конденсироваться между собой с образованием термо-, водо- и химически стойких полимеров. Отвержденные в тонком слое они образуют полимерные пленки с высокими антиадгезионными свойствами, диэлектрическими характеристиками, масло- и бензостойкостью, термоокислительной стабильностью. В частности, простые метильные производные ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ) чрезвычайно эффективны в качестве антиадгезионных покрытий для обработки пресс-форм в шинной и полимерной промышленности для облегчения выемки изделий. В зависимости от задаваемой степени конденсации нами получены три различных олигомера, для которых на основании данных спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , элементного анализа и определения содержания гидроксильных групп титрованием по Фишеру предложены структуры (**Ia-v**).

Установлено, что с падением значений степени конденсации от 0.833 до 0.667 время желирования соединений **Ia-v** при  $200^\circ\text{C}$  растет от 17 мин для олигомера **Ia** до значений 41 и 89 мин для соединений **Iб** и **Iв** соответственно.

Механизм управляемой АГПК трифункциональных органоалкоксисиланов с диорганосилоксанами базируется, по нашему мнению, на ступенчатом протекании множества взаимосвязанных реакций. Ацидолиз приводит к образованию спирта, который этерифицирует органическую кислоту с образованием сложного эфира и воды. Последняя обеспечивает гидролиз первоначально образующегося моноацетоксипроизводного до органил(гидрокси)диалкоксисилана, который в условиях реакции претерпевает преимущественно гетерофункциональную конденсацию с исходным алкоксисиланом с образованием диорганилтетраалкоксидисилоксана по схеме:



Этот промежуточный продукт далее также вступает во взаимодействие с органической кислотой, постепенно образуя разветвленные олигомерные структуры. В отличие от описанной в работе [1] ацидо-гидролитической автоконденсации метилтриметоксисилана, в рассматриваемом нами процессе участвуют циклосилоксаны. В реакции их расщепления участвуют и исходные, и промежуточно образовавшиеся вещества. В конечном итоге молярное количество взятой органической кислоты по отношению к алкоксисилану определяет степень конденсации синтезируемых полиорганосилоксанов, а степень конденсации при гидролизе водой соединений **II** уже не изменяется. При этом следует отметить, что в реакциях АГПК нами были одинаково успешно апробированы гомологически родственные циклосилоксаны с различным размером циклов.

Таким образом, осуществлена успешная разработка метода синтеза поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации из доступных органотриалкоксисиланов и диорганосилоксанов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Иванов А.Г. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. / М., 2013. 25 с.

---

И.А.Федосов, П.А. Стороженко, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев  
(ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», г. Москва)

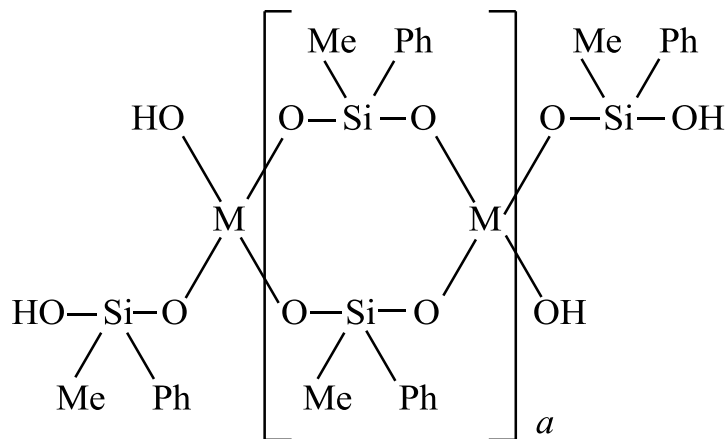
## СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ МЕТИЛФЕНИЛСПИРОЦИКЛОСИЛОКСАНОЛОВ С ЦЕНТРАЛЬНЫМИ АТОМАМИ КРЕМНИЯ И ТИТАНА

Разработан эффективный способ получения олигометилфенил-спироциклоксилоксанолов формулы  $[\text{MePhSiO}]_{10-22}[\text{MO}_2]_{5-11}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_4$  ( $\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}$ ) с заданной степенью конденсации  $n \geq 90\%$ . Метод базируется на катализируемой ацидогидролитической сополиконденсации тетраэтоксисилана или тетраэтоксититана с метилфенилдиалкоксисиланами в мольном соотношении 1:2 в присутствии расчетного количества  $y$  органической кислоты, которое определяют по уравнению:

$$y = m(200-n)/50,$$

где  $m$  – мольное количество метилфенилдиалкоксисилана.

На основании данных спектров ЯМР, элементного анализа и определения содержания гидроксильных групп титрованием по Фишеру предложены структуры полученных олигомеров:



**I**  $\text{M} = \text{Si}$ ,  $a = 4-10$ ; **II**  $\text{M} = \text{Ti}$ ,  $a = 4-5$

Олигоорганоспироциклоксилоксанолы состава  $\text{Q:D}=1:2$ , где диоксиды кремния или титана (Q-звенья) строго соединены с друг другом через метилфенилсилоксигруппы (D-звенья) отверждаются с незначительным изменением своего объема, что дает возможность использовать их для пропитки пористых материалов с целью значительно-го повышения механической прочности, которое обеспечивается образованием дополнительных связей гомофункциональной термической

конденсацией гидроксильных групп спироциклических олигомеров с такими же группами, находящимися на поверхности материала изделия [1]. Кроме того, введение дополнительных метилфенилсил-оксизвеньев способствует повышению термоокислительной стабильности полимерных материалов, в частности, приданию стойкости при интенсивном нагреве до 800°C с сохранением диэлектрических характеристик [2]. В силу вышеуказанного соединения **I** и **II** нашли применение в качестве модификаторов керамики, а также в композиционных материалах, а именно в компаундах, герметиках, клеях, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Суздальцев Е.И., Горелова Е.В.// Новые огнеупоры. 2014. №3. С. 130.
2. Русин М.Ю., Пашутина Т.А., Сальникова Т.В., Соколов В.Ф., Василенко В.В., Мужанова Л.П. /Пат. 2 266 928 (2004). РФ // Оpubл. 27.12.2005.

И.Э. Шиабиев, К.С. Шибаета, Д.Н. Шурпик, И.И. Стойков  
(Казанский (Приволжский) федеральный университет)

**1-АМИНОФОСФОНАТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ *П*-ТРЕТ-  
БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНА, СОДЕРЖАЩЕГО ВТОРИЧНЫЕ  
АМИДНЫЕ ФРАГМЕНТЫ: СИНТЕЗ, САМОАССОЦИАЦИЯ И  
АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА С НАНОЧАСТИЦАМИ  
ГИДРОКСИАПАТИТА**

Лечение и регенерация костной ткани при таких заболеваниях, как остеопороз, является серьёзной проблемой для современной медицины. На сегодняшний день лечение остеопороза ограничено использованием анти-резорбтивных препаратов и анаболических агентов [1]. Однако, низкая биодоступность и биосовместимость, а также побочные эффекты при длительном применении ограничивают их использование. В связи с этим для увеличения безопасности и эффективности лечения остеопороза необходимо создание систем доставки лекарственных препаратов непосредственно к пораженным участкам костной ткани. Таким образом, проблема создания новых систем доставки лекарственных препаратов непосредственно к пораженным участкам костной ткани, сочетающих в себе все необходимые требования, является актуальной.

Одним из привлекательных способов для решения этой проблемы является применение подходов супрамолекулярной химии для создания нетоксичных биосовместимых материалов на основе наночастиц гидроксиапатита и синтетических рецепторов, способных эффективно связываться с ним.

Гидроксиапатит – природная форма фосфата кальция – является основным минеральным компонентом костей и зубов. Из-за его высокой биосовместимости, устойчивости к механическим воздействиям, биоразлагаемости и биологической активности, он широко используется в медицине [2]. Гидроксиапатит имеет положительное воздействие для ремоделирования кости, обладает свойствами восстановления костной ткани и низкую токсичность. Гидроксиапатит является широко используемым биоматериалом в технологии ортопедических имплантатов в качестве заменителя костного трансплантата и в качестве покрытия для титановых имплантатов.

Как известно, (амино)фосфонаты и (амино)фосфоновые кислоты способны связываться с гидроксиапатитом [3,4], а макроциклическая платформа *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, в свою очередь,

нетоксична, синтетически доступна и позволяет расположить функциональные группы в пространстве определенным образом, и как следствие повысить эффективность связывания.

Изучение процессов ассоциации наночастиц гидроксиапатита с синтетическими супрамолекулярными рецепторами на основе *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена позволит сформировать базу для дальнейшего создания систем целевой доставки наночастиц гидроксиапатита.

В ходе проведённого исследования были разработаны подходы к синтезу производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих 1-аминофосфонатные фрагменты на нижнем ободе макроцикла. Методом ДСР была изучена способность полученных макроциклов к самоассоциации, а также к образованию ассоциатов с наночастицами гидроксиапатита. Была исследована цитотоксичность полученных фосфориллированных производных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена по отношению к модельным раковым клеткам А-549 в МТТ-тесте.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№18-33-01095 мол\_а).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khajuria, D.K. Drugs for the management of osteoporosis: a review / D.K. Khajuria, R. Razdan, D.R. Mahapatra // Rev.Bras Reumatol, – 2011, – Т. 51, – Р. 365-382.
2. Loo, S.C.J. Biomedical applications of hydroxyapatite nanoparticles /S.C.J. Loo, T. Moore<sup>1</sup>, B. Banik, F. Alexis // Current pharmaceutical biotechnology, – 2010, – Т. 11, – Р. 333-342.
3. Hajibeygi, M. Design and preparation of poly (lactic acid) hydroxyapatite nanocomposites reinforced with phosphorus-based organic additive: Thermal, combustion, and mechanical properties studies / M. Hajibeygi, S. Shafiei-Navid // Polymers for Advanced Technologies, – 2019, – Р. 1-17.
4. Akyol, E. Redox-responsive phosphonate-functionalized poly ( $\beta$ -amino ester) gels and cryogels / E. Akyol, M. Tatliyuz, F.D. Duman, M.N. Guven, H.Y. Acar, D. Avci // Journal of Biomedical Materials Research: Part A, – 2018, – Т. 106, – Р. 1390-1399.

B.U. Abdullaev\*, M.O. Jumanova, S.S. Namazov  
(\*Tashkent chemical-technological Institute,  
Institute of General and Inorganic Chemistry Academy of Sciences of the  
Republic of Uzbekistan, Tashkent)

## **COMPLEX FERTILIZERS BASED ON PROCESSING OF THE BROWN COAL AND PHOSPHORITES**

The results of the study process of producing complex fertilizers by oxidation of the Angren brown coal with a mixture of nitric and sulfuric acids, and subsequent decomposition of oxidation products with mineralized mass and slime phosphorite of Central Kyzylkum. The result complex fertilizers were obtained. The commodity properties of the resulting product of fertilizers were defined. They are not compressed, even with a high moisture content will remain full their friability.

At present it is worsen more that world food problems determined with high rate of population growth reduction such resources as arable land suitable, fresh water reserve. One of main tasks of agriculture food industry is in securing country population with food. In this connection, fertilizer industry makes important attention.

During there are performed the wide fields activities on ensuring population by quality food. In this area special attention is given, including quality nitrogen, phosphorus and potash fertilizer productivity, growth of efficiency of mineral fertilizer and increasing humus in soil is base of its fertility. Moreover, organic fertilizer application in agriculture has singular importance, increases productivity and improvement of physico-chemical and land reclamation condition of soil [1].

The soils of Uzbekistan on the content of this important element related to low income. The meter layer of black soil, for example, on one hectare 350-700 tons of humus contains, while the best cotton soil zone - gray soils contain only 65-85 tons [2]. The soils are in the process dehumification. It was found that the decrease of humus content in the soil by 1% leads to lower crop yields by about 5 quintals of grain units per hectare [3].

The aim of research work is to develop a technology of complex fertilizer on the basis of oxidized brown coal from the Angren deposit using Kyzylkum phosphate.

In this study, a representative sample of fine coal grade BOMSSH (brown, walnut, small, seed, rubble) has been used, which has, after drying, to air dryness and grinding in a ball mill to a particle size of 0.25 mm, the following composition (wt.%): moisture 14.1, the ash 13.7, organics 72.2, humic acid 4.1% on organic matter. To carry out laboratory experiments



the following CK phosphorites were used mineralized mass (MM) containing (wt.%):  $P_2O_{5total}$  14.68; CaO 40.80;  $Al_2O_3$  1.17;  $Fe_2O_3$  1.37; MgO 0.53; F 1.85;  $CO_2$  12.84; and slime phosphorite (SP) containing (wt.%):  $P_2O_{5total}$  11.57;  $P_2O_{5accep.}$  1.29; CaO 41.08;  $Al_2O_3$  1.84;  $Fe_2O_3$  1.42; MgO 0.61; F 1.52;  $CO_2$  20.91;  $P_2O_{5accep.} : P_2O_{5total} = 9.01\%$ .

Oxidation process of coal was carried out by 30% nitric acid in which sulfuric acid had been entered in an amount to its concentration in the nitric acid solution was 5 %. The weight ratio of the organic portion of coal to nitric acid monohydrate was taken 1: 1.6 and 1: 2.0. Coal oxidation process was conducted at a temperature of 40°C for 2 h. The obtained samples of the oxidation products were treated by different types of Kyzylkum phosphorites. In the case of using MM, highest content of humic acids (14.03%) contains fertilizer obtained at a weight ratio to the organic portion of coal to nitric acid monohydrate 1: 1.6, concentration of sulfuric acid in the nitric acid solution is 5% and acid norm on the decomposition of the phosphorite flour is 80% from stoichiometry.

This fertilizer also contains 7.37% of  $P_2O_{5total}$ , 6.71% of nitrogen, 24.86% of organic matter, and the relative content of acceptable form in it is 85.62%. It also contains 8.04% of CaO in water-soluble form is also very important as calcium is the six most essential plant nutrients.

There have been found the optimal conditions for obtaining OMF based on use of other types of SP. For SP acid norm is 80%, the composition of fertilizers (wt.%):  $P_2O_{5total}$  5.74; 5.03% of nitrogen, 20.62% of organic matter and humic acids 11.05%. Determined the hygroscopic point in three variants of fertilizers, the composition of which is given in table 1.

Table 1. Composition of complex fertilizer

№	The weight ratio of the coal: $HNO_3 : H_2SO_4 : MM$	Norm of the acids on CaO %	Chemical composition, %						
			$P_2O_{5tot.}$	$P_2O_{5accep}$	CaO <sub>tot</sub>	CaO <sub>w.s.</sub>	N	Organic substances	Humic acid
1	10:16:2,67:35,3	60	8,75	6,19	24,18	8,67	5,66	21,02	11,92
2	10:20:3,33:44,1	60	9,04	6,00	25,02	9,61	5,83	16,08	9,80
3	10:20:3,33:33,1	80	7,76	6,90	21,65	9,34	6,93	17,40	10,57

Hygroscopic point of the fertilizers equal to №1 -46.2%; №2- 45.1%; №3- 40.4%. There have been found the optimal conditions for obtaining OMF based on use of other types of phosphorite. Commodity properties of

fertilizers were defined. They are not become compressed. Even with high moisture content the fertilizer retain complete friability. The strength of the granules exceeds the requirements of GOST. Increased hygroscopicity requires packing of the product in bags.

Based on the results of laboratory experiments and experimental work in the model laboratory plant it was installed that basic technological parameters of the process of obtaining OMF. The basic technological scheme has been proposed, the material balance has been compiled and the economic indexes for production of one ton of OMF have been calculated.

Thus, the resulting organic-mineral fertilizers possess considerable advantages. In the first they are concentrated and they can be transported in the long distance and export. The second the economic effect will be not only of benefit when production organic-mineral fertilizers, and form application them in the agriculture.

When application humic containing fertilizers unconditionally will increase humic in soil, as well as the structure, physico-chemical properties of soil will improve significantly, using coefficient nutrients of applied fertilizers will increase, the crop of the agriculture plants will raise.

Thus, nitric-sulfuric acid processing of brown coal of Angren deposits and phosphorite of Central Kyzylkum allows to obtain highly effective complex fertilizers.

#### REFERENCES

1. Workshop on Soil / Ed. I.S.Kauricheva. - M.: Agropromizdat, 1986.
2. Patent №8658 Japan. Cl. 16 AO The method of obtaining ammonium salts of humic acids from lignite / Higuchi Kozo, Asagawa Kazuo.
3. Patent №3111404 United States. Cl. 71-24. The method of obtaining granulated ammonium humates (fertilizer) / Karcher John C., Canfield Charles L.

## **OVERCOMING THE CHALLENGES OF THE QFN PACKAGE BY PROPER STENCIL GENERATION CHOICE (ELECTROFORM STENCILS, NANO-COAT STENCILS)**

QFN – provides a ramification of benefits and reduced lead inductance, a small-sized "near chip-scale" footprint, skinny profile, and low weight. It further employment edge I/o cushions to ease the PCB following guiding. In addition, the uncovered copper die-pad innovation provides wonderful heat and electronic execution. These selections build the QFN associate optimum favorite for several new applications wherever size, weight, and thermal and electrical performance are essential.

Compared to other no-lead packages, they offer small form factor, good electrical and thermal performance, and are generally lower in cost. [1- 3]. Manufacturers of high-reliability electronics systems, who rely on the commercial electronics supply chain for advanced packages, are showing increased interest in using FNS in their operations to meet miniaturization and functionality goals [4].

### **THE CHALLENGES OF QFNs**

The signal pads ought to have a standoff height of two-three mils; If it deposits an excessive amount of solder within the center, the half will float up on the far side that height and forestall the signal contacts from to prevent this. We recommend smaller multiple openings within the stencil space for the middle pad - about fifty - eightieth glued coverage. As shown in Fig.1. we show the benefits of the windowpane apertures for the ground plane.

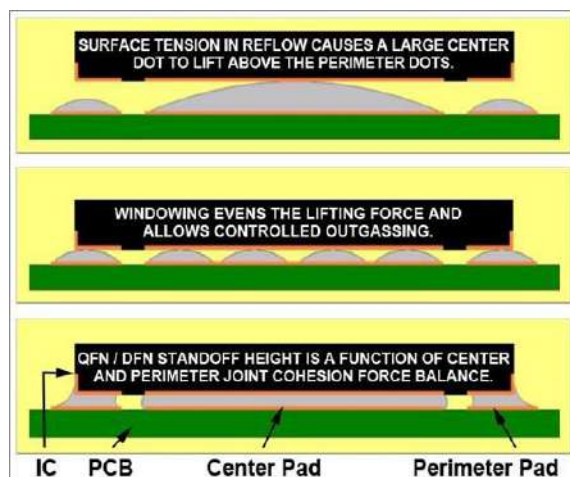


Figure. 1 Benefits of window pane apertures for the ground plane

2- the next challenge is the actual aperture size in the stencil . A reminder that any increase in the raised amount of solder in the center may still lead QFN to tilt to one side during re flow and pull out of the opposite side, leaving behind an open along the edge which produces in the lifting of the component.

Typical aperture widths as low as 0.175mm and aperture lengths as low as 0.4mm present a challenge to the printing process as far as percent paste transfer.

3- The solder masks One of the most crucial challenges associated with the quad flat-pack no-lead (QFN). We can divide the solder mask into three types:

1 - SMD, where the solder mask defines the pad opening on the board.

2- NSMD, where the pad itself defines the boundary of the pad and the solder mask, is pulled back off the pad (typically 0.05 to 0.075mm per side).

3- NSMD – Window. In the third case, there are no solder masks among pads, accordingly bridging among pads is a lot of than with solder mask among pads.

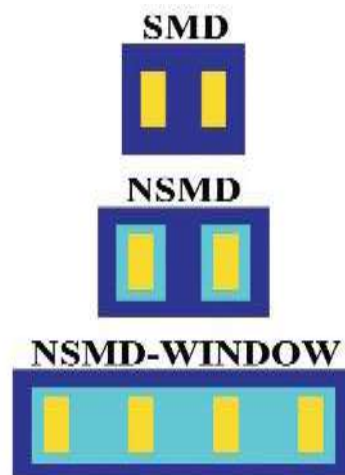


Figure 2. Solder Mask Designs

#### Design Considerations for Stencil and PCB

We notice in the Table.1 stencil design for the three solder mask cases as shown in table1 below.

In the case NSMD, the stencil aperture is 1-1 with the PCB pad dimension. We note that the suggested length of the pad on the PCB compared to the length of the lead on the QFN is 0.2 mm larger.

As shown, the area ratio for a 0.125mm thick stencil is  $>0.66$  for all the examples listed.

- The aperture size for the SMD is 0.05 mm smaller than the PCB pad.

- If the stencil is misaligned to the PCB, the paste could print if the

Package	Pitch	I/O	Package Lead Width	Package Lead Length	PCB	PCB	Aperture NSMD	Aperture NSMD	Stencil Thickness	Area Ratio
3mm	.5mm	12	.23mm	.55mm	.23mm	.75mm	.23mm	.75mm	.125mm	0.70
4mm	.5mm	20	.25mm	.40mm	.25mm	.60mm	.25mm	.60mm	.125mm	0.71
7mm	.5mm	44	.25mm	.55mm	.25mm	.75mm	.25mm	.75mm	.125mm	0.75
10mm	.5mm	72	.23mm	.40mm	.25mm	.60mm	.25mm	.60mm	.125mm	0.71
12mm	.5mm	80	.25mm	.55mm	.25mm	.75mm	.25mm	.75mm	.125mm	0.75

stencil is misaligned to the PCB on the solder mask.

- Maybe there are high-stress points if the solder contacts the mask. The reduction in aperture size has reduced the realm magnitude relation, creating paste transfer harder.

- For Area (.66), Nano-coated is stenciling suggest.

The last NSMD–Window. The pitch is (4mm), exploit very little space to place a solder mask between pads on the PCB. Aperture size is also a small giving a challenging Area Ratio of (.125mm) thick stencils; therefore .100mm We normally recommend thick stencils to provide a more robust stencil printing process window.

#### Stencil Design for Typical QFN Apertures (NSMD)

#### Stencil Design for Typical QFN Apertures (SMD)

Package	Pitch	I/O	Package Lead Width	Package Lead Length	PCB	PCB	Aperture SMD	Aperture SMD	Stencil Thickness	Area Ratio
3mm	.5mm	12	.23mm	.55mm	.23mm	.75mm	.18mm	.70mm	.125mm	0.57
4mm	.5mm	20	.25mm	.40mm	.25mm	.60mm	.20mm	.55mm	.125mm	0.59
7mm	.5mm	44	.25mm	.55mm	.25mm	.75mm	.20mm	.70mm	.125mm	0.62
10mm	.5mm	72	.23mm	.40mm	.25mm	.60mm	.18mm	.55mm	.125mm	0.54
12mm	.5mm	80	.25mm	.55mm	.25mm	.75mm	.20mm	.70mm	.125mm	0.62

#### Stencil Design for Typical QFN Apertures (NSMD window)

Package	Pitch	I/O	Package Lead Width	Package Lead Length	PCB	PCB	Aperture SMD	Aperture SMD	Stencil Thickness	Area Ratio
4mm	.4mm	32	.175mm	.45mm	.175mm	.610mm	.175mm	.560mm	.125mm	0.53
4mm	.4mm	32	.175mm	.45mm	.175mm	.610mm	.175mm	.560mm	.100mm	0.67

#### Expected problems and proposed solutions

- hassle arises once the employment of an NSMD window while the solder masks are beyond the pad on the PCB. During this design, it extrudes the solder paste via the stencil for the explanation that the stencil isn't in grips with the PCB pads at some stage in printing. This extruded paste can bite the very cheap side of the stencil, inflicting ability bridging at some stage in consecutive prints insight that there are no solder masks between neighboring pads. Stencil wiping when every print could, also, assist scale back this problem. An Example of an NSMD — Window PCB with solder mask above the height of the PCB pads.
- A solution offered could be a PCB facet step stencil, as shown in Figure.5. it's Associate in Electroform stencil, which is (.08mm) thick everyplace except within the QFN space within the solder mask where it's (.01mm) thick. Here the mask gap was of the order of (.125mm) per facet except on the ends of the pad rows wherever it had been less.
- There are many limitations to the present approach. especially, the spacing between the step and therefore the solder mask is minimum, allowing very little misregistration. Also, the stencil is an agent for all alternative elements except the QFN, which can yield deficient paste.
- may address the primary limitation at the PCB style level by creating the mask to pad clearance abundant larger; of the order of (.25mm) per facet and departure the bottom plane with no solder mask close.
- The second proposal to resolve the matter could be a single level stencil whereas not a step with Nano-Coating on the aperture walls and on lowest (PCB side) of the stencil. the Nano-Coatings should have a property called fluxophobicity. The stencil will stop the flow of flux on its surface. it's live sort of the 'Flux Contact Angle. this can be the angle that the flux can type once a drop is placed on the surface of the stencil.
- The reason for selecting Nano-coating not entirely can increase the paste ability to unhitch from the apertures conjointly to resist spreading on the terribly second aspect of the stencil once the paste creates into a cavity shaped by the NSMD- Window.
- This property not entirely eliminates the need for frequent below-board wiping; but, it to boot reduces the incidence for a pad to pad bridging.

#### ALGORITHM OF QFN Repair

The algorithm of the repairing of a defective QFN device presented in Fig.3

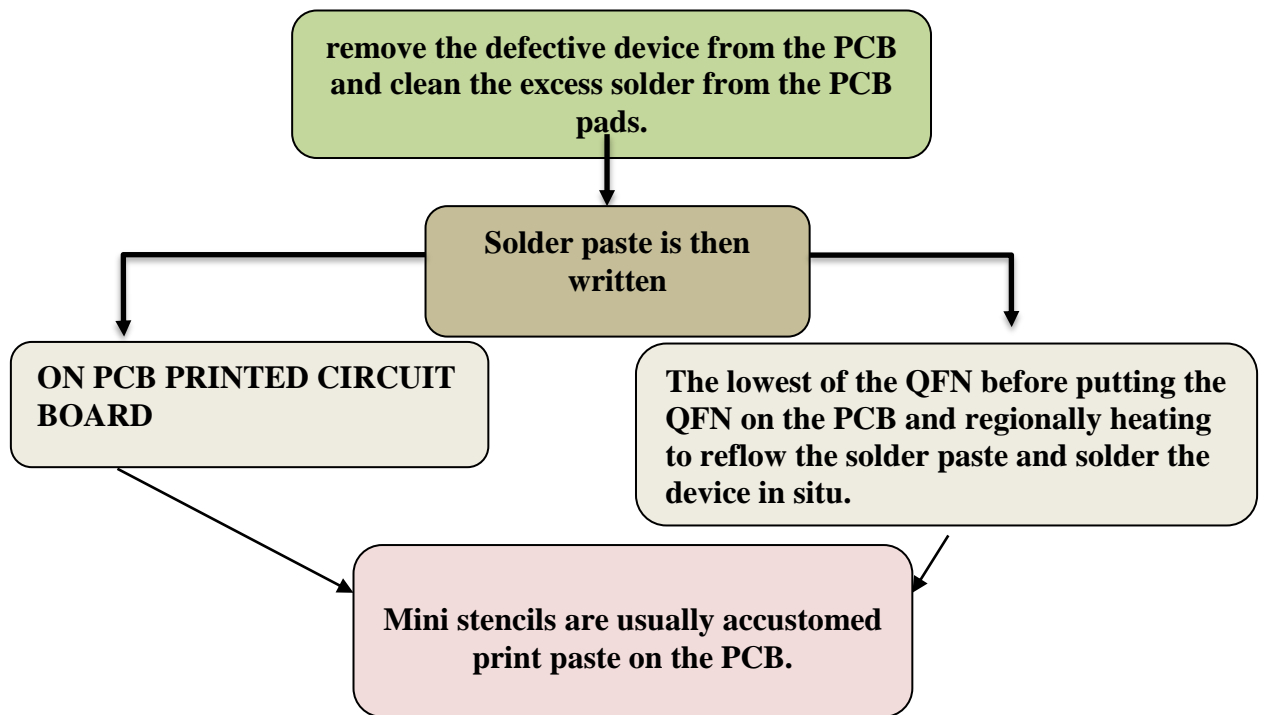


Fig. 3. Algorithm design methods PCB

### Conclusion

Although QFN devices gift a venture to the SMT assembly system with right stencil design, proper stencil generation choice (Laser stencils, Electroform stencils, Nano-Coat stencils), and adequate PCB solder mask layout those demanding situations may be overcome.

### REFERENCES

- 1] Li Li, "Reliability Modelling and Testing of Advanced QFN Packages", proceedings of 2013 ECTC conference, pp. 725-730.
- [2] Ahmer Syed and WonJoon Kang, "Board Level Assembly and Reliability Considerations for QFN Type Packages", proceedings of 2003 SMTA conference, USA.
- [3] Guofeng Xia, Fei Qin, Wenhui Zhu et al. "Comparative Analysis of Reliability Between Dual-row and Conventional QFN Packages", proceedings of 2012 Int. Conf. on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging, pp. 616-618.

## **RHEOLOGICAL PARTICULARITIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON RANDOM POLYPROPYLENE AND CLINOPTILOLITE**

At present, polymer composites based on a thermoplastic matrix find a wide range of applications in various fields of engineering and technology. The main bulk of thermoplastics is processed through the melt and the most common industrial methods of processing them into products are: free casting, injection moulding, extrusion, press moulding, etc. When forming polymer materials, flow processes under shear deformation are of primary importance. Therefore, the rheological properties of filled polymer systems have always attracted the attention of researchers, since they were practically important when choosing the conditions for their processing into products. With the advent of nanocomposites based on polymer matrices, interest in such systems has multiplied. Moreover, if a structure formed by filler particles is formed in the melt, the rheological properties are largely determined by such a structure. The rheological properties of the polymer medium also play a paramount role and affect the rheological behavior of filled systems in different ways. [1]. Rheological studies are the key of successfully giving fundamental insight into the flow behavior, helping to determine the optimum processing conditions, in the cases of polymer processing such as extrusion and injection molding [2].

In this regard, the aim of this work was, using the example of natural mineral filler and a polyolefin, to show the predominant, from a rheological point of view, features of nanocomposites obtained on their basis. The South Korean Industrial grade RP2400 random polypropylene was selected as a polymer matrix. Clinoptilolite of the Aydag deposit of Azerbaijan was used as a mineral filler, the typical oxide formula of which is  $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . X-ray phase analysis of clinoptilolite showed that its composition mainly includes: clinoptilolite – 70-75%, kaolinite – 12%, potassium feldspar – 3-5% and other impurities. Clinoptilolite particle size was 10-110 nm.

Rheological measurements were carried out in a CEAIST MF-50 capillary rheometer (*Instron, Italy*) at four temperatures (from 190 to 250°C) and five loads (from 3.8 to 21.6 kg). The rheometer was equipped with a nozzle having a ratio of capillary length to diameter equal to 24.

Rheological studies carried out in a wide range of temperatures and shear stresses allow a deeper look at the processes occurring in the polymer



melt. This is especially important when it comes to filled polymer composites. The study of this problem becomes even more relevant when considering polymer composites using nanosized mineral fillers. According to some researches, the improvement of the properties of composites is determined by the fact that nano-particles interact with each other and with the matrix differently than large particles. The distance at which this interaction takes place is commensurate with the size of the particles themselves [3].

It was found that the introduction of clinoptilolite leads to a decrease in the viscosity of nanocomposites based on them. In order to verify this, the flow curves of the initial random polypropylene and its nano-filled compositions with clinoptilolite, the dependence of the melt viscosity on temperature, shear rate and filler concentration were studied. Figure 1 shows the rheological flow curves of the original thermoplastics and the filled composite based on it. By analyzing the flow curves in Fig. 1(a), it can be established that they are S-shaped in a wide range of shear stresses. According to these data, the presence of two branches close to the region of the Newtonian flow is clearly noted on the flow curves. The lower branch characterizes the region of greatest Newtonian viscosity, and the upper branch - the smallest Newtonian viscosity. The middle section is called the structural branch and characterizes the non-Newtonian region of the polymer melt flow. With a change in shear stress occurs a change in the viscosity of the melt on it. If in the region close to the highest Newtonian viscosity (Fig. 1, a), an increase in temperature from 190 to 250°C at  $\lg\tau=3.68$  leads to a sharp increase in the shear rate, then in the region of the lowest Newtonian viscosity, an increase in temperature at  $\lg\tau=4.52$  is accompanied by a change in shear rate to a relatively lesser extent. A similar character of the change in the shear rate from temperature was also

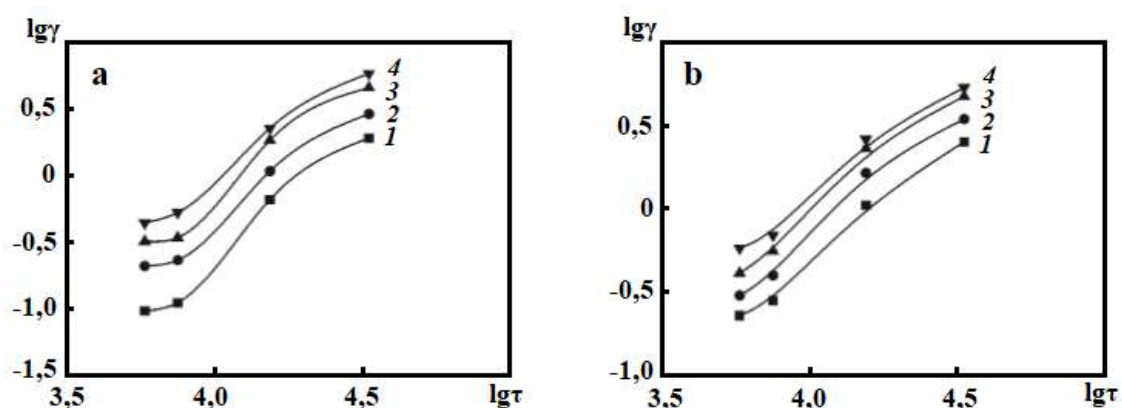


Figure 1. Flow curves of: a - initial random polypropylene, b - random polypropylene filled with 10 wt.% clinoptilolite, in logarithmic coordinates at temperature: 1 - 190° ; 2 - 210°C; 3 - 230°C; 4 - 250 °C

established on the flow curves of the filled composite (Fig. 1, b). There is reason to believe that the larger the size of aggregates of macrochains in the melt at relatively low temperatures, the more intensively their thermofluctuation decay begins with increasing temperature. Attention should be paid to one important fact, namely, that the introduction of 10 wt.% clinoptilolite in the composition of random polypropylene leads to an uneven change in the ratio of shear rates in comparison with the original random polypropylene. In the process of analyzing the flow curves of composites based on random polypropylene and 10 wt.% clinoptilolite, it becomes apparent that clinoptilolite, depending on temperature and shear stress, responds in a completely different way to the fluidity of the composite. So, for example, in the temperature range 190-210°C and  $\lg\tau=3.77-3.88$ , the melt flow rate of the composite is higher than that of random polypropylene. However, at a test temperature in the range of 230-250°C and  $\lg\tau=4.19-4.52$ , the melt shear rate of random polypropylene prevails over the flow rate of random polypropylene/clinoptilolite nanocomposite. The observed pattern in the change in melt flow in the random polypropylene/clinoptilolite nanocomposite indicates complex physicochemical processes occurring at the polymer-filler interface. In any case, it becomes obvious that the flow of the polymer melt in the uniaxial direction is a flow of primary structural formations – agglomerates, which can undergo certain structural transformations during thermo-mechanical action.

The flow of composites based on random polypropylene and clinoptilolite proceeds mainly in the non-Newtonian region, i.e. in the region where the effective melt viscosity depends on shear stress. Most likely, the arising anomaly of the melt viscosity depends on the intramolecular and intermolecular interactions at the polymer-filler interface. Under the action of shear stresses, macromolecules and their agglomerates, as well as agglomerates that arise at heterogeneous nucleation centers, are oriented along the direction of flow forces in the channel, thereby changing the microstructure and, accordingly, the melt viscosity. The region of greatest Newtonian viscosity corresponds to very small shear deformations. Under these flow conditions, no structural changes occur, and consequently, a change in the viscosity of the melt. Therefore, we believe that in the region of small shear rate gradients, the intensity of thermal motion of macromolecules is sufficient to interfere with the orientation of molecular coils and supramolecular formations. In this case, it is assumed that the polymer structure does not noticeably change, and the melt behaves like a Newtonian fluid. At high shear rates, the melt viscosity, having reached its lowest value, remains virtually unchanged. The fact of the existence of regions close to Newtonian on the

flow curves does not in itself create any difficulties for the process of processing polymer nanocomposites, where the rheological factor is the determining technological parameter.

Studies of the temperature dependence of viscosity showed that for the initial random polypropylene, the apparent activation energy of the viscous flow is 33.5-88.3 kJ/mol, and for filled composites it varies from 46.0-48.0 kJ/mol.

The results of the study confirm the opinion that the rheological properties entirely depend on many factors, including structural features of the initial polymer matrix, type of filler, shear stress and melt temperature.

#### REFERENCES

1. Nwabunma, D. Polyolefin composites / D. Nwabunma, T. Kyu. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, 668 p.
2. Rueda, M.M. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding / M.M. Rueda, M.C. Auschera, R. Fulchiron, T. Perie, G. Martin, P. Sonntag, P. Cassagnau. Progress in Polymer Science 2017, vol. 66, pp. 22-53.
3. Gasimova, G.Sh. Rheological characteristics of nanocomposites on the basis of polypropylene and clay / G.Sh. Gasimova, N.T. Kakhramanov, N.B. Arzumanova, I.A. Ismailov, U.M. Mamedli, A.A. Gasanova, Iskandarova E.G., Z.M. Orudzheva. Azerbaijan Chemical Journal, №1, 2018, pp.53-58.

**КОМБИНИРОВАННЫЕ ФЕРМЕНТНЫЕ ПРЕПАРАТЫ НА  
ОСНОВЕ HIS<sub>6</sub>-ОРН С ВЫСОКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬЮ  
ДЕЙСТВИЯ В ОТНОШЕНИИ ПАТОГЕННЫХ  
БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК**

Создание новых антимикробных препаратов, для преодоления устойчивости патогенных микроорганизмов к их воздействию является одной из главных задач XXI века. Высокорезистентные популяции бактериальных клеток развиваются благодаря их способности взаимодействовать друг с другом посредством сигнальных молекул и формировать так называемый кворумный ответ (Quorum Sensing, QS). Многие грамотрицательные бактерии в качестве таких сигнальных молекул-автоиндукторов QS используют лактонсодержащие соединения (различные N-ацилгомосеринлактоны, АГЛ). Прерывание QS (quorum quenching, QQ) путем ферментативного гидролиза молекул АГЛ является одним из перспективных путей решения проблемы формирования резистентности. Фермент гексагистидинсодержащая органофосфатгидролаза (His<sub>6</sub>-ОРН) относится к числу ферментов способных к QQ [1]. Ранее было установлено, что комплексы His<sub>6</sub>-ОРН и различных β-лактамных антибиотиков увеличивают эффективность действия и фермента, и антибиотиков, а также расширяют субстратный спектр действия фермента в такой комбинации по отношению к разным молекулам АГЛ [2,3]. Для создания стабильных форм фермента His<sub>6</sub>-ОРН и применения их *in vivo* эффективным оказалось использование полиэлектролитных комплексов фермента с полипептидами (полиаспарагиновой и полиглутаминовой кислотами) [4,5].

Сегодня активно накапливается научная информация о разнообразных полипептидах с антимикробными свойствами (АМП), выделяемых из разных источников, различающиеся между собой по числу аминокислотных остатков (от 10 до 50) и их последовательности в пептидной структуре. Высокая антимикробная активность, широкий спектр действия и отсутствие резистентности к действию АМП у различных микроорганизмов позволяет рассматривать их в качестве потенциальной альтернативы для известных и применяемых антибиотиков. Следовательно, очевиден

интерес к возможному получению их комбинаций с His<sub>6</sub>-ОРН как QQ-ферментом. Замена ранее изученных полиаминокислот (полиаспарагиновой и полиглутаминовой кислот), в составе полиэлектролитных комплексах с His<sub>6</sub>-ОРН, на АМП, специально подобранные для подобных комплексов, может в потенциале позволить не только осуществить стабилизацию фермента в комплексе с новыми полипептидами, но и придать таким системам двойные свойства: сохранить каталитическую активность His<sub>6</sub>-ОРН как QQ-фермента, гидролизующего молекулы АГЛ, и привести вместе с АМП дополнительные антимикробные свойства.

В данной работе была исследована возможность комбинирования His<sub>6</sub>-ОРН с различными АМП для получения каталитически активных ферментных комплексов с высокой стабильностью, способностью к QQ и потенциальным антимикробным действием. Для этого, с помощью метода молекулярного докинга были смоделированы комплексы АМП и His<sub>6</sub>-ОРН и были изучены различные параметры взаимодействия (средство, заряд, площадь контакта и т. Д.) в полученных моделях.

Было показано, что как анионные, так и катионные полипептиды связываются с His<sub>6</sub>-ОРН с незначительным влиянием их заряда, что значительно отличается от существующей концепции взаимодействия между зарядами при образовании комплексов между пептидами. Наноконплексы His<sub>6</sub>-ОРН с индолицидин и темпорин А были отобраны для экспериментальных исследований и была показана эффективность функционирования в них таких комплексов.

Выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант 16-14-00061.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Maslova, O.V.; Senko, O.V.; Stepanov, N.A.; Aslanli, A.G.; Efremenko, E.N. His<sub>6</sub>-OPH and its stabilized forms combating quorum sensing molecules of gram-negative bacteria in combination with antibiotics. Jundishapur J. Nat. Pharm. Prod. 2017, 12(3).

2 Aslanli, A.G.; Lyagin, I.V.; Efremenko, E.N. Novel approach to Quorum Quenching: rational design of antibacterials in combination with hexahistidine-tagged organophosphorus hydrolase. Biol. Chem. 2018, 399(8), 869–879.

3 Maslova, O.; Aslanli, A.; Stepanov, N.; Lyagin, I.; Efremenko, E. Catalytic characteristics of new antibacterials based on hexahistidine-containing organophosphorus hydrolase. Catalysts. 2017, 7(9), 271.

4 Efremenko, E.N.; Lyagin, I.V.; Klyachko, N.L.; Bronich, T.; Zavyalova, N.V.; Jiang, Y.; Kabanov, A.V. A simple and highly effective

catalytic nanozyme scavenger for organophosphorus neurotoxins. *J. Control. Release.* 2017, 247, 175–181.

5 Lyagin, I.V.; Efremenko, E.N. Biomolecular engineering of biocatalysts hydrolyzing neurotoxic organophosphates. *Biochimie.* 2018, 144, 115–121.

## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА БРОНОПОЛА

Синтез бронопола по реакции бромирования нитрометана до бромнитрометана, а затем по реакции присоединения с формальдегидом не только позволяет избежать использования токсичных и легковоспламеняющихся неполярных органических растворителей, но и позволяет получать продукты, общая доходность достигла 93,2%.

Bronopol (химическое название 2-бром-2-нитро-1,3-пропандиол)- вещество обладающее высокой антибактериальной биоцидной активностью и является средством широкого спектра действия. Он широко используется в сельском хозяйстве, медицине и косметике, и в последние годы люди стали все более требовательны к качеству косметики, и все больше и больше антикоррозионных средств применяется в качестве косметики. По сравнению с другими консервантами, бронопол имеет свои преимущества! По внешнему виду бронопол представляет собой белый или почти белый порошок без запаха или со слабым характерным запахом.

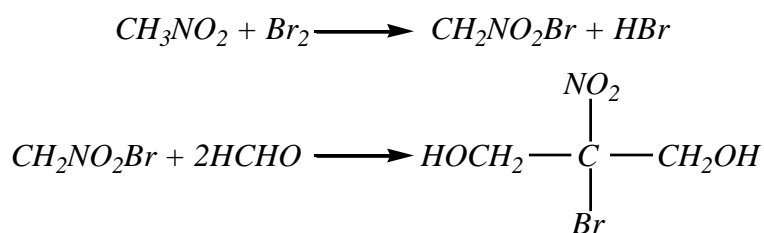
Иностранные исследования по Бронополу очень активны. В 1970 году немецкий ученый добавил в раствор нитрометан, формальдегид, хлорид кальция и гидроксид натрия, смешанный в 1:2:2:2 молярном соотношении. В бромиде дихлорэтана смесь перемешивали при 0°C в течение 1 часа 84% бронопол. В 1970 году французский патент сообщил, что бронопол был получен путем взаимодействия формальдегида, нитрометана и хлорида кальция при 0-20 ° C с образованием брома в твердом состоянии. В 1973 г. в японский патент сообщил, что бромированный нитроспирт был получен путем бромирования соли щелочного металла  $CH_3NO_2$  и низшего алифатического спирта. В 1989 Kurper 51 в США связывает 5-нитро-1,3- Диоксан с бромом в присутствии сильного основания, а затем гидролизует для получения бронопола. В последние годы некоторые подразделения в Китае также изучали Бронопол. Например, Пекинский институт источников питания систематически сообщает об антибактериальном эффекте Бронопола. Институт также имеет сводный отчет 7, который проводится реакцией присоединения с использованием гидроксида натрия в качестве катализатора, а затем взаимодействия с бромом с использованием этилацетата в качестве растворителя с получением бромопола с выходом 88%.

Таким образом, традиционный метод синтеза Бропола главным образом заключается в первом добавлении, а затем бромировании. В реакции бромирования необходимо использовать неполярные токсичные и легковоспламеняющиеся растворители, такие как этилацетат, четыреххлористый углерод или дихлорэтан. Основное образование соли промежуточного продукта нитроспирта в реакции нестабильно, что крайне невыгодно для промышленного производства. Следовательно, необходимо улучшить его путь синтеза, сначала бромируя нитрометан с образованием стабильного промежуточного бромнитрометана, а затем добавляя реакцию с образованием бронопола.

#### 1. Принцип и метод эксперимента

1.1. Принцип эксперимента 2-бром-2-нитро-1,3-пропандиол представляет собой реакцию бромирования нитрометана с бромом в особых условиях, а затем с использованием метанола в качестве растворителя с образованием реакции конденсации с формальдегидом.

Реакции получение бронопола приведена в следующий схеме:



#### 1.2. Экспериментальный метод

В трехгорлую колбу, снабженную силовой мешалкой, термометром и капельной воронкой, добавляют 50 г нитрометана, 120 мл 30 % -ного раствора гидроксида калия, далее охлаждали до 11-13 град.С, чтобы образовать бледно-желтую хлопьевидную соль, перемешивание продолжали в течение 38 минут, по каплям добавляли 130 г брома и температуру реакции контролировали, чтобы она не превышала 40 град.С. После перемешивания в течение 30 минут добавляли насыщенный бисульфит для нейтрализации оставшегося брома до исчезновения темно-коричневого цвета. Отметим, что оставшийся бром был полностью нейтрализован, затем добавляют 100 мл воды, отгоняют бромнитрометан азеотропным методом, и азеотроп собирается при 97-105 град.С, дают отстояться для расслоения, собирают нижний слой жидкости и сушат безводным сульфатом натрия, фильтруют, взвешивают, выход составляет 97 %. В трехгорлую колбу помещали 14,1 г (0,1 моль) бромнитрометана, 32,4 г (0,2 моль) 37% формальдегида и 50 мл метанола, а рН доводили до 9-10 с помощью 25% гидроксида натрия. Температуру поддерживали



45 град.С, перемешивали в течение 2,5 ч и охлаждали до комнатной температуры. Маточную жидкость упаривали до частичного количества метанола, а затем кристаллизовали в холодильнике, фильтровали и взвешивали, и выход составлял 98%. Общая доходность составила 93,2%.

## 2. Результаты и обсуждение

(1) Синтез 2-бром-2-нитро-1,3-пропандиола путем реакции бромирования с нитрометаном и реакции присоединения с формальдегидом позволяет избежать использования токсичных, легковоспламеняющихся, неполярных органический растворитель и делает синтетический путь более промышленным.

(2) Промежуточный продукт, синтезированный новым методом, является важным органическим химическим продуктом. В настоящее время в большинство странах нет производства этого продукта, и у него очень широкие перспективы.

Бронопол эффективен как в отношении грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, включая синегнойную палочку (*Pseudomonas aeruginosa*), но относительно малоактивен против дрожжевых и плесневых грибов и практически не активен против бактериальных спор. На антимикробную активность бронопола не оказывает заметного влияния ни изменение рН в диапазоне 5,0 — 8,0, ни наличие анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ, лецитина или белков.

Вещества, содержащие меркаптогруппы (-SH), снижают активность бронопола. Он несовместим с тиосульфатами, метабисульфитами, поверхностно-активными веществами, относящимися к аминоксидам и белковым гидролизатам. Также бронопол несовместим с алюминием, что необходимо учитывать при выборе упаковки для конечного продукта. В щелочной среде бронопол нестабилен.

Промышленный сорт Бронополь (2-Бром-2-нитропропан-1,3-диол) поставляется в виде кристаллического твердого вещества, биоцида Myacide AS или в виде жидких составов, Myacide S1 и S15. Этот выбор предоставляет конечному пользователю средства оптимизированного подхода к решению микробиологических проблем в секторах водоподготовки и нефтедобычи. Бронополь обладает антибактериальным действием широкого спектра действия против основных бактерий, образующих слизь и порчу. Он также чрезвычайно эффективен в борьбе с патогенными бактериями *Legionella* и анаэробными SRB.

## РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

Растворимость, стабильность, совместимость

Bronopol легко растворим в воде, и возможны растворы, содержащие до 28% мас. / Об. При температуре окружающей среды. Соединение также демонстрирует высокое сродство к полярным органическим растворителям (например, пропиленгликоль 50% мас. / Об.), что позволяет гибко подходить к составлению концентратов растворов для простоты применения. Бронопол показывает оптимальную стабильность в кислотном диапазоне pH с превосходной эффективностью. При щелочном pH Бронополь менее стабилен, но все же обеспечивает эффективный контроль. При использовании для сохранения систем щелочных композиций, Bronopol достигает равновесия со своими продуктами распада, которые также являются микробиологически активными. Эта способность к самостабилизации означает, что эффективность может поддерживаться в течение требуемого срока годности сохраняемой композиции. В динамических рециркуляционных системах повторное или ударное дозирование является общепринятой практикой. В этих условиях Bronopol будет обеспечивать требуемую активность, пока она присутствует в системе, но затем распадется достаточно, чтобы не представлять угрозы для любой последующей биологической очистки потока отходов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

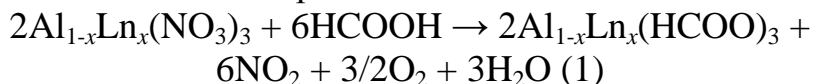
- [1] Чжу Юйцин, Guangzhou Chemical, 22 (2), 5 (1994).
- [2] R. C. Rowe, P. J. Sheskey, M. E. Quinn. Handbook of pharmaceutical excipients. — 6th edition. — 2009. — С. 70-73. — ISBN 978 0 85369 792 3 (UK), 978 1 58212 135 2 (USA).
- [3] DE 1 804 068
- [6] Ван Цзиньбан, Фу Циноу, Ван Сюлин, Fine Chemicals, 5 (4), 21 (1988)
- [5] Сюй Лиин, Цзянсуская химическая промышленность (1), 55 (1990) (получено с 1996-12-01)

## ЛЮМИНОФОР БЕЛОГО СВЕЧЕНИЯ $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$ ( $\text{Ln} = \text{Eu}$ и $\text{Tb}$ )

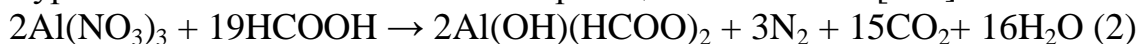
Разработка методов синтеза люминесцентных материалов с окрашенным и белым спектром свечения, близким к спектру солнечного света (WLEDs), обладающих высокой стабильностью свойств во времени и низкой стоимостью, является одной из важнейших задач современной науки и техники. В последние годы активно ведутся работы по созданию методов синтеза люминофоров на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые готовят в виде пленок, нанопорошков и композитов. Интерес к этому оксиду обусловлен его широкой доступностью, высокой термической, химической и радиационной стойкостью, а также способностью существовать в виде различных структурных модификаций и низкой стоимостью. Эффекта цветности добиваются преимущественно путем модифицирования оксида алюминия добавками лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) [1–2] и углерода [3]. Использование недорогих и нетоксичных материалов на основе оксида алюминия в светоизлучающих устройствах даст возможность оптимизировать и сделать экономичной технологию их производства.

В настоящее время для получения допированного лантаноидами  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  используют сложные методы, основанные на различных химических и физических подходах. Разрабатываемый авторами данного сообщения прекурсорный способ синтеза отличается простотой исполнения и возможностью получения простых и сложных оксидов за одну стадию термообработки прекурсора. В качестве прекурсоров используются соединения металлов, включающих анионы органического происхождения. Например, в результате нагревания прекурсора  $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  на воздухе и в атмосфере гелия были получены образцы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ , обладающие голубой (470 нм) и бело-голубой люминесценцией соответственно [3]. В ряде работ [1–2] было показано, что совместное допирование оксида алюминия ионами европия (III) и тербия (III) может в совокупности создавать белое свечение. В настоящей работе представлены результаты исследования условий образования, структуры, оптических и люминесцентных свойств оксидов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) полученных по прекурсорной технологии с термообработкой прекурсоров в атмосфере гелия. В качестве прекурсоров использовали образцы допированного лантаноидами формиата алюминия состава  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{HCOO})_3$ .

Синтез прекурсоров  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{HCOO})_3$  осуществляли путем смешения аналитически чистых нитратов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с муравьиной кислотой  $\text{HCOOH}$  (99.7%) при комнатной температуре и последующей выдержки до их полной гомогенизации с образованием бесцветного прозрачного раствора. Взаимодействие компонентов смесей начинается спонтанно сразу после их гомогенизации, протекает с сильным разогревом и выделением паров бурого газа, что позволяет представить его в виде следующей гипотетической реакции:



В отсутствие лантаноида не зависимо от концентрации муравьиной кислоты имеет место реакция иного типа [3–5]:



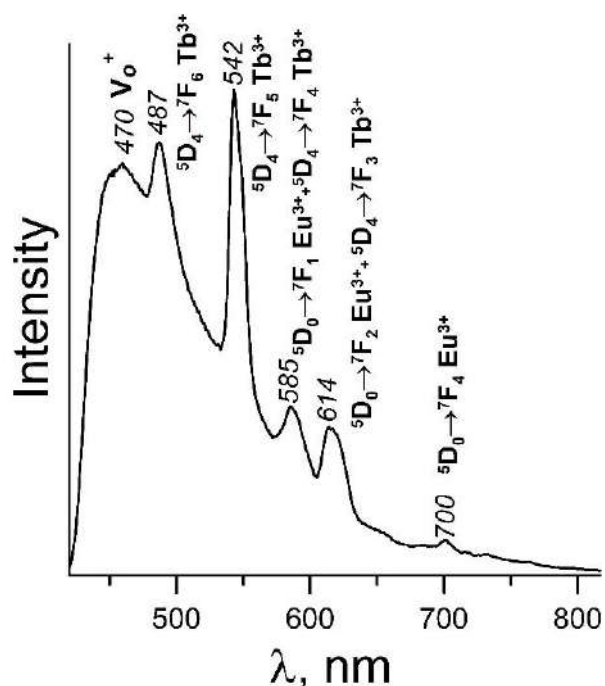
Можно видеть, что реакция (2) протекает по окислительно-восстановительному типу, где нитрат-ионы играют роль окислителя и восстанавливаются до газообразного азота, а муравьиная кислота – восстановителя. Восстановление  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{N}_2$  муравьиной кислотой, используемое для денитрификации воды в промышленных масштабах, обычно проводят в присутствии биметаллических катализаторов, содержащих благородные металлы.

Для получения фазово-однородных образцов оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ ) нагревание прекурсоров  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{HCOO})_3$  проводили при температуре  $700^\circ\text{C}$  в атмосфере гелия.

В колебательных спектрах синтезированных согласно реакции (1) образцов формиатов  $\text{Al}_{1-x}\text{Ln}_x(\text{HCOO})_3$  в области частот ниже  $550\text{ см}^{-1}$  наблюдаются моды, принадлежащие колебаниям  $\text{Al}(\text{Ln})\text{-O}$ . Колебаниям иона  $\text{HCOO}^-$  отвечают моды при  $1733, 1607\text{ см}^{-1}$  (ИК) и  $1732\text{ см}^{-1}$  (КР) -  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $1464, 1381\text{ см}^{-1}$  (ИК) и  $1407, 1373\text{ см}^{-1}$  (КР) -  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ . Валентные колебания связи  $\text{C-H}$  проявляются при  $2854, 2923\text{ см}^{-1}$  (ИК), и  $2920, 2933$  и  $2980\text{ см}^{-1}$  (КР). Частоты при  $1128, 1098\text{ см}^{-1}$  (ИК) и  $1286, 1072\text{ см}^{-1}$  (КР) относятся к деформационным колебаниям связи  $\text{C-H}$ . Моды при  $864, 769\text{ см}^{-1}$  (ИК) и  $844, 643\text{ см}^{-1}$  (КР) соответствует ножничным колебаниям группы  $\text{COO}^-$ .

На эмиссионных спектрах  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ln}^{3+}$  при УФ-возбуждении с  $\lambda_{\text{ex}} = 260\text{ нм}$  наблюдаются люминесцентные линии от переходов в ионах европия (III) и тербия (III) (см. рисунок). Основные излучательные переходы иона  $\text{Tb}^{3+}$  с уровня  $^5\text{D}_4$  на уровни  $^7\text{F}_3, ^7\text{F}_4, ^7\text{F}_5$  и  $^7\text{F}_6$  фиксируются в диапазоне  $425\text{--}700\text{ нм}$ . Самая интенсивная линия в зеленой области с максимумом  $542\text{ нм}$  отвечает переходу  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ .

Максимум в синем диапазоне при 487 нм с менее сильным испусканием относится к переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ . Другие переходы от возбужденных уровней  $^5D_4$  на основные уровни  $^7F_j$  по интенсивности значительно слабее и в данных спектрах совпадают с эмиссионными переходами иона европия (III): переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$  иона  $Tb^{3+}$  совмещается с переходом иона  $Eu^{3+}$   $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , а переход  $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$  иона  $Tb^{3+}$  – с переходом иона  $Eu^{3+}$   $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Для иона  $Eu^{3+}$  люминесцентные переходы располагаются в



области 550–770 нм и соответствуют переходам с уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_1$ ,  $^7F_2$ ,  $^7F_3$  и  $^7F_4$ . Переходу магнитного диполя  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  отвечают линия при 585 нм в оранжевом диапазоне. Переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  обладает красным свечением имеет природу электрического диполя и при 614 нм регистрируется линия с наиболее сильным испусканием. Малая по интенсивности линии при 700 нм относится к переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ . Переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  на спектрах эмиссии не проявляется. Полученный экспериментальный спектр люминесценции свидетельствуют, что имеет место передача энергии от  $Tb^{3+}$  к  $Eu^{3+}$ , а именно: ионы  $Tb^{3+}$  действуют как сенсбилизаторы люминесценции ионов  $Eu^{3+}$ . Уровень энергии иона  $Tb^{3+}$  ( $^5D_4$ ) немного выше, чем у иона  $Eu^{3+}$  ( $^5D_1$  и  $^5D_0$ ), что делает возможной передачу энергии через безызлучательные процессы. Часть энергии излучения с уровня  $^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$  передается на  $^5D_1$  или  $^5D_0$  уровни иона  $Eu^{3+}$  с помощью электрического диполь-дипольного взаимодействия, частично релаксируют на уровень  $^5D_0$ , и затем транслируется на уровни иона  $Eu^{3+}$   $^7F_1$  или  $^7F_2$  путем радиационного перехода. Резонансный перенос энергии от уровня  $^5D_4$  ( $Tb^{3+}$ ) до  $^5D_1$  или  $^5D_0$  ( $Eu^{3+}$ ) повышает популяции  $^5D_0$  уровня ( $Eu^{3+}$ ), что приводит к повышению люминесценция иона  $Eu^{3+}$ . Голубые, синие, зеленые и красные полосы излучения присутствуют в спектре люминесценции оксида алюминия, что в сумме свечений позволяет реализовать белый свет (CIE:  $x = 0.24$  и  $y = 0.31$ ).

Таким образом, в результате использования оригинальной прекурсорной методики синтеза получен допированный

одновременно европием и тербием оксид алюминия, характеризующийся люминесценцией белого свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-03-00296а).  
Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Red, White and Blue Light Emission from Europium Doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Confined into a Silica Matrix / J. Reyes, D.Y. Medina, M. Aguilar, M.A. Barron, E. Garfias, A. de Jesus Morales // *Open J. Appl. Sci.* – 2018. – V. 8. P. 338–345.
2. White Light Emitting Transparent Double Layer Stack of  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , and  $\text{Ce}^{3+}$  Films Deposited by Spray Pyrolysis / S. Carmona-Tellez, C. Falcony, M. Aguilar-Frutis, G. Alarcon-Flores, M. Garcia-Hipolito, R. Martinez-Martinez // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2013. – 2. – P. R111–R115.
3. The luminescence properties of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  produced by precursor method / V.N. Krasil'nikov, I.V. Baklanova, V.P. Zhukov, N.I. Medvedeva, A.P. Tyutyunnik, R.F. Samigullina, O.I. Gyrdasova, M.A. Melkozerova // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 698. – P. 1102–1110.
4. Synthesis, crystal structure and optical properties of  $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$  (Me = Al, Ga) / V.N. Krasil'nikov, A.P. Tyutyunnik, I.V. Baklanova, A.N. Enyashin, I.F. Berger, V.G. Zubkov // *Cryst. Eng. Comm.* – 2018. – V. 20. – P. 2741–2748.
5. Synthesis, spectroscopic and luminescence properties of Ga-doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  / I.V. Baklanova, V.N. Krasil'nikov, A.P. Tyutyunnik, A.N. Enyashin, Ya.V. Baklanova, O.I. Gyrdasova, R.F. Samigullina, E.G. Vovkotrub // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2020. – V. 227. – P. 117658.

А. Р. Балашов<sup>1,2</sup>, А. М. Упорова<sup>2</sup>, Ю. А. Деева<sup>1,2</sup>,  
А. А. Мирзорахимов<sup>2</sup>, Т. И. Чупахина<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский Федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

<sup>3</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург

## **СИНТЕЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЁ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Диэлектрическая проницаемость (ДП) является одним из основных параметров вещества, используемого при разработке емкостных устройств. Современная электроника требует в равной степени уменьшения размеров емкостных устройств и увеличения их накопительной способности. Для практических целей требуются материалы с высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь. Многие сложные оксиды перовскитоподобной структуры типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  имеют частотно независимое значение диэлектрической проницаемости. Одним из представителей является  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  [1], который имеет небольшое, но стабильное в широком диапазоне частот значение диэлектрической проницаемости. Также он обладает малыми потерями ( $\text{tg } \delta$ ). Варьирование исходного состава в подобных соединениях может привести к увеличению значения ДП на порядок [2].

Настоящая работа посвящена синтезу керамики на основе твердых растворов  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ , определению кристаллохимических параметров и исследованию диэлектрических свойств полученной керамики методом импеданс-спектроскопии.

Исходными реагентами для синтеза  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  служили стехиометрические количества нитрата лантана и стронция, оксида никеля и тетраизопропилата титана. К  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  в соотношении 1:3 добавляли 96% этиловый спирт и далее в полученную смесь по каплям вливали азотную кислоту до полного растворения осадка. Нитраты лантана и стронция растворяли в воде, оксид никеля — в небольшом избытке концентрированной азотной кислоты, после чего растворы смешивали. В полученный раствор добавляли избыток аммония лимоннокислого 2-замещенного. Процесс пиролиза осуществляли при 200 °С. Далее мелкодисперсный продукт выдерживали при 950 °С в течение 6 ч, затем прессовали в таблетки диаметром 15 мм при давлении 100 бар. Прокаливали при 1200 °С [3].

Состав полученных образцов контролировали при помощи автодифрактометра марки Shimadzu XRD-7000 S в интервале 5-120

градусов с шагом 0.03 мм и выдержкой 2 секунды в точке. Полученные дифрактограммы обрабатывали по методу Ритвельда в программной среде Fullprof.

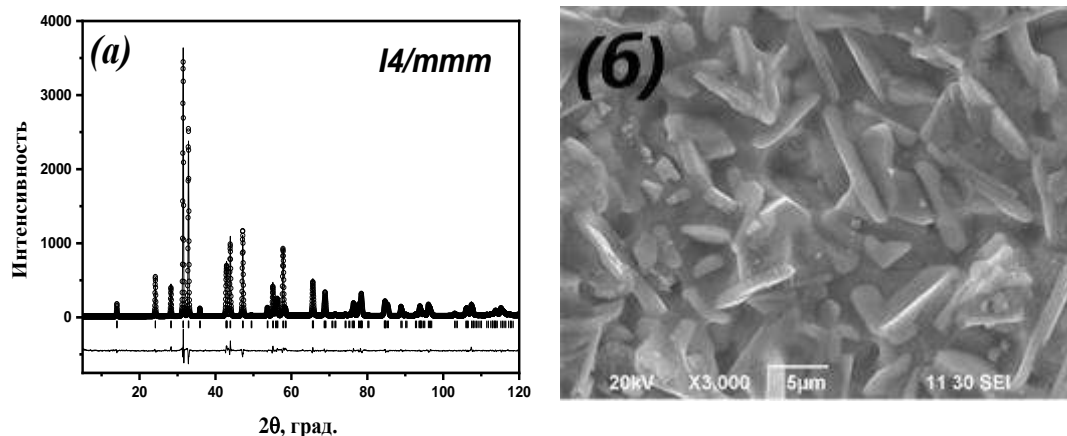


Рис. 1. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  (а) и микрофотография его поверхности (б)

На дифрактограмме  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  присутствуют рефлексы только основной фазы, совпадающие с индексами Миллера ( $hkl$ ), соответствующими первому гомологу ряда Раддлесдена – Поппера. На микрофотографии (рис. 1(б)) видно, что образец не содержит магистральных пор. Поверхность керамики представляет собой плохо окристаллизованные, хаотично направленные пластинки.

В таблице 1 приведены кристаллохимические параметры полученных твердых растворов.

Таблица 1– Кристаллохимические параметры  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$

Параметры ячейки, (Å)			Межатомные расстояния				
$a = b$	$c$	$V$	Ni/Ti-O(1) (×4)	Ni/Ti-O(2) (×1)	La/Sr-O(1) (×4)	La/Sr-O(2a) (×4)	La/Sr-O(2b) (×1)
3.8534	12.6325	187.578	1.92671(4)	2.079(6)	2.6364(7)	2.7391(7)	2.4373(64)

Диэлектрические характеристики измеряли с помощью универсального анализатора частотного отклика Solartron 1260A в интервале частот 1 Гц – 30 МГц. Для проведения исследований, связанных с измерением электрических свойств при разных температурах, использовался многоцелевой держатель образцов ProboStat.



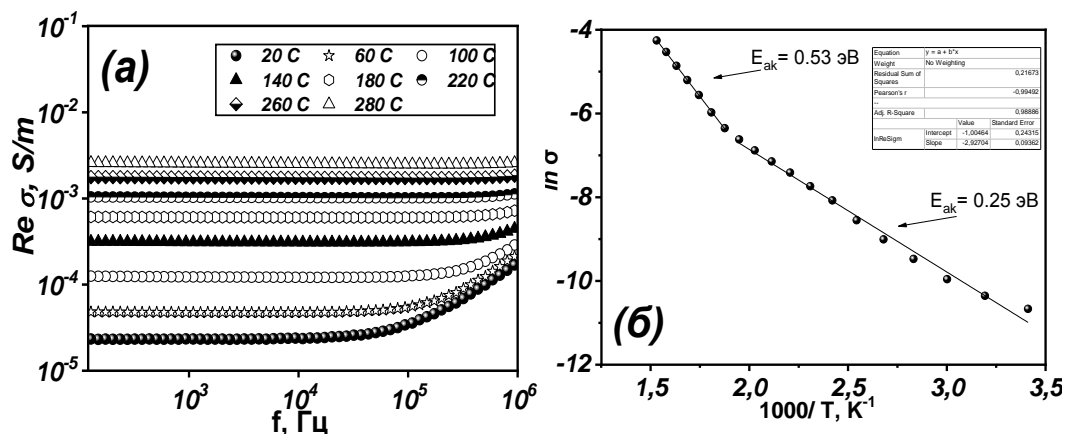


Рис. 3. Зависимость удельной проводимости  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  от частоты электрического поля при разных температурах (а) и зависимость  $\ln \sigma$  от  $1000/T$  (б)

Для керамики  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  с возрастанием температуры характерно увеличение удельной проводимости, значение которой становится все более частотно независимым.

Проводимость  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  складывается из собственной проводимости и примесной, о чем свидетельствует излом на графике зависимости  $\ln \sigma$  от  $1000/T$  (рис. 3б). При низких температурах преобладает примесная проводимость, для которой энергия активации составляет  $E_{\text{акт}} = 0.25$  эВ. Для собственной проводимости энергия активации составляет  $E_{\text{акт}} = 0.53$  эВ.

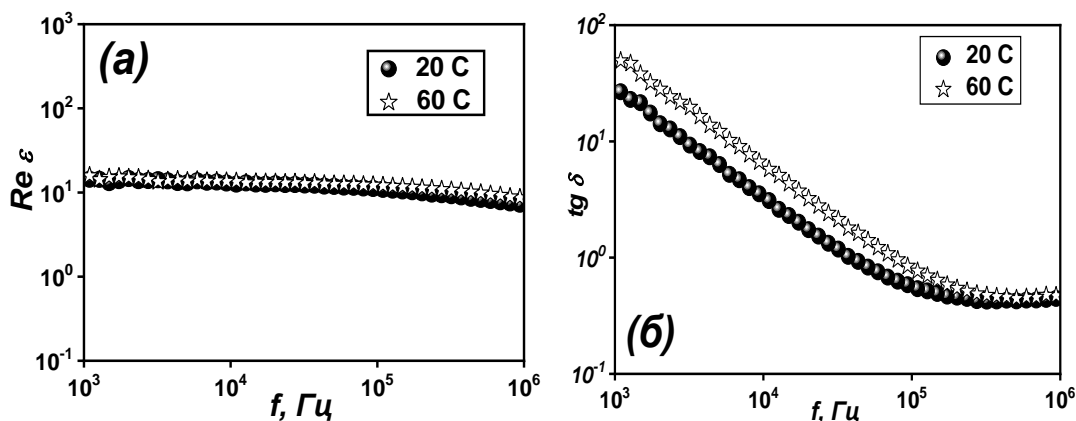


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б)  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  от частоты внешнего электрического поля при различных температурах

Керамика  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  характеризуется стабильным значением диэлектрической проницаемости  $\text{Re } \epsilon$  равной  $\sim 20$  в интервале частот до  $10^6$  Гц.

На рисунке 4(б) наблюдается снижение тангенса угла диэлектрических потерь в интервале частот внешнего электрического поля от  $10^3$  до  $10^5$  Гц. Повышение температуры ведет к увеличению значений тангенса  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  ( $\text{tg } \delta \sim 40$  при температуре  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{tg } \delta \sim 80$  при  $60^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, можно сделать вывод, что керамический образец состава  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{1.35}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$  имеет частотно независимое значение диэлектрической проницаемости в широком интервале частот вплоть до  $10^6$  Гц, а значение тангенса угла диэлектрических потерь значительно уменьшается на порядок при достижении  $10^5$  Гц. Данная зависимость предрасполагает, в дальнейшем, определение добротности  $Q$  исследуемого соединения для выявления практических приложений керамики в качестве материалов электронной техники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu B.  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n = 1, 2$ ) microwave dielectric ceramics with medium dielectric constant and ultra-low dielectric loss / B. Liu, L. Li, X. Q. Liu: J. American Ceramic Society. 2016. V. 100. pp. 496–500.
2. Chupakhina T. I.  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{or Cu}$ ) Complex Oxides: Synthesis, Structural Characterization, and Dielectric Properties / T. I. Chupakhina, N. V. Mel'nikova, E. A. Yakovleva, Yu. A. Nikitina: Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63. No. 2. pp. 141–148.
3. Деева Ю. А. Синтез, структура и диэлектрические свойства твердых растворов  $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$  / Ю. А. Деева, Т. И. Чупахина, Н. В. Мельникова, А. А. Мирзорахимов, В. В. Горин: IV Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» 2018.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИКОТИНАМИДНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Комплексные соединения с биоактивными N-донорными лигандами представляют не только практический интерес как потенциальные биоактивные вещества, но и в теоретическом плане как вещества с амбидентатными лигандами.

Данная работа направлена на исследование комплексных соединений металлов-биоэлементов с никотинамидом, в состав которых входит тетрароданомеркурат (II) – ион, способный при образовании связей выступать не только в роли простого аниона [1], но и полимерного мостика [2].

Из 0,01 М водных растворов солей  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , никотиамида и  $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  в соотношении 1:2:1 при  $\text{pH} = 6$ , получены кристаллические осадки соединения I –  $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  красного цвета, соединения II –  $\text{Ni}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  синего цвета и соединения III –  $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  зеленого цвета. Соединения I, II и III малорастворимы в воде, хорошо растворимы в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, этилендиамина, устойчивы к действию органических кислот, ацетона, толуола, ацетонитрила, разлагается под действием концентрированных соляной, серной и азотной кислот.

Установлен химический состав. Содержание С, Н, N, S, О определялось на автоматическом элементном анализаторе «Flash 2000». Содержание кобальта и никеля определили гравиметрически в виде сульфата металла [3]. Содержание ртути в образцах I и II установлено гравиметрически в виде металла [4]. В соединении III содержание ртути и меди найдено тиацетамидным методом [5].

ИК-спектроскопический анализ соединений выполнен на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в интервале  $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ . Данные ИК спектров для тиоцианатной группы имеют значения частот валентных колебаний выше  $2100\text{ см}^{-1}$ , что и наблюдается в ИК-спектрах комплексов I, II, III:  $2131$ ,  $2147$ ,  $2119\text{ см}^{-1}$  соответственно. Частоты ниже  $797\text{ см}^{-1}$  характеризуют связи амбидентатных SCN групп с металлами-комплексобразователями через атомы серы и азота. Валентные колебания групп N–H первичных амидов регистрируются при  $3342$  и  $3180\text{ см}^{-1}$  (I),  $3353$  и  $3187\text{ см}^{-1}$  (II),  $3297$  и  $3152\text{ см}^{-1}$  (III). Значения  $\nu(\text{NH})$  смещаются в высокочастотную

область на 46, 48, 52  $\text{см}^{-1}$  в комплексах I, II, III по сравнению с  $\nu(\text{NH}) = 1532 \text{ см}^{-1}$  в НА. Частота  $\nu(\text{CO})$  в НА ( $1679 \text{ см}^{-1}$ ) смещается в соединениях I, II и III в низкочастотную область до 1662, 1667 и  $1670 \text{ см}^{-1}$  соответственно. В то же время значение  $\nu(\text{CN})$  в пиридиновом кольце НА, равное  $1394 \text{ см}^{-1}$ , практически не меняется в I, II, III ( $1399, 1399, 1394 \text{ см}^{-1}$ ). ИК-спектры комплексов сложны и не могут дать ответ о способе координации лигандов.

РСА кристаллов I, III выполнен на дифрактометре Bruker APEX DUO с CCD-детектором (ф- и  $\omega$ -сканирование) при  $150(2) \text{ К}$ . Кристаллы комплексов I–III изоструктурны. Атомы серы четырех роданидных групп образуют тетраэдрическое координационное окружение атомов ртути с расстояниями  $\text{Hg–S } 2.4911(7)–2.6479(7)$  и  $2.4916(8)–2.6456(9) \text{ \AA}$  для I и III соответственно. В связи с тем, что в III наблюдается позиционное разупорядочение двух роданидных анионов, октаэдрическое координационное окружение, характерное для соединения кобальта(II), в случае меди(II) преобразуется в тетрагонально-пирамидальное. Координационная сфера атомов металлов состоит из шести (или пяти) донорных атомов азота двух монодентатно координированных молекул НА ( $\text{Co–N } 2.153(2)$  и  $2.145(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu–N } 2.032(3)$  и  $2.025(3) \text{ \AA}$ ) и четырех (или трех) роданид-ионов ( $\text{Co–N } 2.087(2)–2.177(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{Cu–N } 1.924(5)–2.129(3) \text{ \AA}$ ). Таким образом, роданидные группы являются мостиковыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Machura B. Attempts of synthesis of  $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ -based coordination polymers in conjunction with  $[\text{Cu}(\text{L–L})_2]^{2+}$  building blocks / B.Machura, A.Switlicka. Polyhedron, 2010. V. 29. P. 2121 - 2238.
2. Kinoshita H. Synthesis and crystal and molecular structure of bis(*N*-methyl-formamide)tetrakis(thiocyanato)cobalt(II)mercury(II),  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4(\text{HCONHCH}_3)_2$  / H.Kinoshita, M.Shimoi, A.Ouchi. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1986. V. 59. P. 3495 – 3499.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. М., Л.: Химия, 1965.
4. Гиллебранд В. Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель. М.: Химия, 1966.
5. Крешков А. П. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / А. П. Крешков, К. Н. Мочалов, Ю. Я. Михайленко, А. Н. Яровенко, С. Л. Рогатинская. М.: Высш. шк., 1979.

## СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{AgNbO}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Соединения, изоморфные структурному типу перовскита, обладают уникальными с научной и практической точек зрения физическими свойствами (сегнетоэлектрическими, магнитными, сверхпроводящими), поэтому интенсивно исследуются в последние десятилетия. К числу таких соединений относятся сравнительно мало изученные серебросодержащие фазы на основе  $\text{AgNbO}_3$ , которые могут быть использованы для разработки новых бессвинцовых сегнетокерамических материалов [1], обладающих пирозлектрическими свойствами [2].

В настоящей работе исследованы особенности процессов фазообразования в системе  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$  при нагревании на воздухе в широком температурном интервале, определены составы продуктов твердофазного взаимодействия, выявлена гомогенная область существования твердого раствора  $\text{Ag}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$  со структурой типа перовскита, изучены микроструктура поверхности сегнетокерамических образцов и температурно-частотные зависимости их диэлектрических характеристик.

Синтез соединений проводили по стандартной керамической технологии на воздухе согласно [3]. Смеси исходных реагентов поликристаллических порошков  $\text{AgNO}_3$  «х.ч.»,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  «ос.ч.» и  $\text{WO}_3$  «ч.д.а.» с различным мольным соотношением были приготовлены путем тщательного механического перемешивания в агатовой ступке с добавлением небольшого количества этилового спирта в течение длительного времени. Шихта подвергалась многоступенчатому отжигу при 1023 К (2 ч), 1123 К (2 ч), 1223 К (4 ч) с промежуточными перетираниями после каждой изотермической выдержки для обеспечения максимального контакта твердых фаз. Полученную реакционную массу прессовали в виде цилиндрических образцов под давлением  $\sim 10$  МПа и отжигали при 1373 К в течение 3 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры за 10 ч. Керамика имела ярко-желтый цвет, плотность которой не превышала  $\sim 85\%$  от рентгеновской.

Рентгенографические данные получали при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$ -

излучение). Методом качественного рентгенофазового анализа определяли фазовый состав образцов в процессе их синтеза после каждого этапа изотермического отжига и осуществляли контроль однофазности конечных продуктов реакции. Обработку дифрактограмм и уточнение структурных параметров проводили методом Ритвельда с применением программного комплекса GSAS.

Морфологию поверхности синтезированных соединений ниобата серебра и его производных исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 6510.

Температурные зависимости электрической емкости  $C(T)$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\tan\delta(T)$  керамических образцов исследовали в интервале температур от 297 до 897 К двухконтактным методом с помощью измерителя RLC АКТАКОМ АМ-3028. Частотные зависимости диэлектрических характеристик изучали в диапазоне от 20 Гц до 1 МГц. Предварительно на торцевые поверхности керамических дисков ( $d = 8$  мм) и ( $l = 1-2$  мм) наносили тонкий слой серебряных электродов путем вжигания серебряной пасты при 873 К в течение 30 мин. Погрешности, связанные с краевыми электрическими полями и неравномерностью распределения электрического поля на поверхности электродов, не учитывали по причине их малого размера.

Результаты качественного рентгенофазового анализа показали сложный характер взаимодействия компонентов в исследуемых реакционных смесях  $(1-x)\text{AgNO}_3-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5-x\text{WO}_3$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ). Так, на дифрактограммах образцов, отожженных при 973 К, присутствовали максимумы, относящиеся к фазам состава  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  и  $\text{WO}_3$  соответственно, которые при дальнейшем ступенчатом увеличении температуры в интервале 1023 – 1223 К полностью реагируют с образованием конечных продуктов, изоморфных структурному типу перовскита. С помощью данных микрозондового анализа установлена однородность исследуемых образцов и близость их экспериментальных составов к теоретическим для  $\text{Ag}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_6$ .

Методом Ритвельда уточнены структурные характеристики перовскитоподобных кристаллических фаз, образующихся в данной оксидной системе при 1223 К. Как видно из рис. 1, экспериментально полученные и теоретически рассчитанные дифрактограммы образцов хорошо согласуются между собой.

Микроструктура образцов представлена частично расплавленными сросшимися многогранниками (рис. 2); размер частиц варьируется от 0.2 до 0.5 мкм.

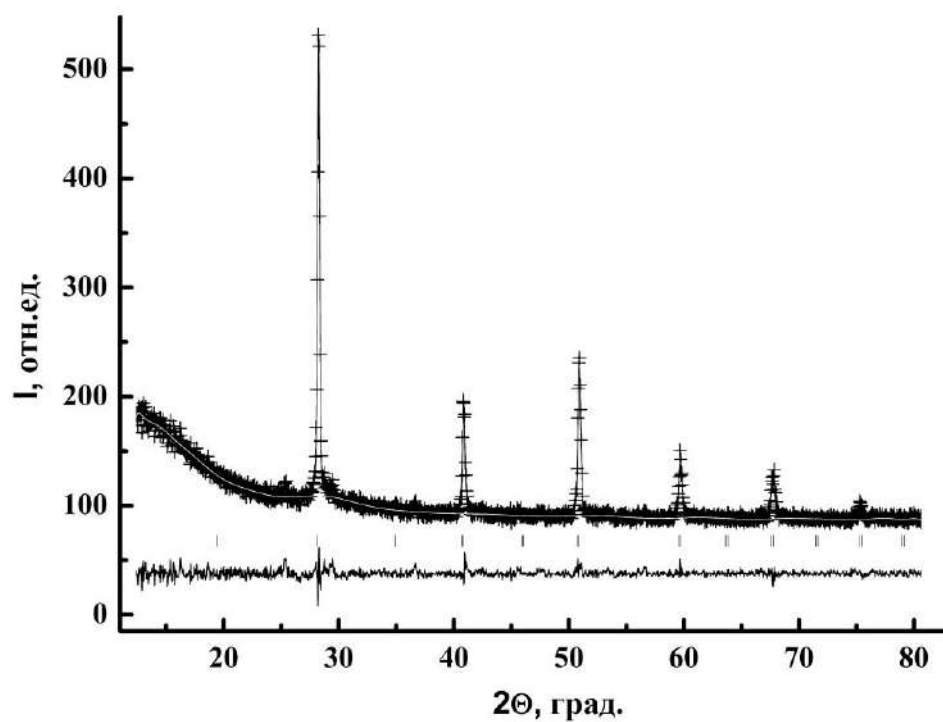


Рис. 1. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы фазы состава  $\text{Ag}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$

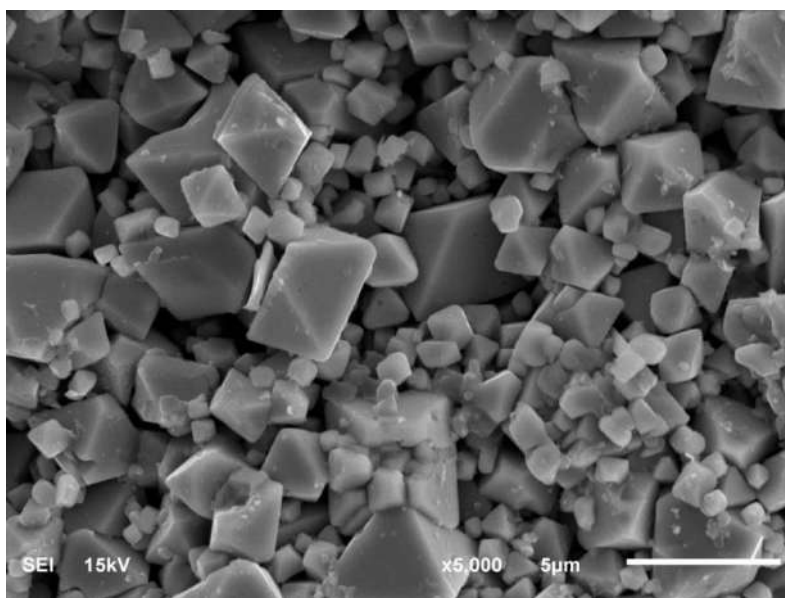


Рис. 2. Микрофотография образца состава  $\text{Ag}_{0.6}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_6$ , спеченного при 1373 К

Для синтезированных керамических материалов со структурой типа перовскита установлено, что медленно охлажденные образцы от температуры последнего отжига (1373 К), при комнатной температуре характеризуются невысокими значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon \approx 10$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta \approx 0.004$  при  $f = 1$  кГц). Исследуемые образцы не проявляют сильной диэлектрической дисперсии и ярко выраженных максимумов на температурных зависимостях диэлектрических проницаемости и потерь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Титов, С.В. Модифицирование твердых растворов системы  $\text{NaNbO}_3\text{-LiNbO}_3$  различными ионами / С.В. Титов, Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, В.В. Титов, Л.А. Шилкина, С.И. Шевцова // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 334–345.

2 Song, Li. Novel  $\text{AgNbO}_3$ -based lead-free ceramics featuring excellent pyroelectric properties for infrared detecting and energy-harvesting applications via antiferroelectric/ferroelectric phase-boundary design / Li Song, Hengchang Nie, Genshui Wang, Ningtao Liu, Mingxing Zhou, Fei Caoa, Xianlin Dong // J. Mater. Chem. – 2019. – № 7. – P. 4403–4414.

3. Лупицкая, Ю.А. Образование соединений в системе  $\text{Ag}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$  при нагревании / Ю.А. Лупицкая, Д.А. Калганов, М.В. Ключева // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 252–256.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00269



Т.А. Благова, Е.В. Третьяченко, доц., к-д хим. наук,

М.А. Викулова, доц., к-д хим. наук

(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов)

С.И. Саунина, доц., к-д физ.-мат. наук

(ФГБОУ ВО «ЧелГУ», г. Челябинск)

## **УДАЛЕНИЕ Cr(VI) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ**

Шестивалентный хром Cr(VI) является высокотоксичным загрязняющим веществом, обладающим канцерогенным и мутагенным действием, который опасен для биологических систем и может легко проникать в пищевые цепи [1]. Загрязнение воды Cr(VI), в основном, вызвано промышленными сточными водами гальванических производств, дубления кожи, обработки металлов, фотографирования, атомных электростанций и текстильной промышленности [2]. Одним из наиболее предпочтительных методов очистки сточных вод от Cr(VI) является восстановление Cr(VI) до Cr(III), поскольку Cr(III) считается нетоксичным и является важным микроэлементом для человека [3]. Кроме того, он может быть осажден из раствора в форме Cr(OH)<sub>3</sub> и удален в виде твердых отходов. Недостатком такого подхода является необходимость утилизации данных твердых отходов.

В настоящее время адсорбция стала наиболее универсальной и широко используемой технологией, а активированный уголь – наиболее часто используемым сорбентом. Однако использование активированного угля является дорогостоящим, поэтому в последние годы возрос интерес к использованию других альтернативных адсорбирующих материалов. Известно об удалении хрома из сточных вод с использованием бактерий, грибов, водорослей и различных растений, но хотя эти материалы демонстрируют хорошие характеристики в лабораторных условиях, их использование для крупномасштабных очистных сооружений неприемлемо из-за недостаточного количества [2].

В связи с этим поиск новых перспективных реагентов для удаления Cr(VI) из водных растворов является актуальной задачей.

Как показано в предыдущих работах [4], полититанат калия (ПТК) является прекрасным прекурсором для получения функциональных материалов различного назначения посредством эффективного извлечения ионов металлов из водных растворов за счет процессов сорбции и ионного обмена. Кроме того, переменная валентность титана в составе ПТК (Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup>) может способствовать

восстановлению шестивалентного хрома до трехвалентного состояния.

Цель работы – исследовать эффективность удаления Cr(VI) из водных растворов с использованием полититаната калия.

ПТК синтезирован по методике [5]. Исследование эффективности удаления Cr(VI) из водных растворов проведено при дозе ПТК 10 г/л, концентрации раствора Cr(VI) 0,25-7,50 ммоль/л, варьировании pH в зависимости от концентрации 6,9-10,7. Время взаимодействия – 4 часа. Остаточная концентрация ионов Cr(VI) определена по реакции с дифенилкарбазидом спектрофотометрическим методом (спектрофотометр Evolution 300 THERMO SCIENTIFIC (США)) при  $\lambda_{\max} = 540$  нм. Содержание Cr(III) в растворе рассчитано по разности концентраций общего и шестивалентного хрома.

Экспериментальная сорбционная емкость (Q, мг/г) рассчитана по формуле:

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \times 100\% \quad (1)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация ионов хрома в растворе, мг/л;  $C_t$  – концентрация ионов хрома в растворе в момент времени t, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса ПТК, г.

Эффективность восстановления ионов Cr(VI) до Cr(III) полититанатом калия (Э, %) рассчитана по формуле:

$$\text{Э, \%} = \frac{C_{\text{общ.}} - C_{\text{Cr(VI)}}}{C_{\text{общ.}}} \times 100\% \quad (2)$$

где  $C_{\text{общ.}}$  – общая концентрация ионов хрома в растворе, мг/л;  $C_{\text{Cr(VI)}}$  – концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе, мг/л.

Результаты удаления Cr(VI) из водных растворов обработаны с использованием сорбционных моделей. Наибольшее соответствие экспериментальных данных получено для уравнения адсорбции Фрейндлиха (уравнение (3) и рис. 1):

$$\lg Q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_{\text{равн.}} \quad (3)$$

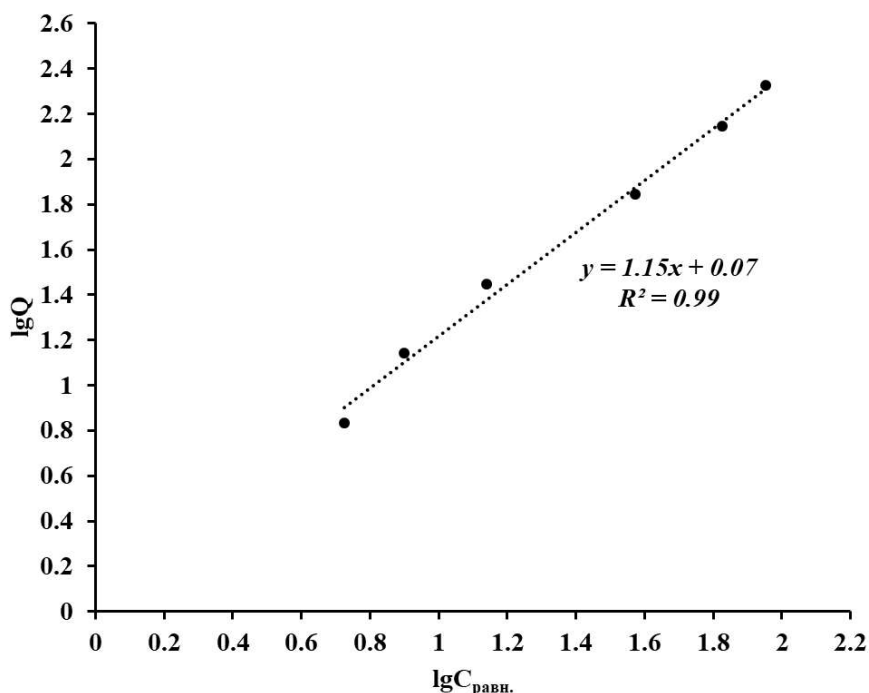


Рисунок 1 – Экспериментальные данные по удалению ионов Cr(VI) полтитанатом калия в координатах линейного уравнения Фрейндлиха

Модель Фрейндлиха применяется для описания процесса сорбции на гетерогенных поверхностях и подразумевает взаимодействие между адсорбированными молекулами, а также экспоненциальное распределение сорбционных центров и энергий.

Линейная зависимость позволяет определить константы:  $K_F = 1,2 \text{ (л)}^{1/n} \text{ (мг)}^{1-1/n} / \text{г}$ , соответствующая сорбционной емкости и  $n = 0,7$ , показывающая интенсивность сорбции.

Кроме того, установлено, что при  $\text{pH} = 10,5$  эффективность восстановления Cr(VI) до Cr(III) полтитанатом калия превышает 75 %.

Таким образом, полтитанат калия обладает комплексным механизмом удаления Cr(VI) из водных растворов, при этом эффективность удаления превышает 97 %, из которых 75 % сопровождается процессом восстановления Cr(VI) до Cr(III).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Barrera-Díaz C.E., Lugo-Lugo V., Bilyeu B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction // Journal of hazardous materials. – 2012. – V. 223. – P. 1-12.

2. Mohan D., Pittman Jr C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water // Journal of hazardous materials. – 2006. – V. 137. – №. 2. – P. 762-811.
3. Huang Y. et al. Efficient catalytic reduction of hexavalent chromium using palladium nanoparticle-immobilized electrospun polymer nanofibers // ACS applied materials & interfaces. – 2012. – V. 4. – №. 6. – P. 3054-3061.
4. Tretyachenko E. V. et al. Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates // Particuology. – 2014. – V. 17. – P. 22-28.
5. Sanchez- Monjaras T., Gorokhovsky A., Escalante- Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied  $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$  molar ratios // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – №. 9. – P. 3058-3065.

## ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОГАФНИЙКАРБОСИЛАНОВ

Постоянно возрастающие требования к высокотемпературным и высокопрочным наноструктурированным керамокомпозитам требуют проведения большого объема исследовательских работ направленных на создание новых материалов, обладающих комплексом свойств значительно превосходящих физико-механические показатели существующих материалов для работы в экстремальных условиях.

Элементоорганические олигомеры, в частности наногафнийкарбосиланы [1], являются предшественниками для получения компонентов высокотемпературных окислительностойких высокопрочных модифицированных кремнийкарбидных керамокомпозитов. Они позволяют применять принципиально иную «полимерную технологию» получения керамики пиролизом керамообразующих элементоорганических олигомеров.

Нами был исследован процесс пиролиза наногафнийкарбосиланов при 1500 °С в среде аргона и азота, получены образцы керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>). Процесс пиролиза проводили в две стадии. Первая стадия – пиролиз до 1100 °С в атмосфере аргона с получением рентгеноаморфной гафнийсодержащей карбидокремниевой керамики. Результаты исследований керамики–1100(Ar) методом порошковой рентгеновской дифракции приведены на рисунке 1.

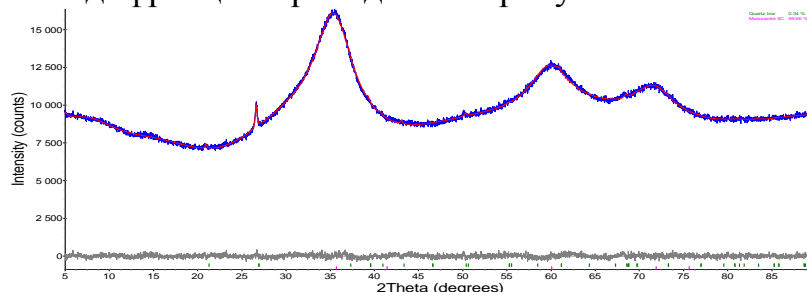


Рисунок 1 – Типичная дифрактограмма гафнийсодержащей карбидокремниевой керамики после первой стадии пиролиза при 1100°C в атмосфере аргона

Дифрактограммы образцов керамики–1100(Ar) были полностью описаны двумя фазами: сильно аморфизованным карбидом кремния (муассанит) в качестве основной фазы и углеродом (графит) (рисунок 1). Содержание графита не превышало 1.0 мас. %. Размер кристаллитов карбида кремния в образцах равен 1.2 – 3 нм.

В образцах керамики–1100(Ar), полученной после первой стадии пиролиза наногафнийкарбосиланов, не было найдено известных кристаллических фаз соединений гафния. Это показывало, что гафний в исследуемых образцах находится в аморфном состоянии или присутствует в образце как внедренный в кристаллическую решетку основной фазы [1,2]. Однако наличие гафния подтверждается рентгенофлуоресцентным методом анализа. Содержание гафния в керамических образцах составляло от 2.5 до 15.0 мас. %.

Поскольку в образцах керамики–1100(Ar) не было найдено известных кристаллических фаз соединений гафния, проводили вторую стадию пиролиза до 1500 °С в атмосфере аргона и азота.

Рентгеновские исследования образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>) показали, что образцы низкокristаллические, наблюдаемые в них фазы имеют наноразмерный характер, что выражено в сильном уширении линий, за исключением фазы углерода (рисунок 2).

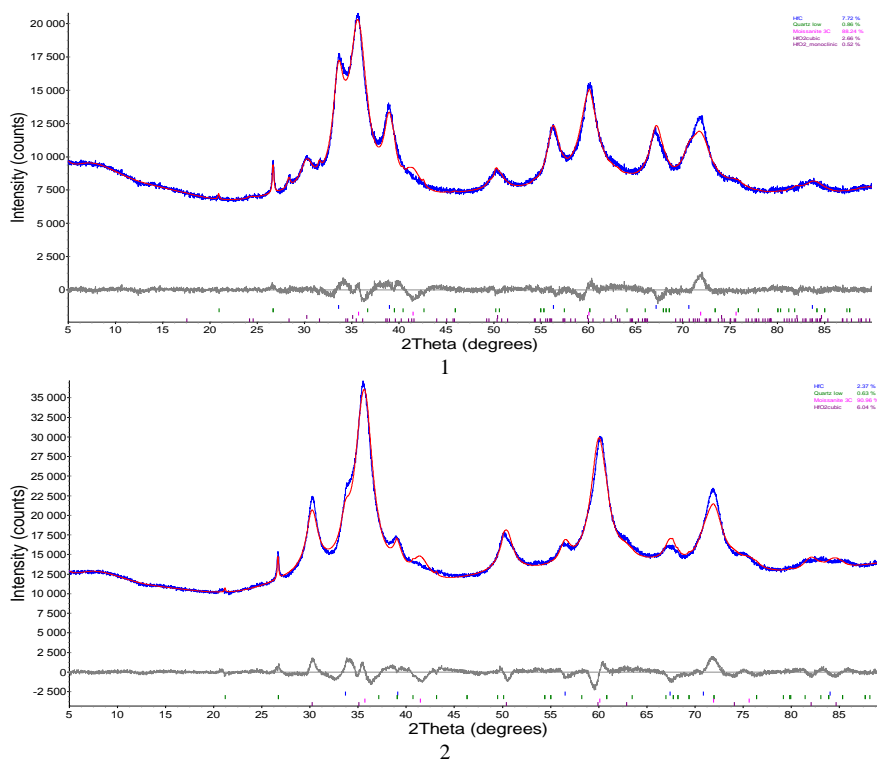


Рисунок 2 – Дифрактограммы образцов керамики: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N<sub>2</sub>)

В образцах керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>) наблюдаются фазы карбидов гафния и кремния, а также углерода, содержание последнего составляет 0.3 – 0.4 об. %. Фазовый состав образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>), рассчитанный по дифрактограммам (рисунок 2), представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав образцов керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>).

Тип фазы	Кристаллическая решетка	Параметры ячейки (Å)	Фазовый состав (об. %)	
			керамика–1500(Ar)	керамика–1500(N <sub>2</sub> )
C	ромбоэдрическая (R $\bar{3}m$ )	a = 2.46 c = 10.04	0.31	0.4
SiC	гексагональная (P6 <sub>3</sub> mc)	a = 3.07 c = 15.08	94.96	95.18
HfC	кубическая (Fm $\bar{3}m$ )	a = 4.64	4.23	3.05
HfO <sub>2</sub>	тетрагональная (P4 <sub>2</sub> /nmc)	a = 5.14 c = 5.25	0.47	1.37
	моноклинная (P2 <sub>1</sub> /c)	a = 5.12 b = 5.18 c = 5.29 $\beta$ = 99.3	0.03	–

На рисунке 3 представлены микрофотографии СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ поверхности керамики–1500(Ar) и керамики–1500(N<sub>2</sub>).

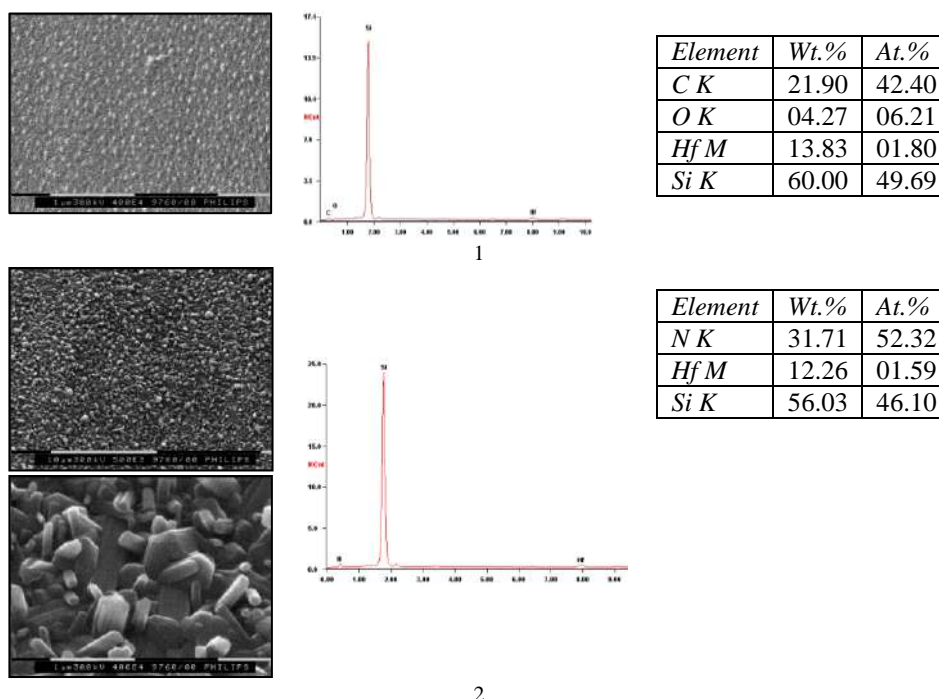


Рисунок 3 – СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ поверхности керамики: 1 – 1500(Ar); 2 – 1500(N<sub>2</sub>)

Установлено, что пиролиз керамики–1100(Ar) при 1500 °С в

атмосфере азота приводит к образованию на поверхности нитрида кремния (рисунок 3), при этом данные СЭМ с ЭДС для растертого в порошок образца керамики–1500(N<sub>2</sub>) (рисунок 4) аналогичны данным СЭМ образца керамики–1500(Ar) (рисунок 3.1). Это соответствует результатам рентгенодифракционных исследований (таблица 1).

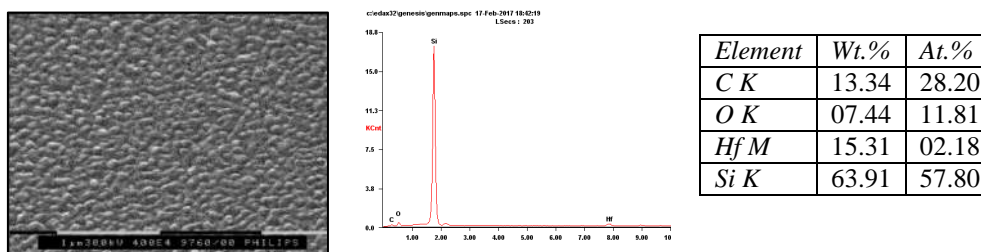


Рисунок 4 – СЭМ и рентгеновский элементный микроанализ поверхности растертого в порошок образца керамики–1500(N<sub>2</sub>)

Показано, что процесс пиролиза наногафнийкарбосиланов при 1500 °С в среде аргона и азота приводит к образованию низкокristаллической карбидокремниевой керамики, которая отличается не только химическим составом, но и морфологией поверхности. Необходимо отметить активность наногафнийкарбосиланов к следам кислорода. Об этом свидетельствует образование оксидов гафния как дополнительных фаз в процессе пиролиза при 1500 °С в аргоне и азоте. Причем среда, в которой проводят пиролиз, оказывает влияние только на поверхностный слой получаемой керамики. Именно поэтому пиролиз при 1500 °С в азоте приводит к образованию на поверхности в качестве дополнительных фаз нитрида кремния и углерода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Щербакова, М.Х. Блохина, П.А. Стороженко, Д.В. Жигалов, Д.Г. Сидоров, Т.Л. Апухтина, М.С. Варфоломеев, Д.В. Сидоров, М.Г. Кузнецова, Г.Ю. Юрков. Предкерамические наногафнийолигокарбосиланы. Неорган. материалы. 2014. Т.50. №4. С. 457-464.
2. G.I. Shcherbakova, P.A. Storozhenko, M.Kh. Blokhina, V.V. Shatunov, D.V. Sidorov, D.G. Sidorov, G.Yu. Yurkov. Nanometallocarbosilanes: synthesis, physicochemical properties, structure. J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. No 3. P. 232-242.
3. G.I. Shcherbakova, M.Kh. Blokhina, P.A. Storozhenko, D.V. Zhigalov, M.S. Varfolomeev, A.I. Drachev, G.Yu. Yurkov. Thermal transformation of nanohafniumcarbosilanes. Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 122–130.

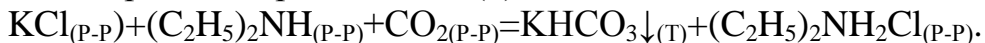


## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИЭТИЛАМИНА

Растворимость в четверной взаимной системе  $K^+$ ,  $(C_2H_5)_2NH_2+//Cl^-, HCO_3^- - H_2O$ , являющейся физико-химической основой процесса синтеза гидрокарбоната калия в кристаллическом виде из хлорида калия, диоксида углерода и диэтиламина, изучена при  $25^\circ C$  (определены составы невариантных точек и жидких фаз на линиях моновариантного равновесия).

На основе полученных данных разработана технологическая схема, которая после проверки лабораторными экспериментами показала возможность получения гидрокарбоната калия с качеством, близким к реактивному марки "Ч" [1-4].

В технологической схеме (рис.) очищенный рассол из стадии (1) поступает на смешение с хлоридом калия, диэтиламином и проводится процесс карбонизации (2):

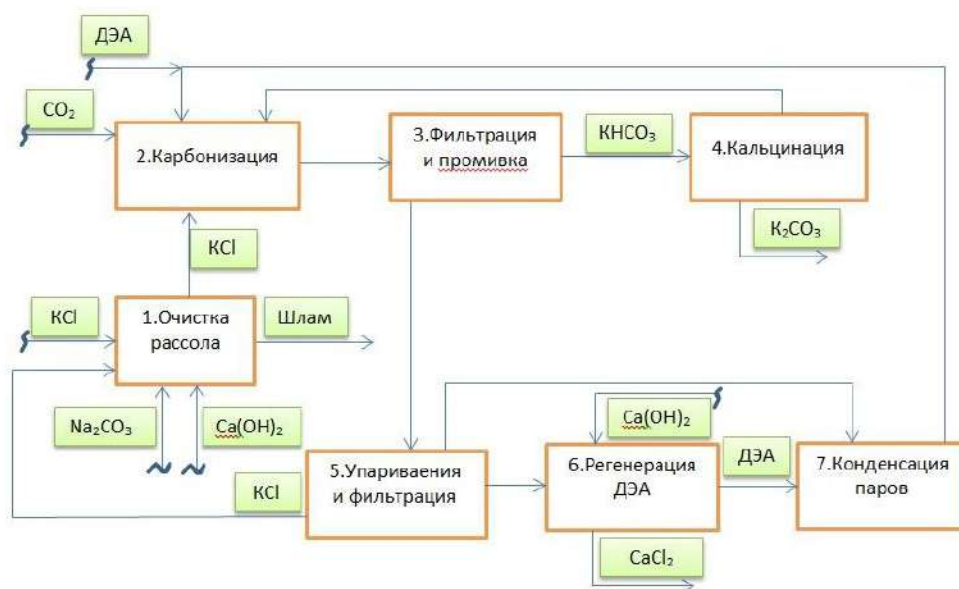


Образовавшаяся суспензия гидрокарбоната калия в маточном растворе хлорида диэтиламмония отводится на стадию (3), где осадок гидрокарбоната калия отфильтровывается и промывается водой. Промывной раствор (фильтровая жидкость) направляется на стадию (5), где проводится упаривание в две стадии: дегазация жидкости и кристаллизация непрореагировавшего хлорида калия с получением маточного раствора хлорида диэтиламмония.

Суспензия, полученная в результате упаривания, разделяется на твердую (хлорид калия) и жидкую (насыщенный раствор хлорида диэтиламмония) фазы. Влажные кристаллы хлорида калия направляются на стадию (1), где они смешиваются с рассолом хлорида калия.

Растворы хлорида диэтиламмония направляются на стадию (6), где производится регенерация диэтиламина и при избытке гидроксида кальция смешиваются с гашеной известью, а полученная реакционная смесь направляется в барабанную вращающуюся печь с наружным обогревом продуктами сгорания органического топлива.

Гранулированный хлорид кальция, содержащий оксид кальция, с выгрузочного конца барабана попадает в барабанный холодильник и направляется в соответствующие стадии. Образовавшаяся в результате реакции парогазовая фаза, содержащая диэтиламин и воду, направляется на стадию (7), где она охлаждается и из неё конденсируется диэтиламин и вода, направляемые на стадию (2). Особенностью процесса получения гидрокарбоната калия в



многокомпонентной системе с высаливанием, является использование простой и малоэнергоёмкой схемы получения продукта.

Таким образом на основе хлорида калия ООО “Дехканабадский калийный завод” можно организовать производство поташа с 86-97 % - ным извлечением калия готовый продукт.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.У. Эркаев., А.Н.Бобокулов Калий хлорид-аммоний хлорид-сув системасининг 20,40,60 ва 80<sup>0</sup>С даги изотермик диаграммаларини ўрганиш// «Умидли кимёгарлар-2015» Ёш олимлар, магистрантлар ва бакалавриат талабаларини XXIV- илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами -2-том, Тошкент-2015 й.-31-32 бет.
2. А.У.Эркаев., З.К.Тоиров., А.Н.Бобокулов. ,С.Азларов., Д.Байраева. Исследование процесса получения карбоната калия. // Материалы 9-й международной научной конференции «Горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные перспективы развития» Навои - 2016 г. - 433 с.

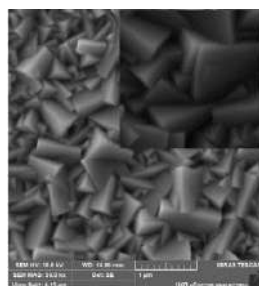
3. A.N.Boboqulov., A.U.Erkaev., Z.K.Toirov. Исследование процесса получения гидрокарбоната кальция с применением диэтиламина.// UNIVERSUM:Ximiya i biologiya, № 10, Moskva-2017g.

4. А.Н.Бобоқулов., А.У.Эркаев., З.К.Тоиров., Кучаров Б.Х. Исследование процесса карбонизации растворов хлорида калия в присутствии диэтиламина. // Современные проблемы и перспективы химии и химико- металлургического производств, республиканская научно-техническая конференция.Навоий-2018. -38-39 с.

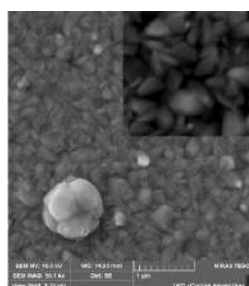
## МОРФОЛОГИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ СТРОНЦИЕМ

Настоящая работа посвящена получению и исследованию морфологии наноструктурированных пленок PbS, пригодных для tandemных солнечных элементов, а также фотоприемников ИК-диапазона. Формирование тонкопленочных слоев PbS осуществлялось гидрохимическим осаждением, обеспечивающим регулирование морфологических, структурных и функциональных свойств путем введения легирующих добавок в реакционную ванну. В ее состав входили ацетат свинца, цитрат натрия, выполняющий роль лиганда для ионов  $Pb^{2+}$ , щелочной агент, тиомочевина в качестве поставщика ионов серы  $S^{2-}$  и легирующие добавки (соли йодида аммония  $NH_4I$  и хлорида стронция  $SrCl_2$ ).

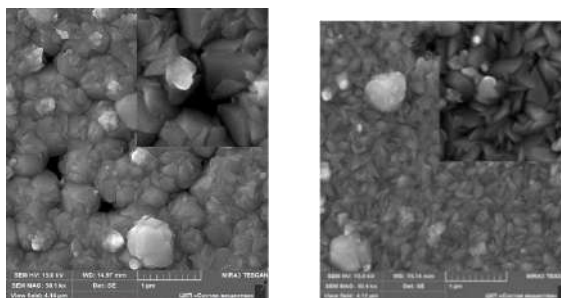
На Рис. приведены микроизображения пленок PbS, допированных как йодом (PbS:I), так и дополнительно стронцием (PbS:I, Sr). Пленке PbS, осажденной на ситалловой подложке (а), характерна плотноупакованная структура, сформированная из кристаллитов с четкими гранями, ориентированными в плоскости (111). При введении в реакционную смесь  $NH_4I$  (б) образуется пленка PbS (I) со сглаженной огранкой зерен. Введение в реакционную смесь минимальной концентрации  $SrCl_2$  (0.05 ммоль/л) приводит к нарушению полиэдрической формы и формированию глобульной структуры (в). С ростом концентрации соли стронция в реакторе до 5 ммоль/л (г) наблюдается уменьшение размера частиц и уплотнение структуры пленки.



а



б



6

2

Рис. Микрофотографии пленок PbS (а), PbS(I) (б) и PbS(I, Sr) при содержании реакционной ванны  $\text{SrCl}_2$  0.05 ммоль/л (в) и 5 ммоль/л (г)

Оцененный по уширению дифракционных отражений средний размер частиц в пленках PbS (1), PbS(I) (2) и PbS(I, Sr), полученных из реакционной ванны, содержащей 0.05 ммоль/л или 5 ммоль/л  $\text{SrCl}_2$ , увеличивается от  $65 \pm 15$  до  $380 \pm 50$  нм.

Ж. Болатова, студент  
(ТПУ, Томск, Россия)

А.Ю. Годымчук, доцент, к.т.н.  
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Ю.В. Папина, студент  
(НЦУ, Таюань, Тайвань)

## АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ

### Введение

Благодаря высокой токсичности наночастиц ZnO по отношению к *Escherichia coli* [1] и *S. aureus* [2] их можно использовать для удобрения почв и контроля пестицидов в сельском хозяйстве [3]. При этом в ряде применений наночастицы удобно использовать в виде водных суспензий с контролируемыми свойствами.

В водной среде благодаря высокой поверхностной энергии наночастицы, склонны к интенсивной агрегации, для предотвращения которой можно добавлять в систему поверхностно-активные вещества и получать устойчивые коллоиды наночастиц [4]. Литературный обзор показал, что аминокислоты могут адсорбироваться на поверхности наночастиц ZnO [5], однако, данных о совместном влиянии аминокислот на агрегативные свойства наночастиц отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы являлось определение влияния состава среды на агрегативную устойчивость суспензий в растворах низкомолекулярных аминокислот.

### Экспериментальная часть

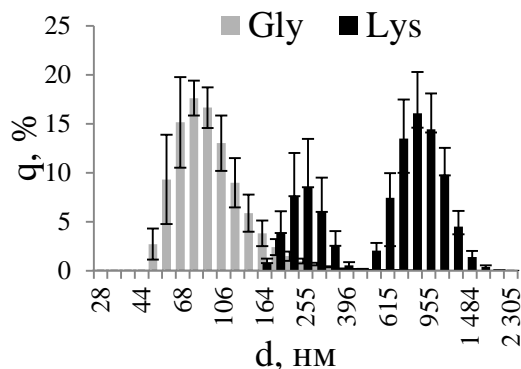
В работе исследовали наночастицы ZnO со средним размером 23 нм (данные просвечивающей электронной микроскопии, JEM-1400, Jeol, Япония), полученные плазмохимическим методом в Plasmachem Ltd. (Германия). Наночастицы выдерживали в 0,1 М растворах низкомолекулярных аминокислот (глутаминовая кислота – Glu, глицин – Gly, цистеин – Cys и лизин – Lys) и их смесей, приготовленных на основе водного 0,14 М раствора NaCl (pH = 6,5). Растворы готовили на основе дистиллированной воды (pH = 6,11±0,2, проводимость 0,2 мкС/см, дистиллятор D-30938, Gesellschaft Labortechnik mbH, Германия) при 22±2°C. Навеску веществ брали с помощью аналитических весов AND GR-202 (A&D CoLtd., Япония, точность ± 0,0001 г). pH растворов и суспензий доводили с помощью кислотно-основного титрования 0,1 М растворами NaOH и HNO<sub>3</sub>. Значение pH определяли с помощью pH метра 150-МИ

(Измерительная техника, РФ). Концентрация порошка в суспензии составила 50 мг/л и была подобрана экспериментально для получения воспроизводимых данных при проведении дисперсионного анализа. После добавления частиц суспензию в течение 10 минут обрабатывали в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт).

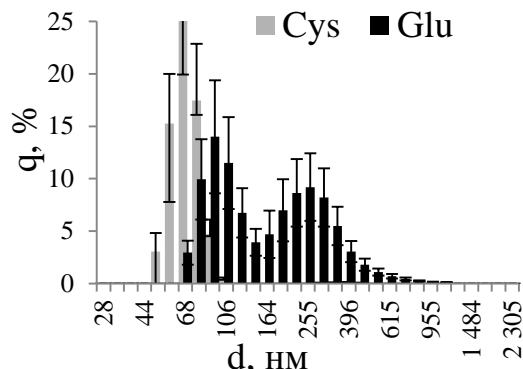
Агрегативную устойчивость суспензий оценивали через изменение  $\zeta$ -потенциала, распределения частиц по размерам и среднего размера наночастиц в суспензиях с помощью метода динамического рассеяния света. В основе этого метода лежит расчет распределения по размерам ансамбля совокупности хаотично движущихся частиц (Броуновская диффузия) в растворе, облучаемых монохромным источником света (лазером), на основе измерения интенсивности рассеяния, измеряемой детектором, размещенным в некоторой точке пространства, зависящей от относительной позиции частиц в рассеивающем объеме. Измерения проводили с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США) при 25°C. Прибор оснащен He-Ne-лазером мощностью 4 мВт с длиной волны 633 нм. Измерения проводили в углу обнаружения 173°, позиции в кювете автоматически определялись программным обеспечением. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную капиллярную кювету (определение  $\zeta$ -потенциала) или многоразовую кювету (определение размеров). Измерения проводили не менее трех раз. Эксперимент повторяли два раза в разные дни.

#### Результаты и их обсуждение

Согласно данным дисперсионного анализа в растворах аминокислот наночастицы образуют агрегаты с достаточно широким распределением (рис. 1 и 2). Так, для суспензий характерны следующие распределения: в Gly – 68...141 нм, в Cys – 59...91 нм, в Lys – 190...955 нм, и в Glu – 91...220 нм. При этом в глицине (рис.1а) и цистеине суспензии характеризуются мономодальным распределением (рис.1б), а в лизине (рис.1а) и глутамине – бимодальным (рис.1б). В бинарных смесях распределение частиц составляет 122...1281 нм для смеси Lys:Cys, 342...955 нм – в Lys:Glu, 458...1106 нм – в Lys:Gly и 91 ...295 нм – в Lys:Gly:Glu:Cys. Частицы образуют две фракции (Lys:Cys, рис.2б). В суспензиях с содержанием всех аминокислот на кривой распределения наблюдается один широкий пик (рис.2а), а распределение составляет 91...295 нм.

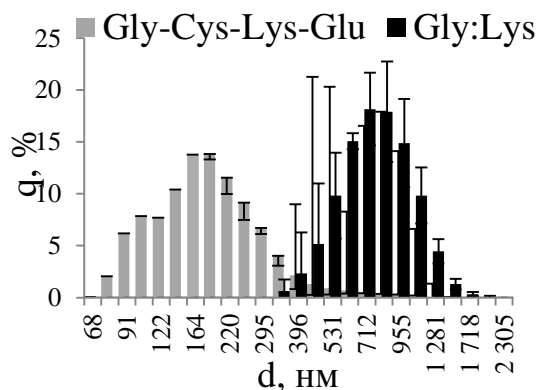


(a)

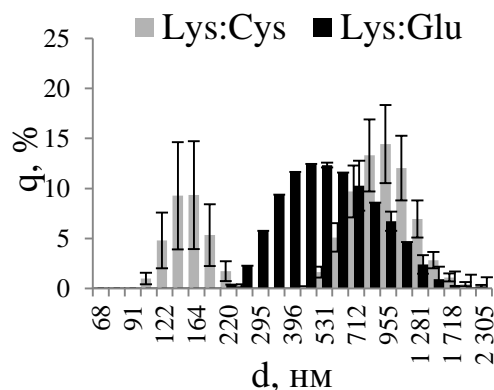


(б)

Рис.1. Распределение наночастиц ZnO по размерам в растворе аминокислот: Gly и Lys (a), Cys и Glu (б).



(a)



(б)

Рис. 2. Распределение наночастиц ZnO по размерам в растворах смеси аминокислот: Gly-Lys и Gly-Cys-Lys-Glu (a), Lys:Cys и Lys:Glu (б).

Обобщить данные дисперсионного анализа можно сравнением рассчитанного среднего значения. Установлено, что при переходе от неионогенных к ионогенным аминокислотам степень дисперсности образующихся суспензий наночастиц ZnO уменьшается: так, в ряду аминокислот Cys...Gly...Glu...Lys средний размер агрегатов составляет  $48 \pm 40 \dots 103 \pm 27 \dots 193 \pm 125 \dots 697 \pm 325$  нм, соответственно. При этом коагулирующее действие лизина превалирует в бинарных смесях аминокислот. Показано, что при добавлении Lys в любой раствор в качестве второго ПАВ степень дисперсности резко падает: так, средний размер агрегатов увеличивается в Lys:Cys и Lys:Gly – в 14 раз, а в Lys:Glu – в 7 раз. Однако, при приготовлении смеси из всех аминокислот, действие нейтральных и кислотных аминокислот превалирует и размер частиц не превышает  $208 \pm 53$  нм.

Сравнение электрокинетических свойств показало, что при заданных условиях для всех частиц характерно образование неустойчивых суспензий с отрицательным зарядом: в Cys и Gly –



-13,3 ± 1,2 ... -11,33 ± 0,55 мВ, в Glu и Lys – -10,73 ± 1,09 ... -8,74 ± 0,23. Очевидно, что кислотность аминокислоты в данном случае слабо влияет на величину заряда. В силу получения наименее устойчивых суспензий в Lys, мы добавили другие аминокислоты и получили, что в смесях Lys:Glu...Lys:Gly...Lys:Cys заряд частиц увеличивается и составляет -5,58 ± 0,2 ... -7,7 ± 0,7 ... -15,8 ± 1,1 мВ.

Таким образом, в работе показано образование неустойчивых коллоидов наночастиц ZnO со средним размером 23 нм с зарядом -6...-10 мВ, размер которых увеличивается в ряду аминокислот Cys...Gly...Glu...Lys. Максимальная степень дисперсности достигнута в растворе цистеина: размер 48 ± 41 нм, -13,3 ± 1,2 мВ. В бинарных смесях аминокислот размеры агрегатов увеличиваются в 7...14 раз, но при смешивании всех аминокислот образуются дисперсии с размером не более 250 нм и с -11 мВ.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00438.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Josea, A., Devia, S., Pinheiroa, D., Narayana, L. Electrochemical synthesis, photodegradation and antibacterial properties of PEG capped zinc oxide nanoparticles // Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology. – 2018. – Vol.187.

2 Navale<sup>1</sup>, G.R., Thripuranthaka, M., Late, D.J. and Shinde, S.S. Antimicrobial Activity of ZnO Nanoparticles against Pathogenic Bacteria and Fungi // Nanotechnology & Nanomedicine. – 2015. – Vol. 3.

3 Sabir, S., Arshad, M., and Chaudhari, S.K. Zinc Oxide Nanoparticles for Revolutionizing Agriculture: Synthesis and Applications // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol.2014. – P.1 – 8.

4 Zhong, Q.P., Matijević, E. Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation // Journal of Materials Chemistry. – 1996. – Vol.6.

5 Irrera, S., Costa, D., Marcus, P. DFT periodic study of adsorption of glycine on the (0001) surface of zinc terminated ZnO // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. – 2009. – Vol.903.

Н.А. Бондарева, аспирант  
П.П. Пурыгин, проф., д-р хим. наук  
(Самарский национальный исследовательский университет имени академика  
С.П. Королева, Самара, Россия)

## **СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ РЯДА СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ТАУРИНА**

Объект исследования: 5 субстанций веществ, впервые синтезированных на кафедре неорганической химии Самарского Университета (г. Самара, Россия).

Цель исследования: определение биологической активности впервые синтезированных веществ.

Задачи исследования:

Изучение влияния впервые синтезированных соединений и препаратов сравнения на агрегацию тромбоцитов, индуцированной АДФ и коллагеном, в условиях *in vitro* на донорской крови человека.

Расчет показателей LD50.

Материалы и методы.

Вся экспериментальная работа выполнена на кафедре биологической химии ФГБОУ ВО БГМУ Минздрава России в соответствии с рекомендациями "Руководства по доклиническому изучению новых фармакологических веществ [1].

Эксперименты в условиях *in vitro* выполнены на крови здоровых доноров-мужчин в возрасте 18-24 лет. Общее количество доноров составило 59 человек. Забор крови для исследования соединений в отношении системы гемостаза проводился из кубитальной вены с использованием систем вакуумного забора крови BD Vacutainer® (Becton Dickinson and Company, США). В качестве стабилизатора венозной крови использовался 3,8% раствор цитрата натрия в соотношении 9:1. Все тесты проводились на обогащенной и обедненной тромбоцитами плазмах. Образцы богатой тромбоцитами плазмы получали центрифугированием цитратной крови при 1000 об/мин в течение 10 минут, бестромбоцитарной плазмы - при 3000 об/мин в течение 20 минут. В работе использовалась центрифуга ОПН-3.02 (ОАО ТНК "ДАСТАН", Киргизия).

Исследование влияния на агрегацию тромбоцитов проводили по методу Born (Born G.G.V.Nature (London).-V.194.) на агрегометре "Thromlite-1006A" (Россия) и лазерном анализаторе агрегации тромбоцитов "Биола 230LA" (ООО НПФ «БИОЛА»,

Россия). Определение антиагрегационной активности исследуемых веществ и препаратов сравнения проводили в конечной концентрации  $2 \times 10^{-3}$  моль/л. В качестве индукторов агрегации использовали аденозиндифосфат (АДФ) в концентрации 20 мкг/мл и коллаген в концентрации 5 мг/мл производства “Технология-Стандарт” (Россия, г. Барнаул).

Результаты исследования обработаны с применением статистического пакета Statistica 10,0 (StatSoft Inc, США).

Метод синтеза солей таурина:

К раствору (0,032 моль) соединения (1–5) в 100 мл дистиллированной воды добавляют в виде порошка 0,016 моль карбоната щелочного металла (Li, Na, K) или оксида щелочноземельного металла (Mg, Ca) при перемешивании. Далее смесь нагревают при  $100^{\circ}\text{C}$  в течение часа при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Осадок фильтруют в случае соединений таурат Na, таурат Ca, растворитель (воду) упаривают и получают соединения: таурат натрия, таурат магния, таурат лития, таурат калия, аминокaproновая кислота (АК) и таурин [2].

Результаты исследования:

Растворение соединений проведено в водно-спиртовом растворе при нагревании. К исследованию допускались прозрачные растворы веществ, не образующие осадка в течение минимум 2 часов отстаивания при комнатной температуре после растворения. Конечная концентрация спирта малорастворимых в воде веществ не превышала 5%. Хранение разведенных веществ проводилось в условиях холодильника при температуре  $+2$ – $+8^{\circ}\text{C}$  не более 4 суток [3].

Показатели антиагрегационной активности новых веществ представлены в таблице 2.

Таблица 2. - Показатели антиагрегационной активности исследуемых веществ и препаратов сравнения, Ме (0,25-0,75).

№	Шифр	АДФ, %	p	Коллаген, %	p
1.	Таурат магния	-1,7 (-0,5/-3,3)	$p_5=0,001$	- 1,5 (1,3-2,7)	$p_5=0,3$
2.	Таурат лития	1,7 (0,8-3,6)	-	1,1 (0,7-2,4)	-
3.	Таурат натрия	4,5 (5,3-9,1)	-	5,7 (5,1-8,9)	-
4.	Таурат калия	8,5 (7,3-10,1)	$p_1=0,3$ $p_2=0,001$ $p_3=0,003$	9,7 (7,4-10,5)	$p_1=0,003$ $p_2=0,002$
5.	АК+таурин	11,8 (8,7-12,5)	$p_1=0,007$ $p_2=0,004$ $p_3=0,09$	12,3 (10,5-13,9)	$p_1=0,003$ $p_2=0,008$ $p_3=0,001$ $p_4=0,0003$

Примечание: данные достоверны в сравнении с контролем при  $p < 0,05$ ;  $n=6$ . Уровень статистической значимости различий в сравнении с эуфиллином (p1), кофеин-бензоат натрия (p2), аспирином (p3), пентоксифиллином (p4), этамзилатом (p5).

#### Выводы

1. Синтезированы соли тауратов лития, калия, магния, натрия, кальция.
2. Соединения показали различной степени выраженности влияние на функциональную активность тромбоцитов.
3. Таурат магния проявил проагрегантный эффект, увеличивая агрегацию тромбоцитов, индуцированную АДФ на 1,5%, а коллагеном на 1,7% в сравнении с контролем, что уступает значениям этамзилата.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств. Часть первая. - М.: Гриф и К, 2012. - 944 с.).
2. Синтез и изучение антиоксидантных свойств производных  $\alpha$ -аминокислот и таурина /Усков В. Г., Ермохин В.А., Гильмутдинова А. С., Пурыгин П. П., Болотова Т. В. // Бутлеровские сообщения. – 2018. Т. 54. № 4. С. 75-81.
3. Фархутдинов, Р.Р. Методики исследования хемилюминесценции биологического материала на хемилюминометре ХЛ-003 / Р.Р. Фархутдинов, С.И. Тевдорадзе // Методы оценки антиоксидантной активности биологически активных веществ лечебного и профилактического назначения: Сборник докладов. Под ред. проф. Е.Б. Бурлаковой. - М.: Изд-во РУДН, 2005. - С. 147-154

В.А. Борисова  
(ФГБОУ ВО СПб УГПС МЧС России, Санкт-Петербург)

## **СНИЖЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ ТРАНСПОРТА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ, ПРИМЕНЯЮЩИХСЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ**

Одними из самых пожароопасных технологических процессов в настоящее время являются процессы производства, технического обслуживания, ремонта и в целом эксплуатации транспортных средств. В самолетостроении, в строительстве корабельных судов и в космических технологиях, а также при изготовлении сверхпрочных и легких тросов и канатов, оплетки кабелей, изоляции электродвигателей применяются различные полимерные материалы, в том числе и полиарамидные волокна. Обусловлено это во многом их отличными термическими и механическими характеристиками.

Так, например, при температурах до  $\sim 160^{\circ}\text{C}$  прочность волокон полиарамидов меняется на  $\sim 3\text{--}4\%$ . При повышении температуры до  $\sim 180^{\circ}\text{C}$ , изменения прочности составляет  $\sim 25\%$ , а при воздействии температуры  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  прочность уменьшится почти в 3 раза. При температуре  $\sim 250^{\circ}\text{C}$  волокно начнет терять свою прочность со скоростью в 5 раз быстрее, чем при  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ .

Воздействие воды и водяного пара негативно влияет на прочность полиарамидных волокон. Согласно [1], при значении  $\text{pH} = \sim 3\text{--}6$  процент остаточной прочности при разрушении проходит через максимум, в области нейтральной воды при  $\text{pH}$  от 4 до 8 остаточная прочность  $\geq 80\%$ .

Эти факты наглядно демонстрируют, что полиарамидные материалы подвержены разрушению под влиянием ряда факторов. Поэтому для предотвращения повреждения корпусов транспортных средств применяется модификация волокон полиарамидов углеродными наноструктурами.

В качестве метода совершенствования материалов корпусов транспортных средств был предложен и проанализирован вариант модификации полиарамидного материала (кевлара) путем введения в структуру образцов углеродных наноструктур (УНС) – «TUBALL Nanotubes» [2], астралены [3], углерон [4] и их смеси.

Объектом проведенного исследования выступили полиарамидные нити, модифицированные спиртовыми суспензиями с содержанием УНС и наполненными наночастицами углерода эпоксидными композициями. Подготовка модифицирующих растворов с добавлением УНС проводилась при температуре 20°C путем ультразвукового диспергирования (УЗД) наночастиц в этаноле/в объеме низкомолекулярного отвердителя при воздействии источника ультразвука. В результате был получен ряд модифицирующих веществ.

Характеристики модифицированных волокон полиарамидов были исследованы с использованием метода дифференциально-термического анализа (ДТА) согласно методике [5].

В интервале температур 150–350°C наибольший тепловой эффект наблюдается для контрольного образца необработанного кевлара (рисунок 1).

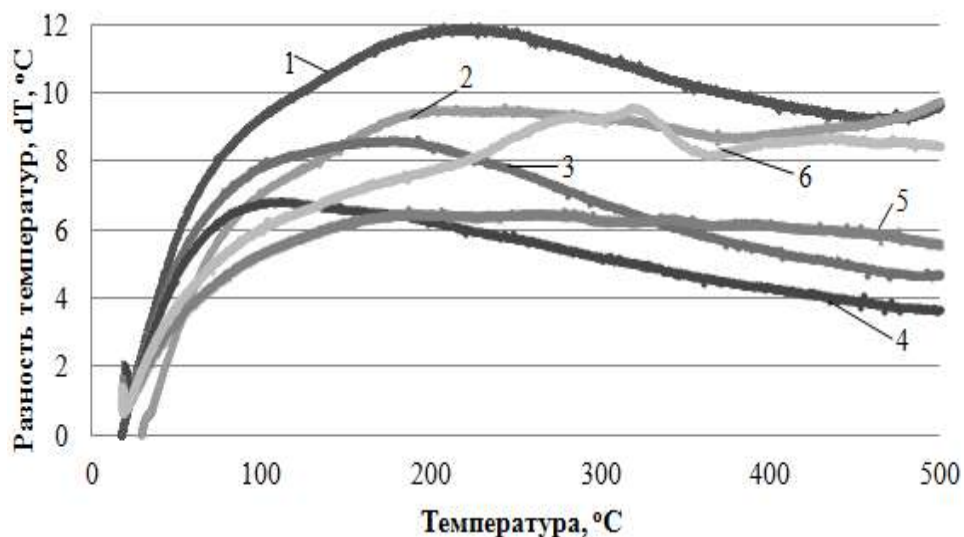


Рисунок 1 – Результаты ДТА нитей кевлара: 1 - немодифицированный кевлар, 2 – кевлар, модифицированный смесью астрален/углерон, 3 – Кевлар, модифицированный углероном, 4 – Кевлар, модифицированный астраленом, 5 – Кевлар, модифицированный нанокомпозитом «ЭпоксиПАН» с добавлением УНТ, 6 - Кевлар, модифицированный нанокомпозитом «ЭпоксиПАН» с добавлением астралена

Температура термической деструкции контрольного образца кевларового волокна и модифицированного спиртовой суспензией «астрален/углерон» составляет порядка 470°C. Для образцов, подвергшихся модификации спиртовой суспензией с астраленами и суспензией с углероном, резкого изменения температуры не наблюдается вплоть до 500°C, что свидетельствует о более высокой термической стойкости данного образца.

Для образца кевлара, обработанного составом «ЭпоксипАН» с добавлением астраленов, отражено увеличение температуры начала термической деструкции и температуры воспламенения порядка 100°C.

Кроме того, стоит отметить, что спектр комбинационного рассеяния кевлара (рисунок 2), модифицируемого смесью нанокompозита «ЭпоксипАН» с астраленом, имеет отличительные от контрольного образца черты.

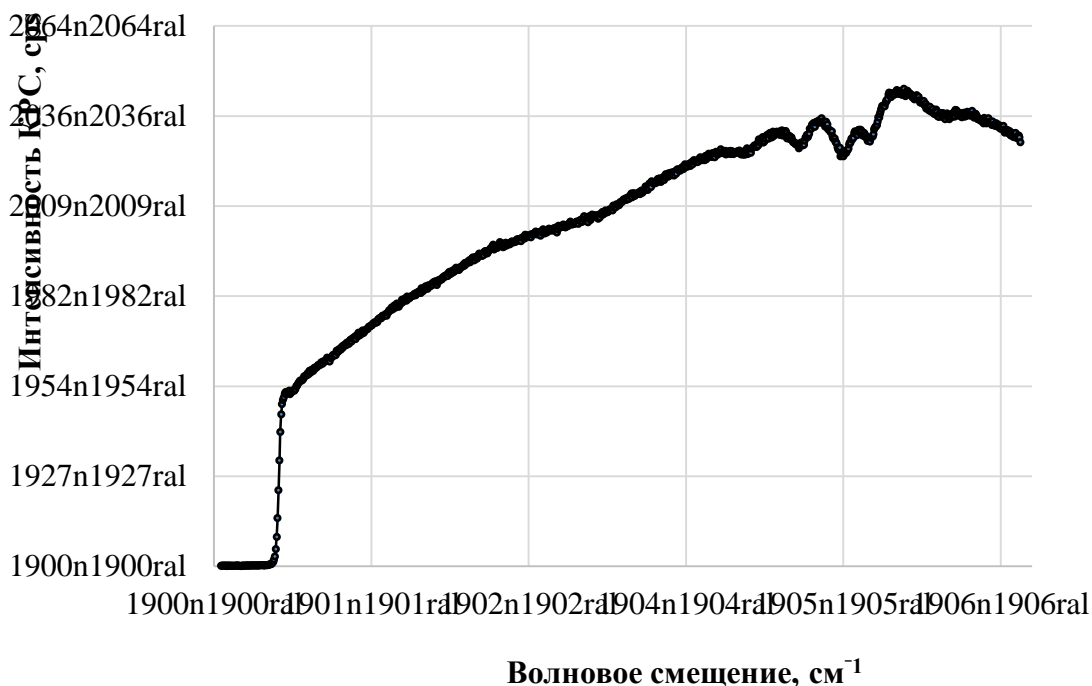


Рисунок 2 – Рамановский спектр исследуемого образца (кевлара, модифицируемого смесью нанокompозита «ЭпоксипАН» с астраленом).

На графике наблюдаются пики в местах со значениями волнового смещения  $\sim 1400\text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1600\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии в структуре D-полосы углеродных материалов, то есть наличии в структуре кевлара наночастиц. При обработке волокна нанокompозитом с депонированным в его структуру астраленом наблюдается максимальное значение интенсивности отраженного монохроматического света, равное 52360 единицам. Этот показатель превышает аналогичные значения для немодифицированного волокна в десятки раз.

В результате исследований было установлено, что модифицированные нити обладают повышенной прочностью, имеют пониженный показатель горючести. Модифицирование полиарамидов позволит улучшить показатели термостойкости, прочности и

надежности транспортных средств в условиях чрезвычайных ситуациях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе Алексей, Волокно Кевлар фирмы Дюпон. Часть 2. Термические свойства и устойчивость к воздействию внешних факторов, Издательский Дом Пластмассы (Москва), жур-л Пластические массы, №4, стр.6
2. Одностенные углеродные нанотрубки – OCSiAl. URL: [www.ocsial.com/ru/material-solutions/tuball](http://www.ocsial.com/ru/material-solutions/tuball) – (дата обращения – 09.04.2019).
3. Ponomarevh A.N., Shamesa A.I. (February–March 2009). “Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles”, Diamond and Related Materials, 18: 505–510.
4. Пономарев А. Н., Юдович М. Е., Козеев А. А. «Сульфoadдукт нанокластеров углерода и способ его получения», Заявка на изобретение РФ № RU 2010105074/20(007140), приоритет от 08.02 2010 г.
5. ГОСТ Р 53293-2009. Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа.



Ю.А. Булавка канд. техн. наук, доцент,  
В.А. Ляхович  
(Полоцкий государственный университет, г. Новополоцк)

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЫЛЕПОДАВЛЯЮЩЕ-ПРОТИВОСМЕРЗАЮЩЕГО СРЕДСТВА ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ СЫПУЧИХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Стратегическим объектом, с экономической точки зрения, для Республики Беларусь является установка замедленного коксования (УЗК), которая позволит увеличить на ОАО «Нафтан» выход топливных фракций и наладить выпуск новой продукции – нефтяного кокса. Процесс замедленного коксования является одним из наиболее бурно развивающихся и перспективных процессов глубокой переработки нефтяного сырья, поскольку введение установки замедленного коксования в эксплуатацию на НПЗ приводит к увеличению основного показателя – глубины переработки нефти до 95 %.

Для обеспечения безопасного ведения технологического процесса необходимо строгое соблюдение требований промышленной и пожарной безопасности, охраны труда, кроме того, изменяются условия труда работающих завода, в связи с тем, что появляется дополнительный производственный фактор – пылевой, обусловленный выделением в воздух рабочей зоны коксовой пыли, которая обладает способностью к тлению, самовозгоранию и самовоспламенению.

Вместе с тем, высокая влажность нефтяного кокса создает трудности при его перевозке в зимний период, потому как происходит смерзание груза и примерзанием к металлической поверхности думпкаров, гондол, хопперов, кузовов автосамосвалов. В результате этого до 50 % горной массы остается не выгруженной, что вызывает необходимость в дополнительной очистке, при этом стоимость перевозки увеличивается до 20%. Для предупреждения пылеуноса, прилипания, смерзания, примерзания горных пород имеющих повышенную влажность применяются различные средства, наиболее широкое промышленное применение за последние годы получили профилактические средства нефтяного происхождения – Ниогрин и Универсин.

В настоящее время является актуальной для нефтеперерабатывающей отрасли задача борьбы с пылеобразованием,

потерями от выдувания, прилипанием, смерзанием и примерзанием к рабочим металлическим поверхностям автомобильных и железнодорожных транспортных средств при транспортировке в условиях отрицательных температур нефтяного топливного кокса, что и определило цель настоящего исследования. Патентный поиск, выполненный в [1] показал, что разработаны ряд профилактических средств для обработки углеродсодержащих насыпных грузов при их транспортировке, недостатком которых являются высокие значения их вязкости, обусловленные значительным содержанием загущающей добавки нефтяного происхождения, как следствие, резкое увеличение вязкости при отрицательных приводит к повышенному расходу средств, затрудняет их распыление форсунками при низких температурах и усложняет технологию их применения для получения равномерного покрытия.

Задача, данного исследования заключается в вовлечении минимального количества загущающей добавки нефтяного происхождения (гудрона либо мазута), достаточного для проявления депрессорного эффекта за счет структурной организации макромолекулярных ассоциатов смолисто-асфальтеновых веществ остатков в керосино-газойлевых фракциях вторичных процессов без существенного увеличения вязкости и с возможностью равномерного нанесения профилактического средства на грузы в мелкодиспергированном состоянии, используя для этого форсунки, что позволит сократить затраты на их транспортировку и выгрузку.

В рамках данного исследования выполнено компаундирование загущающей добавкой (гудрона либо мазута) с керосино-газойлевыми фракциями вторичных процессов нефтепереработки, произведен подбор и определено оптимальное соотношение исходных сырьевых компонентов для получения пылеподавляюще-противосмерзающего средства с комплексом требуемых свойств.

Полученные пылеподавляюще-противосмерзающие средства исследовали стандартными методами с целью установления температуры застывания (ГОСТ 20287-74), температуры вспышки в закрытом тигле (ГОСТ 6356), условной вязкости при 50°C (ГОСТ 6258), плотности 20°C (ГОСТ 3900), массового содержания механические примесей и воды (ГОСТ 6370 и ГОСТ 2477 соответственно).

В таблице 1 приведено сравнение технико-экономических показателей трех предлагаемых образцов пылеподавляюще-противосмерзающих средств с промышленными аналогами:

~ образец 1: дизельное топливо Висбрекинга с 5% масс. мазута с установки АВТ-6;

~ образец 2: дизельное топливо Висбрекинга с 3% масс. гудрона с установки ВТ-1;

~ образец 3: фракция суммарной ароматики  $C_{10+}$  5% масс. мазута с установки АВТ-6.

Таблица 1 Свойства образцов предлагаемых пылеподавляюще-противосмерзающих в сравнении с промышленными аналогами

Показатели	Ниогрин ПС-35С ТУ 0258- 002- 38507925- 2012	Универсин- С ПС ТУ 38.1011142- 88	Серерин-2 ТУ 38.101863- 81	Предлагаемые профилактические средства		
				образец 1	образец 2	образец 3
Условная вязкость при 50°С, °ВУ, ГОСТ 6258, в пределах	1,0 – 3,0	1,1 - 3,5	1,1 - 1,5	1,12	1,11	1,09
Температура застывания по ГОСТ 20287, °С, не выше	минус 35	минус 40	минус 50	ниже - 65	ниже - 65	ниже - 70
Температура вспышки по ГОСТ 6356, °С, не ниже	40	80	80	70	70	62
Массовая доля воды по ГОСТ 2477, в %, не более	2,0	0,5	0,5	0,01	0,01	0,01
Массовая доля механических примесей по ГОСТ 6370, в %, не более	1,0	0,3	0,2	следы	следы	следы
Испытание на медной пластинке по ГОСТ 6321	выдерживает	-	-	выдерживает		
Цвет, визуально	от светло коричневого до черного					
Стоимость долларов/тонну	180-200	180-200	210-1100	55	54	498

Анализ технико-экономических показателей предлагаемых пылеподавляюще-противосмерзающих средств в сравнении промышленными аналогами показал, что они не уступают по основным эксплуатационным свойствам «Ниогрину-ПС 35С» и при этом дешевле более чем в три раза. Определено, что 3...5% мас. является оптимальной концентрацией загущающей добавки для достижения максимального депрессорного эффекта. Анализ коррозионного воздействия на металлы (Сталь 10, алюминий, медь) по ГОСТ 9.080 показал, что все образцы выдерживают испытания. Моделирование процесса примерзания и прилипания к поверхности полувагонов в лабораторных условиях при искусственном обводнении (содержание влаги 10%) нефтяного кокса либо каменного угля в морозильных камерах при температуре -30°C в течение 48 ч показало,

что значительно уменьшается смерзаемость нефтяного кокса либо угля и облегчается их выгрузка из контейнеров-макетов. Оценка запыленности воздушной среды коксовой пылью производимая массовым методом показала, что использование средства снижает запыленность воздуха до 7,4 раза. Моделирование процесса пылеуноса нефтяного кокса в лабораторной аэродинамической трубе при скорости ветра 30 км/ч показало, что потери в процессе выдувания сокращаются в 4,8 раза.

Разработанные пылеподавляюще-противосмерзающие средства не проявляют коррозионной агрессивности по отношению к металлическим поверхностям, не содержат механических примесей и воды, имеют достаточно высокие температуры вспышки, соответствующие требованиям пожарной безопасности, характеризуются низкими температурами застывания, позволяющими их использовать при температурах окружающей среды ниже минус 30 °С; имеют хорошую смачиваемость, адгезионную способность и реологические свойства; небольшой расход около 1,5% масс. на массу транспортируемого груза. Предлагаемые пылеподавляюще-противосмерзающих могут быть рекомендованы к использованию для борьбы с пылеобразованием и предотвращением примерзания и прилипания горных пород и сыпучих углеродсодержащих грузов к металлическим поверхностям и полостям автомобильного и железнодорожного транспорта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Снижение воздействия коксовой пыли на работников путем использования пылеподавляюще противосмерзающего средства/ Ю.А. Булавка, В.А. Ляхович //// Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2019. - № 11.- С. 124-129.

Д.Н. Бухаров, А.О. Кучерик, доц. к.ф.-м.н.,  
С.М. Аракелян, проф., д-р. ф.-м.н  
(ВлГУ, г. Владимир)

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОСТРОВКОВЫХ НАНОПЛЕНОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

На сегодняшний день островковые нанопленки благородных металлов (Ag, Au и их комплексов) образуют семейство современных уникальных материалов с наперед заданными свойствами, которые могут использоваться как новая элементная база микро/наноэлектроники и фотоники.

Физико-химические, электрофизические и оптические свойства таких материалов существенно зависят от расположения структурных особенностей на их поверхности, что позволяет разрабатывать методы получения образцов с управляемыми свойствами.

Рассмотренные в работе нанопленки были получены методом термодиффузного осаждения из коллоидного раствора, полученного путем интенсивного перемешивания наночастиц благородных металлов (Ag, Au, смеси Ag/Au) (со средним радиусом 100 нм) с глицерином. В результате локального лазерного воздействия на коллоидный раствор на поверхности подложки, помещенной в него, происходило осаждение спекшихся наночастиц благородных металлов (Ag, Au, смеси Ag/Au) по траектории движения пучка с образованием островковых структур. Полученные наноструктуры исследовались с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D и зондовой нанолаборатории Интегра-Аура (рис.1.) [1]. В процессе осаждения формировались кластерные пленки со средней высотой от 10 до 50 нм. Проведенные исследования показали фрактальный характер полученных пленок. Исследование фрактальных размерностей позволило провести классификацию полученных пленок и соотнести их с существующими фрактальными моделями. Так осаждению коллоидов из чистого золота и серебра образовывались фрактальные кластерные структуры, типа дендритов (рис 1 а), перколяционных кластеров (рис 1б) или фрактального броуновского движения (рис 1 в). В островках таких пленок хорошо выделяются отдельные частицы размерами 30–100 нм., величины которых превышают диаметры частиц в исходном коллоиде, что говорит о термодиффузии и агрегации частиц до осаждения.

При осаждении частиц из смешанного коллоида Au/Ag (рис. 1 г) образуются более разреженные кластерные структуры, которые уже имеют более явную общую поверхность, что позволяет говорить о плавлении частиц в процессе образования кластера.

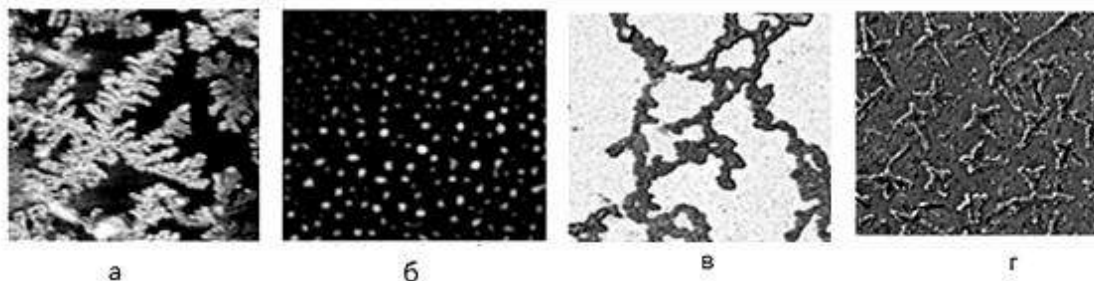


Рис. 1. АСМ изображения островковых пленок: дендритная Ag (а), перколяционная Ag/Au (б), фрактальное броуновское движение Ag (в), звездообразная Ag/Au (г)

В связи с очевидным фрактальным характером полученных пленок для моделирования их структуры применялся подход фрактальной геометрии.

Для хорошо сформированных дендритообразных, а так же звездообразных структур (рис 1а) выбиралась модель фрактала DLA [2]. Для описания пленки в рамках модели DLA, расчетная область представлялась как система ячеек, в качестве начальных условий в расчетной области задавалось распределение затравочных структур, к которым в процессе движения прилипали частицы. Варьируемыми параметрами были коэффициент прилипания и вязкости коллоида. В процессе моделирования в расчетную область вводились частицы, движущиеся по случайным траекториям с учетом вязкости коллоида. Частица, попавшая в область захвата (в окрестность Мура), прилипала уже сформированному агрегату с вероятностью прилипания, формируя модельный объект. На рис. 2 а смоделирована островковая пленка в приближении DLA фрактала с параметром вероятности прилипания равным 0.5 и вязкости 1, соответствующим условиям эксперимента, с равномерным начальным распределением затравочных частиц. Варьируя значения параметра прилипания, возможно получать различные структуры: при малом значении более однородно заполненные с достаточно гладкими границами, при большом значении - значительно разветвленные и неоднородные с сильно изрезанными границами. Так, для моделирования звездообразной пленки с изрезанными границами параметры вероятности прилипания и вязкости выбираются около 1.

Модель пленки основе перколяционного фрактала реализовалась методом Монте-Карло. При таком подходе расчетная

область представлялась системой ячеек, заполненных с заданной вероятностью проницаемости  $p$  случайным образом: 0 - пустой участок, 1 - занятый. Группа занятых ячеек решетки образовывала островок нанопленки, свойства которого вычислялись через процедуру ренорм-кластеризации [3]. Варьируя параметр  $p$  можно получить различные виды перколяционных фрактальных поверхностей. На рис 2 б представлен смоделированный перколяционный кластер при проницаемости  $p=0.8$  для Ag/Au пленки, при соотношении частиц 50:50.

Модель островковой пленки в приближении фрактального броуновского движения [4] была реализована через механизмы случайных блужданий затравочных структур по плоскости при варьировании длины шага. На рис. 2 в представлена структура пленки для 1000 шагов для 10 затравочных структур.

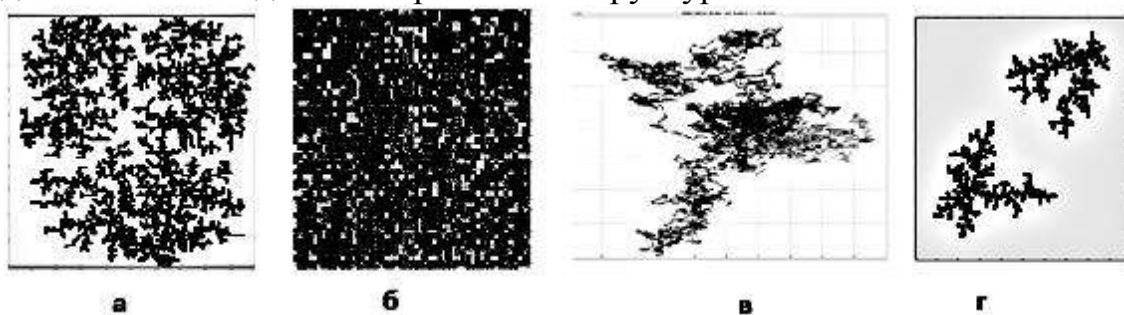


Рис. 2. Смоделированные изображения островковых пленок: модель DLA для Au пленки(а), перколяционная модель Ag/Au пленки (б), фрактальная броуновская модель для Ag пленки(в), модель DLA для звездообразной пленки Ag/Au

Предложенные модели позволяют оценить размеры островков нанопленки, перейдя от относительных к абсолютным единицам через масштабный коэффициент, равный величине ячейки расчетной области. Так, например, для DLA островка (рис 1 г) с диаметром минимального покрытия величиной 83.8276 отн. ед с размером ячейки в 10 нм, можно оценить абсолютный радиус как 838.267 нм., что качественно совпадает с результатами анализа с использованием зондовой нанолаборатории Интегра-Аура. Расчеты из рис. 1 в позволяют оценить размеры агломератов в пределах от 20 до 180 мкм, а горизонтальный и вертикальный размеры пленки составили 178 мкм и 350 мкм соответственно, что на качественном уровне удовлетворяет результатам экспериментальных измерений.

Таким образом, предложенные модели позволяют в первом приближении оценить как величины отдельных структур нанопленки пленки, так и ее размеры в целом. Этот факт дает возможность

спрогнозировать структуру нанопленки и свойства без проведения дополнительных натурных экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Антипов А.А. и др. Осаждение биметаллических кластеров Au/Ag с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из коллоидных систем/ А. А. Антипов, С. М. Аракелян, С. В. Кутровская, А. О. Кучерик, Т. А. Вартанян //Оптика и спектроскопия. 2014. т. 116. № 2. С.349-352.
2. Меньшутин А.Ю, Щур Л.Н. Многомерное обобщение модели Diffusion Limited Aggregation (DLA)/ А.Ю. Меньшутин, Л.Н. Щур //Механика, управление и информатика. 2014. 6(51). С. 110-120.
3. Малютин В.М. Компьютерное моделирование физических явлений / В.М. Малютин, Е.А. Склярова.Томск: Изд-во ТПУ, 2004.
4. Кроновер Р. М. Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории/ Р. М. Кроновер. М.: Постмаркет, 2000.



Везенцев Александр Иванович, Аль-Атея Анвер, Накисько Евгения  
Юрьевна, Кзар Даилал Али Кзар  
Белгородский государственный национальный исследовательский университет  
НИУ «БелГУ», г. Белгород, Россия

## СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ РЕК ИРАКА

Водные ресурсы являются одними из основных источников жизни человека и важными для развития экономики, сельского хозяйства, промышленности и других отраслей. Поэтому загрязнение пресных вод – очень актуальная проблема. Из наиболее опасных групп загрязнителей поверхностных вод выделяется природные (соли гуминовых кислот, относящиеся к продуктам жизнедеятельности бактерий) и промышленные (отходы ректификации нефтепродуктов) органические загрязнения, тяжелые металлы, поверхностно-активные вещества (ПАВ), соединения фосфора и радиоактивные изотопы.

Если вещества органического происхождения достаточно просто удалить с помощью реакций каталитического окисления или фотодеструкции, то с неорганическими веществами например, тяжелыми металлами (ряд тяжелых металлов и их токсичных соединений накапливаются в почве, в воде, а затем в тканях живых организмов, в том числе и человека) ситуация обстоит сложнее. Необходимо выбрать либо эффективный адсорбент, размер пор которого соответствует ионному радиусу металла, либо осадить соответствующим соединением, которое не будет образовывать побочных токсичных продуктов.

В водной среде тяжелые металлы существуют в различном виде растворимых и нерастворимых соединений, коллоидно-дисперсных систем. При этом, возможно, происходят сложные процессы перехода из одного соединения в другое путем их растворения, осаждения или адсорбции [1].

На концентрацию тяжелых металлов в водах влияют различные факторы. Повышение температуры приводит к увеличению растворимости соединений металлов. Повышение кислотности способствует повышению концентрации ионов металлов в воде (так как в воде есть металлосодержащие минералы, которые при увеличении кислотности среды могут переходить в растворимые соединения:  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+/3+}$ ) [2, 3].

Тяжелые металлы в небольших концентрациях естественным образом существуют в водных средах (как в грунтовых, так и

поверхностных водах), но также могут попадать через атмосферные осадки в результате сброса промышленных, сельскохозяйственных и бытовых отходов в водоемы [2]. Использование химикатов, входящих в состав пестицидов и химических удобрений в сельском хозяйстве – одна из основных причин загрязнения воды тяжелыми металлами [4]. В Ираке, в водах Шатт-эль-Араб, зафиксировано высокое содержание ионов тяжелых металлов ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Основной причиной их присутствия в пресной воде является сброс сельскохозяйственных отходов (рис. 1.) [5].

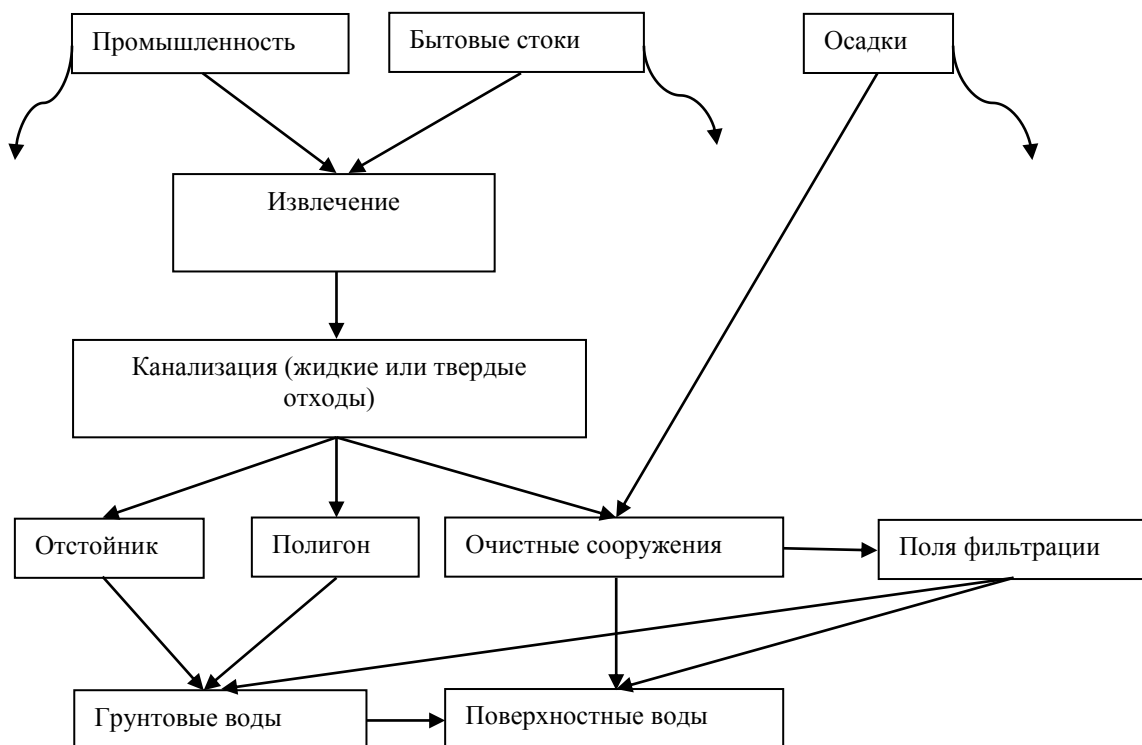


Рис. 1. Возможные пути проникновения ионов тяжелых металлов в водную среду и способы очистки (волнистыми линиями указаны потенциальные утечки ионов тяжелых металлов в окружающую среду) [4]

Другим очень распространенным источником загрязнения воды являются стоки, сбрасываемые в промышленно развитых городах [2]. Сброс промышленных отходов в водоемы привел к появлению высокой концентрации тяжелых металлов в водной среде. Ртуть, кадмий, свинец – наиболее токсичные тяжелые металлы, которые попадают в воду при производстве металлов, рафинировании гальванизации, производстве красителей и кожи, а также бытовых стоков [3,5].

В Ираке тяжелые металлы обнаружены вблизи пяти станций на реке Ефрат, где высокие концентрации обусловлены близостью

заводов и районов с высокой плотностью населения [5]. В реке Тигр высокие концентрации тяжелых металлов обнаружены в местах, прилегающих к промышленно развитым городам [4].

В таблице представлены стандарты качества воды по отношению к тяжелыми металлами их реальное содержание на примере реки Дияля (приток реки Тигр) [5].

Таблица. - Показатели качества воды и содержание тяжелых металлов реки Дияля

Тяжелый металл	Предельно допустимая концентрация (ПДК) Ирака, мг/л	ПДК РФ, мг/л	Содержание тяжелых металлов в реке Дияля, мг/л	Превышение ПДК Ирака, раз	Превышение ПДК РФ, раз
Cd	0.005	0.001	0.033	6.6	33
Cr	0.050	0.050	0.153	3.1	3.1
Cu	0.050	1.000	0.120	2.4	-
Ni	0.100	0.020	0.254	2.5	12.7
Mn	0.100	0.100	0.231	2.3	2.3
Pb	0.050	0.010	0.788	15.8	78.8
Fe	0.300	0.300	0.677	2.3	2.3
Zn	0.500	1.000	2.952	5.9	3.0
Ag	0.010	0.050	0.001	-	-

В реках Ирака, в частности в реке Дияля содержание тяжелых металлов превышает установленные нормы Министерством окружающей среды минимум в 2.3 раза (Fe, Mn) и максимум (ПДК Ирака) – 15.8 раз, а ПДК РФ – 78.8 раз (Pb). Наибольшее превышение соответствует таким тяжелым металлам, как железо, свинец и цинк.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дерябин В.А. Экология : учебное пособие / В.А. Дерябин, Е.П. Фарафонтова. Екатеринбург: изд: Урал. ун-та, 2016. 136 с.
2. Fang, T.H. Dissolved and particulate trace metals and their partitioning in a hypoxic estuary: the Tanshui estuary in northern Taiwan

[Текст] / T/H/ Fang, C.L. Lin // Estuaries and Coasts. – 2002. V. 25. – №4 – P.598-607.

3. Byrd, J.T. The behavior of trace metals in the Gem Estuary, Korea [Текст] / J.T. Byrd, K.W. Lee, D.S. Lee, R.G. Smith, H.L. Windom // Estuaries and Coasts. – 1990. V. 13. -№. 1. – P. 8-13.

4. Yan, G. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii* [Текст] / G. Yan, T. Viraraghavan // WATER SA-PRETORIA. – 2000. – V. 17. - №1. – P. 119-124.

5. Abaychi, J.K. Trace metals in Shatt Al-Arab river, Iraq [Текст] / J.K. Abaychi, A.A.Z. DouAbul // Water Research. – 1985. – V. 19. № 4. – P. 457-462.

И.С. Воробьева, магистр 2 г.о.  
К.Г. Кичатов, доц., канд.хим.наук  
Т.Р. Просочкина, проф., д-р хим.наук  
(УГНТУ, г.Уфа)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ**

В настоящее время процессы моделирования и прогнозирования играют все большую роль при проектировании и реконструкции предприятий. Особую важность имеют адекватность моделирования процесса и условия, позволяющие получать максимальную прибыль при минимальных затратах. Варьируемыми параметрами при ведении технологического режима на действующих установках получения изопропилбензола часто являются температура и давление проведения технологических процессов, соотношение реагентов, подаваемых в реактор, избыток орошения в колоннах и другие параметры, а в качестве критерия оптимальности – максимальный выход при обеспечении качества товарного продукта [1].

На сегодняшний день в нефтехимической промышленности оптимизация с помощью нейронных сетей нашла применение в процессах коксования [2], производстве стирольных мономеров [3]. Она позволила расчетным способом определять необходимые условия проведения процесса для получения продуктов с заданными параметрами качества.

В работе рассмотрено моделирование процесса алкилирования бензола пропиленом с помощью ПО Aspen HYSYS и Matlab Toolbox. Цель работы – создание нейронной сети, являющейся стохастической моделью, позволяющей подбирать параметры ведения процесса для получения максимального выхода товарной продукции. С помощью ПО Aspen HYSYS была выполнена выборка данных для входных и выходных матриц параметров нейронной сети, ПО Matlab Toolbox применялась для создания топологии нейронной сети и подбора коэффициенты передаточных функций.

Для моделирования реактора в ПО Aspen HYSYS в качестве первого приближения был выбран реактор идеального смешения, поскольку промышленный реактор алкилирования представляет собой пустотелый аппарат с барботированием газа. Кинетическая модель реактора алкилирования учитывала кроме основной реакции

дополнительно 12 побочных реакций, связанных с возможностью образования полиалкилбензолов и наличием в промышленной пропиленовой фракции примесей иных компонентов (пропана, этилена, бутенов-1,2) [4]. Это позволило сформировать детальную кинетическую модель реактора, достаточную для нейронной сети.

Также была смоделирована система разделения до товарного изопропилбензола. Расчетная схема включала 2 колонны, 1 сепаратор, 6 теплообменников, 1 смеситель и 1 насос. На рисунке 1 представлена упрощенная схема производства изопропилбензола.

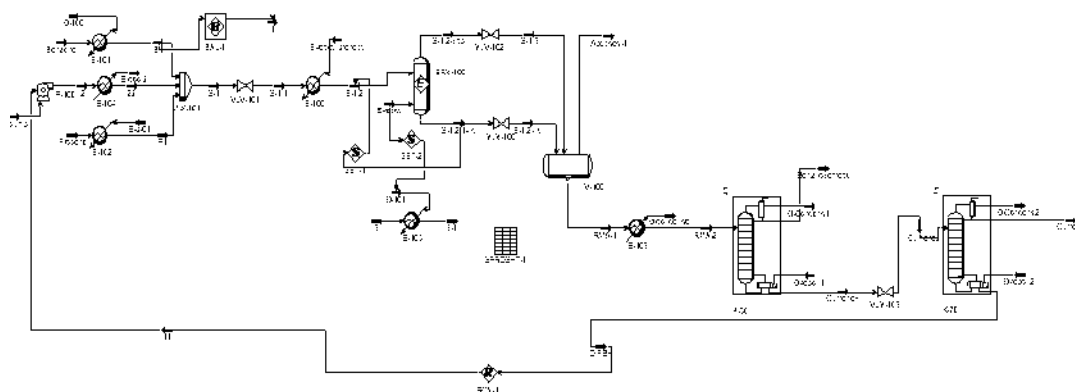


Рисунок 1 – Упрощенная схема производства изопропилбензола

Бензол, пропилен и возвратные диалкилбензолы смешивались, подогревались до 115 °С и подавались в реактор алкилирования. Продукты реакции направлялись в сепаратор для отделения абгазов, после – на разделение в ректификационные колонны для получения возвратного бензола, товарного кумола и возвратных диалкилбензолов.

Для моделирования нейронной сети в качестве входных параметров были выбраны температура реакционной массы алкилирования, давление процесса в реакторе и соотношение бензола к пропилену, выходных – выход ИПБ и массовая концентрация ИПБ в товарном изопропилбензоле. Температура варьировалась в пределах от 128 до 147 °С с шагом 1 °С, давление – от 1,5 до 2,4 кгс/см<sup>2</sup> с шагом 0,1 кгс/см<sup>2</sup>, избыток бензола над пропиленом – от 3 до 4 раз с шагом 0,1, всего 2200 значений.

В качестве метода оптимизации был выбран алгоритм Levenberg-Marquardt (метод обратного распространения ошибки). Модель нейронной сети состоит из 3 слоев: входного, скрытого и выходного. Чем больше нейронов в скрытом слое, тем больше связей и надежнее работа нейронной сети, но требуется больше время для расчета [5].

Все данные были разбиты на 3 группы: обучающая выборка (данные представляются для обучения нейронной сети, 75 %), выборка для тренировки (данные используются для уменьшения эффекта переобучения, 15 %) и данные для проверки сети (15 %).

Наиболее адекватные результаты были получены при использовании нейронной сети с 2 нейронами в скрытом слое и 12 эпохами обучения, среднеквадратичное отклонение –  $0,41 \cdot 10^{-5}$ , значение регрессии – 0,9969.

Полученная нейронная сеть является моделью, которые позволят прогнозировать процесс алкилирования наиболее точно без применения результатов моделирования в ПО Aspen HYSYS, что может быть использовано при оптимизации существующих производств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Заруцкий С.А. Моделирование процесса получения кумола алкилированием бензола в равновесном реакторе/ С. А. Заруцкий, К. Г. Кичатов, А. П. Никитина, Т. Р. Просочкина, Н. А. Самойлов// НЕФТЕХИМИЯ. – 2018. – том 58. – № 4. – с. 474–479.

2 Зольников В.В. Получение малосернистых коксов из нефтяных остатков ОАО «Салаватнефтеоргсинтез». Уфа, 2008. – 108 с.

3 M. Aghayarzadeh. Simulation and Optimization of Styrene Monomer Production Using Neural Network/ M. Aghayarzadeh, R. Alizadeh, S. Shafiei// Iranian Journal of Chemical Engineering Vol. 11. – No. 1 (Winter). – 2014. – с.30-41.

4 Чудинова А.А. Термодинамический анализ процесса алкилирования бензола пропиленом/ Чудинова А.А, Нурмаканова А.Е., Салищева А.А., Ивашкина Е.Н.//Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2015. – Т. 326. – №7. – с.121-127.

5 Саймон Хайкин. Нейронные сети: полный курс, 2-е изд.: Пер.с англ. – М.: ООО"И.Д. Вильямс", 2016. – 1104 с.

И.М. Гиниятуллин, студент

Д.И. Переверзев, студент  
(УрФУ, г. Екатеринбург)

Е.А. Богданова, с.н.с., к.х.н.  
(ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург)

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОЕДИНЕНИЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Биоматериалы на основе фосфатов кальция, широко используются в медицине для замены и восстановления костной ткани: материалы для эндопротезов в травматологии и ортопедии, пломбировочные материалы в стоматологии, имплантаты в челюстно-лицевой хирургии, косметические средства. Одним из активно применяемых для заполнения дефектов и восстановления костной ткани является гидроксиапатита (ГАП). На его основе были разработаны и внедрены в клиническую практику многочисленные биоматериалы в различных формах – порошки, микрокапсулы, покрытия, керамические материалы, включающие в свой состав антибиотики, стимуляторы регенерации, антиоксиданты, препараты противовоспалительного действия [1]. Большой интерес представляет ГАП-керамика, однако, вследствие низких показателей механических свойств ее применение ограничено [2]. Повысить прочность керамики на основе ГАП можно за счет его армирования дисперсными частицами неорганических соединений [1, 3].

В настоящей работе с целью получения упрочненной биокерамики был осуществлен синтез композиционных материалов путем механохимической активации осажденного ГАП [4] с армирующей добавкой (10-30 масс.%) в вибрационной мельнице и последующим отжигом. Для упрочнения компонентов использовали  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , обладающие высокой механической прочностью и износостойкостью, а также  $SiO_2$  и  $CaF_2$  [5].

Из полученных порошковых материалов сухим прессованием были сформованы таблетки. Для прессования использовался ручной гидравлический пресс и стальная пресс-форма (прессование без выдержки с максимальным давлением в пресс-форме 20 МПа). Отжиг исследуемых образцов производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200–1000°C с шагом 200°C



при скорости нагрева 10°C/мин, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Рентгенофазовым анализом (Shimadzu XRD 700) определен фазовый состав композитов.

Для проведения сравнительных испытаний образцов в работе были использованы современные физико-химические методы анализа: сканирующая электронная микроскопия (микроскоп JEOL JSM 6390 LA); дифференциальный термический и термовесовой анализы (Thermoscan-2); метод БЭТ (анализатор площади поверхности и пористости Gemini VII 2390 V1.03, V1.03 t); дисперсионный анализ (универсальный лазерный экспресс анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950); оценка прочностных характеристик – микротвердомер ПМТ-3.

В ходе работы оценено влияние состава композита, количества вводимой добавки и температуры отжига на линейную усадку и микротвердость полученных материалов. Проведенные исследования позволили установить оптимальное количество армирующей добавки  $ZrO_2$  – 10 масс.%,  $Al_2O_3$  – 15 масс.%,  $SiO_2$  – 15 масс.% и  $CaF_2$  – 15 масс.% [6], обеспечивающее получение плотных и прочных двойных композиционных материалов на основе ГАП. Дальнейшее повышение прочности может быть достигнуто за счет введения третьего компонента в систему [1, 7].

На основании полученных данных по содержанию компонентов в двойных системах был осуществлен синтез тройных композиционных материалов ГАП– $SiO_2/CaF_2/Al_2O_3$  (15 масс.%)– $ZrO_2$  (5-10 масс.%). Проведенные исследования показали, что прочностные характеристики тройных систем существенно превышают характеристики чистого ГАП (табл. 1). Тройные композиты в отличие от двойных систем, вследствие добавления оксида циркония, имеют более низкие температуры начала спекания и уплотнения материала. Установлено, что максимальными прочностными характеристиками в интервале температур 200-1000°C обладают композиты, содержание  $ZrO_2$  в которых не превышает 5 масс.%.

Таким образом, авторами были разработаны композиционные материалы на основе осажденного ГАП и соединений биогенных элементов, характеризующиеся повышенными прочностными характеристиками при сохранении биосовместимости, присущей ГАП. Такие материалы могут быть использованы в медицине для перманентных костных имплантатов, а результаты, полученные при изучении взаимодействия в указанных системах, происходящего при высокотемпературной обработке, выявление взаимосвязи между составом, микроструктурой и механическими свойствами позволят подобрать технологические параметры процесса их изготовления.

Таблица 1 – Микротвердость тройных композитов на основе ГАП при различных температурах

Исследуемый образец	Микротвердость, ед. тв (HV)				
	25°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
ГАП	52	53	75	87	183
ГАП-15%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5%ZrO <sub>2</sub>	70	87	207	191	381
ГАП-15%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10%ZrO <sub>2</sub>	70	135	195	148	206
ГАП-15%SiO <sub>2</sub> -5%ZrO <sub>2</sub>	48	58	133	114	328
ГАП-15%SiO <sub>2</sub> -10%ZrO <sub>2</sub>	41	41	103	167	167
ГАП-15%CaF <sub>2</sub> -5%ZrO <sub>2</sub>	62	118	212	339	384
ГАП-15%CaF <sub>2</sub> -10%ZrO <sub>2</sub>	79	97	177	258	351

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баринов, С.М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. М.: Наука, 2006. 204 с.
- 2 Влияние термообработки на спекание и прочность керамики из нанопорошков гидроксиапатита / Н.В. Бакунова, С.М. Баринов, В.М. Иевлев, В.С. Комлев др. // Материаловедение. 2010. № 12. С. 11-15.
- 3 Уплотнение нанопорошков гидроксиапатита с применением гидростатического прессования / Н.В. Петракова, С.М. Баринов, Е.В. Евстратов, М.И. Алымов и др. // Материаловедение. 2016. № 11. С. 35-41.
- 4 Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г. Способ получения суспензии гидроксиапатита: Патент РФ № 2406693. 2010.
5. Production of Hydroxyapatite Based Fluorine-containing Composite Materials / Bogdanova E.A., Skachkova O.V., Skachkov V.M., Sabirzyanov N.A // Fluorine notes. 2017. № 5 (114).
- 6 Богданова Е.А., Скачков В.М., Скачкова О.В. Биоактивный композиционный материал для замещения костных дефектов: Патент РФ № 2683255. 2019.
- 7 The Effects of MgO, ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fap Composite / A. Guidara, K. Chaari, S. Fakhfakh, J. Bouaziz // Materials Chemistry and Physics. 2017. V. 202. P. 358-368.

А.И. Горшков, ассистент  
Е.Н. Грибанов, доцент, к.х.н.  
(ОГУ им. И.С. Тургенева, г. Орел)

## **КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДВУМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

Катализаторы являются неотъемлемой частью химических производств. Они позволяют существенно ускорить, а в некоторых случаях, и удешевить производственный процесс. В качестве катализаторов широко применяют материалы на основе синтетических алюмосиликатов [1, 2]. Повысить их эффективность и расширить область применения возможно при переходе от объемного материала к двумерным наноструктурам, например, тонким пленкам. Они, ввиду особенностей своего строения, относятся к двумерным материалам, свойства которых во многом определены геометрическими характеристиками их поверхностей. Среди методов получения тонкопленочных материалов с требуемыми текстурными характеристиками, хорошо зарекомендовал себя электрохимический метод [3].

Целью настоящей работы явилось получение тонкопленочных покрытий на основе синтетических алюмосиликатов и систематическое изучение каталитической активности в реакциях фотодегradации органических красителей.

На первом этапе работы синтезировали тонкопленочные покрытия на основе синтетических алюмосиликатов электрохимическим методом. Электролиз проводили в двухэлектродной ячейке при постоянном напряжении от 8 В до 30 В. В качестве электролита выступали водные растворы  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{NaOH}$  различной концентрации. В качестве электродов использовали алюминий (А99) толщиной 100 мкм, предварительно обработанный по методике [4].

Ранее [5] нами установлена природа образующегося покрытия и особенности его морфологии. Природу образующегося покрытия идентифицировали по ИК-спектрам. По АСМ-изображениям установлена периодичность структуры пленок, установлен размер пор (от 10 до 500 нм в зависимости от приложенного напряжения), расстояние между соседними порами (не более 100 нм). Определена удельная поверхность образцов. Установлено, что увеличение напряжения приводит к увеличению удельной поверхности исследуемых образцов от  $\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$  (8 В) до  $\sim 650 \text{ м}^2/\text{г}$  (30 В).

Определена толщина полученных образцов. Данный параметр колеблется в интервале от ~1.0 мкм до 18.5 мкм и возрастает с увеличением напряжения.

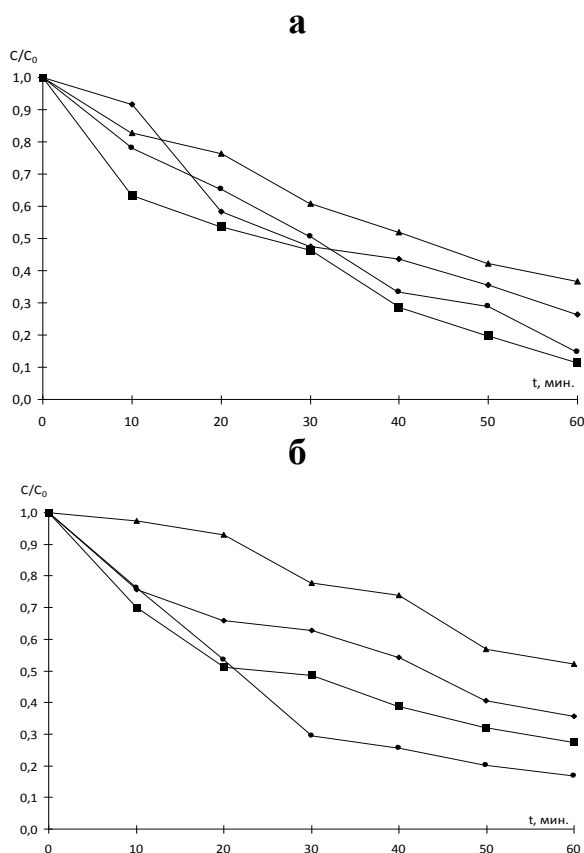


Рис.2. Кинетические кривые фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого в УФ излучении (365 нм) для образцов 0,05М NaOH (а) 8В (▲), 16В (●), 26В (◆), 30В (■) и 0,1М NaOH (б) 8В (▲), 16В (●), 26В (◆), 30В (■) .

Все полученные образцы тонкопленочных покрытий испытаны в реакциях фотодеградации модельного органического красителя (бриллиантового зеленого) при облучении светом с длиной волны 365 нм. Кинетические кривые фотокаталитического окисления бриллиантового зеленого приведены на рис.2 (а, б). Анализ полученных данных показывает близость реакций фотоокисления красителя к реакциям псевдопервого порядка. Исходя из этого фотокинетика данного процесса может быть описана уравнением  $\ln(C/C_0) = -kt$ , где  $C_0$  – начальная концентрация красителя,  $C$  – концентрация красителя в момент времени  $t$ ,  $k$  – константа скорости реакции. Константа скорости  $k$  для изучаемых систем колеблется в интервале 0,02-0,05 с<sup>-1</sup>.

При облучении образцов УФ излучением (365 нм) скорость фотокаталитического окисления увеличивается с ростом напряжения, при котором были синтезированы тонкие пленки. Вероятно, в этом случае рост удельной поверхности связан с увеличением количества пор и структурных элементов поверхности, что в свою очередь приводит к увеличению площади контакта с молекулами красителя. В результате текстурные свойства тонких пленок алюмосиликатов, которые зависят от условий получения, оказывают решающее влияние на фотокаталитические свойства исследуемых образцов.

Таким образом, в работе показана возможность получения двумерных структур алюмосиликатов электрохимическим методом. Природа покрытий доказана методом ИК-спектроскопии. Показано влияние условий синтеза на каталитические свойства получаемых тонкопленочных покрытий. Полученные данные полезны как для фундаментальной науки, при исследовании свойств низкоразмерных структур, так и в прикладном характере при получении новых композитных и функциональных материалов на основе алюмосиликатов, обладающих улучшенным комплексом свойств (каталитических, сорбционных, оптических и т.д.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лapidус А.Л., Павлова В.А., Некрасов Н.В., Дергачев А.А. Ароматизация этана на цеолитах Ga+Pt/HZCM-5, полученных методом твердофазного модифицирования // Нефтехимия. 2010. №2. С.126-131.
2. Мурсалова Л.А., Гусейнова Э.А., Аджамов К.Ю. Кислотно-основные свойства цеолитсодержащего катализатора крекинга в процессе изомеризации бутена-1 // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. №8. С.1163-1169.
3. Campbel-Rance, D. Electrodeposited Silica Thin Films: dissertation / D. Campbell-rance – Virginia Commonwealth University. 2010. P. 145
4. Напольский К.С. Синтез пространственно упорядоченных металл-оксидных нанокомпозитов на основе пористого  $Al_2O_3$  / Под ред. А.Р. Кауля. – М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 2008. – 211 с
5. Горшков А.И., Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. Влияние условий синтеза на текстурные характеристики тонких пленок синтетических алюмосиликатов // V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 16 -18 мая 2019г., Новосибирск. / Сборник трудов. – Новосибирский государственный технический университет. 2019. С.233-235.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭК**

В настоящее время одним из эффективных с экономической и экологической точки зрения способов масштабной утилизации минеральных отходов промышленности является производство строительных материалов на их основе. Если отходы металлургической промышленности находят широкое применение в производстве традиционных вяжущих материалов, то золошлаковые отходы (ЗШО) топливно-энергетического комплекса (ТЭК) в большинстве своем не востребованы, вследствие крайне низкой гидравлической активности. Перспективным подходом к утилизации золошлаковых отходов является разработка щелочеактивированных материалов на их основе. В процессе щелочной активации алюмосиликатного сырья, к которому относятся и золошлаковые отходы ТЭК, образуется аморфный алюмосиликатный щелочесодержащий гель состава  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , на основе которого могут кристаллизоваться цеолитоподобные фазы, обеспечивающие повышенные физико-механические свойства и химическую устойчивость такого рода материалов [1].

Определяющим условием протекания процессов синтеза в щелочеактивированных материалах является наличие сильнощелочной среды, которая обеспечивается наличием сильных щелочей (NaOH, раствор силиката натрия и т.д.). Вследствие разнообразия химического, фазового и гранулометрического составов ЗШО ТЭК с целью сохранения/достижения высоких прочностных характеристик при их переработке требуется индивидуальный подход к выбору вида и концентрации щелочного активатора, модифицирующих добавок, а также, условий отверждения [2].

Целью данной работы является исследование влияния вида щелочного активатора и условий отверждения на кинетику щелочной активации выбранных золошлаковых отходов ТЭК, а также на физико-механические и структурные характеристики композиций на их основе для разработки ресурсоэффективных материалов строительного назначения на их основе.

Исследования проводили по следующим направлениям: 1) исследование особенностей щелочной активации в зависимости от вида отхода: зола и шлак ТЭЦ; 2) изучение влияния вида и pH щелочного активатора (раствор NaOH, натриевое жидкое стекло) на структуру и свойства композиций на основе щелочеактивированных ЗШО; 3) определение влияния условий отверждения (температура, влажность, время) на структуру и свойства композиций на основе щелочеактивированных ЗШО.

На основании результатов предварительной аттестации зол и шлаков топливно-энергетического комплекса в качестве объектов исследования для исследования процессов щелочной активации отобраны наиболее перспективные с учетом природы, физико-химических свойств, экологических и экономических аспектов: зола из золошлакотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская область) и шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область).

Синтез образцов производили путем прессования предварительно смешанных щелочеактивированных смесей на основе отходов (шлак предварительно измельчали до  $S_{уд}=400-500 \text{ кг/м}^2$ , золу просеивали через сито 100 мкм) с последующим отверждением образцов при различных температурно-влажностных условиях. В качестве щелочного активатора использовали растворы натриевого жидкого стекла с силикатным модулем 3; 2; 1 и 12 М раствор NaOH. Силикатный модуль снижали путем добавления NaOH к раствору коммерческого жидкого стекла с силикатным модулем 3. Плотность жидкого стекла варьировали от 1300 до 1500  $\text{кг/м}^3$  с шагом 100  $\text{кг/м}^3$  путем выпаривания исходного плотностью 1300  $\text{кг/м}^3$ .

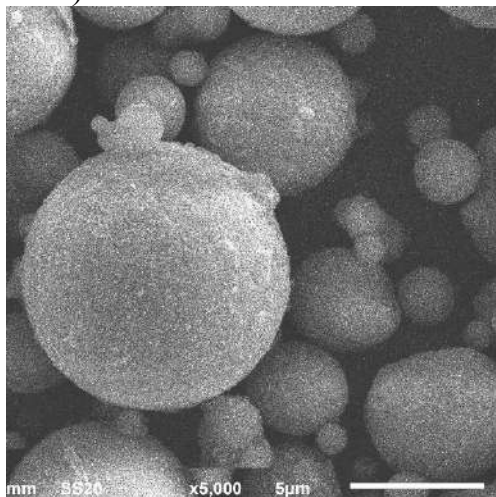
В работе исследовали физико-механические свойства композиций на основе золы и шлака ТЭК и процессы фазообразования при твердении, поскольку эксплуатационные свойства в наибольшей степени определяются именно видом и природой образующихся фаз, их количественным соотношением, наличием и объемом пор и других элементов структуры.

В ходе эксперимента определили, что перспективным видом активатора для золы ТЭЦ-22 является жидкое стекло с модулем  $M=1$ , поскольку удалось синтезировать бездефектные образцы и измерить их свойства: прочность на сжатие — 15 МПа, прочность на изгиб — 6 МПа, открытая пористость — 24%, водопоглощение — 15%, плотность — 1830  $\text{кг/м}^3$  и водостойкость  $K_{разм}=1$ . Образцы на основе золы ТЭЦ-22, активированные жидким стеклом с модулями  $M=2$  и  $M=3$ , а также раствором NaOH, либо растрескались, либо теряли целостность при прикладывании минимальной нагрузки.

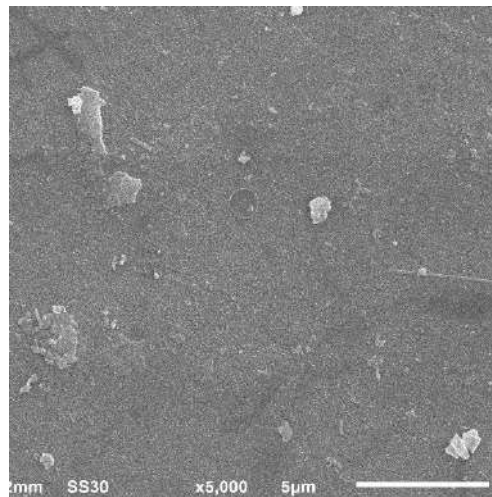
Для образцов на основе шлака Черепетской ГРЭС перспективный результат по сравнению с другими исследуемыми активаторами был достигнут при активации отхода жидким стеклом с модулем  $M=2$ . Образцы в серии демонстрируют наиболее низкие значения водопоглощения – 12% и пористости – 22% в совокупности с повышенной плотностью ( $2040 \text{ кг/м}^3$ ), прочностью (19 МПа) и водостойкостью ( $K_{\text{разм}}=1$ ).

С целью выявления влияния влажности на отверждение щелочеактивированных отходов образцы на основе золы и шлака, активированные жидким стеклом с модулем  $M=1$ , отверждали в следующих условиях: 1) тепловлажностная обработка ( $t=90^\circ\text{C}$ ; влажность  $> 60\%$ ; время выдержки – 6 ч.); 2) сушка ( $t=90^\circ\text{C}$ ; влажность  $< 5\%$ ; время выдержки – 6 ч.). В результате испытаний выявили, что при получении щелочеактивированного материала на основе золы ТЭЦ-22 в условиях сушки достигаются повышенные значения свойств по сравнению с ТВО: пористость снизилась на 6%, водопоглощение – на 5%; плотность повысилась с  $1830 \text{ кг/м}^3$  до  $1910 \text{ кг/м}^3$ . В случае щелочной активации шлака Черепетской ГРЭС в условиях сушки свойства материала улучшились: открытая пористость снизилась на 4 %, водопоглощение на 5%, плотность повысилась с 1970 до  $2100 \text{ кг/м}^3$ , прочность при сжатии повысилась в два раза (с 19 до 40 МПа).

Исследование микроструктуры щелочеактивированных композиций, полученных в условиях тепловлажностной обработки, проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис.1).

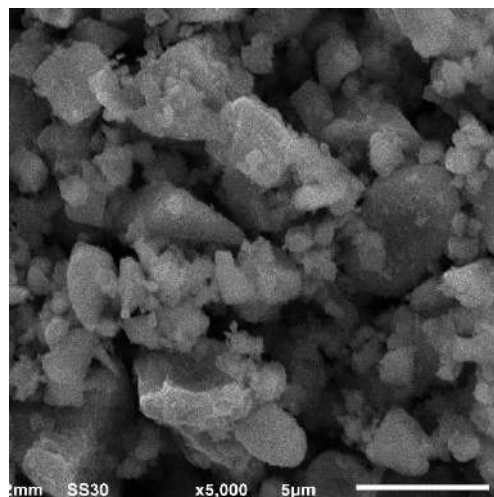
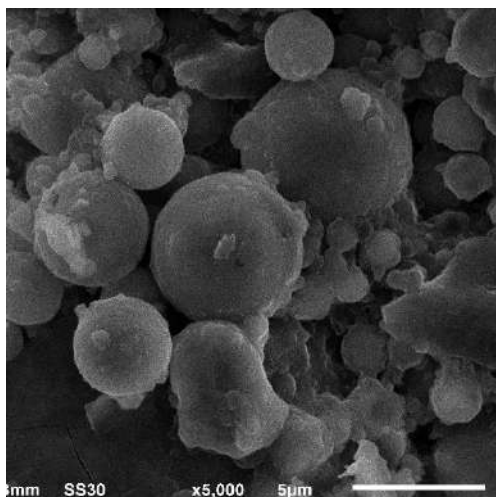


Зола из золошлакотвала ТЭЦ-22

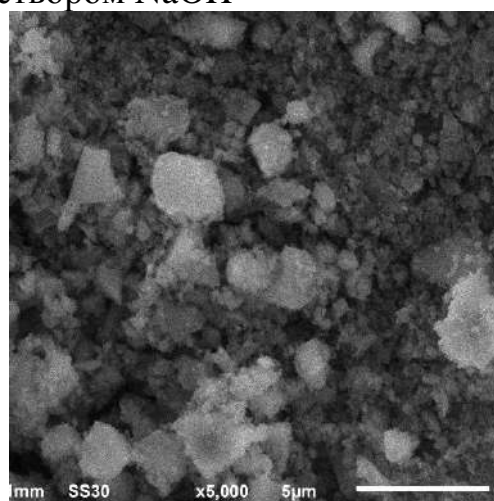
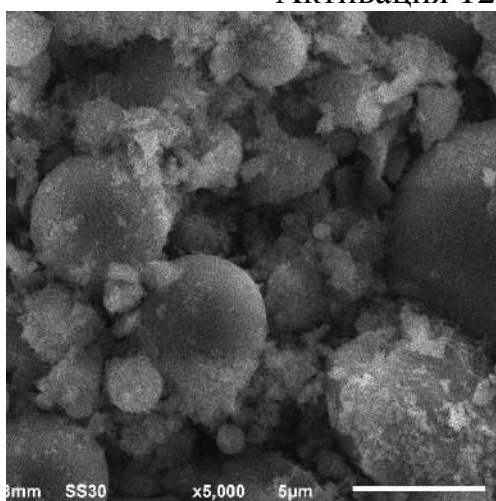


Шлак Черепетской ГРЭС





Активация 12M раствором NaOH



Активация раствором натриевого жидкого стекла (M=1)

Результаты СЭМ демонстрируют значительное влияние вида активатора на морфологию синтезированных композиций. Продукты реакций щелочной активации присутствуют на поверхности частиц золя и шлака во всех случаях, однако наиболее отчетливо присутствие гелевой фазы наблюдаются в случае активации отходов раствором одномодульного натриевого жидкого стекла. Исследование микроструктуры щелочеактивированного доменного шлака проводили методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Однако, фазовый состав продуктов щелочной активации по результатам рентгенофазового анализа точно идентифицировать не удалось вследствие низкой степени их закристаллизованности. Отсутствие дифракционных максимумов, соответствующих цеолитоподобным кристаллам, типичным для щелочеактивированных алюмосиликатных систем, может свидетельствовать о медленной скорости кристаллизации образующейся гелевой фазы.

Таким образом, в ходе работы изучено влияние вида и pH активатора (р-р 12М NaOH, жидкое стекло с силикатным модулем  $1\div 3$ ) на процесс щелочной активации золы и шлака ТЭК алюмосиликатного состава. Выявлено, что повышение pH активатора способствует более глубокой активации отходов, однако образующиеся продукты реакции не во всех случаях способствуют повышению свойств материалов. Установлено, что шлак Черепетской ГРЭС проявляет большую активность по сравнению с золой ТЭЦ-22, что может объясняться различиями в фазовом составе и дополнительной механоактивацией шлака в процессе его измельчения.

При использовании натриевого жидкого стекла повышение pH активатора, достигаемое снижением силикатного модуля от 3 до 1, способствует формированию более плотной и прочной структуры: в случае шлака Черепетской ГРЭС прочность на сжатие увеличивается более, чем в три раза: с 6 до 19 МПа, а средняя плотность возрастает с 2040 до 2100 кг/м<sup>3</sup>. В случае щелочной активации шлака Черепетской ГРЭС раствором 12М NaOH наблюдается снижение прочности (до 15 МПа) и водостойкости ( $K_{разм}=0,7$ ) образцов, по сравнению с образцами, активированными одномодульным жидким стеклом, что, вероятно, связано с повышенным содержанием водорастворимых карбонатов натрия, разупрочняющих структуру.

Установлено, что вид активатора и условия отверждения образцов оказывают определяющее влияние на свойства, структуру и механизм отверждения композиций на основе топливных зол и шлаков. В качестве перспективного щелочного активатора рекомендован раствор жидкого стекла с силикатным модулем  $M=1$ . В качестве рекомендуемых условий отверждения выбрана сушка при 95 °С, поскольку в этих условиях получена прочность на сжатие 40 МПа, что в два раза выше прочности образцов, отвержденных в условиях тепловлажностной обработки при той же температуре.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 027-2019.

#### Список литературы

1. Provis J.L., van Deventer J.S.J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials // Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 5th ed. Elsevier Ltd., 2019. 779–805 p.
2. Shi C., Qu B., Provis J.L. Recent progress in low-carbon binders // Cem. Concr. Res. 2019. Vol. 122, № April. P. 227–250.

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ**

На ряде предприятий, транспортных компаниях и локомотивных депо образуются сточные воды содержащие нефтепродукты. По составу присутствующих нефтепродуктов данные сточные воды существенно отличающихся от нефтесодержащих сточных вод других отраслей промышленности (нефтехимической, нефтеперерабатывающей). Их особенностью является наличие компонентов дизельного топлива, моторных и трансмиссионных минеральных масел, топочного мазута, смазочно-охлаждающих жидкостей. Специфика состава нефтепродуктов определяет их состояние в сточных водах: эмульсии, образующиеся в условиях турбулентного течения или механического перемешивания воды и масел, и коллоиды, образующиеся при попадании в воду компонентов дизельного топлива. Наиболее эффективным методом удаления эмульгированных и коллоидных нефтепродуктов из сточных вод является физико-химический. Ранее нами было предложено получать эффективные сорбенты нефтепродуктов, обладающих высокой удельной поверхностью и нефтеемкостью [1].

Методика синтеза изложена в статьях [2–4]. Фазовый состав синтезированного порошка определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Committee on Powder Diffraction Standards 2003 и программное обеспечение DIFFRACPLUS фирмы «Bruker». Обработка профиля дифрактограмм осуществлялась с применением программного пакета HighScore Plus. Расчет среднего размера кристаллитов синтезированных материалов проводился по формуле Шеррера,  $d = K\lambda/\beta\cos\theta$ , где  $K = 1$ ,  $\lambda = 0,15418$  нм (линия  $\text{CuK}\alpha$ ),  $\beta$  – ширина рефлекса на полувысоте,  $\theta$  – угол дифракции.

Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов представлены на рисунке 1 (восстановитель гексаметиленetetраамин) и рисунке 2 (восстановитель мочевины).

Анализ полученных данных показал, что оба образца представляют собой порошки оксидов железа с кубической структурой гематита (R-3c) и гексагональной структурой магнетита

(Fd-3m) с характерными пиками (104) и (311). Помимо оксидов железа в образцах отмечено наличие пиков (002) графита (2theta 36,5). Данный пик графита наблюдался нами и ранее [1].

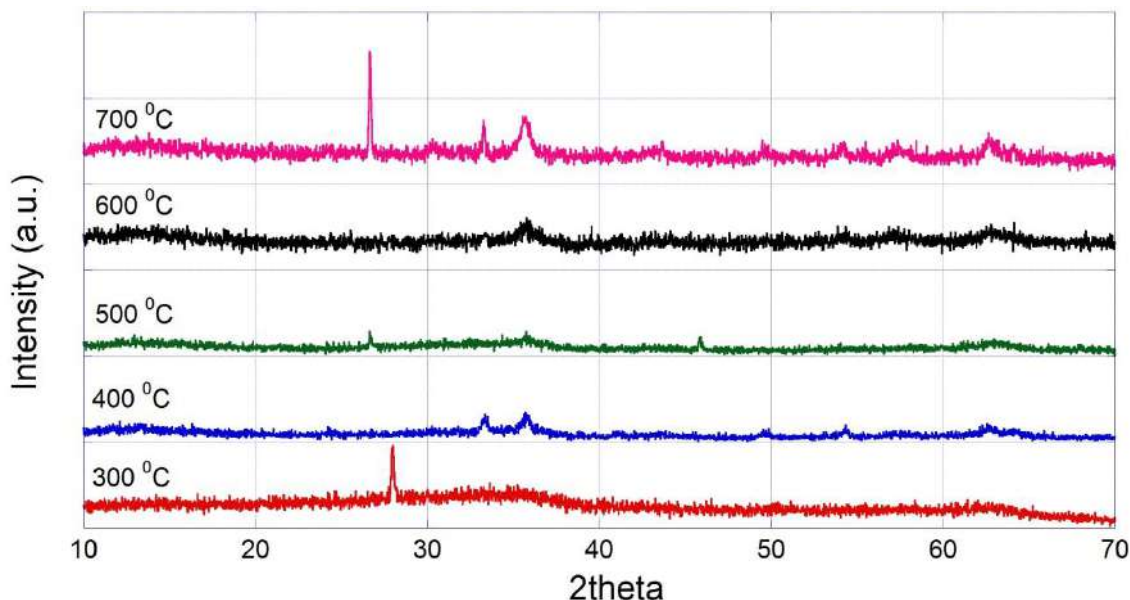


Рисунок 1 – Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных с использованием гексаметиленetetраамина в качестве восстановителя

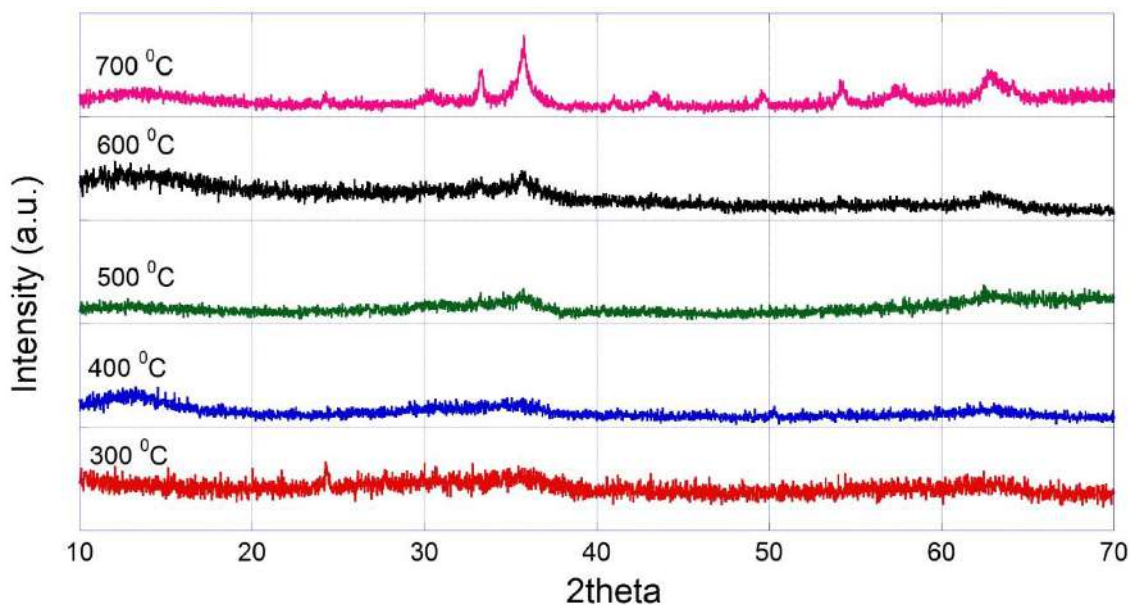


Рисунок 2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных с использованием мочевины в качестве восстановителя

Расчет среднего размера кристаллитов для наиболее интенсивных пиков гематита (2theta 33,15) и магнетита (2theta 35,77) для образцов, полученных при 700 °C составил следующие значения:

14,1 и 40,4 нм соответственно при использовании гексаметилентетраамина в качестве восстановителя и 13,9 и 27,6 нм соответственно при использовании мочевины в качестве топлива.

Наиболее отчетливые пики гематита и магнетита характерны для образцов, полученных при 700 °С. Это можно объяснить не полным сгоранием органического восстановителя при меньших температурах, а также коротком времени синтеза, которое составляло около 1–2 минут. Несмотря на наиболее отчетливые пики фаз для образцов полученных при 700 °С все образцы обладают ярко выраженными магнитными свойствами.

В настоящее время нами изучаются сорбционные и магнитные свойства полученных образцов с целью оценки возможности их использования для очистки сточных вод от органических веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский В.И. Магнитные сорбенты для удаления нефтепродуктов из водных сред / В.И. Романовский, О.Н. Горелая, А.А. Хорт // Актуальные вопросы и перспективы развития транспортного и строительного комплексов : материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. : в 2 ч. Ч. 1 / М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Бел. ж. д., Белорус. Гос. Ун-т трансп. ; под общ. ред. Ю.И. Кулаженко. – Гомель : БелГУТ, 2018. – С. 215–216.
2. Propolsky, D. Modified activated carbon for deironing of underground water / D. Propolsky, E. Romanovskaia, W. Kwapinski, V. Romanovski // Environmental Research. – 2020. – Vol. 182. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108996>
2. Romanovskii V. I., Khort A. A. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / Journal of Water Chemistry and Technology. – 2017. – Vol. 39, Issue 5. – P. 299–304.
3. Романовский, В.И. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, П.А. Клебеко, Е.В. Крышилович // Вода magazine. – 2017. – №6(118). – С. 12–15.
4. Романовский В.И., Лихавицкий В.В., Клебеко П.А., Куличик Д.М. Очистка подземных вод от железа с использованием модифицированных антрацитов // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2016. – №2(98). – С. 80–83.

Д.Ю. Гульпа, аспирант,  
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук,  
Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.,  
А.В. Левко, магистрант  
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,  
БГУИР, Минск

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СКОРОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-МЕДЬ**

Электрохимические покрытия широко применяются в производстве электронной техники для улучшения функциональных свойств используемых конструкционных материалов. Среди них по объему использования выделяются паяемые материалы, которые во многом определяют надежность работы электронных приборов. Гальванические материалы, имеющие относительно невысокую температуру плавления, используются в технологии посадки кристаллов ИС и корпусов, создании многокристальных модулей, МЭМС, производстве печатных плат и т.д.

Изучено влияние условий электроосаждения (формы тока, ультразвуковых колебаний) на скорость осаждения и элементный состав покрытий сплавом олово-медь. Осадки получены из сернокислого электролита [1]. В качестве анода использовали пластину из нержавеющей стали. Катодом служила латунная фольга (ЛС62) с электрохимическим никелевым покрытием толщиной 5 мкм в качестве барьерного слоя для предотвращения диффузии олова в медь и меди с цинком из подложки в покрытия.

Для анализа химического состава осадков использовали рентгенофлуоресцентный метод на спектрометре «ElvaX». Результаты элементного анализа образцов, полученных на постоянном токе при различных значениях плотности катодного тока, перемешивании и при воздействии ультразвуковых колебаний различной мощности приведены на рисунках 1–5.

Доля олова в сплаве нелинейно увеличивается с увеличением плотности тока до  $2,5 \text{ А/дм}^2$  и достигает при этом максимального содержания олова 98,47%. Минимальное содержание олова в сплаве 88,21 мас. %. обеспечивается низкой плотности тока  $0,5 \text{ А/дм}^2$ , когда Перемешивание электролита незначительно увеличивает количество олова в сплаве с 95,33 мас. % при  $i=1 \text{ А/дм}^2$  до 96,42 мас. %. Воздействие ультразвука на процесс электроосаждения сплава приводит к снижению содержания олова в сплаве при плотности

катодного тока в  $1 \text{ А/дм}^2$  с 95,77 мас. % при мощности ультразвука  $I=0,12 \text{ Вт/см}^2$  до 81,74 мас. % при  $I=0,92 \text{ Вт/см}^2$ . Одновременно при этом происходит увеличение доли меди в покрытии с 4,21 мас. % до 18,26 мас. %, так как с увеличением мощности ультразвука, вводимых в электролит происходит снижение концентрационной поляризации катода и создаются благоприятные условия для увеличения выделения меди в сплав.

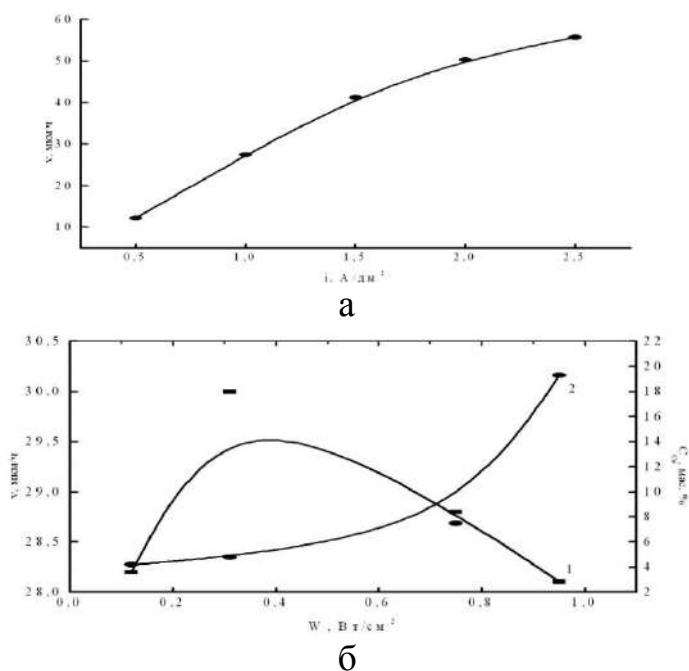


Рисунок 1 – Влияние плотности постоянного тока (а) и интенсивности ультразвуковых колебаний (б) на скорость осаждения и процентное содержание меди в осадке

Суммарный катодный выход металлов по току  $ВТ_k$  увеличивается с 86,90% при  $i=1,5 \text{ А/дм}^2$ , а затем опять снижается и достигает 70,08% при  $i=2,5 \text{ А/дм}^2$ . Низкое значение  $ВТ_k$  при  $i=0,5 \text{ А/дм}^2$  можно объяснить тем, что в этих условиях наблюдается низкое значение поляризации катода, плотность адсорбционных пленок на нем невысока и создаются благоприятные условия для адсорбции атомов водорода. При увеличении плотности катодного тока условия для разряда ионов  $Sn$  и  $Si$  улучшаются и суммарное значение катодного выхода по току увеличивается, достигая своего оптимума. Дальнейшее увеличение  $i$  приводит к снижению величины  $pH$  в диапазоне 0,5 – 2, что создает благоприятные условия для восстановления водорода наряду с катодным выделением металлов. Перемешивание электролита магнитной мешалкой или с использованием ультразвуковых колебаний благоприятно сказывается на увеличении  $ВТ_k$  и достигает значений, близких или равных 100%.

Скорость осаждения покрытий определяется плотностью катодного тока и величиной суммарного катодного выхода металлов по току. Хорошее качество внешнего вида обеспечивается в диапазоне плотности тока от 0,5 до 2,5 А/дм<sup>2</sup>. Максимальное значение скорости осаждения сплава *Sn-Cu* при  $i=1$  А/дм<sup>2</sup> получено при воздействии на процесс УЗ мощностью 0,31 Вт/см<sup>2</sup> и составило 30 мкм/ч.

Параметры нестационарных режимов электролиза оказывают существенное влияние на характеристики осаждаемых покрытий.

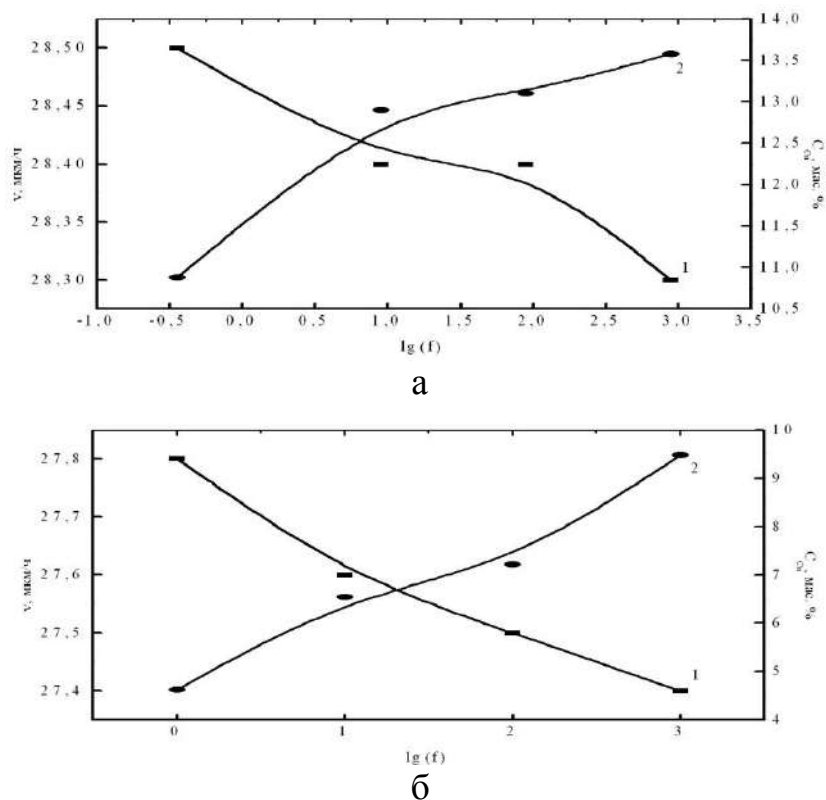


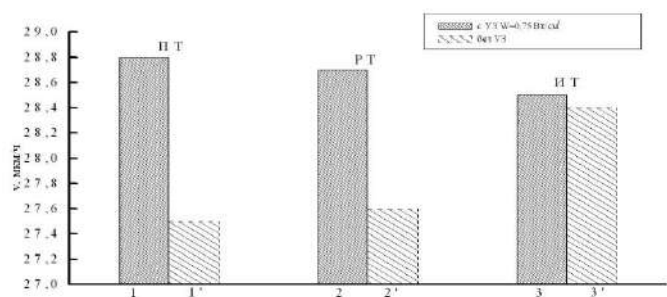
Рисунок 3 – Влияние частоты следования импульсов реверсированного (а) и импульсного (б) токов на скорость осаждения и процентное содержание меди в осадках

При осаждении на реверсированных токах при  $i_{ср}=1$  А/дм<sup>2</sup> резко снижается количество олова в покрытии по сравнению с осаждением *Sn-Cu* сплава на постоянном токе аналогичной плотности. В то же самое время увеличивается количество меди в осаждаемом слое. Увеличение частоты реверсированного тока способствует как снижению количества олова в сплаве, так и увеличению количества меди в нем. Это происходит, по нашему мнению, в связи с тем, что при анодном периоде происходит растворение сплава и более благоприятные условия создаются для растворения олова. Суммарный катодный выход по току уменьшается с 90,1 до 85,3 мол. % при увеличении частоты с 0,91 до 909 Гц. Наложение ультразвуковых

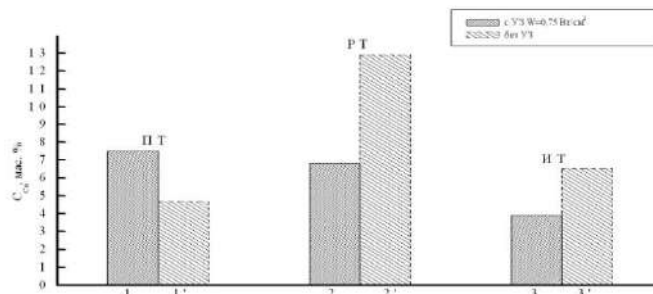


колебаний мощностью  $0,72 \text{ Вт/см}^2$  на процесс осаждения сплава на реверсном токе приводит к 100% катодному выходу металла по току и высокому содержанию олова в сплаве. На скорость осаждения сплава этот режим не оказывает существенного влияния (рисунок 3).

При осаждении *Sn-Cu* сплава на импульсном токе показывает, что состав покрытия с ростом частоты от 1 до 1000 Гц также изменяется: *Sn* уменьшается с 95,33 до 90,52 мол. %, а *Cu* увеличивается с 4,67 до 9,48 мол. %. Но эти изменения не так велики, как на реверсном токе и приближают показатели процесса импульсного электролиза к показателям, полученным на постоянном токе. Наложение УЗ на процесс импульсного электролиза также увеличивает до 100 % суммарный катодный выход металла по току (рисунок 3).



а



б

Рисунок 3 – Влияние ультразвука на скорость осаждения (а) и процентное содержание меди (б) при разных режимах электролиза (1, 2, 3 – без УЗ, 1', 2', 3' – с УЗ  $W=0,75 \text{ Вт/см}^2$ )

## ЛИТЕРАТУРА

- Кузьмар, И.И. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыля, В.К. Василец, А.М. Гиро, Д.Ю. Гульпа // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – т. 18. – № 2. – С. 501-504.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК SiOC ПРЯМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ПУЧКОВ ИОНОВ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ГАЗОВ**

Метод реактивного ионно-лучевого синтеза тонких пленок непосредственно из пучков ионов химически активных веществ является одним из перспективных методов нанесения функциональных слоев в микроэлектронике и оптике в связи с рядом принципиальных достоинств по отношению к существующим методам получения тонких пленок в вакууме. Недостатки наиболее распространенных методов (распыление или испарение материала мишени, плазмостимулированные методы) связаны с ограниченными возможностями управления энергией осаждаемых частиц, переносом вещества к подложке по закону «косинуса» и трудностями контроля количества осаждаемого вещества.

Для управления электрофизическими, оптическими и механическими свойствами формируемых слоев необходимо изменять энергию, величину, состав и направленность потока осаждаемых частиц. Такими возможностями обладает метод осаждения пленок из пучков ионов химически активных газов, отличительными особенностями которого являются:

—ускорение ионов до требуемой энергии и формирование пучка осуществляются в ионно-оптической системе источника ионов, при этом энергия ионов определяется лишь ускоряющим напряжением источника и может составлять десятки и сотни эВ, что позволяет синтезировать тонкие пленки, управление свойствами которых осуществляется изменением энергии ионов пучка;

—пространственная направленность при условии малой расходимости ионного пучка позволяет проводить процессы нанесения пленок на структуры сложного профиля, что важно, например, при создании интегральных схем с многоуровневой металлизацией;

—доля ионной компоненты в потоке осаждаемого вещества достигает 100 %, что позволяет осуществлять строго дозированный перенос вещества к подложке посредством контроля в процессе осаждения плотности тока ионов пучка.

На рис. 1, а представлена упрощенная схема измерения токов пучков заряженных частиц, формируемых торцевым холловским ускорителем (ТХУ), смонтированным в вакуумном объеме установки УРМ 3.279.017 (рис. 1, б). Площадь изолированного электрода составляла  $\sim 132 \text{ мм}^2$ . Ток зонда измерялся стрелочным миллиамперметром. Ток термокомпенсатора составлял 16 А, расстояние зонд-ТХУ – 80 мм.

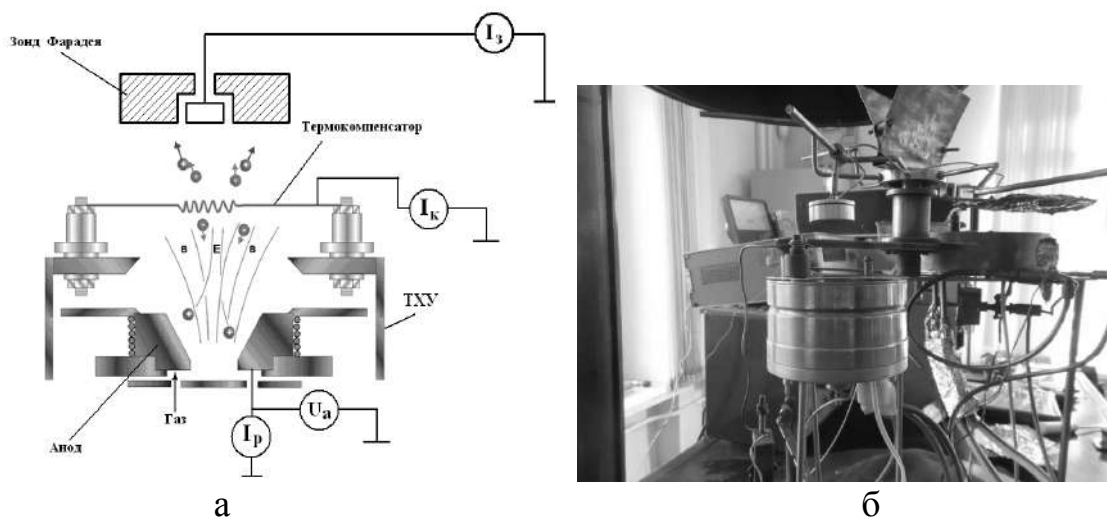


Рисунок 1— Упрощенная схема измерения токов пучков заряженных частиц (а) и внешний вид измерительного комплекса (б)

Проведены исследования электрофизических параметров ионных потоков, формируемых ионным источником. Напряжение анода варьировалось в пределах 20–100 В, ток разряда при этом составлял 0,5–2,5 А. На рис. 2, а представлены вольтамперные характеристики плазменных разрядов в ТХУ при использовании различных газов. Установлено, что при ионизации кислорода можно получить значительные разрядные токи даже при невысоких анодных напряжениях. Это можно связать с особенностями ионизации кислорода, когда происходит интенсивная электронная эмиссия. Ионизация молекулярных газов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ ) происходит с меньшей эффективностью.

Зондовые измерения показали, что при ионизации кислорода, а также в некоторой степени и аргона при увеличении напряжения на аноде имеет место электрон-электронная эмиссия. При ионизации молекулярных газов это явление менее значительное (рис. 2, б).

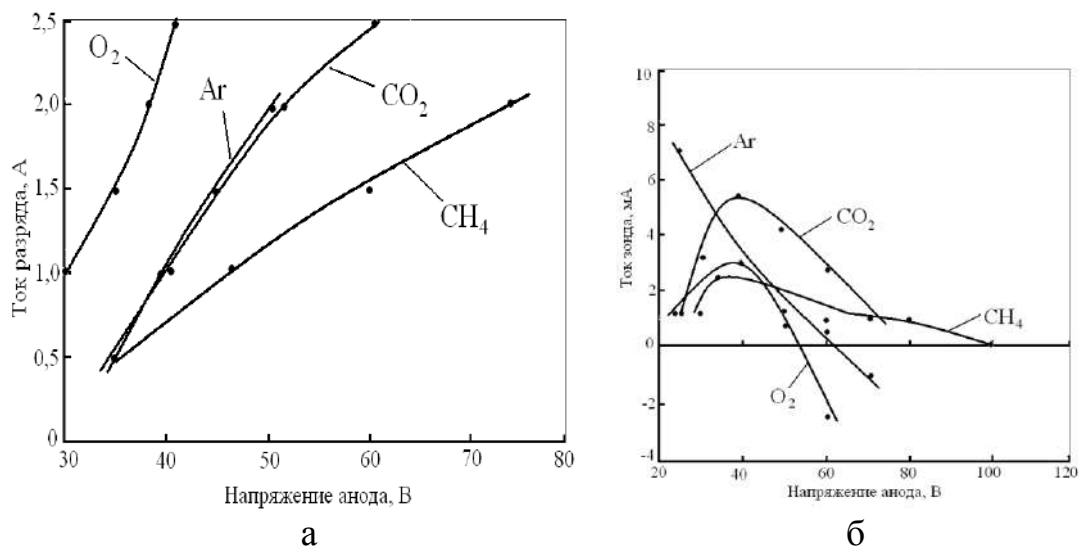


Рисунок 2– Вольтамперные характеристики плазменных разрядов в ТХУ (а) и измерительного зонда (б)

Формирование покрытий из SiOC осуществлялось на подложках из кремния и оптического стекла К8. В качестве рабочих газов использовалась смесь моносилана с аргоном (5 %  $SiH_4$  + 95 % Ar), диоксид углерода и кислород. Остаточный вакуум в процессе нанесения не превышал значения  $3,3 \cdot 10^{-3}$  Па. Оптимальные режимы работы ионного источника были следующими: анодное напряжение – 50 – 80 В, ток разряда – 1,5 – 2,0 А, ток соленоида – 1 А, ток эмиттера электронов – 12–13 А.

Толщину полученных покрытий определяли с использованием микроскопа интерферометра МИИ-4. Для измерения электрофизических параметров использовались МДМ структуры. Сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь структур измерялись на частоте 1 МГц с помощью прибора Е7-20. Исследование оптических характеристик покрытий осуществлялось в диапазоне 200–900 нм с помощью спектрофотометра PROSCAN MC-121. Измерение ИК спектров пропускания осуществлялось с помощью FTIR спектрометра Vertex 70 в диапазоне  $400 \dots 2500 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 3 представлены спектральные зависимости пропускания и поглощения пленок SiOC, синтезированных при температуре подложки 423 К. Пленки имели высокую прозрачность в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне. Повышение температуры подложки способствовало улучшению оптических характеристик, что объясняется увеличением подвижности адатомов и стимулированием химического взаимодействия между кремнием и кислородом. На рис. 4, а представлены зависимости тангенса диэлектрических потерь  $\text{tg} \delta$ ,

электрической прочности  $E_{пр}$  и удельного объемного сопротивления  $\rho_v$  пленок SiOC от парциального давления  $CO_2$  в рабочем газе.

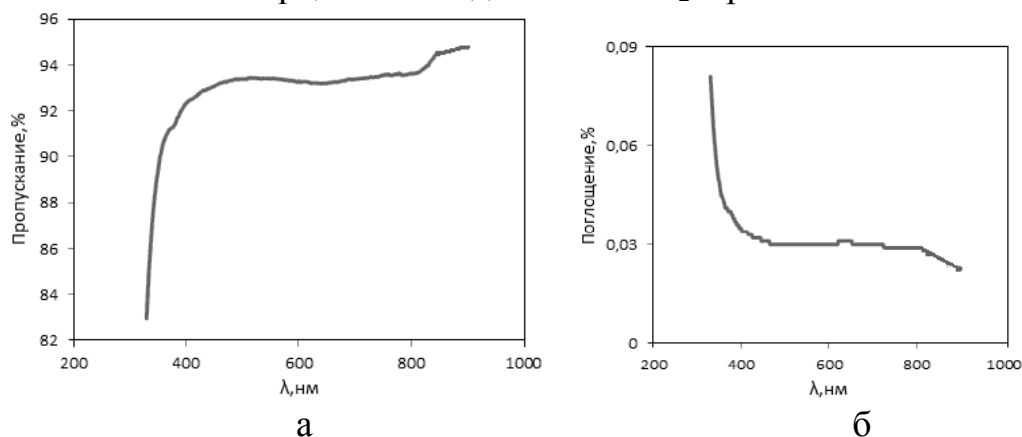


Рисунок 3– Спектры пропускания (а,) и поглощения (б) пленок SiOC, полученных при  $p_{CO_2}=4 \cdot 10^{-2}$  Па и при температуре подложки 423 К

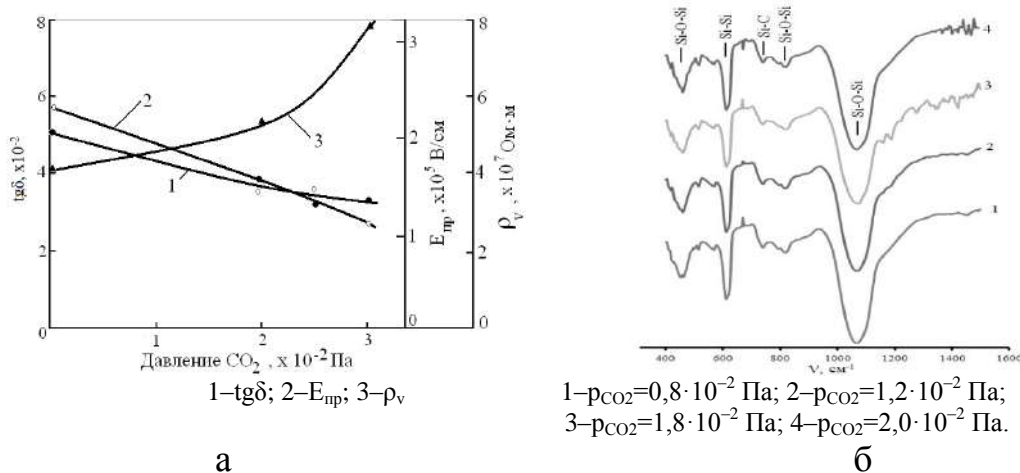


Рисунок 4 – Зависимость  $tg \delta$ ,  $E_{пр}$  и  $\rho_v$  пленок SiOC (а) и ИК спектров пропускания (б) от парциального давления диоксида углерода

Полученные пленки имели низкие уровни  $E_{пр}$  и  $\rho_v$ , что может быть связано с недостаточным окислением кремния. Последнее можно объяснить невысокой температурой подложки и недостатком кислорода в рабочем газе.

На рис. 4, б представлены ИК спектры пропускания пленок SiOC. На спектре имелись следующие три характерные полосы поглощения  $SiO_2$ :  $\nu_{as}=1085 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s=820 \text{ см}^{-1}$ ,  $\delta_{as}=450 \text{ см}^{-1}$ . Также на спектре имеется полоса поглощения кремниевой подложки с частотой  $\sim 607 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдалось наличие полосы поглощения карбида кремния Si-C на частоте  $\sim 740 \text{ см}^{-1}$ . Поглощения на  $\nu=1020\text{--}1090 \text{ см}^{-1}$  связи Si-O-C (оксикарид кремния) обнаружено не было.

И.С. Долгин, аспирант, П.П. Пурыгин, проф., д-р хим. наук,  
Ю.П. Зарубин доц., кан-т хим. наук.  
(Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,  
г.Самара)

## **СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМОГО СОПОЛИМЕРА 4-СТИРОЛСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ И $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА**

В современном мире материалы на основе высокомолекулярных соединений находят все больший спектр применений. Данный факт можно объяснить тем, что новые сополимеры могут проявлять абсолютно отличающиеся от их аналогов свойства. В последние годы наблюдается устойчивый интерес к синтезу и изучению свойств ионогенных полимеров, различающихся концентрацией ионных групп вдоль цепи макромолекулы. К их числу относятся сополимеры 4-стиролсульфокислоты и ее солей. Данные сополимеры предложено использовать в качестве ионитовых мембран и смол, волокон с улучшенной окрашиваемостью, антистатических и противокоррозионных покрытий, эффективных флокулянтов, в качестве сорбентов, фильтрующих материалов, в фармацевтических и косметических составах. Кроме этого, стоит отметить, что сополимеры производных стирола и  $\alpha$ -метилстирола представляют особый интерес в электротехнической промышленности. Таким образом данные соединения являются перспективными материалами в современных технических отраслях [1,2].

### **Экспериментальная часть**

В четырёхгорлую колбу объемом 250 мл помещают 40 мл дистиллированной прокипяченной воды и 0,06 г (1 ммоль) КОН. После растворения щелочи добавляют 0,24 г (0,84 ммоль) стеариновой кислоты. Содержимое колбы перемешивают на водяной бане при 40–45°C в течение 20 минут, затем проверяют pH среды полученного раствора по универсальной индикаторной бумаге, величина среды должна соответствовать 9. Затем 5 мин продувают медленным током аргона полученный раствор стеарата калия, и далее всю реакционную смесь в течение всего оставшегося времени синтеза сополимера. К образовавшемуся раствору стеарата калия из капельной воронки добавляют смесь 7,97 г (0,0385 ммоль) 4-стиролсульфоната натрия и 2,16 мл (0,0165 ммоль)  $\alpha$ -метилстирола и энергично перемешивают до образования эмульсии. В полученную смесь вводят раствор 0,05 г (0,2 ммоль) персульфата аммония в 5 мл дистиллированной воды.

Далее вместо капельной воронки вставляют термометр и постепенно нагревают реакционную смесь в течение 30 минут до 60°C

и поддерживают температуру 2,5 ч. Образовавшийся латекс выливают в химический стакан и разрушают 25%-ным водным раствором хлорида калия (10 мл) при 50°C.

Осадок сополимера отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз горячей водой до отсутствия реакции на хлорид-ион (проба с раствором нитрата серебра) и минимального количества непрореагировавшего детергента (отсутствие пены от стеарата калия). Соплимер высушивают в термостате в течение 48 ч до постоянного веса при температуре 65°C. Выход сополимера – 81% в пересчете на исходные мономеры [2].

#### Обсуждение результатов

Структура синтезированного сополимера 4-стиролсульфоната натрия и  $\alpha$ -метилстирола подтверждена данными ИК-спектроскопии. Для полученного соединения определены следующие полосы поглощения, см<sup>-1</sup>: 3046 – дизамещенное ароматическое кольцо, 2849 – CH<sub>3</sub> ( $\alpha$ -метилстирол) и CH<sub>2</sub>, 1497 – колебания кольца, 1469 – CH<sub>2</sub>(ножн.), 1191 – сульфонат.

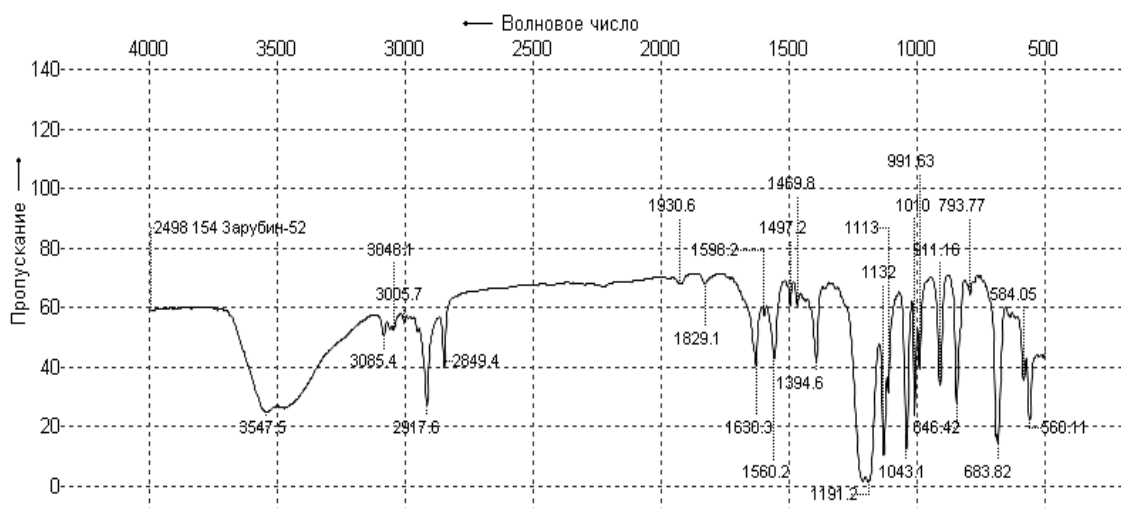


Рис.1. ИК-спектр сополимера 4-стиролсульфоната натрия и  $\alpha$ -метилстирола

Исходя из результатов предыдущих экспериментов принято решение проводить полимеризацию в присутствии эмульгатора стеарата калия и мольном соотношении исходных мономеров 4-стиролсульфоната натрия и  $\alpha$ -метилстирола 7:3 соответственно. Это объясняется наличием лучших показателей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при изучении свойств сополимера с использованием данного эмульгатора и мольного соотношения мономеров.

Полученный порошок сополимера хорошо растворим в воде. Однако следует отметить, что материал устойчив к действию различных органических растворителей. Образцы сополимера нерастворимы в хлороформе, хлористом метиле, этаноле, диэтиловом эфире, гексане, ацетоне, ацетонитриле тетрагидрофуране, ДМФА, ДМСО. Соплимер обугливается без размягчения при температуре 272°C.

#### Выводы:

1. Методом эмульсионной полимеризации получен водорастворимый сополимер 4-стиролсульфоната натрия и  $\alpha$ -метилстирола. Выход продукта составил 81% от массы исходных мономеров.
2. Структура полученного сополимера подтверждена методом ИК-спектроскопии.
3. В дальнейшем планируется изучить физико-химические свойства данного класса сополимеров.

#### Литература

1. Прохорова Е.В., Дьякова М.Г., Зубов В.П., Шевлякова Н.В., Тверской В.А., Особенности сополимеризации стирола с пара-стиролсульфонатом натрия в растворителях различной полярности. Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014. №1. С. 23.
2. Долгин И.С., Пурьгин П.П., Зарубин Ю.П., Получение сополимера стирола и  $\alpha$ -метилстирола с использованием различных анионных и неионогенных эмульгаторов. Бутлеровские сообщения. 2017. №11. С.138-142.



В.М. Достуева, диссертант,  
Н.Ш. Расулзаде, д-р хим. наук  
(Институт Полимерных Материалов НАНА, г. Сумгайыт)

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ N-ОЛИГОАЛКИЛМОРФОЛИНА**

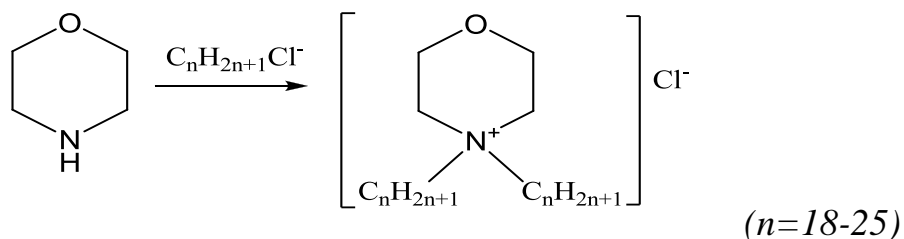
В последние годы наблюдается использование различных бактерицидных и фунгицидных добавок в полимерах, особенно в медицине и в секторе производства товаров, контактирующих с пищевыми продуктами. Основной задачей антимикробных добавок является снижение количества микробов в массе изделия и на его поверхности. К настоящему времени разработаны антимикробные добавки для широкого спектра полимеров – полиолефинов, полистирола, сополимеров стирола и т.п. Ассортимент применяемых органических антибактериальных добавок широк. Все органические антибактериальные добавки содержат в своем составе биологически активные группы, такие как галогены, тиазолы, салицилаты, производные морфолина и т.п.

Низкомолекулярные антимикробные добавки постепенно вымываются с поверхности изделия. Поэтому использование высокомолекулярных антимикробных добавок является одним из перспективных направлений в этой области [1].

Ранее нами было сообщено о синтезе олигоалкиловых эфиров салициловой кислоты, которые обладали антибактериальными свойствами [2], представляющими интерес с точки зрения получения антибактериальных добавок для полимерных материалов. В продолжение начатого исследования нами была поставлена цель, которая состоит в разработке способа синтеза потенциальных биологически активных олигоалкиловых производных морфолина путем N-алкилирования морфолина альфахлоролигопропиленом.

Альфахлоролигопропилен получен гидрохлорированием полипропиленовых макромономеров с концевыми ненасыщенными виниловыми группами со средней молекулярной массой 400-650. Реакция конденсация морфолина с альфахлоролигопропиленом осуществляли в среде различных растворителей, таких, как морфолин, толуол, ДМСО, ДМФА, при температуре 15-75°C, в течение 4-6 ч. Выделение и очистку целевого продукта осуществляли обычными приемами.

Была изучена реакция N-алкилирования морфолина альфахлоролигопропиленом протекающая согласно схеме:



Состав и структура N-олигопропилморфолина была доказана ПМР и ИК- спектроскопическими методами. В ИК-спектрах продукта появляются следующие полосы поглощения:  $3400 \text{ см}^{-1}$  (N-C связи), триплет в области  $3000\text{-}2800 \text{ см}^{-1}$ ,  $1460$  и  $1380 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ), интенсивные полосы в зоне  $1200\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$  (C-O-C) относящиеся к морфолину.

Выход конечного продукта и скорость реакции алкилирования зависит от условия проведения (температуры, природы и соотношении растворителей, времени) реакции.

При применении в большом избытке морфолина (1:10; 1:20; 1:30; 1:50) кинетические зависимости соответствовали реакции псевдопервого порядка.

N-алкилирование морфолина в присутствии других растворителей, таких как ДМФА, ДМСО, толуол и МЭК наблюдается явная корреляция между величиной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) и донорным числом растворителя и выходом целевого продукта. При этом кинетические кривые выходят на плато, так как реакция в данных условиях необратима.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Донцова, Э. П. Полимерные материалы с антимикробными свойствами / Э. П. Донцова, О. А. Жарненкова, А. Г. Снежко, В. Б. Узденский // Пластик, 2014. Т. 131. – № 1-2. – С. 30-35.
2. Расулзаде, Н. Ш. Исследования реакции сополимеризации винилсалицилата с метилметакрилатом / Н. Ш. Расулзаде, Г. М. Сафарова // Международный конф. «Актуальные проблемы современные химии и биологии» 1. ч. – 12-13 май. – Гянджа, 2016. – С. 155-157.

А.А. Дрозд, курсант

М.А. Иванов, курсант

О.Ю. Стрельникова, доцент, кандидат хим. наук

(ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина», г. Воронеж)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ БЕНЗИНА НА ПРИРОДНОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ ОРГАНОСИЛОКСАНАМИ НАНОПОРИСТОМ СОРБЕНТЕ $M_{45}K_{20}$**

Загрязнение воды представляет собой серьезную проблему для экологии Земли. В результате деятельности человека в водоёмы и подземные воды попадают бытовые сточные воды и стоки промышленных предприятий, содержащие различные высокотоксичные загрязнители, такие как, нефтепродукты, тяжелые металлы и др. Нефтепродукты принадлежат к числу наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Основными источниками загрязнений нефтью и нефтепродуктами являются добывающие предприятия, системы перекачки и транспортировки, нефтяные терминалы и нефтебазы, хранилища нефтепродуктов, железнодорожный транспорт, речные и морские нефтеналивные танкеры, автозаправочные комплексы и станции. Для совершенствования сорбционного метода очистки природных и сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов могут быть использованы гидрофобные материалы, полученные на основе природных нанопористых алюмосиликатов путем модификации их поверхности кремнийорганическими соединениями.

В данной работе исследовался природный алюмосиликат  $M_{45}K_{20}$ , содержащий две структурные составляющие: клиноптилолит (20%) – каркасный цеолит и монтмориллонит (45%) – слоистый минерал с расширяющейся структурной ячейкой.

В работе изучены адсорбционно - структурные характеристики природного и модифицированных сорбентов. Исследована сорбция бензина из водного раствора на природном и модифицированных образцах в диапазоне концентраций 0,5 – 5 г/дм<sup>3</sup>.

Модификация природного минерала проводилась растворами полиметилсилоксана (ПМС) и полиэтилсилоксана (ПЭС) по методике [1]. Образцы помещали в колбу и заливали раствором органосилоксана в толуоле в соотношении 1: 4. Колбу нагревали при температуре 353-373 К в течении 6 часов, затем осадок высушивали при температуре 383 К до постоянной массы.

Оценку удельной площади поверхности и пористости по методам БЭТ и ВЖН проводили на автоматическом анализаторе NOVA 2200E Quantachrome. Исследование распределения частиц по размерам осуществляли на лазерном анализаторе размеров частиц Microtrac S3500. Измерения для природного адсорбента проводили, используя в качестве дисперсионной среды воду, а для модифицированных органосилоксанами образцов - этанол [2].

Методом изопиестирования исследовали гидратационную способность минералов. Эксикаторы заполнялись насыщенными растворами растворов гидроксида натрия и солей с известными величинами активности и в эксикатор помещали открытый бюкс с предварительно высушенными при 378 К до постоянной массы образцами сорбентов (масса навески сорбента 0,1 г). Эксикаторы вместе с бюксами помещали в термостатированный шкаф (298 К). Достижение равновесия контролировали по изменению массы образца.

Для исследования сорбции бензина минерал заливали раствором сорбата в соотношении 1:50, время сорбции 1 час, затем раствор отфильтровывали, определяли его концентрацию, сопоставляя ее с исходной, рассчитывали степень очистки воды. Метод определения бензина основан на экстрагировании нефтепродуктов из воды хлороформом. Растворившийся в хлороформе бензин окрашивает его, что позволяет провести фотоколориметрический анализ раствора [3].

Количество бензина, адсорбированного одним граммом сорбента ( $a$ ) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{m_0 - m_1}{m_{\text{сорб}}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $m_0$  - масса бензина в пробе до адсорбции, мг,  $m_1$  - масса бензина в пробе после адсорбции, мг;  $m_{\text{сорб}}$  - масса сорбента, г.

Степень очистки воды ( $\eta$ ) рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $C_0$  - концентрация до адсорбции, г/дм<sup>3</sup>;  $C_1$  - концентрация после адсорбции, г/дм<sup>3</sup>.

Величины удельной поверхности по азоту и воде, объём пор, средний размер пор и частиц для природного и модифицированных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Адсорбционно-структурные характеристики природного и модифицированного образцов сорбента  $M_{45}K_{20}$

Показатель	Сорбент		
	$M_{45}K_{20}$ природный	$M_{45}K_{20}$ с ПМС	$M_{45}K_{20}$ с ПЭС
Удельная поверхность по азоту, $m^2/g$	27	10	5
Объём пор, $cm^3/g$	0,05	0,04	0,03
Средний размер пор, нм	7,58	14,89	28,76
Средний размер частиц, мкм	65,94	89,77	61,83
Удельная поверхность по воде, $m^2/g$	197	67	77

Из полученных данных видно, что при модифицировании адсорбента растворами полиорганосилоксанов происходит уменьшение удельной поверхности по азоту (при обработке ПМС снижение ~ в 3 раза, при использовании ПЭС снижение ~ в 6 раз). Объём пор уменьшается, а средний размер пор увеличивается для  $M_{45}K_{20}$  с ПМС в 2 раза,  $M_{45}K_{20}$  с ПЭС в 4 раза по сравнению с природным алюмосиликатом.

Величины удельной поверхности по воде значительно превосходят величины удельной поверхности по азоту. Этот факт, вероятно, объясняется тем, что большая сорбция полярных молекул воды достигается за счет образования цепочки водородных связей. Обработка растворами полиорганосилоксанов приводит к уменьшению сорбции воды и снижению удельной поверхности.

На следующем этапе работы была исследована адсорбция бензина на природном и модифицированных образцах алюмосиликата.

Изотермы сорбции бензина из водных растворов на природном и модифицированных образцах сорбента представлены на рисунке 1.

Образование гидрофобизированной поверхности приводит к избирательной адсорбции бензина в системе бензин - вода. Значения адсорбционной емкости по бензину для алюмосиликатов, модифицированных полиорганосилоксанами, выше, чем для природного минерала в 2-3 раза. Максимальная степень очистки воды от бензина на модифицированных сорбентах составила 99,0%.

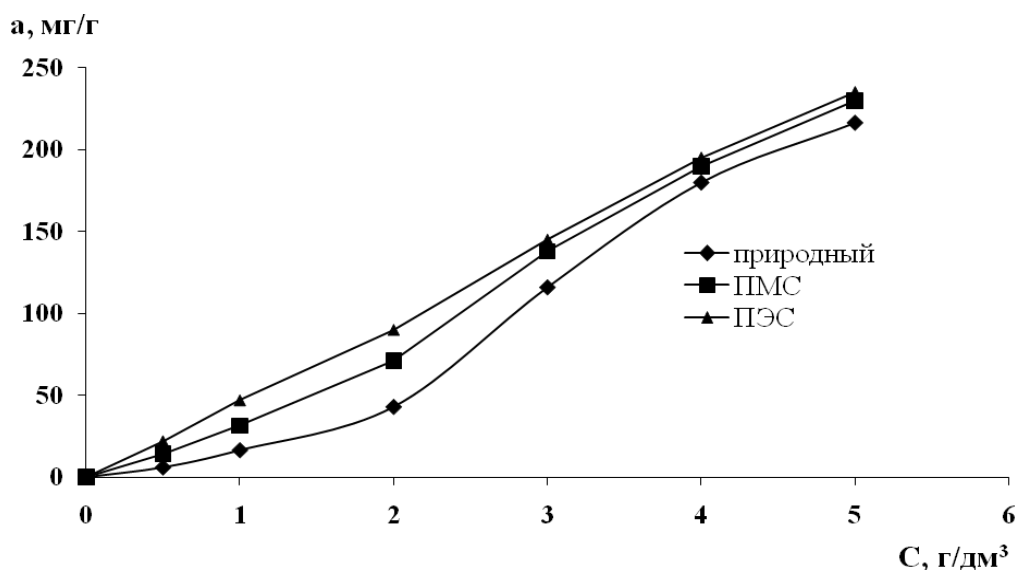


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции бензина на природном и модифицированных образцах сорбента  $M_{45}K_{20}$

Таким образом, для образцов сорбента модифицированных органосилоксанами установлено снижение удельной поверхности по азоту и воде, объёма пор, увеличение размера пор, что обусловлено блокированием активных центров и микропор молекулами органосилоксанов. Показано, что для селективной адсорбции нефтепродуктов из водной среды эффективно использовать обработку поверхности природных минералов растворами органосилоксанов.

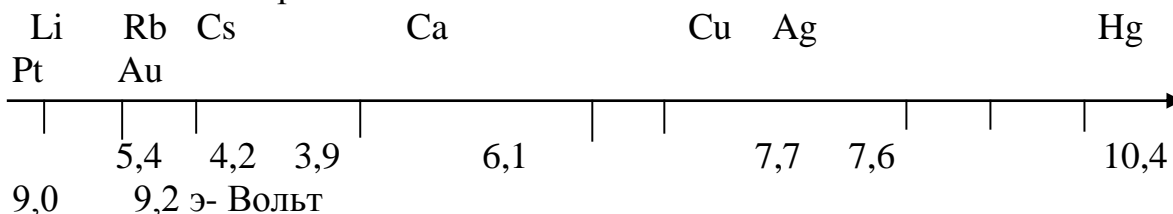
#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бельчинская Л.И. Повышение адсорбционной селективности нанопористого клиноптилолита при гидрофобизации органосилоксанами/ Л.И. Бельчинская, О.Ю. Стрельникова, Л.А. Новикова и др.// Физикохимия поверхности и защита материалов – 2008. – Т. 44. – № 4. – С.419-422.
- 2 Стрельникова О.Ю. Структурно-адсорбционные изменения алюмосиликатов при реагентной модификации/ О.Ю. Стрельникова, Л.И. Бельчинская, Т.И. Лы, А.И. Везенцев// В сборнике: Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья. – Материалы IV конференции. Белгород. – 2012. –С.158-163.
- 3 Анисимов М.В. Способ очистки сточных вод от бензина/ М.В. Анисимов, Л.И. Бельчинская, К.В. Строкова// Патент на изобретение  $RUS\ 2538269\ 02.07.2013$

## РОЛЬ «ПРОВАЛА» ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА В ФОРМИРОВАНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

В статье в сокращённом виде показаны основные факторы, определившие потенциал электрода в электрохимическом процессе, на примере электродов первого рода. Предложен двойственный путь перемещения электрона в окислительно – восстановительном процессе. Выявлено влияние окислителя на исследуемый процесс и установлена последовательность анионов, что позволяет преобразовать ряд потенциалов в таблицу потенциалов. Выведена формула, в виде ряда Тейлора, в которой показана зависимость потенциалов от электронной структуры атомов.

Один из фундаментальных законов химии и электрохимии – ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов остаётся не расшифрованным до настоящего времени. В первом приближении-расстановка металлов в ряду должна зависеть от энергии ионизации, т.е. определена глубиной «потенциальной ямы», в которой находится валентный электрон.



Статистика распределения подтверждает это обстоятельство. В правой части ряда собраны металлы с высокой энергией ионизации, а в левой с малой. Но локально просматриваются многочисленные аномалии, нет чёткой функциональной зависимости.

Причина аномалий заключается в том, что электрон имеет так же возможность «провалиться» в подуровни атома и избежать участь окисления. Поэтому наличие вероятности двух путей для электрона накладывает существенные коррективы на окислительно-восстановительный процесс.

Исследование вероятности «провала» валентного электрона начинается с металлов с наиболее жёсткими условиями, у которых ближайший подуровень заполнен полностью действует запрет Паули. Процесс рассматривается на примере атома золота.

1. Согласно теории возмущений, под воздействием отрицательного Кулоновского поля аниона, валентный 6S-электрон в этом варианте обменивается квантом энергии с каким либо партнёром 5d-подуровня, после чего становится 5d-электроном и устремляется на 5d-орбиталь. В свою очередь 5d-партнёр, изменив свою энергию, становится 6S-электроном и выходит на 6S-орбиталь. Таким образом, не нарушается запрет Паули, остаётся неизменным суммарная энергия атома, и сохраняется электронная структура в целом. Но локально появляется «провал», зона отсутствия электрона, что снижает поток окисления в макропроцессе и даёт дополнительный прирост потенциала в положительную сторону к уже имеющемуся потенциалу, определённой энергией ионизации.

Критерии для «провала» определены условиями передачи энергии. Наибольшая вероятность «провала» у металлов с коротким расстоянием между уровнями. Этот параметр вычисляется из разности между радиусом атома и радиусом иона в ангстремах  $A^0$  по данным таблиц Уобера-Кромера. Так же имеет значение максимальное число партнёров на подуровне и минимальное количество электронов на валентной орбитали. Для проверки гипотезы подобраны группы металлов с хорошими условиями «провала» и сравниваются с металлами с плохими условиями «провала».

1s <sup>1</sup>	Au 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 0,55A <sup>0</sup>	Rb 4p <sup>6</sup> 5s <sup>1</sup> 1,35 A <sup>0</sup>	H
	Ag 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 0,75A <sup>0</sup>	K 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup> 1,57 A <sup>0</sup>	
1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 0,9 A <sup>0</sup>	Pt 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> 0,46A <sup>0</sup>		Be
	Hg 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 0,52A <sup>0</sup>		Li
1s <sup>2</sup> 2s <sup>1</sup> 1,4 A <sup>0</sup>			

В приведённом примере видно, что число электронов на подуровне изменяется от 2 до 10. Наибольшее их число у золота, серебра, ртути и условия “провала” по этому параметру - лучшие. Расстояние между уровнями изменяется от 0,5A<sup>0</sup> до 1,6A<sup>0</sup>. Кратчайшее расстояние у золота 0,55A<sup>0</sup>, платины 0,46A<sup>0</sup>, ртути 0,52A<sup>0</sup>, и они, кроме ртути, одновалентны. В целом наилучшие условия “провала” у золота, платины. Меньшая вероятность провала у лития и бериллия - минимальное число электронов на подуровне

-2, большое расстояние между уровнями у лития 1,4A<sup>0</sup> и валентность- 2 у бериллия. Особое положение занимает водород. У этого элемента нет подуровня, и “провал” невозможен. Его окислительно-восстановительный потенциал определён только энергией ионизации  $A=13,6$  э-вольт. Закономерно, что десять металлов с высокой вероятностью “провала” оказались



положительнее водорода, притом, что энергия ионизации у всех существенно меньше.

На рисунке 2 показан прирост потенциалов относительно водорода. Совершенно очевиден высокий прирост у золота, металла с хорошими условиями «провала», и слабый прирост у бериллия, металла с плохими условиями провала.

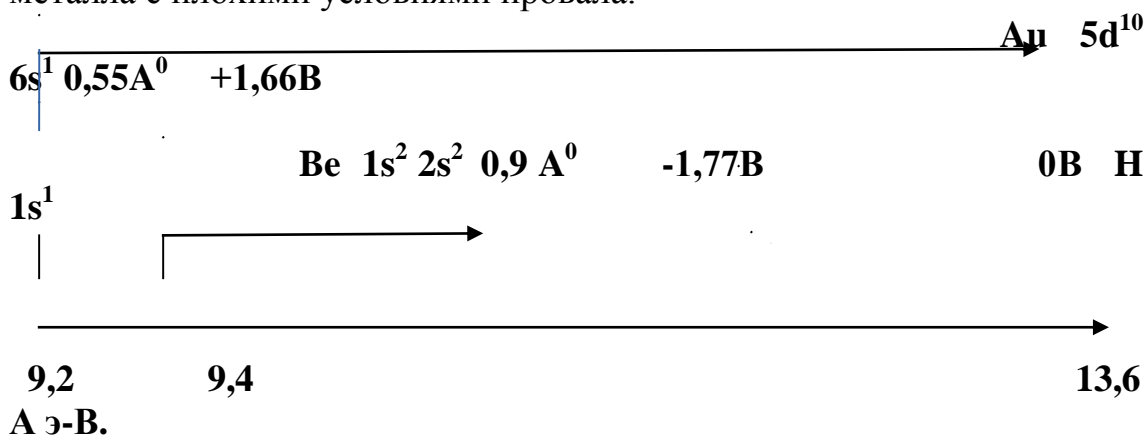


Рис.1

Исследование прироста потенциала позволяет вывести формулу потенциалов для отдельных групп металлов в виде ряда Тейлора:

$$\varphi = 0,05A + 0,301 \times 10^{-8} A^8 + \frac{3,6551}{dR^{\frac{1}{2}}} - 0,8339 \ln(31 - 3W) - 3,8425;$$

где  $A$  – энергия ионизации в электрон-вольтах;

$dR$  – расстояние между валентным уровнем и ближайшим подуровнем металла в ангстремах, вычисленным, как разность между радиусом атома и радиусом иона;

$W$  – число электронов на ближайшем подуровне.

В таблице 1 приведены металлы со строением последних двух электронных уровней, параметры расчёта, расчётные потенциалы, и, для сравнения, экспериментальные потенциалы.

	Энергия ионизации $A$ э-вольт	Расстояние $dR$ $A^0$ ангстрем	Число электронов подслоя	Расчётный потенциал	Справочный
$Au 5d^{10} 6s^1 0,553A^0$	9,226	0,553	10	1,69195	1,692
$Ag 4d^{10} 5s^1 0,75A^0$	7,576	0,75	10	0,7895	0,799
$Cu 3d^{10} 4s^1 0,886A^0$	7,726	0,866	10	0,5097	0,522
$Na 2p^6 3s^1 1,435A^0$	5,139	1,435	6	-2,7548	-2,714
$K 3p^6 4s^1 1,57A^0$	4,341	1,57	6	-2,9287	-2,924
$Rb 4p^6 5s^1 1,552A^0$	4,177	1,552	6	-2,9201	-2,925
$Cs 5p^6 6s^1 1,596A^0$	3,894	1,596	6	-2,975	-2,923
$Li 1s^2 2s^1 1,4A^0$	5,392	1,4	2	-3,04577	-3,045
$Fr 6p^6 7s^1 1,423A^0$	3,8	1,423	6	-2,8088	

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Антропов Л.И. «Теоретическая электрохимия». «Высшая школа». 1975, стр. 232, 237.
- [2] Дамаскин Б.Б., Петрий О.И. «Основы теоретической электрохимии». М.: «Высшая школа», 1978, стр. 104.
- [3] Дамаскин Б.Б., Петрий О.И., Цирлина Г.И. «Электрохимия». М.: «Химия», 2006.
- [4] O.A.Petrij, G.A.Tsirlina, *Electrode potentials*. In Encyclopedia of Electrochemistry, vol.1 (eds. E.Gileadi and M.Urbakh), Wiley-VCH, 2002,
- [5] Багоцкий В.С. «Основы электрохимии». М.: «Химия», 1988.
- [6] Фрумкин А. Н., «Потенциалы нулевого заряда», 2 изд., М.: Наука, 1982
- [7] Щукарёв С.А. «Неорганическая химия». т.1, «Высшая школа», 1970, стр. 341.
- [8] Ахметов Н.С. «Неорганическая химия». М.: «Высшая школа», 1969. Стр. 28, 571..
- [9] Блохинцев Д.И. «Основы квантовой механики». «Наука» 1976, с.277
- [10] Marcus R.A., «*Electron transfer reactions in chemistry*». Theory and experiment / Protein Electron Transfer. Chap. 10. / Ed. D. S. Bendall. Oxford, 1996; *Solvent dynamics and RRKM theory of clusters* // Adv. Chem. Phys. 1997. V. 101.
- [11] Ландау Л.Д. «Теоретическая физика». Т.3, /Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. МАИК «Наука/Интерпериодика», 2004, стр. 177
- [12] Рабинович В.А., «Краткий химический справочник», /Рабинович В.А., Хавин З.Я. Л.: «Химия», 1978.
- [13] Ан.М.Кузнецов, «Квантовохимический расчёт стандартных редокс- потенциалов полуреакций с участием аквакомплексов висмута»./ . Ан.М.Кузнецов, М.С.Шапник, А.Н.Маслий, К.В.Зеленецкая. ,Ж. «Электрохимия», 2002, т.38, №7, с. 755-762.
- [14] Цирлина Г.А., Петрий О.А. «Электрохимия межфазовых границ». Вестник РФФИ, 4(34), 2003.
- [15] Воробьёв В.Х. «Лекции по теории элементарного акта химических реакций», изд. МГУ, 2003.
- [16] Успехи химии, ж. 1952, вып. 2, стр.237.
- [17] Базилевский М.В., Фаустов В.И. «Современные теории химических реакций в конденсированной фазе». Успехи химии, 1992, Т.61, №7, с.1185-1223.

## **ВЗАИМОСВЯЗЬ pH и РАСТВОРИМОСТИ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИМЕРА В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

В последнее время водорастворимые полимеры, содержащие в составе макромолекул выраженные гидрофильные и гидрофобные фрагменты, представляют большой интерес из-за возможности их применения в различных областях, например, газовой промышленности [1], фармакологии и медицине [2], например, в качестве носителей генов [3]. Применение таких полимеров для доставки биологически активных веществ в клетку-мишень возможно благодаря тому, что в водных средах при некоторой концентрации они могут образовывать ассоциаты (наночастицы) за счёт межмолекулярных взаимодействий [4]. Чем лучше растворимость у полимера, тем хуже он образует межмолекулярные ассоциаты и наоборот. Особое место среди ассоциирующихся высокомолекулярных соединений занимают полимеры, содержащие карбоксильные группы, поскольку они придают полимеру чувствительность к pH и ионной силе раствора. pH-чувствительные полимеры - это системы, растворимость и конформация цепи которых могут изменяться при изменении pH среды. Они имеют в своей структуре ионизирующиеся слабые кислотные или основные группы, что является ключевым элементом чувствительности полимера к pH. pH-чувствительные полимеры находят применение для создания лекарственных средств, обладающих адресным типом действия [5]. Например, в настоящее время, такие полимеры используют в составе кишечнорастворимых оболочек твердых лекарственных форм. Вместе с этим, в научной литературе практически отсутствуют данные о растворимости карбоксилсодержащих карбоцепных полимеров со статистическим распределением гидрофильных и гидрофобных звеньев в макромолекулах.

В связи с этим, данная работа посвящена влиянию pH среды на растворимость карбоксилсодержащего сополимера непредельной кислоты и диена с массовой долей карбоксильных групп 31%.

Изученный в работе карбоксилсодержащий сополимер получали радикальной сополимеризацией непредельной кислоты и диена в растворе диоксана в присутствии азо-бис-изобутиронитрила в

качестве инициатора. По завершении полимеризации полимеры из реакционной смеси выделяли осадителем и промывали, а затем высушивали под вакуумом при температуре 65°C.

Изучение растворимости при различном pH проводили следующим образом: навеску сополимера массой 0,0500 грамм помещали в водно-щелочной раствор 0,1N гидроксида калия. Готовили серию образцов, отличающихся концентрацией используемого раствора щёлочи, которая составляла 0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,05; 0,07 и 0,1 моль/дм<sup>3</sup> соответственно, и оставляли в статических условиях на 48 часов.

По истечению указанного времени определяли pH растворов и рассчитывали растворимость сополимеров. В работе было установлено, что растворимость зависит от pH, при этом в интервале pH от 10,5 до 12 она увеличивается от 10% до полного растворения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kamal, M. S., Hussein, I. A., Sultan, A. S., & von Solms, N. Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition/Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016, Vol. 60, P. 206–225.
2. Ron Liu, Water-Insoluble Drug Formulation/Taylor&Francis group, 2018, 763 p.
3. Park, I.-K., Singha, K., Arote, R. B., Choi, Y.-J., Kim, W. J., & Cho, C.-S. pH-Responsive Polymers as Gene Carriers / Macromolecular Rapid Communications, 2010, Vol. 31(13), P. 1122–1133.
4. Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J., & Candau, F. Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions / Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, Vol. 42(9), P. 1640–1655.
5. Bazban-Shotorbani, S., Hasani-Sadrabadi, M. M., Karkhaneh, A., Serpooshan, V., Jacob, K. I., Moshaverinia, A., & Mahmoudi, M. Revisiting structure-property relationship of pH-responsive polymers for drug delivery applications / Journal of Controlled Release, 2017, Vol. 253, P. 46–63.

Е.И. Закржевская, студ., Д.А. Старовойтова, студ.,  
А.К. Болвако, ст. преп.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДАХ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

Для определения потенциально опасных для здоровья микропримесей в технологических средах широкое распространение получил метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА), который характеризуется низкими (до  $10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>) пределами обнаружения, высокой селективностью и хорошими метрологическими характеристиками. На ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» в процессе выплавки стали образуются различные отходы, в том числе и пыль, улавливаемая фильтрами в процессе очистки газов, отходящих от сталеплавильных печей. Данная пыль характеризуется сложным элементным составом, включающим Fe, Na, Si, Cl, K, Ti, Cd, Pb, Cu, Zn. При складировании пыли на полигонах возможна миграция ее компонентов, включая ионы тяжелых металлов, в окружающую среду.

Для количественного определения ионов тяжелых металлов при совместном присутствии использовали метод переменноточковой квадратноволновой инверсионной вольтамперометрии с использованием полярографа ПУ-1 в комплекте с электрохимическим датчиком ЕМ-04. Трехэлектродная электрохимическая ячейка включала дисковый вращающийся электрод из углеситалла с геометрической площадью поверхности 6 мм<sup>2</sup>, вспомогательный электрод – стеклоуглеродный стаканчик и электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Скорость вращения индикаторного электрода – 1000 об<sup>-1</sup>. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, амплитуда поляризующего напряжения – 20 мВ, время накопления – 30 с, время успокоения – 20 с. Для приготовления растворов использовали реактивы квалификации «ч. д. а.».

Состав фонового раствора, необходимого для формирования ртутно-графитового электрода *in situ*, создания кислой среды и подавления миграционного тока, моль/дм<sup>3</sup>: KCl – 0,335; HCl – 0,02 и Hg(NO<sub>3</sub>) –  $5 \cdot 10^{-5}$ .

Электрохимическое формирование рабочего ртутно-графитового электрода осуществлялось путем катодной поляризации

вращающегося дискового электрода при потенциале  $-1,4$  В (х. с. э.). Анодная развертка на стадии регистрации вольтамперной кривой осуществлялась в диапазоне потенциалов от  $-1,4$  до  $0,4$  В (х. с. э.).

Каждое измерение состояло из четырех стадий: накопления, успокоения, регистрации аналитического сигнала и регенерации электрода с использованием анодной линейной развертки потенциала. Каждое измерение включало 3 последовательных цикла. Для расчетов использовались значения площади под вольтамперной кривой, полученные как средний результат из трех параллельных измерений. Регистрацию вольтамперограмм осуществляли с использованием разработанного шаблона для программы Unichrom версии 5.0.19.

Для модельных растворов, содержащих  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , получены уравнения градуировочных графиков в диапазоне концентраций  $(2-7) \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> для  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  и  $(2-7) \cdot 10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup> для  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , которые характеризовались коэффициентом детерминации  $0,92-0,99$ . С учетом высокой линейности и стабильности градуировочных зависимостей определение  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  осуществляли методом однократной добавки.

Определение содержания  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  осуществляли в водных вытяжках из образцов пыли, полученных в соответствии с МУ 2.1.674-97. Получение вытяжки включало следующие этапы.

1. Растворение в соотношении 1:10 (мас.) в дистиллированной воде.

2. Встряхивание на протяжении 1 ч на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-02.

3. Центрифугирование на лабораторной центрифуге ЦЛМН-Р10-01 в течение 3 мин при 2000 об/мин.

Затем раствор над осадком отбирали пипеткой, переносили в мерную колбу, добавляли фоновый раствор, доводили дистиллированной водой до метки и анализировали методом ИВА.

Получение вытяжек осуществляли для нескольких серий образцов пыли, характеризовавшейся различным элементарным составом. Установлено, что все исследованные образцы промышленной пыли при контакте с дистиллированной водой в процессе получения вытяжки содержат ионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  вне зависимости от их содержания в исходной пыли. При этом концентрация ионов указанных металлов в вытяжках для исследованных образцов пыли не превышала  $0,05$  мг/дм<sup>3</sup> для цинка и меди,  $0,006$  мг/дм<sup>3</sup> для свинца и  $0,16$  мкг/дм<sup>3</sup> для кадмия. Указанные значения удовлетворяют требованиям нормативной документации по содержанию химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения.

Д.Л. Изилиянова, магистрант 2 курса  
Р.У. Мухамадеев, соиск. каф. ФОХ  
А.Д. Бадикова, проф., д-р техн. наук  
(УГНТУ, г.Уфа)

## **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОЦЕССА ПОДГОТОВКИ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

Добыча высоковязких и тяжелых нефтей расширяется и все чаще приводит к образованию очень устойчивых водонефтяных эмульсий. Для добывающей и нефтеперерабатывающей промышленности это серьезная проблема. На данный момент, обводнённость многих крупных месторождений достигает 80 % и более, это связано с использованием методов заводнения пластов для увеличения их нефтеотдачи. При подготовке нефти к транспортировке и ее переработке чаще всего используются деэмульгаторы – поверхностно-активные вещества различного строения.

Современные реагенты-деэмульгаторы для подготовки высоковязких нефтей, как правило, разрабатываются с помощью создания новых композиционных деэмульгирующих составов. В состав композиционных смесей могут входить при этом ранее известные вещества, применяемые в различных областях науки и производства – в химии, нефтехимии, нефтепромысловой подготовке, нефтепереработке и других смежных отраслях промышленности, а также вновь синтезируемые соединения, которым сообщается комплекс функциональных особенностей, гарантирующих выявление двух, трех и даже нескольких поверхностно-активных свойств. Применение деэмульгаторов показывает, что использование композиционных составов бывает во много раз эффективнее, чем использование соединения в чистом виде [1]. Так происходит видимо из-за того, что различные классы соединений выполняют различные функции. Но все же установление наиболее благоприятно сочетающихся между собой компонентов, принадлежащих к одному или нескольким классам соединений, представляет собой непростой процесс. Критериями эффективности данных компонентов являются:

- обеспечение быстрого разделения водной и нефтяной фаз;
- создание четкой границы раздела фаз;
- обеспечение низкого содержания (менее 0,5 %) остаточной воды в нефтяной фазе;
- обеспечение высокого качества отделяемой водной фазы.

Рассмотрим некоторые современные разработки.

Авторами [2] был разработан новый композиционный состав, где рассматривается совместное действие деэмульгатора РЭНТ с моющим веществом Сульфанол (алкилбензолсульфонат натрия) и смачивателем Синтанол АЛМ-10 (смесь этаксилированных спиртов). Преимущество: при совместном действии данных реагентов проявляется прямой синергетический эффект, который выражается в содержании остаточной воды и механических примесей (не более 10 % об. и 0,05 % масс., соответственно).

С целью создания высокоэффективных деэмульгаторов комплексного действия авторами [3] предложены составы на основе неионогенных и ионогенных реагентов отечественного производства. При этом используются сочетания: блоксополимеры окиси этилена и окиси пропилена (Лапрол 6003-2Б-18, Лапрол 5003-2Б-10 и др.), оксиэтилированные алкилфенолформальдегидные смолы и сшитые деэмульгаторы олигоуретанового типа. Используемые в композициях ионогенные ПАВ содержали в структуре четвертичный атом азота.

Кроме того, авторами [4] был обнаружен синергетический эффект в смеси деэмульгатора Алкиокс и ингибитора коррозии Сонкор-9011. Совместно с улучшением деэмульгирующей активности используемого ПАВ, также происходит усовершенствование ингибирующих свойств Сонкор-9011.

Применение более эффективных композиций неионогенных деэмульгаторов в процессах подготовки нефти на нефтеперерабатывающих заводах позволяет увеличить эффективность и существенно снизить себестоимость реагента-деэмульгатора.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Уэй, Доссо. Разработка технологии глубокого обезвоживания и обессоливания тяжелых высоковязких нефтей: дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук / Уэй Доссо. – М., 2016. – 133 с.

2 Хамидуллина, Ф.Ф. Разработка композиционного деэмульгатора для процесса подготовки продукции нефтяных скважин на поздней стадии эксплуатации месторождений / Ф.Ф. Хамидуллина, Р.Ф. Хамидуллин, Р.Х. Мингазов // Вестник технологического университета. – 2014. – № 7. – С. 258-262.

3 Малзрыкова, Е.В. Разработка и внедрение высокоэффективного деэмульгатора на основе оксиэтилированных алкилфенолформальдегидных смол: дисс. канд. техн. наук / Е.В.Малзрыкова. – М., 2013. – 155 с.

4 Семихина, Л.П. Явление синергизма в смесях поверхностно-активных веществ / Л.П. Семихина, Е.Н. Москвина,



И.В. Кольчевская // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – №5. – С. 85-91.

## РАСТВОРЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА В ПРОСТЕЙШЕЙ ЛЕГОЧНОЙ ЖИДКОСТИ

Введение. Железосодержащие наночастицы имеют большие перспективы магнитных сенсоров и топливных элементов [1], в биомедицинских целях для диагностики и терапии раковых заболеваний [2]. Спрос на наночастицы оксида железа привел к резкому увеличению объемов их применения и производства, а, следовательно, созданию источников выделения наноразмерных частиц в окружающую среду. Несмотря на то, что получение наночастиц в промышленности происходит в герметичных камерах и боксах, на этапе диагностики и упаковки большая концентрация наночастиц выделяется в воздух рабочей зоны [3], что создает вероятность попадания наноаэрозоля в организм персонала.

Несмотря на то высоких биологический медико-потенциал наночастиц оксида железа, их попадание в организм может приводить к их растворению [4] с последующим накоплением соединений железа, относящегося к высокотоксичным тяжелым металлам. Поэтому изучение растворения железосодержащих наночастиц в биологических жидкостях является актуальной задачей физико-химиков. Однако, не смотря на важность данного направления, в литературе практически отсутствуют работы по изучению размерного эффекта на растворимость наночастиц оксида железа в биологических средах. Целью данной работы являлось получение первоначальных данных о влиянии размера наночастиц оксида железа на степень и скорость растворения наночастиц в модельных биологических средах.

Экспериментальная часть. В работе исследовали нанопорошки оксида железа (гематит,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) со средним размером согласно данным электронной микроскопии 20, 40 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -20 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -40, NANOGRAFI Co. Ltd., Турция) и 100 нм ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100, Передовые порошковые технологии, Томск, Россия). Удельную поверхность нанопорошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью SorbiPrep (МЕТА, Россия) по БЭТ-теории. Полученную площадь использовали для вычисления среднеповерхностного размера частиц  $d$ , допуская, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая.

В качестве модельных биологических сред использовали простейшую легочную жидкость, представляющую собой 20%-ный водный раствор лимонной кислоты с  $\text{pH}=3$  ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Китай [5]). Растворы готовили на основе дистиллированной воды ( $\text{pH}=6,5\pm0,2$ , проводимость  $0,2$  мкС/см, дистиллятор (Аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) при  $22\pm2^\circ\text{C}$ . Навеску веществ брали с помощью аналитических весов (ALC-110d4, Acculab, точность  $\pm 0,0001$  г).

Наночастицы выдерживали в легочной жидкости с концентрацией железа  $572$  мг/мл. Суспензии выдерживали в закрытых стаканах объемом  $500$  мл при  $22\pm2^\circ\text{C}$  без периодического встряхивания в течение  $72$  ч. Из суспензии через определенное время отбирали аликвоту объемом  $15$  мл, отделяли наночастицы с помощью центрифугирования к конической закрытой пробирке объемом  $15$  мл при  $4400$  об/мин в течение  $15$  мин на центрифуге (Centrifuge 5702, Eppendorf). Затем центрифугат сливали в отдельную пробирку, подкисляли путем добавления  $0,5$  мл  $1$  М  $\text{HNO}_3$  и хранили для определения концентрации ионов железа не более  $72$  ч при  $22\pm2^\circ\text{C}$ .

Концентрацию ионов железа в центрифугате определяли по светопропусканию ( $T$ , %) раствора сульфосалицилата железа при длине волны светофильтра  $430$  нм на цифровом спектрофотометре PD-303 Apel. Калибровочный график строили в интервале концентраций  $2\ldots10$  мг/л:  $T=96,02-3,2C$ , где  $C$  – концентрация ионов железа в растворе, мг/л.

Степень растворения оценивали как количество растворенного железа с навески порошка ( $\alpha$ , %). Скорость растворения определяли как количество железа, растворенного с единицы поверхности образца за отрезок времени, прошедший с последнего измерения ( $R$ , мг/[м<sup>2</sup>·ч]).

Результаты и их обсуждение. Согласно данным метода БЭТ удельная поверхность частиц составляет  $97.38 \pm 0.68$ ,  $35.26 \pm 0.07$  и  $2.50 \pm 0.05$  м<sup>2</sup>/г, соответственно, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -20,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -40 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100.

Результаты эксперимента по изучению растворимости наночастиц показали, что все наночастицы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  растворяются в выбранной жидкости. Очевидно, что за первые  $30$  минут выдерживания наночастиц все частицы растворяются и концентрация ионов железа в растворе увеличивается (рис.1). Далее для всех частиц, кроме  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -40, степень растворения  $\alpha$  увеличивается во времени: например, для наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -20 величина  $\alpha$  увеличивается в  $1,65$  раз, а для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 величина  $\alpha$  увеличивается в  $4,6$  раз (рис.1). По всей вероятности, на частицах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -40 протекают другие химические процессы, связанные со связыванием растворенного железа на поверхности, что требует дополнительных исследований. В среднем

за трое суток степень растворения наночастиц с размером 20...100 нм достигает 1.36...2.33% (рис.1).

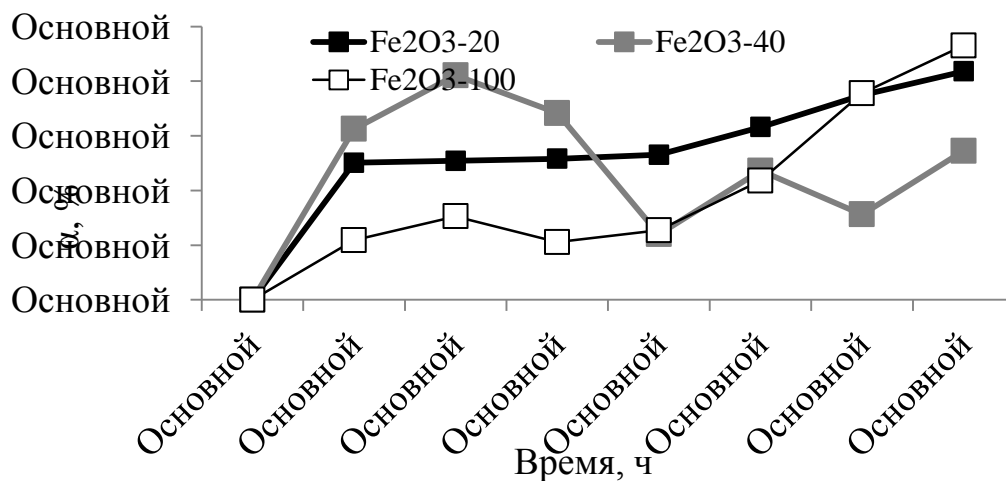


Рис.1. Изменение степени растворения ( $\alpha$ , %) во времени.

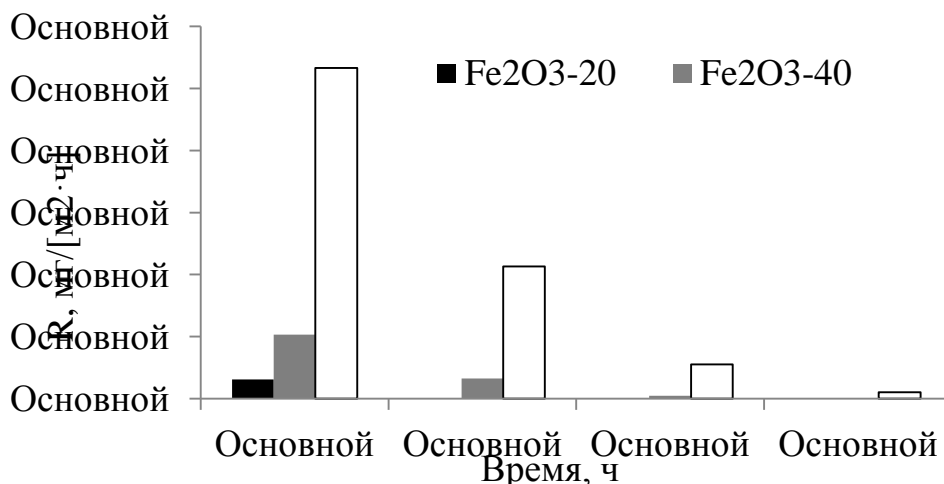


Рис.2. Изменение скорости растворения ( $R$ , мг/[м²·ч]) во времени.

При выдерживании наночастиц в течение 1 часа наночастицы с размером 20...40 нм имеют большую степень растворения по сравнению с частицами с диаметром 100 нм. Например, в течение 15 минут величина  $\alpha$  составляет 0,55 и 1,25%, соответственно, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -20 (рис.1). При более длительном выдерживании установить зависимости на данном этапе исследования не представляется возможным.

Установлено, что со времени удельная скорость растворения железа уменьшается экспоненциально: максимальное значение наблюдается при высоком градиенте концентраций ионов железа у поверхности, а при выдерживании частиц в течение суток скорость на любом образце становится минимальной. Например, при

выдерживании образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 величина  $R$  уменьшается от 2,67 до 0,05 мг/[м<sup>2</sup>·ч]) (рис.2).

При сравнении скорости растворения становится очевидным, что чем меньше размер частиц, тем меньше железа растворяется с единицы поверхности. Например, после 15-минутного выдерживания значение  $R$  составляет 0,15...0,52...2,67 мг/[м<sup>2</sup>·ч], соответственно, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -20,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -40 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -100 (рис.2). При длительном выдерживании скорость растворения крупных частиц остается высокой, а для мелких – скорость не меняется (рис.2). при уменьшении размера частиц от 100 до 40 нм, скорость растворения в сутки уменьшается в 375 и 53 раза, соответственно. Для частиц с размером менее 40 нм падение  $R$  не зависит от размера.

Закключение. На примере промышленных наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со средним размером 20, 40 и 100 нм показано влияние размера на степень и скорость растворения частиц в простейшей легочной жидкости. Установлено, что в течение 72 часов степень растворения наночастиц с размером 20...100 нм составляет, соответственно, 1.36...2.33%. Продемонстрировано, что при уменьшении размера частиц от 100 до 40 нм 15-мин степень растворения увеличивается в 2,8 раз, а скорость растворения при этом уменьшается в 5,1 раза.

Благодарим Мартемьянову Н.Л. (Нано-Центра ТПУ) за помощь в БЭТ-анализе порошков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Калюжный, С. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов // Москва: ФИЗМАТЛИТ. – 2010.
2. Peng, X.H., et al. Targeted magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy // International Journal of Nanomedicine. 2008. – Vol.3. – No.3. – P. 311-321.
3. Kolesnikov, E., et al. Investigation of discharged aerosol nanoparticles during chemical precipitation and spray pyrolysis for developing safety measures in the nano research laboratory // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2017. – Vol.139. – P.116-123.
4. Xue, F., et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -doped lithium ion-sieves for lithium adsorption and magnetic separation // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol.228. – ID. 115750.
5. Abzhanova, D., et al. Exposure of nano- and ultrafine Ni particles to synthetic biological solutions: predicting fate-related dissolution and accumulation // European Journal of Nanomedicine. – 2016. – Vol.8. – No.4. – P.203-212.

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$

В настоящее время особое внимание уделяется наноразмерным частицам полупроводников (КТ). Это связано с квантовыми эффектами, которые они проявляют. КТ используются для создания сенсоров, лазеров, диодов, солнечных батарей. Для улучшения оптических свойств КТ применяются различные технологии нанесения дополнительного слоя полупроводника на поверхность сформированной частицы. В результате получают структуры «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка» [1]. При тщательном подборе материала оболочки улучшаются оптические, электрические, магнитные свойства, термическая стабильность и дисперсность наночастиц [2]. Легированием КТ ионами металлов формируют наноразмерные структуры с прогнозируемой энергетической диаграммой, создают стабильные интерфейсы между слоями, в целом получают полупроводниковые композиции с заданным комплексом оптических и магнитных свойств.

Среди широкого набора легирующих компонентов особое место занимают ионы лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) [3]. Особый интерес связан с их оптическими свойствами, возможностью получения изолированных центров свечения в полупроводниковой матрице с интенсивной узкополосной люминесценцией.

Цель нашего исследования заключается в разработке способа синтеза послойно легированных КТ и их структур, стабилизированных в оптически прозрачной матрице акриловых полимеров. В данной работе приведены результаты синтеза структур  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$  и композиций ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$ , их оптические свойства в зависимости от различных факторов. Квантовые точки синтезированы методом возникающих реагентов в среде метилметакрилата, как это описано в работе [4]. Они образовывались при разрушении тиацетамидных комплексов металлов при нагревании. При проведении синтеза изменяли концентрации исходных веществ, последовательность введения реагентов в реакционную среду, условия нагревания.

В результате получены люминесцирующие композиции состава ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$ . Средний размер частиц, рассчитанный из спектральных данных, составляет до 10 нм, а их агрегатов – десятки нм. Светопропускание композиций при длинах волн  $>500$  нм составляет 90 - 92 % при толщине поглощающего слоя до 5 мм. Оно сопоставимо со светопропусканием немодифицированного ПММА.

Возбуждение люминесценции композиций связано с межзонными переходами электронов в сульфиде цинка, переносом энергии на уровни, внутрикристаллических дефектов и дефектами на поверхности частиц легированного  $\text{ZnS}$ , а также с электронными переходами между собственными уровнями ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (рис. 1).

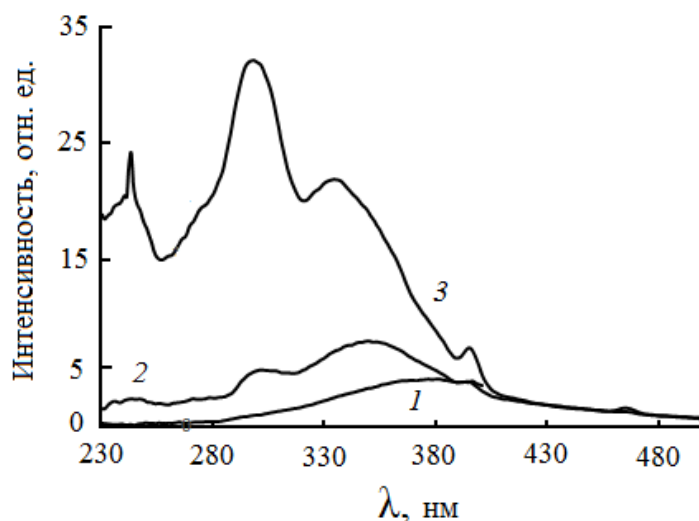


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{л}} = 620$  нм) композиций ПММА/ $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  (1) и ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$  (2,3) при концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  (моль/л), равной:  $1.0 \cdot 10^{-4}$  (2) и  $1.0 \cdot 10^{-3}$  (3);  $C_{\text{Zn}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{\text{Cu}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Широкие полосы в спектрах люминесценции композиций связаны с эмиссионными переходами электронов с энергетических уровней внутрикристаллических и поверхностных дефектов легированного  $\text{ZnS}$ . Узкополосная люминесценция обусловлена  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  электронными переходами в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ , находящихся внутри и на поверхности кристаллов  $\text{ZnS}$ , а также в составе комплексных соединений в полимерной матрице, не связанных с КТ (рис. 2).

Перенос энергии с донорных уровней полупроводниковой матрицы на уровни ионов  $\text{Eu}^{3+}$  с последующим выделением в виде люминесценции подтвержден наложением полос поглощения  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$  и полос возбуждения люминесценции композиций, а также увеличением интенсивности узкополосной люминесценции ионов

$\text{Eu}^{3+}$  при одновременном уменьшении интенсивности широкой полосы рекомбинационной люминесценции легированного ZnS.

Относительная интенсивность и положение полос в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции зависят от концентрации легирующих компонентов, их распределения в композиции, длины волны возбуждающего излучения.

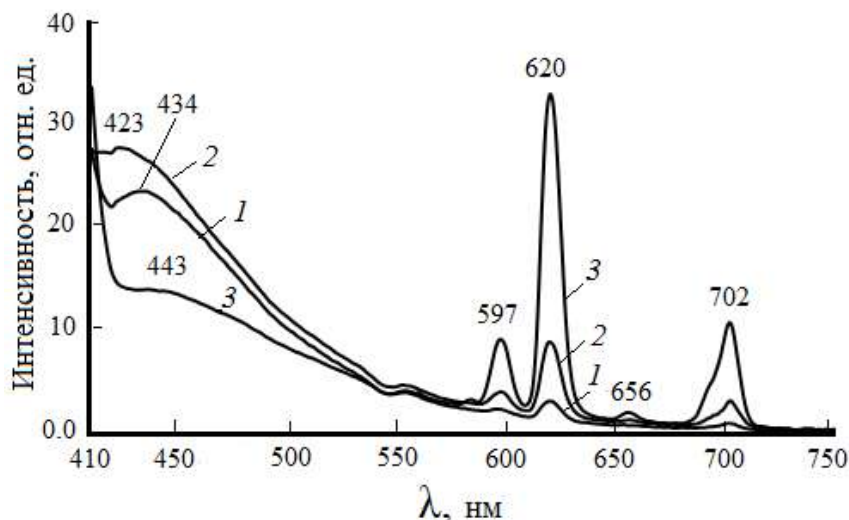


Рис. 2. Спектры люминесценции композиций ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$  при концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , равной ( $\lambda_{\text{в}}$ , нм): 1 –  $1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л (370); 2 –  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л (360); 3 –  $5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л (370),  $C_{\text{Zn}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{\text{Cu}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D.Vasudevan, R. R.Gaddam, A.Trinchi, I. Cole. Core-shell quantum dots: Properties and applications // J. of Alloys and Compounds. 2015. № 636. P. 395.
2. P.K. Kalambate, Dhanjai, Z. Huang et al. Core@shell nanomaterials based sensing devices: A review // Trends in Analytical Chemistry. 2019. №115. P. 147.
3. P. Mukherjee, C. M. Shade, A. M. Yingling et al. Lanthanide Sensitization in II–VI Semiconductor Materials: A Case Study with Terbium(III) and Europium(III) in Zinc Sulfide Nanoparticles // J. Phys. Chem. A. 2011. 115 (16). P. 4031.
4. V.P.Smagin, N.S.Eremina, M.S.Leonov Luminescence Spectra of Poly(methylmethacrylate)/ZnS:Eu(III),Tb(III) Composites // Inorganic Materials. 2018. V. 54. № 2. P. 103–110.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90023.



<sup>1</sup>Кадыров Н.А., <sup>2</sup>Шералиева О.А., <sup>1</sup>Исмаилов Р.И., <sup>1</sup>

Эшмухамедов М.А., <sup>1</sup>Понамарёва Т.В.

<sup>1</sup>Ташкентский государственный технический университет им.И.Каримова,

<sup>2</sup>Ташкентский химико-технологический институт

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МАСЛОЖИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА**

На масложировых предприятиях образуются не утилизируемые жидкие жировые отходы, в том числе промышленные сточные воды, с большим набором и высокой концентрацией органических и минеральных загрязнений, которые вывозятся на свалку или сбрасываются в водоемы, что наносит непоправимый ущерб окружающей среде и отрицательно сказывается на здоровье человека. Инженерная защита окружающей среды заключается в коренном пересмотре существующей техники и технологии и применении новейших инновационных технологий с целью создания бессточных производств с минимальным уровнем образования защиты окружающей среды. Обсуждаются приоритетные безреагентные экологически безопасные технологии (мембранные методы очистки жирсодержащих сточных вод и установки огневого обезвреживания).

Преимущества мембранных технологий неоспоримы [1-5]. Мембранные процессы, учитывая простоту конструкций установок, создают принципиально новые малогабаритные малоэнергоёмкие технологические схемы. Разделение смесей мембранным способом производится при минимальных затратах энергии. Преимуществом мембранных процессов, осуществляемых под давлением, является возможность их использования для одноступенчатого разделения смесей на коллоидном, молекулярном и ионном уровне и даже для более тонкого разделения на основе разного заряда частиц и их молекулярной природы.

Поскольку жировые вещества почти не обладают осмотическим давлением, они могут быть успешно выделены из водного раствора ультрафильтрацией под давлением до 6 атм. Низкомолекулярные жирные кислоты и другие сопутствующие вещества, обладающие незначительным осмотическим давлением, могут быть выделены нанофильтрацией. При больших осмотических давлениях (например, осмотическое давление морской воды 25 бар) применяется обратный осмос.

Сравнительные характеристики баромембранных процессов даны в табл.1.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики баромембранных процессов

Характеристика	Микрофильтрация	Ультрафильтрация	Нанофильтрация	Обратный осмос
Объект разделения	частицы (бактерии, дрожжи)	триглицериды, высокомолекулярные жирные кислоты, белки	низкомолекулярные жирные кислоты, фосфатиды	соли, сахара (глюкоза) и другие низкомолекулярные
Осмотическое давление	очень низкое	очень низкое	низкое	высокое
Рабочее давление, бар	<2	1-5	5-10	10-60
Морфология мембран	гомогенные (часто)	ассиметричные	ассиметричные	ассиметричные
Толщина рабочего слоя, мкм	10-150	0,1-1	0,1-1	0,1-1
Критерий разделения	по размеру частиц	по размеру частиц	по размеру частиц и различию в коэффициентах растворимости	различия в коэффициентах растворимости и диффузии

В масложировой промышленности накоплен достаточный опыт применения ультрафильтрации при очистке ЖСВ (жиросодержащие вещества). Десятки лет находятся в постоянной эксплуатации ультрафильтрационные установки с различными полимерными мембранами. Мембранные технологии очистки ЖСВ строятся на основе компромиссов между необходимостью выполнения 3-х взаимоисключающих условий мембранного разделения (минимальная концентрация жиров в фильтрате 50 мг/л, максимальный поток через мембрану, максимальная концентрация жиров в концентрате), простота изготовления и низкая стоимость оборудования. Следует учитывать, что всем мембранным процессам свойственны поляризационные явления: концентрационная поляризация (возникновение вблизи мембраны высококонцентрированного слоя, оказывающего сопротивление массопереносу), образование слоя геля при более высоких концентрациях, адсорбция как на поверхности, так и на стенках пор, а также забивание пор с сопротивлением заблокированных пор.

Многочисленными экспериментами в лабораторных и промышленных условиях достигнуты следующие основополагающие результаты:

1. Доказана принципиальная возможность очистки сточных вод от жировых и сопутствующих веществ на ультрафильтрационных мембранах, калиброванных по глобулярному белку по нижнему пределу отсечения молекулярной массы 5000-300000, хотя у нас жиры-300-900 (ед).

2. Жировой раствор может быть сконцентрирован в 100 и более раз, но при подаче 25%-ного по жирам раствора мембрана забивается (фильтрат отсутствует).

3. Концентрация жиров в фильтрате 50 мг/л может быть достигнута в любых реальных концентрациях, но при определенном соотношении нейтрального жира и мыла.

4. Выявлена особая роль мыла при достижении главного показателя очистки стоков от жиров конечной концентрации жиров в очищенных стоках 50 мг/л. Получена характерная зависимость: если в жировых веществах мыла нет, то селективность составляет почти 100 % (достигается 50 мг/л); если жировые вещества представлены только мылом, то селективность по жирам составляет 80-90 % (не достигается 50 мг/л и в зависимости от начальной концентрации может достигать 500 мг/л); при соотношении мыла к нейтральному жиру 1:1 концентрация жиров в фильтрате колеблется 50-200 мг/л.

При проектировании ультрафильтрационных установок следует учитывать следующее:

1. Очистка становится неэффективной по проницаемости после достижения 10 %-ной концентрации по жирам в концентрате (резко падает поток фильтрата, увеличивается проскок жиров в фильтрат).

2. Необходимо отказаться от принципа последовательного концентрирования концентрата из-за его нецелесообразности и неэффективности. Концентрирование надо выводить за пределы ультрафильтрационной установки с помощью скиммеров.

3. Необходимо постоянное выведение жиров из цикла.

4. Целесообразнее применение плоскорамных установок, т.к. они в 5 раз менее энергоемкие, чем трубчатые, и более компактные. Половолоконные аппараты не рекомендуются, т.к. при повышении давления свыше 2 атм. полые волокна рвутся, и конструкция аппарата не предусматривает их замену.

5. В настоящее время более эффективно использовать при локальной очистке стоков малогабаритные малоэнергоемкие ультрафильтрационные установки с керамическими мембранами нового поколения (площадь установки 2х1,5 м , керамические

мембраны- давление 10 атм, температура до 300°C, pH=1-14, срок службы 10 лет).

Таким образом, локальная мембранная установка для очистки стоков от жиров вместе их образования интегрируется в оборудование технологического процесса, является заключительной стадией технологии (жиры без видоизменения возвращаются в производство, а очищенные стоки используются повторно) и рассматривается не как установка для очистки стоков, а как установка для самого технологического процесса.

При реализации указанных инновационных технологий имеется реальная возможность извлечь из жирсодержащих сточных вод ценные компоненты, вернуть их в отрасли экономики и создать бессточные производства, что исключает отрицательное воздействие данных производств на окружающую среду. Без извлечения этих ценных компонентов, рационального и экономного использования природных ресурсов, т.е. без повышения уровня эффективной эксплуатации национального биосферного богатства, невозможно устойчивое экологически безопасное развитие отечественной промышленности и общества в целом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мачигин В.С., Щербакова Л.Н., Алексеев В.И. Непрерывное удаление всплывшей жиромассы при очистке жирсодержащих сточных вод// Вестник ВНИИЖ, 2006. №2.С.39-40.
2. Мачигин В.С., Щербакова Л.Н. Очистка сточных вод масложировой промышленности.-М.ЦНИИТЭИпищепром. серия 6. МЖП. Обзорная информация. Выпуск 4,1979.
3. Мачигин В.С. и др. Характеристика жиромассы после очистки жирсодержащих сточных вод методом реагентной напорной флотации// Вестник ВНИИЖ, 2003. №2. С.43-45.
4. Патент РФ № 2184084 за 2002 г. - Мачигин В.С., Лялин В.А. «Способ очистки жирсодержащих сточных вод».
5. Патент РФ № 21707003 за 2001 г. - Мачигин В.С., Щербакова Л.Н., Лисицын А.Н., Яковлев В.И. «Способ очистки подмыльного щелока».
6. Кадыров Н.А., Шералиева О.А.//Очистка дизелей ингибиторами солейотложения ОЭДФ//Сборник трудов науч.технич.конф. «Актуальные проблемы инновационной технологии в химической и нефтегазовой промышленности».- Ташкент, 2016. С.204.

Н.А. Казаковцева, Э.А. Карфидов,  
Е.В. Никитина, Л.М. Бабушкина  
(ИВТЭ УРО РАН, г. Екатеринбург)  
(УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург)

## **КОРРОЗИЯ МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВЕ $\text{LiCl-KCl}$ , С ДОБАВКАМИ $\text{CeCl}_3$ И $\text{NdCl}_3$**

Механизм процесса коррозии индивидуальных металлов и сплавов в расплавленных солевых электролитах, в частности в галогенидных расплавах, до настоящего времени не установлен окончательно, хотя исследования в этой области ведутся регулярно [1–3]. Задачей исследования является всестороннее изучение коррозии молибдена в расплаве эвтектики  $\text{LiCl-KCl}$ , которая содержит добавки  $\text{CeCl}_3$  и  $\text{NdCl}_3$ . Выбор компонентов системы обусловлен тем, что состав расплавов близок к составу реальных электролитов, которые используются при обработке нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Ионы церия и неодима в этом случае являются имитаторами ионов плутония и урана, соответственно.

Молибден является основным легирующим компонентом коррозионностойких и жаропрочных сталей, но его особенностью является то, что оксид  $\text{MoO}_3$  при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  является летучим. Это свойство оксида может сильно повлиять на коррозионные характеристики сплавов, в которых содержится молибден.

Скорость коррозии образцов молибдена определяли гравиметрическим методом. Для этого в электрохимическую ячейку помещали алундовый тигель со смесью солей. Все соли были предварительно очищены методом зонной плавки и высушены [4]. В тигель опускали образец молибдена и выдерживали в течение заданного времени. Ячейку продували очищенным аргоном. Для очистки газа использовался геттер с циркониевой стружкой, находящийся в отдельной печи с рабочей температурой  $400^\circ\text{C}$ .

Электрохимические коррозионные исследования проводили в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила пластинка молибдена ( $1 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^2$ ), которая предварительно была обработана наждачной бумагой, отшлифована, отмыта в ацетоне и просушена в сушильном шкафу.

В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали давление аргона, которое контролировалось манометром. Образцы выдерживали от 1 часа до 50 часов в опытах с церий-содержащими и

неодим-содержащими композициями. В ряде опытов во время выдержки образцов в расплаве измеряли их потенциалы коррозии относительно хлорсеребряного электрода сравнения при помощи потенциостата BioLogik SP-50 (Франция).

Для определения значений потенциалов коррозии молибдена проведено измерение потенциалов молибдена относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение 8 ч выдержки в LiCl–KCl, содержащем ионы редкоземельных металлов при 500°C.

После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (вода, 0.1M соляная кислота).

Поверхность образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV» с возможностью энергодисперсионного рентгеновского анализа поверхности изучаемого образца.

В табл. 1 приведены результаты скорости коррозии по результатам гравиметрического анализа и потенциалы коррозии молибдена в зависимости от концентрации добавленного трихлорида церия и неодима при температуре 773 K и выдержки в расплаве 4 часа.

Таблица 1 – Скорость коррозии и потенциалы коррозии молибдена в зависимости от концентрации трихлорида церия и неодима

C, мол, %	t, ч	CeCl <sub>3</sub>		NdCl <sub>3</sub>	
		Скорость коррозии, г·м <sup>2</sup> /ч	φ <sub>к</sub> , В	Скорость коррозии, г·м <sup>2</sup> /ч	φ <sub>к</sub> , В
0.2	4	3.27	-0.95	3.52	-0.97
0.5	4	2.17	-0.78	1.92	-0.85
1.0	4	0.79	-0.5	0.36	-0.77
2.0	4	0.66	-0.5	0.31	-0.70
5.0	4	0.51	-0.5	0.25	-0.70

Результаты гравиметрического анализа указывают на уменьшение скорости коррозии с ростом концентрации трихлоридов неодима и церия. С увеличением времени выдержки скорость коррозии также уменьшается (от 0.92 до 0.32 г·м<sup>2</sup>/ч при 2 и 50 часах выдержки, соответственно, в расплаве с добавлением CeCl<sub>3</sub>). Церий-содержащий расплав является более агрессивной средой, чем неодим-содержащий.

Микрофотографии поверхности образцов молибдена после выдержки в расплаве в течение 4 часов приведены на рис. 1. Поверхность образцов ровная, без видимых коррозионных поражений,

покрыта плотным слоем из продуктов коррозии, который легко отмывается в дистиллированной воде.

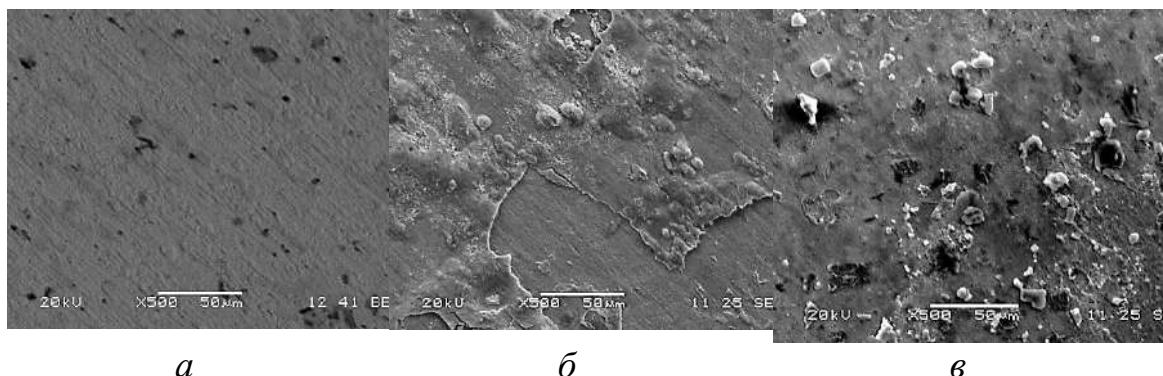
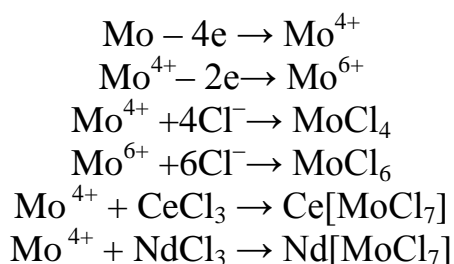


Рисунок 1. Микрофотография поверхности образца молибдена, выдержанного 4 часа в расплаве LiCl-KCl а) без добавок; б) + 1 мол. %  $\text{CeCl}_3$ ; в) + 1 мол. %  $\text{NdCl}_3$

Были проведены микрорентгеноспектральный анализ поверхности и Рамановская спектроскопия, по данным которых удалось определить, что поверхность молибдена покрыта оксидом молибдена  $\text{MoO}_3$  со следами оксихлоридов церия и неодима. Эволюция образующихся продуктов коррозии на молибдене в хлоридном расплаве требует дополнительного изучения и анализа состава образующихся газов, т.к. возможен переход хлоридов молибдена различного состава в газовую фазу.

Коррозия молибдена в расплаве LiCl-KCl идет с участием следующих реакций:



Коррозия молибдена в смеси LiCl-KCl, содержащей добавки трихлорида неодима и трихлорида церия, при  $500^\circ\text{C}$  равномерная, сопровождающаяся образованием плотного слоя из продуктов коррозии.

Эволюция образующихся продуктов коррозии на молибдене в хлоридном расплаве требует дополнительного изучения и анализа состава образующихся газов, возможен переход хлоридов молибдена различного состава в газовую фазу.

Предложены механизмы влияния галогенидов лантаноидов на коррозию стали и молибдена, ключевым моментом является то, что

такие добавки в расплав действуют как экранирующие ингибиторы анодного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00582 мол\_а.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Jagadeeswara Rao, P.Venkatesh, S.Ningshen. Corrosion assessment of 9Cr-1Mo steel in molten LiCl-KCl eutectic salt by electrochemical methods // Journal of Nuclear Materials. 2019. Vol. 514, P. 114-122.
2. Ch Jagadeeswara Rao, S.Ningshen, C.Mallika, U. Kamachi Mudali. Molten salt corrosion behavior of structural materials in LiCl-KCl-UCl<sub>3</sub> by thermogravimetric study // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 501, P. 189-199.
3. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // Chemistry for Sustainable Development. 2004. № 12. P. 105-111.
4. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки. // Изв. АН СССР, неорганические материалы. 1982. 18. № 2. С. 1917-1918.



## **АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ Sn-Pb В СУЛЬФАМИНОВОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Спецификой вторичной переработки свинца и олова является многообразие физических форм и химических составов отходов, содержащих эти металлы [1].

Сегодня в мировой практике разработан широкий спектр различных технологий переработки отработанного лома свинца и олова. Широкое распространение получили пиропроцессы – плавка в котлах, в шахтных печах, электротермическая плавка и т.д. Плавка в котлах является простым и экономичным процессом, однако он требует лишь отсортированного лома, который расплавляется при температуре ниже 600 °С. Гидрометаллургические процессы также являются неотъемлемой частью технологий переработки вторичных олова и свинца [2-3].

Одним из гидрометаллургических методов переработки вторичного сырья также является электрохимический метод, легко поддающийся автоматизации и являющийся экологически безопасным [4].

Электрохимические процессы занимают особое место в технологии получения металлов. Это обусловлено их полифункциональностью, малым расходом химических реагентов, возможностью гибкого управления процессами и проведения химических реакций

В работе изложены результаты электрохимического растворения сплавов Sn-Pb в растворе сульфаминовой кислоты с концентрацией  $c(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} = 100$  г/л в гальваностатическом режиме.

Для определения областей протекания возможных электрохимических реакций при растворении сплавов Sn-Pb с различным содержанием сняты анодные поляризационные и деполяризационные кривые до силы тока 5 А, установлены области протекания электрохимических реакций.

Показано, что с ростом содержания олова в сплаве увеличивается и его концентрация в электролите при анодном растворении, равно как и концентрации второго компонента сплава – свинца, однако, рост концентрации олова в электролите не пропорционален его изменению содержания в исходном сплаве, что свидетельствуют о селективном растворении – компоненты сплава

переходят в раствор со скоростями, непропорциональными их содержанию в объеме сплава.

Проведение процесса в сульфаминовокислом электролите при  $c(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} = 100$  г/л обеспечивает преимущественное растворение свинца для сплавов Sn-Pb, содержащих 10%, 30% и 50%, при этом отношение компонентов в растворе свинец/олово составляет 4 к 1, 2 к 1 и 1,9 к 1 соответственно.

Концентрация свинца в электролите увеличивается по мере увеличения содержания в сплаве до 50% масс., в последующем начинается снижение его концентрации в электролите, вероятно, за счет выделения его на катоде. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа катодных осадков, полученных при проведении процессов анодного растворения сплавов Sn-Pb с различным содержанием компонентов в сульфаминовокислом электролите в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,1-0,5 А/дм<sup>2</sup>.

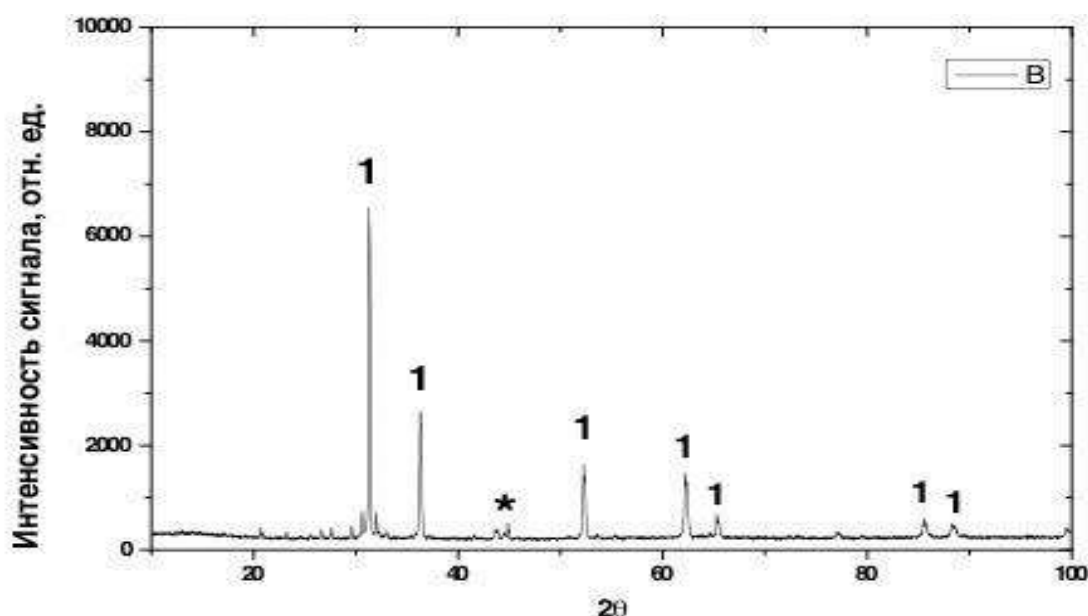


Рисунок 1. Рентгенограмма катодного осадка, полученного при анодном растворении электролизе Sn-Pb в растворе  $(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$  с  $(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H} = 100$  г/л при плотности тока 0,1 А/дм<sup>2</sup> – 1 – свинец (карточка №87-0663, PDF), \* – неизвестная фаза.

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что использование сульфаминовокислого электролита при анодном растворении Sn-Pb в гальваностатическом режиме позволяет получать катодный продукт, представляющий собой металлический свинец чистотой не менее 98%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Худяков, А. П. Дорошкевич, С. Э. Кляйн, И. Т. Гульдин, Б. А. Фомин «Технология вторичных цветных металлов». М, Металлургия, 1981, 280 с.
2. CN 102330112 (A) «Method for recovering tin and lead from waste printed circuit board and device for same», Huaxing group environmental, 2012 год
3. M. Kavousi «Leaching Studies For Copper And Solder Alloy Recovery From Shredded Particles Of Waste Printed Circuit Boards», Metallurgical And Materials Transactions B, Volume 49, Issue 3, 2018 год, C 1464-1470
4. Елемесов Т.Б., Чернышова О.В., Шакирова Д.Т., Дробот Д.В., Джумаев П.С. Тонкие химические технологии. 2015. Т. X , № 2, С. 53-60

Г.Д. Кардашова, доцент, к.ф.-м.н.  
(ФГБОУ ВО Дагестанский государственный университет,  
г.Махачкала, Россия)

С.У.Ризаханова, аспирантка  
(ФГБОУ ВО Дагестанский государственный  
технический университет, г.Махачкала, Россия)

## **ВЫСОКОПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ.**

Карбидкремниевая керамика - это высокотвёрдый, радиационно- и коррозионностойкий материал, обладающий высокой жаростойкостью, жаропрочностью, отличной теплопроводностью, низким коэффициентом трения. Именно керамические материалы на основе карбида кремния среди безкислородных материалов обладают уникальными функциональными и конструкционными свойствами, благодаря чему находят применение в разнообразных областях (коррозионно-стойкие изделия, абразивы, нагреватели, огнеупоры, монокристаллы и подложки в полупроводниковой технике, покрытия для удержания осколков деления в реакторной технике, элементов горячей зоны двигателей и установок новых поколений для авиационной и ракетно-космической техники и др.).

На основе опыта многих десятилетий и успешного применения классической технологии горячего прессования, установлено, что оптимальная температура спекания керамики на основе SiC-AlN в зависимости содержания AlN составляет 2050-2300 К в течении 1 часа, в среде N<sub>2</sub> или Ar и давлении 10-50 МПа. [1,2]. Однако, получение керамики по методу горячего прессования продолжительно и энергозатратно, к тому же происходит быстрый износ пресс-форм. Большие перспективы для развития технологии синтеза консолидированного карбида кремния открывает метод искрового плазменного спекания - СПС метод (от англ. Spark Plasma Sintering – SPS), получивший в последние десятилетия интенсивное исследование и развитие [3-5]. Искровое плазменное спекание (SPS) это метод, с помощью которого можно в кратчайшее время спекать до высокой плотности практически все керамические порошки, благодаря чему возможно производство материалов со значительно улучшенными свойствами, вплоть до материалов совершенно нового типа.

В настоящей работе проведена оценка влияния режимов искрового плазменного спекания на плотность керамики на основе

SiC-AlN с добавкой  $Y_2O_3$ . Порошок засыпали в пресс-формы из изостатического графита И-3 с внутренним диаметром 24 мм, с использованием дополнительного слоя графитовой бумаги между матрицей и порошковой засыпкой и между графитовыми пуансонами и порошком для предотвращения реакции между порошком и материалом оснастки. Масса засыпки составляла в среднем 10 г. Давление прессования - 50 МПа (2.4 Тс по прессу 2.3 + 0.1 на пружины). Скорость выхода на режим 100 град/мин. Атмосфера – вакуум (остаточное давление 0.5 Па – 0.1 Па). Скорость нагрева до максимальной температуры 100 °С/мин. Полученные образцы извлекали из пресс-формы, отчищались и готовились к изучению на плотность. Плотности спечённых изделий определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Представленные в таблице 1 значения дают представление об изменении плотности формируемых образцов в зависимости от состава композита, температуры и времени выдержки на режиме спекания.

Таблица 1.

Температура спекания, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>					
	SiC (75%)-AlN(25%)		SiC (75%)-AlN(22%)- $Y_2O_3$ (3%)		SiC (75%)-AlN(18%)- $Y_2O_3$ (7%)	
	t <sub>реж</sub> , 3 мин	t <sub>реж</sub> , 6 мин	t <sub>реж</sub> , 3 мин	t <sub>реж</sub> , 6 мин	t <sub>реж</sub> , 3 мин	t <sub>реж</sub> , 6 мин
<b>1400</b>	2.13	2.13	2.14	2.16	2.15	2.17
<b>1500</b>	2.24	2.28	2.37	2.45	2.41	2.48
<b>1600</b>	2.39	2.41	2.65	2.76	2.65	2.70
<b>1700</b>	2.50	2.53	2.91	2.97	2.92	2.99
<b>1800</b>	2.69	2.71	3.18	3.22	3.25	3.17

Как следует из таблицы, введение  $Y_2O_3$  в смесь порошков SiC-AlN оказывает заметное влияния на плотность керамики в диапазоне температур (1400-1800) °С, увеличивая плотность до 3,25 г/см<sup>3</sup>, что составляет (98,5 % ТП), что значительно превышает значения плотности для керамики, полученной горячим прессованием. В то же время установлено, что для керамики SiC-AlN оптимальной является добавка  $Y_2O_3$  - 7 мас.%. Увеличение концентрации активирующей добавки  $Y_2O_3$  в процессе спекания при температурах выше 1700 °С приводит к росту испарения оксидов и возрастанию их взаимодействия с карбидом кремния, что уменьшает плотность SiC-материала. При высоком содержании оксидов ( $\geq 7$  % масс.) они

заполняют пространство пор, а излишек жидкого расплава выдавливается из спекаемого образца, разъедает защитную графитовую фольгу и взаимодействует с матрицей пуансона. Оксидный расплав прилипает к графитовой форме и разрушает образец.

Поэтому, в дальнейшем при проведении исследований по влиянию времени выдержки на режиме спекания при максимальной температуре спекания 1800 °С на плотность получаемых образцов керамики, решено исключить состав с 7%-м содержанием оксида иттрия. Результаты исследований представлены на рисунке 1.

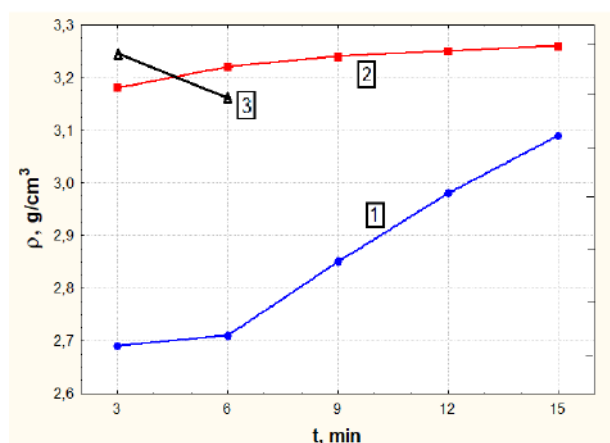


Рисунок 1. Зависимость плотности образцов керамики от времени спекания на режиме при  $T=1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ : 1) SiC (75%)-AlN(25%); 2) SiC (75%)-AlN(22%)- $\text{Y}_2\text{O}_3$ (3%); 3) SiC (75%)-AlN(18%)- $\text{Y}_2\text{O}_3$ (7%)

Изучение кинетики спекания (рис.1) показало, что процесс уплотнения керамики SiC-AlN значительно зависит от времени выдержки на режиме, в то время, как для состава SiC(75%)-AlN(22%)- $\text{Y}_2\text{O}_3$ (3%) плотность образцов меняется незначительно. Установлено, что наибольшее значение плотности для SiC(75%)-AlN(25%) составляет ~95.9% от теоретической. А при добавлении 3% оксида иттрия при тех же технологических параметрах достигается 100% плотность от теоретической.

Можно заключить, что в настоящей работе при определённых режимах SPS-спекания достигнута относительная плотность образцов близкая к максимальной.

Представленные результаты показывают, что спарк-плазменным методом из порошка микронной фракции могут быть получены высокоплотные образцы керамики на основе карбида кремния с высокой (до 100%) плотностью, что открывает перспективы широкого применения метода SPS для экономичного производства

высококачественных керамических изделий из карбида кремния заданного состава с прогнозируемыми свойствами.

Исследования этих перспективных результатов продолжаются, и ведутся эксперименты с более мелкодисперсным сырьем.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект №11.1957.2017/4.6.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кардашова Г.Д. Процессы спекания и электрофизические свойства керамики на основе карбида кремния с активирующими добавками: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Кардашова Гюльнара Дарвиновна. - Махачкала, 2004. - 159 с.
2. G D Kardashova and Sh Sh Shabanov. Technological features of receiving and research of high density ceramic materials on the basis of silicon carbide. 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 525 012020.
3. Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока - М.: Металлургия, 1987. - 128 с.
4. Болдин М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: Учебно-методич. пособие. Нижний Новгород: Нижегород. гос. ун-т. 2012. 59 с.
5. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems and applications. In: Handbook of Advanced Ceramics. Chapter 11.2.3. 2013. P. 1149–1177.

УДК:

Э.А. Карфидов, Н.А. Казаковцева,  
Е.В. Никитина, Л.М. Бабушкина.  
(ИВТЭ УРО РАН, г. Екатеринбург)  
(УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург)

## **ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕДНЫХ СПЛАВОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ**

В данной работе было исследовано высокотемпературное электрохимическое растворение медных сплавов различного состава в гальваностатическом и потенциостатическом режимах в солевых электролитах для изучения влияния режимов растворения и состава электролитов на конечную морфологию поверхности медного сплава.

В качестве электролитов были выбраны расплавы хлоридов щелочных металлов –  $54.4\text{CsCl}-15.3\text{KCl}-45.3\text{LiCl}$  мас. % и  $50\text{LiCl}-50\text{KCl}$  мас. %, а также расплав карбонатов –  $40\text{Li}_2\text{CO}_3-30\text{Na}_2\text{CO}_3-30\text{K}_2\text{CO}_3$  мол. %. Смеси солей готовили сплавлением расчетных количеств солей марки "х. ч", предварительно переплавленных на воздухе, а затем подвергнутых трехкратной зонной плавке в токе сухого очищенного аргона. Затем проводили сушку солей при температуре  $200^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона.

Для проведения экспериментов использовали медно-цинковый Л63 (63:37 мас. %), медно-никелевый (30:70 мас. %) и медно-алюминиевый (50:50 мас. %) сплавы.

Эксперимент проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в атмосфере аргона высокой чистоты. В качестве рабочего электрода использовали подготовленный образец исследуемого сплава, вспомогательный электрод – высокочистая медь, электрод сравнения – хлорсеребряный (в расплаве хлоридов) и кислородный (в расплаве карбонатов). Поверхность образцов после оксидирования исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV».

Исследования проводились в гальваностатическом и в потенциостатическом режимах в температурном диапазоне 623–923 К для подбора оптимальной плотности тока или приложенного потенциала.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают, что на формирование морфологии поверхности значительное влияние оказывает природа и количество второго компонента сплава, а также выбор высокотемпературного электролита.



Для сплава Л63 в хлоридных расплавах с увеличением содержания электроотрицательного компонента развитость поверхности уменьшается (рис.1). В расплаве карбонатов щелочных металлов медно-цинковый сплав проявляет способность к пассивации, что приводит к получению образцов с менее развитой поверхностью.

Содержание никеля в сплаве также приводит к формированию более развитой поверхности в хлоридном расплаве. Однако в карбонатном расплаве на медно-никелевом наблюдается пассивация поверхности за счет образования оксида никеля и вторичных соединений на его основе.

Образцы из медно-алюминиевого сплава пассивируются уже при малых перенапряжениях, и в гальваностатическом режиме, где приложенные плотности тока значительно выше, морфология поверхности почти не изменяется. В карбонатном расплаве подобной пассивности не наблюдается, что приводит к формированию развитого поверхностного слоя.

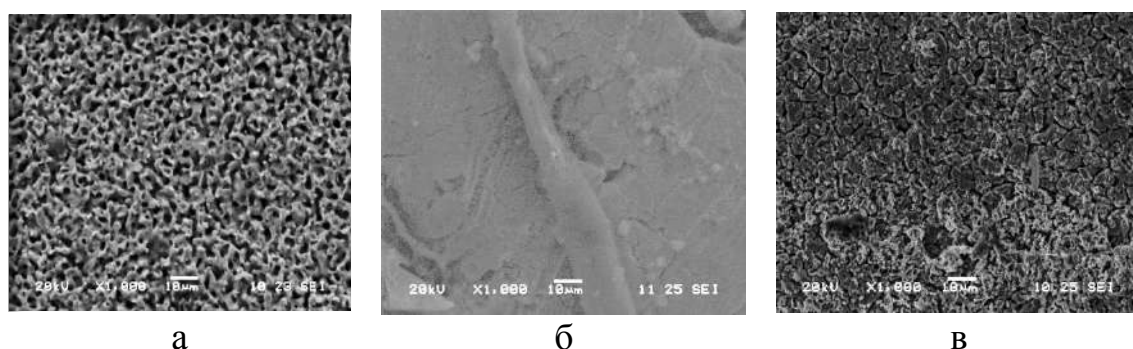


Рис.1. Микрофотография поверхности образцов медных сплавов после анодного селективного растворения в расплаве CsCl–KCl–LiCl; а) Cu63Zn37; б); Cu50-Al50 в) Cu30-Ni70

В потенциостатическом режиме растворения эксперименты проводили в течение 4 ч. Значения геометрической плотности тока, возникающего в ходе процесса анодного растворения в потенциостатическом режиме, имели величины на порядок ниже исследуемых в гальваностатических режимах ( $5 - 15 \text{ A/m}^2$ ). В связи с низкой скоростью протекания процесса поверхность развивается крайне медленно, однако формируемая структура поверхности имеет значительно меньший размер пор, чем в гальваностатическом режиме (Рис. 2). Кроме того, селективность процесса при потенциостатическом режиме была значительно выше. Так же было установлено, что с увеличением заданного потенциала размер пор увеличивается, селективность процесса снижается.

Было рассмотрено влияние температуры на конечную морфологию образцов после анодного селективного растворения. По данным микроскопии видно, что при повышении температуры пористость уменьшается, размер пор увеличивается. В экспериментах с рабочей температурой  $700^{\circ}\text{C}$  у образцов отсутствовала канало-связочная структура.

Селективное растворение в гальваностатическом режиме проводилось при нескольких плотностях тока – 110, 220, 330, 960 и  $1440 \text{ A/m}^2$ . Установлено, что при плотностях тока, превышающих  $220 \text{ A/m}^2$  размер пор почти не изменяется. При  $1440 \text{ A/m}^2$  – образец приобретает развитую структуру. В табл. 1 представлен средний диаметр пор и рассчитанная пористость при различных задаваемых плотностях тока.

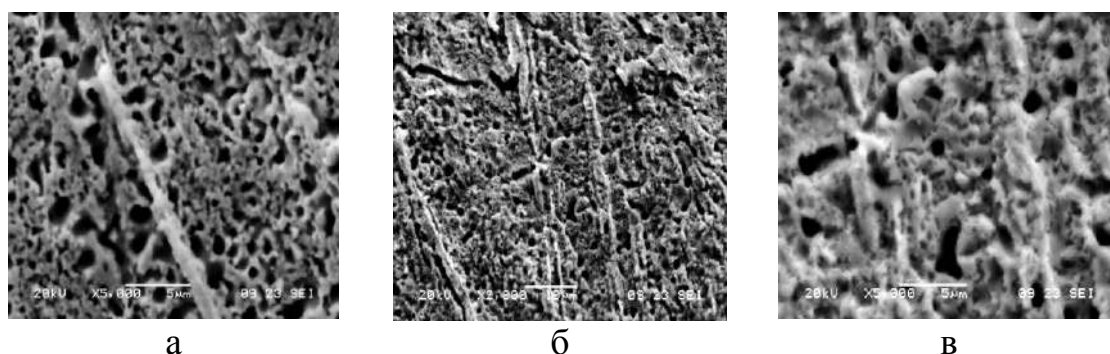


Рис.2. Поверхность образцов из латуни Л63 после селективного растворения в расплаве хлоридов в потенциостатическом режиме при приложенном потенциале а)  $+0.1$ ; б)  $+0.2$ ; в)  $+0.5$  В относительно потенциала коррозии.

Таблица 1– Зависимость диаметра пор и пористости образцов латуни Л63 от начальной плотности тока после анодного селективного растворения при  $500^{\circ}\text{C}$ .

$i, \text{ A/m}^2$	Диаметр пор, мкм	Пористость, %	Коэффициент селективности
110	2.4	25.2	0.81
220	1.1	29.5	0.76
330	1.9	26.6	0.59
960	1.8	25.8	0.53
1440	2.0	26.5	0.47

Значение пористости имеет обратно пропорциональную зависимость от селективности – для начальных плотностей тока свыше  $220 \text{ А/м}^2$ . Это обусловлено отсутствием сквозной пористости из-за малой селективности растворения цинка из сплава.

Было установлено, что лучшие итоговые образцы с наименьшим размером пор получаются при селективном растворении медно-цинкового сплава при температуре  $623\text{K}$  в расплаве  $\text{CsCl-KCl-LiCl}$  в потенциостатическом режиме при приложенном потенциале  $+0.1 \text{ В}$ .

Расплавы карбонатов щелочных металлов в качестве солевой среды показали неудовлетворительные результаты, поскольку они способствуют образованию оксидных пленок на поверхности образцов, которые затрудняют выход более электроотрицательного компонента сплава.

С уменьшением температуры и уменьшением содержания электроотрицательного компонента развитость поверхностного слоя, количество мезопор увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00715 А.

## **МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЗАГРУЗКА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД**

В Республике Беларусь осадки очистки промывных вод фильтров обезжелезивания не используются повторно. Однако благодаря их постоянному составу и высокому содержанию железа они представляют собой перспективный материал для переработки.

Ранее нами были получены образцы модифицированных антрацитов для обезжелезивания подземных вод. Модификацию проводили с использованием товарного нитрата железа [1–3] и нитрата марганца. Последние исследования были посвящены изучению возможности использования в качестве сырья для получения прекурсоров железа осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания.

Для реакции синтеза [4, 5] в качестве восстановителя использовались глицин, карбамид, лимонная кислота и гексаметиленetetраамин.

Элементный анализ поверхности модифицированного антрацита показал, что наибольшее содержание железа на поверхности характерно для образцов, синтезированных с использованием глицина и гексаметиленetetраамина в качестве восстановителя. Использование азотсодержащих восстановителей также сказывается на наличие азота на поверхности, который, скорее всего, находится там в виде функциональных групп.

Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированных антрацитов с использованием отходов показал, что после синтеза происходит некоторое смещение в правую сторону широкого пика антрацита в диапазоне 18–23 угла  $2\theta$ . Использование глицина, гексаметиленetetраамина и лимонной кислоты приводит также к некоторому снижению интенсивности этого пика. При использовании глицина в качестве восстановителя наблюдаются четкие пики характерные для магнетита, гематита. При использовании на поверхности зерен антрацита железо формируется в виде фазы магнетита. При использовании лимонной кислоты на поверхности обнаруживаются пики, характерные для магнетита, гематита и гетита. На рентгенограмме образца, полученного с использованием мочевины не наблюдается характерных пиков оксидов железа, это может быть связано с тем, что образующиеся оксиды покрыты углеродной

оболочкой, как показано в исследованиях [5]. Поскольку содержание остальных элементов находится в районе 5%, то они не образуют на спектрах РФА видимых пиков, т.к. данное значение входит в зону предела обнаружения данным методом.

Результаты Рамановских спектров свидетельствуют о наличии оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  во всех образцах (наличие характерных пиков при 223, 243, 290, 406, 496 и  $607\text{ см}^{-1}$ ), а также незначительное количество  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (наличие характерного пика при  $667\text{ см}^{-1}$ ) в образцах Ant-G и Ant-U. При этом следует отметить, что использование лазера при анализе способствует постепенному окислению представленных фаз, т.е. переходу, например, оксида  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Результаты эффективности обезжелезивания подземных вод показали уровень, сравнимый с эффективностью использования модифицированных антрацитов с использованием товарного нитрата железа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Романовский В.И., Лихавицкий В.В., Клебеко П.А., Куличик Д.М. Очистка подземных вод от железа с использованием модифицированных антрацитов // Вестник БрГТУ. Водохозяйственное строительство, теплоэнергетика и геоэкология. – 2016. – №2(98). – С. 80–83.
2. Романовский, В.И. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, П.А. Клебеко, Е.В. Крышилович // Вода magazine. – 2017. – №6(118). – С. 12–15.
3. Клебеко П.А. Очистка подземных вод от железа с использованием модифицированных антрацитов / П.А. Клебеко, В.И. Романовский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2017. – №3. – С. 104–109.
4. Romanovskii V. I., Khort A. A. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / Journal of Water Chemistry and Technology. – 2017. – Vol. 39, Issue 5. – P. 299–304.
5. Романовский, В.И. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко, Е.В. Романовская // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2019. – С. 24–28.

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$** 

Современные научные задачи предусматривают поиск новых материалов, обладающих такими свойствами как термостойкость и высокая кислородно-ионная проводимость. Такими материалами являются сложнооксидные соединения, свойства которых можно регулировать в широком диапазоне параметров путем направленного допирования.

Данная работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , замещенного сурьмой и оловом.

Матричное соединение  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  обладает редкой колончатой структурой: содержит колончатые фрагменты  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$ , ориентированные вдоль оси у, и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута.

$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  кристаллизуется в триклинной симметрии, выше  $310^\circ\text{C}$  переходит в моноклинную модификацию, что отражается на электропроводящих характеристиках. Замещение в рассматриваемом молибдате висмута может привести к стабилизации моноклинной модификации и оптимизации проводящих свойств.

В настоящей работе были получены соединения общего состава:  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sn}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$  ( $y \leq 0.7$ ,  $\Delta y = 0.1$ );  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Sb}_y\text{O}_{34.5\pm\delta}$  ( $y \leq 1.0$ ,  $\Delta y = 0.1$ ). Образцы получены по стандартной керамической технологии путем гомогенизации и последующего отжига стехиометрических количеств исходных оксидов и солей. Смеси перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и прессовали в брикеты. Отжиги осуществлялись при температурах  $550^\circ\text{C}$  и  $890^\circ\text{C}$ . Определение областей существования твердых растворов и их структурную аттестацию осуществляли методом РФА. Наблюдается широкая область гомогенности твердых растворов:  $y \leq 0.7$  для Sn,  $y \leq 1.0$  для Sb.

В соответствии с результатами РФА расчет параметров элементарной ячейки проводили в моноклинной или триклинной установке. Наблюдается монотонное изменение параметров в рамках твердых растворов одной симметрии.

Общая электропроводность твердых растворов исследована методом импедансной спектроскопии на двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в диапазоне температур 220-825°C. Исходя из достаточно высоких значений электропроводности замещенных неметаллами молибдатов висмута, можно утверждать, что исследованные соединения проявляют себя как перспективные электролиты в средней области температур. Наблюдается заметное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением, зависимость проводимости от температуры линейна и монотонна в интервале средних температур. У замещенных молибдатов висмута отсутствует критический для материала фазовый переход из триклинной полиморфной модификации в моноклинную.

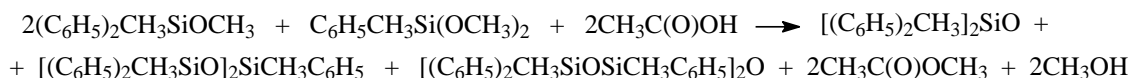
Климова Н.В., Иванов А.Г., Лебедев А.В.,  
Кузнецова М.Г., Шулятьева Т.И., Филиппов А.М.  
(ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», г. Москва)

## АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ МЕТИЛФЕНИЛ- И ДИФЕНИЛМЕТИЛМЕТОКСИСИЛАНОВ

Известны следующие методы синтеза первых членов ряда  $\alpha,\omega$ -бис(дифенилметилсилил)диорганосилоксанов:

- согидролиз соответствующих алкокси- или хлорсиланов [1,2];
- конденсация дифенилметилсиланола или силанолята с диорганодинхлорсиланами [3,4];
- ацидогидролитическая сополиконденсация (АГПК) дифенилметилгидросилана с метилфенилдиалкоксисиланами [5].

Нами была проведена реакция АГПК смеси дифенилметилметоксисилана  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$  и метилфенилдиметоксисилана  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$  ледяной уксусной кислотой в присутствии каталитического количества концентрированной серной кислоты по схеме:



Полыконденсация завершается отгонкой смеси метилацетата с метанолом. При анализе состава продуктов отгона методом ГЖХ были обнаружены стехиометрические количества  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ , также следовое количество воды, что подтверждает полноту сополиконденсации арил(алкил)алкоксисиланов.

Оставшуюся реакционную массу нейтрализовали карбонатом кальция, отфильтровали и вакуумировали на роторном испарителе.

Продукты реакции были исследованы спектроскопией ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , хромато-масс-спектрометрией и методом ГЖХ. В составе идентифицированы три соединения: 1,3-тетрафенил-1,3-диметилдисилоксан (38,7% масс.), 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксан (50,9% масс.), 1,1,3,5,7,7-гексафенил-1,3,5,7-тетраметилтетрасилоксан (10,4% масс.), с общим выходом 95,9% масс.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патент US 4309557, 5.01.1982.
2. Патент US 4289891, 15.09.1981.
3. Патент US 3523131, 4.08.1970.



4. Жунь В.И., Жунь Ф.Б., Шелудяков В.Д., Клейновская М.А., Поташова Г.Л., Соколов Н.М. // Химическая промышленность. – 1987. – №7. – С. 404-406.

5. Стороженко П.А., Лебедев А.В., Иванов А.Г., Лебедева А.Б., Филиппов А.М., Шулятьева Т.М., Шестакова А.К., Грачев А.А., Веселов А.В. // Химия и технология органических веществ. – 2017. – № 3(3). – С. 4-13.

Коржов А.Н., Лоза С.А., Романюк Н.А., Герасименко М.А.  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар, Россия)  
e-mail: [shtrih\\_ooo@mail.ru](mailto:shtrih_ooo@mail.ru)

## **ЭЛЕКТРОМЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКИ**

В теплоэнергетике в настоящее время до сих пор применяют метод ионного обмена для водоподготовки. Несмотря на относительную простоту и дешевизну метода при регенерации ионообменных колонн образуется большое количество высокоминерализованных сточных вод. Общее количество минеральных примесей, попадающее в сточные воды в 2-3 раза превышает количество извлеченных [1-2]. Применение метода биполярного электролиза для переработки таких стоков позволит рекуперировать кислоту и щелочь, необходимые для регенерации ионообменных колонн и коррекции pH, а также значительно уменьшить количество стоков [5].

Коррекция pH, снижение общего солесодержания, , снижение содержания разных форм уголекислоты в воде – декарбонизация – являются одними из наиболее важных и актуальных задач предподготовки и очистки воды для теплоэнергетики.

Гидрокарбонаты при определенных условиях могут переходить в карбонаты, образуя отложения в трубопроводах и поверхностях нагревательных элементов, а также – в угольную кислоту, которая ускоряет коррозию стали. Согласно нормам и ГОСТам для питательных и подпиточных вод на ТЭС один из пунктов – отсутствие свободной уголекислоты [1]. Обычно химический процесс декарбонизации питательной воды производится на ТЭС путем известкования в осветлителях – снижение уголекислоты до  $0,5 \div 1,0$  мг-экв/дм<sup>3</sup>. Далее карбонаты переводят в уголекислоту с последующим выделением свободной CO<sub>2</sub>.

В физических методах декарбонизации питательной воды используются декарбонизаторы различных типов и конструкций (термические, вакуумные, атмосферные, высокого давления и др.) [4].

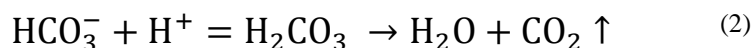
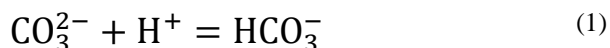
Целью работы являлось создание бессточной технологии очистки воды для нужд теплоэнергетики.

Питательная вода для котлов должна содержать как можно меньше растворенных солей, иметь рН в диапазоне 8.5-9.5 и не содержать растворенных гидрокарбонатов и карбонатов.

В традиционных системах очистки воды методом ионного обмена требуются значительные количества кислот и щелочей для регенерации ионообменных фильтров, в результате чего образуется большое количество высокоминерализованных стоков. В предлагаемой схеме использование электродиализа с биполярными мембранами (БПМ) позволяет рекуперировать солевые стоки в кислоту и щелочь, необходимые для регенерации ионообменных фильтров [5].

Исследования проводили на электродиализаторе-синтезаторе с биполярными мембранами) с 3-х камерной элементарной ячейкой. Мембранный пакет состоит из чередующихся монополярных анионообменных, катионообменных мембран (производства ООО «ИП ЩекиноАзот») и модифицированных биполярных МБ-М2, с рабочим размером 100 см<sup>2</sup>.

Исходная вода после механического фильтра подаётся в катионообменный фильтр, где происходит её Н<sup>+</sup>-катионирование. При снижении рН растворенные формы углерода переходят в угольную кислоту:



Полученная подкисленная вода подается в блок декарбонизации, где из воды удаляется растворенная угольная кислота. Затем вода поступает на ОН<sup>-</sup>-анионирование для удаления анионов. После исчерпания ресурса ионообменных фильтров происходит их регенерация кислотой и щелочью соответственно, которые синтезируются электрохимически электродиализаторе с БМП. Далее солевой раствор поступает в ЭДС для конверсии в кислоту и щелочь, которые используются для регенерации ионообменных фильтров. Часть щелочи смешивается с очищенной водой для корректировки рН до требуемых значений. Деминерализованный солевой раствор после ЭДС возвращается в голову процесса очистки.

В работе разработана технологическая схема очистки воды для объектов теплоэнергетики, включающая в себя стадии ионного обмена и электродиализа с биполярными мембранами. Применение биполярного электродиализа с рекуперацией кислоты и щелочи из стоков регенерации ионообменных колонн позволяет организовать бессточную технологию водоподготовки для теплоэнергетики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод – 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1986. 352 с.
2. ПБ 10-574-03. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов. 2008.
3. Предварительная очистка воды в схемах водоподготовки: учеб. пособие / А.В. Богловский, А.С. Копылов, В.Ф. Очков [и др.]. – М.: Изд-во МЭИ, 2002. 79 с.
4. Безреагентный электромембранный процесс декарбонизации природных вод/ В.И. Заболоцкий, А.Н. Коржов, А.Ю. Бут, С.С. Мельников // Мембраны и мембранные технологии. 2019. том 9. № 6. С. 1–7.
5. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis // Desalination. 342. 2014. P. 183–203.

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЗОРЦИНОВ В ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ**

Совершенствование аналитических методов определения двухатомных фенолов в очищенных сточных водах, сбрасываемых различными предприятиями в открытые водоемы, и разработка способов их выделения – актуальная экологическая проблема [1].

Предельно допустимая концентрация резорцинсодержащих соединений после очистки вод должна составлять  $2,0 \text{ мг/дм}^3$ , но при сбросе в водоемы рыбохозяйственного назначения концентрация, например, резорцина, не должна превышать  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ . В связи с этим практическое значение имеет разработка селективных методик определения малых количеств таких соединений в водных объектах.

Наиболее распространенные способы определения неселективны (фотометрия) и сложны (вольтамперометрия), характеризуются низкими пределами обнаружения. Раздельное определение микроколичеств компонентов затруднено их близкими физико-химическими свойствами и обязательно включает стадию предварительного концентрирования. Так потенциометрическое определение двухатомных фенолов в водных растворах по кислотно-основному типу реакции невозможно вследствие малых и близких констант ионизации ( $pK = 9-11$ ). При титровании фенолов в среде органических растворителей, характеризующихся дифференцирующим действием на кислотные свойства, возможно их раздельное определение.

Метод жидкостной экстракции позволяет снизить пределы обнаружения фенолов и открывает возможности раздельного определения их в неводном экстракте [2,3]. Фенолы на уровне микроколичеств определяют с применением экстракции гидрофильными растворителями (алифатические, циклические и ароматические кетоны). Сочетание экстракции с известными способами определения позволяют анализировать водные системы, содержащие микроколичества фенолов.

В работе приведены данные по экстракционному концентрированию и потенциометрическому раздельному определению фенольных соединений (резорцин и 2,4 динитрорезорцин). В качестве экстрагента и среды для неводного

кислотно-основного титрования рекомендуется ацетон, характеризующийся высокими дифференцирующими свойствами. Выделение гидрофильного растворителя в самостоятельную фазу происходит в присутствии высаливателя  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , обладающего максимальной растворимостью в воде и отсутствием растворимости в экстракте.

Стандартные растворы резорцина и 2,4 динитрорезорцина готовили из препаратов квалификации ч, очищенных возгонкой. Степень чистоты препаратов контролировали по температурам плавления. Рабочие растворы фенолов готовили методом разбавления стандартного раствора. Чистоту растворителя контролировали по показателю преломления, плотности.

Сольватация фенолов ацетоном обусловлена образованием водородных связей между атомами водорода ОН – групп ДАФ и свободной электронной парой кислорода молекулы растворителя с участием молекулы воды через образование " мостика" или без участия.

Резорцин и 2,4 динитрорезорцин практически полностью извлекаются из водных растворов (степень извлечения составляет 96-98 %). Кислотные свойства резорцина проявляются в большей степени, чем у его изомеров, а введение в молекулу резорцина двух электроноакцепторных нитрогрупп в положение 2,4 значительно повышает кислотные свойства. Существенное различие в проявлении кислотных свойств позволяет отдельно определять резорцинсодержащие фенолы потенциометрическим титрованием в неводных экстрактах.

По кривой титрования, построенной в дифференциальной форме, устанавливают объем титранта КОН и рассчитывают раздельное содержание резорцинов в экстракте и в водной пробе.

Правильность определений проверена методом «введено-найденно». Установлено, что в диапазоне концентраций резорцинов 0,5-5,0 мг/дм<sup>3</sup> систематическая погрешность незначительна.

Предлагаемый способ позволяет снизить предел обнаружения резорцинов при определении их в водных растворах, не требует больших затрат времени, селективен и может быть рекомендован для аналитического контроля за состоянием резорцинсодержащих вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Общая экология: Учеб. / Под ред. А. С. Степановских. М.: ЮНИТИ, 2000.

2 Алесковский В.Б., Бардин В.В.Булатов М.И. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И.Булатов. Л.: Химия, 1988.

3 Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. М.: Техносфера, 2003.

Е.М. Коротких, магистрант  
(СПбПУ, г. Санкт-Петербург),  
И.С. Гаркушина, канд. техн. наук, Л.Н. Боровикова,  
А.Я. Волков  
(ИВС РАН, г. Санкт-Петербург),  
О.А. Писарев, доц., канд. хим. наук  
(СПбПУ, ИВС РАН, г. Санкт-Петербург)

## ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ $\text{Vi}$

Большинство применяемых на сегодняшний день медицинских сорбентов обладает только однонаправленным действием. Использование сорбентов под торговыми марками «Гелевин» и «Диотевин» на основе сшитого полистирола и «Сорбалгон» на основе альгината кальция приводило к быстрой элиминации микроорганизмов и, как следствие, купированию процесса воспаления. А применение сорбирующих препаратов «Ресорба» и «Биотравма» способствовало ускорению заживления ран [1].

Разнообразие классов наноматериалов и широкий спектр изменения физических и композиционных характеристик наночастиц является самым большим преимуществом при использовании наночастиц в медицине. Интересны, с этой точки зрения наночастицы висмута, которые являясь умеренно токсичным элементом, обладают противомикробной активностью и используются как антисептическое средство.

Ранее был разработан метод синтеза наночастиц  $\text{Vi}$ , стабилизированных комплексом поливинилпирролидона (ПВП) и  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) [2]. Целью данных исследований являлся синтез полимерных сорбентов на основе биосовместимого 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) с включением нанок комплексов  $\text{Vi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП.

Свободной радикальной сополимеризацией были синтезированы три типа сорбентов, содержащих нанок комплекс  $\text{Vi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП: два гомополимера на основе ГЭМА ( $\text{ГЭМА}@ \text{Vi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП) и на основе ДМЭГ ( $\text{ДМЭГ}@ \text{Vi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП), а также их сополимер при соотношении сомономеров 50 мас% / 50 мас% ( $\text{ГЭМА-ДМЭГ}@ \text{Vi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП) (Табл. 1). Кроме того, для сравнения были синтезированы два контрольных сополимера ГЭМА и ДМЭГ в таких же концентрационных соотношениях, но один из них содержал только комплекс  $\beta$ -ЦД-ПВП без  $\text{Vi}$  ( $\text{ГЭМА-ДМЭГ}@ \beta$ -ЦД-ПВП), второй



контрольный полимер являлся сополимером ГЭМА и ДМЭГ без присутствия каких-либо включений (ГЭМА-ДМЭГ).

Все полимеры, синтезированные в присутствии наноконплекса, имели значительные выходы (Табл. 1). При этом, отсутствие наноконплекса  $\beta$ -ЦД-ПВП в процессе синтеза приводило к снижению выхода полимера практически в 2 раза. Кроме того, наличие  $\text{Bi}$  в этих наноконплексах не обязательно, поскольку сополимер ГЭМА-ДМЭГ@ $\beta$ -ЦД-ПВП также имел значительный выход. По всей видимости, наноконплекс  $\beta$ -ЦД-ПВП являлся стабилизатором суспензии.

Табл. 1. Состав и выход сорбентов

Сорбент	$\beta$ -ЦД / ПВП	Выход, %
ГЭМА@ $\text{Bi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП	90 мас% / 10 мас%	98
ДМЭГ@ $\text{Bi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП	90 мас% / 10 мас%	78
ГЭМА-ДМЭГ@ $\text{Bi}$ - $\beta$ -ЦД-ПВП	90 мас% / 10 мас%	92
ГЭМА-ДМЭГ@ $\beta$ -ЦД-ПВП	90 мас% / 10 мас%	80
ГЭМА-ДМЭГ	-	43

Методом рентгеноструктурного анализа было исследовано наличие  $\text{Bi}$  в синтезированных сорбентах (Рис. 1). На картинах дифракции изученных систем ГЭМА-ДМЭГ ( $\beta$ -циклодекстрин / ПВП = 90 мас% / 10 мас%), ДМЭГ ( $\beta$ -циклодекстрин / ПВП = 90 мас% / 10 мас%), ГЭМА ( $\beta$ -циклодекстрин / ПВП = 90 мас% / 10 мас%) (Рис. 1, кривые 1-3) присутствуют отражения, соответствующие структуре оксида  $\text{Bi}$ . Интенсивный рефлекс при  $2\theta = 27.38^\circ$  (Рис.1, кривая 3), и менее интенсивный рефлекс (Рис.1, кривая 2) скорее всего соответствуют присутствию в этих образцах фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Отсутствие видимых отражений от висмутовой фазы для ГЭМА-ДМЭГ ( $\beta$ -циклодекстрин / ПВП = 90 мас% / 10 мас%) (Рис.1, кривая 1) свидетельствует о том, что наночастицы  $\text{Bi}$ , по-видимому, распределены в объеме полимерного сорбента в виде рентгеноаморфных микровключений или нанокластеров.

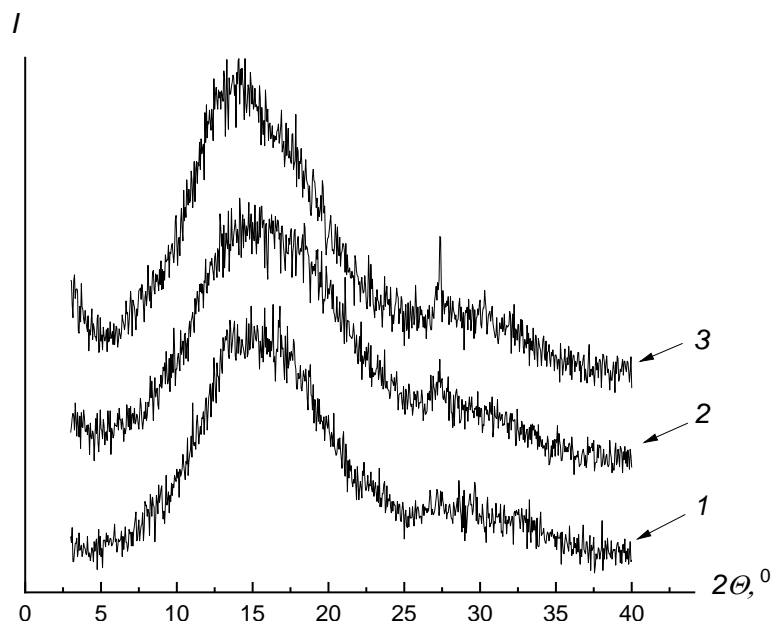


Рис. 1. Дифрактограммы 1 – ГЭМА-ДМЭГ ( $\beta$ -циклодекстрин / ПВП = 90 мас% / 10 мас%), 2 – ДМЭГ ( $\beta$ -циклодекстрин / ПВП = 90 мас% / 10 мас%), 3 – ГЭМА ( $\beta$ -циклодекстрин / ПВП = 90 мас% / 10 мас%).

Таким образом, свободной радикальной сополимеризацией были синтезированы полимерные сорбенты, содержащие наночастицы Bi при участии наноконкомплекса  $\beta$ -ЦД-ПВП в качестве стабилизатора суспензии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мохова О. С. Современные методы лечения гнойных ран. // Журнал анатомии и гистопатологии. – 2013. – Т. 2, № 4. С.15-21.
2. Borovikova L.N., Polyakova I.V., Korotkikh E.M., Lavrent'ev V.K., Kipper A.I., Pisarev O.A. Synthesis and Stabilization of Bismuth Nanoparticles in Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92, No. 11. P.2253–2256.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ МАЛОГО ДИАМЕТРА

Устойчивая работа электронных устройств обеспечивается получением в отверстиях ПП равномерных медных покрытий с хорошими физико-механическими свойствами. Для улучшения равномерности распределения меди используют реверсирование тока и специальные добавки [1]. Однако включение добавок в покрытие может приводить к ухудшению механических свойств, способствуя формированию хрупких осадков с высокими внутренними напряжениями.

Электроосаждение проводили при помощи потенциостата IPC – Pro MF из растворов следующих составов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 60 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 220 г/л (электролит 1);  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 60 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 220 г/л;  $\text{NaCl}$  – 120 мг/л;  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5 г/л; Cupracid TP Leveller – 20 мл/л; Cupracid Brightener – 2 мл/л (электролит 2). Условия электроосаждения приведены в табл.1. Статические испытания на растяжение образцов с покрытиями проводили с помощью разрывной машины AGS-X в соответствии с [2, 3]. В табл.2 приведены результаты испытаний, а также отношение толщины слоя в середине отверстия диаметра 0,2 мм к средней наружной, выраженное в процентах (относительная толщина).

Таблица 1. Режимы электроосаждения

№ эксперимента	Режим электроосаждения	Частота, Гц	Электролит
1	Постоянный ток	-	1
2	Реверс тока	50	1
3	Реверс тока	100	1
4	Постоянный ток	-	2
5	Реверс тока	50	2
6	Реверс тока	100	2

Таблица 2. Относительная толщина и механические свойства медных покрытий

Номер эксперимента	Относительное удлинение $\delta$ , %	Предел прочности на разрыв $\sigma_B$ , МПа	Относительная толщина, %
1	3,6	269	13
2	7,3	176	86
3	5,8	182	84
4	2,6	283	108
5	7,8	210	95
6	6,5	224	87

При постоянном токе из электролитов 1 и 2 получены покрытия с неудовлетворительными физико-механическими свойствами, не выдержавшие испытания на растяжение: относительное удлинение  $\delta$  составляет менее 4 % (табл. 2). При этом величина предела прочности  $\sigma_b$  достигает ~270-280 МПа. Таким образом, введение в раствор добавок при постоянном токе способствует повышению относительной толщины в отверстиях от 13% до ~100%, но не улучшает пластические характеристики покрытий. В условиях реверса тока в электролите 1 в отверстиях формируются достаточно равномерные медные покрытия: относительная толщина составляет ~85%. В этом случае  $\delta$  увеличивается до 6-7%, а  $\sigma_b$  составляет наименьшее значение ~180МПа. Реверсирование тока в отсутствие добавок позволяет улучшить равномерность и пластичность покрытий, но сопровождается значительной шероховатостью, заметной на микрофотографиях с увеличением в 2000 раз. Совместное применение комплекса добавок и реверсирования тока позволяет получить равномерные, гладкие и пластичные покрытия внутри сквозных отверстий, относительная толщина которых составляет около 100 %. Наибольшее значение величины относительного удлинения  $\delta$  ~8% достигается при использовании реверсного режима с частотой 50 Гц. Дальнейшее увеличение частоты реверса до 100 Гц не улучшает характеристики пластичности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z.X., Wang S., Yang Z., Wang Z.L. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating // Transactions of the Institute of Metal Finishing. - 2010. - 88. - №5. - P. 272-276.
2. ГОСТ 9.317 – 2010. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗК). Покрытия металлические. Методы измерения пластичности. – Введ. 01.01.2012.
3. ОСТ 107.460092.004.01-86. Платы печатные. Типовые технологические процессы. Часть первая. – Введ.01.01.1988.

О.В. Крючин, доцент, кандидат технических наук  
(ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов)  
А.А. Воробьева, студент  
(ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕКУРРЕНТНЫХ СЕТЕЙ ДЖОРДАНА В ХИМИЧЕСКИХ НАУКАХ

Как известно, технологии искусственных нейронных сетей (ИНС) широко используются во всех областях науки, где отсутствуют явно выраженные законы и закономерности, а большой упор делается на эмпирические данные. Однако, простота использования этого аппарата отнюдь не одинакова для различных сфер. Так, например, распознавание образа не вызывает особых проблем, поскольку биологический прототип легко справляется с этой задачей. Современные европейские алфавиты (латинский, кириллица и греческий) представлены набором простых символов, определить который не сложно. С подобной задачей справляется даже ребенок. В других областях, задачи гораздо более сложные. Например, распознать свойства химического соединения — отнюдь не тривиальная задача.

Тем не менее, в последние годы методика извлечения знаний из данных все больше набирает обороты, и технология ИНС активно начинает применяться в химических науках, в том числе и для распознавания химических свойств. Здесь неплохо показывают себя такой тип сетей, как рекуррентные, и в первую очередь — сеть Джордана.

Второй задачей, с которой, как показывают эксперименты, также успешно справляются сети Джордана, является моделирование протекания химических реакций. То есть ИНС в данном случае позволяет проводить вычислительные эксперименты, выступая в качестве химического компьютера.

Таким образом, технологии ИНС в целом и рекуррентные сети Джордана в частности позволяют значительно снизить трудовые и, как следствие финансовые, затраты в сфере синтетического анализа. Они позволяют избавить научных сотрудников от выполнения рутинных задач, которые в настоящее время отнимают значительную часть времени. Вместо этого люди могут сосредоточиться на более творческих задачах, предоставив выполнение рутинных задач ИНС.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Jordan, M. I. Serial order: A parallel distributed processing approach. // Institute for Cognitive Science Report 8604. — University of California, San Diego, 1986.
2. Puskorius G.V., Feldkamp L.A., Davis L.I. Dynamic neural network methods applied to onvehicle idle speed control // Proceedings of the IEEE: 1996 — vol. 84.

### **АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА В МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**

Достаточно простым и при этом весьма чувствительным способом определения фенола в водных средах является флуориметрический анализ, что в сочетании с высокими коэффициентами распределения в системе вода – воздух делает наиболее предпочтительным поглощение фенола в водную фазу с последующим определением.

Количественное определение фенола возможно в соответствии с МВИ № 2.2.53.3 «Методика выполнения измерений концентрации летучих с паром фенолов фотометрическим методом» (Сборник методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь, часть 3, 2011 г.) при его концентрации выше  $5,0 \text{ мкг/дм}^3$  и в соответствии с МУК 4.1.1263-03 «Методы контроля. Химические факторы. Измерение массовой концентрации фенолов общих и летучих флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования» – при концентрации выше  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$ . Как следует из сравнения указанных методик, использование флуориметрического метода позволяет повысить предел обнаружения фенола в пробе на порядок без значительного усложнения процедуры анализа.

Цель настоящей работы – разработка методики определения фенола в модельных растворах сточных вод флуориметрическим методом с использованием спектрофлуориметра Solar CM 2203 и оценка ее метрологических характеристик.

На основании МУК 4.1.1263-03 определение содержания фенола в осуществляется следующим образом. В делительную воронку вместимостью  $50 \text{ см}^3$  помещают  $10,0 \text{ см}^3$  раствора фенола массовой концентрации  $1,0 \text{ мг/дм}^3$ , добавляют бутилацетат и проводят экстракцию в течении 30 с. Водный (нижний слой) отбрасывают, а к органическому слою пипеткой добавляют  $10,0 \text{ см}^3$  раствора NaOH с концентрацией 1 % мас. и проводят реэкстракцию в течении 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик и добавляют по каплям

5 моль/дм<sup>3</sup> раствор HCl, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсального индикатора.

Для построения градуировочных графиков готовили модельные растворы фенола: навеску фенола взвешивали на аналитических весах, переносили в мерную колбу и доводили дистиллированной водой до метки. Затем путём последовательного разбавления готовили растворы с концентрацией в диапазоне от 0,025 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup>. При измерениях использовали кварцевую кювету с сечением в виде квадрата толщиной 1 см.

Установлено, что проведение аналитического определения при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб}} = 270$  нм и длине волны регистрации  $\lambda_{\text{рег}} = 290$  нм позволяет осуществлять количественное определение массовой концентрации фенола в диапазоне концентраций от 0,025 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup> с достаточно высокой точностью.

Контроль градуировочных характеристик в указанном диапазоне концентраций по величине измеренного значения массовой концентрации по отношению к действительному значению показал, что они являются стабильными (отношение лежит в пределах от 10–20%).

Для использованной флуориметрической методики определения фенола выполнена количественная оценка неопределённости измерений на основании [1]. Метрологические характеристики использованных средств измерений взяты на основании ГОСТ 1770, ГОСТ 29227, ГОСТ 29251 и ГОСТ 29169, а также паспортных характеристик используемого оборудования.

В соответствии с МУК 4.1.1263-03 для уровня доверительной вероятности 0,95 предел повторяемости методики должен составлять 28%, предел воспроизводимости – 42%. Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих: показатель повторяемости – 10%; показатель воспроизводимости – 15%; показатель правильности – 18%; показатель точности – 35%.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены параметры флуориметрического определения массовой концентрации фенола в водных растворах с использованием спектрофлуориметра Solar CM 2203, которые можно использовать при проведении анализа модельных и реальных объектов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях (2-е издание, 2000). – Перевод с англ. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с.

Я. А. Липпинг, А. О. Черепко, А. В. Поспелов,  
А. А. Касач, И. Курило.  
(БГТУ, г. Минск, Беларусь)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Сплавы меди с оловом, содержащие до 20 масс.% олова (желтая бронза), достаточно широко применяются в качестве индивидуальных защитно-декоративных покрытий, а так же в качестве промежуточного подслоя перед хромированием. Необходимо отметить, что покрытия сплавами Cu-Sn являются дешевой и не токсичной альтернативой никелевым покрытиям [1–3].

Интенсивное развитие нанотехнологий и новых способов синтеза наноразмерных частиц позволяет использовать процесс электрохимического осаждения, как способ получения различных нанокпозиционных покрытий, которые обладают как улучшенными, так и совершенно новыми свойствами по сравнению с традиционными гальванопокрытиями [4].

Использование диоксида титана в качестве инертной фазы по сравнению с другими оксидами переходных металлов, имеет ряд преимуществ, таких как более низкая стоимость и достаточно высокая химическая устойчивость во многих агрессивных средах.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния добавок наночастиц диоксида титана к сернокислому электролиту на кинетические особенности процесса осаждения композита Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>, а также на состав и структуру формируемых композиционных покрытий.

В качестве исходного использовали электролит следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 40, SnSO<sub>4</sub> – 40, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 100. В качестве инертной фазы использовали TiO<sub>2</sub> (модификация – рутил) с размером частиц 10–30 нм. Электролиз проводили в потенциостатическом режиме. В качестве анодов использовали медь, катодов – фольгированный медью диэлектрик. Поверхность катодов перед испытаниями предварительно подготавливали согласно ГОСТ 9.305-84. Поляризационные исследования проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке при линейной скорости развертки потенциала 1 мВ/с с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N, контролируемого программным обеспечением NOVA 2.1. Рабочим электродом служил



фольгированный медью диэлектрик площадью  $1 \text{ см}^2$ , электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – медная пластина марки М0. Элементный состав и морфологию покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного анализатором EDX JED-2201 JEOL (Япония).

На рис. 1. представлены поляризационные кривые медного электрода, полученные базовом (рис. 1. кривая 1) и в электролите, дополнительно содержащем  $10 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ . На полученных поляризационных кривых можно выделить 3 участка. В диапазоне потенциалов от 0,30 до 0,00 В протекает процесс разряда ионов меди(II). При потенциалах отрицательнее 0,00 В на поляризационных кривых наблюдается монотонное увеличение плотности тока, которое обусловлено протеканием подпотенциального осаждения (UPD) олова. При потенциалах отрицательнее -0,20 В происходит изменение угла наклона вольтамперной зависимости, что обусловлено началом разряда ионов олова(II). Введение наночастиц  $\text{TiO}_2$  в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu-Sn приводит к смещению катодной поляризационной кривой в электроотрицательную сторону, а также к уменьшению катодных плотностей тока в области подпотенциального осаждения олова.

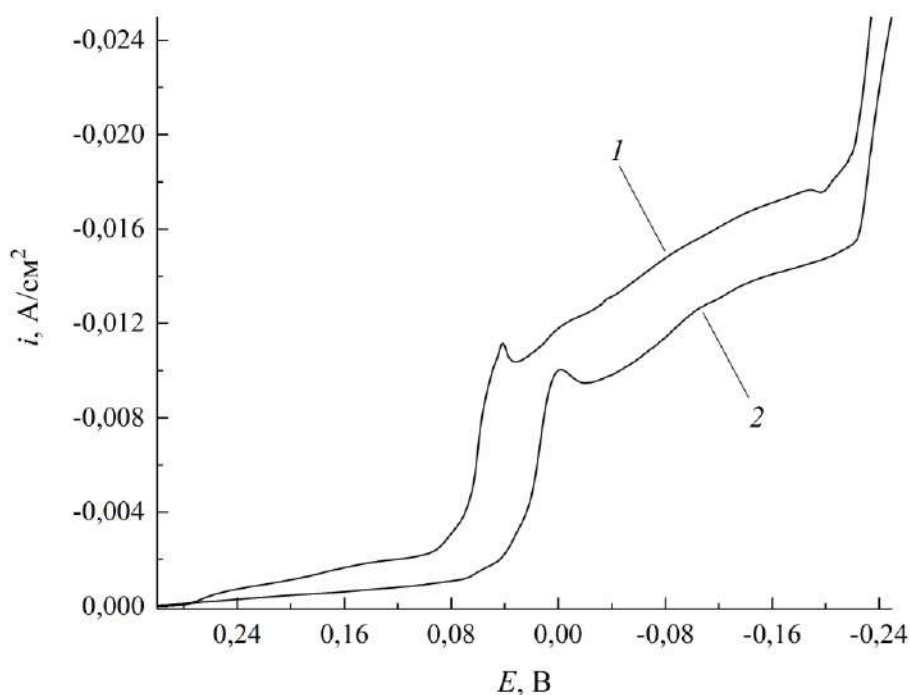


Рис. 1 – Поляризационные кривые медного электрода  
Содержание  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{г/дм}^3$ : 1 – 0; 2 – 10.

Как известно[3], электрохимическое сплавообарзование меди и олова в сернокислых электролитах происходит при диффузионном

контроле процесса разряда ионов меди (II). Вероятно, уменьшение скорости электродного процесса обусловлено тем, что наночастицы диоксида титана препятствуют диффузии ионов меди(II) к поверхности электрода.

На рис. 3 представлены EDX спектры покрытий, полученных из базового (рис. 2 а) и из электролита содержащего 10 г/дм<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub> (рис. 2 б). Из представленных спектров следует, что введение TiO<sub>2</sub> в сернокислый электролит для нанесения сплава Cu-Sn, способствует появлению на EDX спектре Ti, что свидетельствует о включении наночастиц TiO<sub>2</sub> в матрицу сплава Cu-Sn.

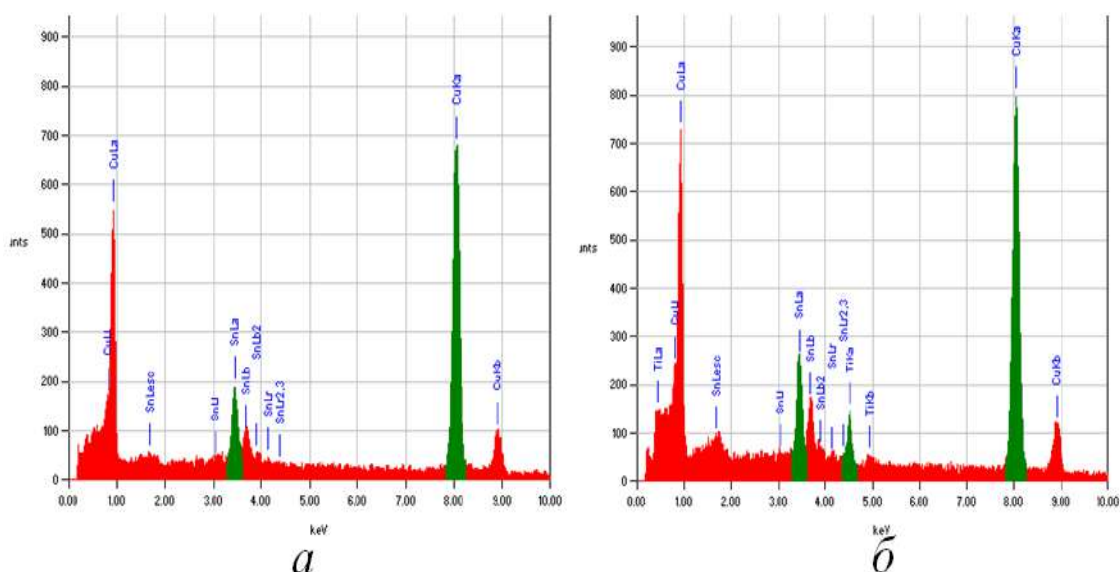


Рис. 2. – EDX спектры покрытий полученных при длительности электролиза 40 мин. и потенциале осаждения –0,05 В  
Содержание TiO<sub>2</sub> в электролите, г/дм<sup>3</sup>: а – 0; б – 10.

На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности покрытий Cu-Sn (рис. 2 а) и Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> (рис. 3 б), полученных при длительности электролиза 40 минут и потенциале осаждения –0,05 В. Из электролита, не содержащего TiO<sub>2</sub> формируются мелкозернистые покрытия Cu-Sn (89,00 масс. % Cu, 11,00 масс. % Sn). Введение наночастиц TiO<sub>2</sub> в количестве 10 г/дм<sup>3</sup>, приводит к формированию более неоднородных и шероховатых композиционных покрытий Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> (0,70 масс. % TiO<sub>2</sub>). Формирование неоднородных покрытий, вероятно, обусловлено включением в матрицу сплава крупных агломератов TiO<sub>2</sub>.

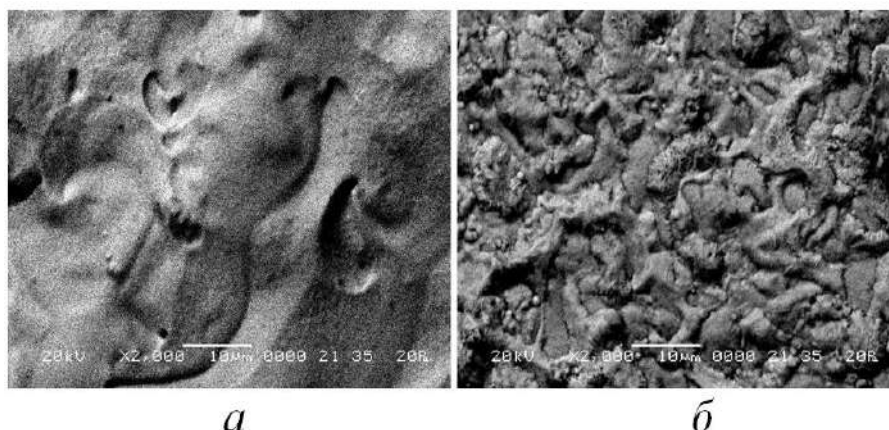


Рис. 3 – Микрофотографии покрытий Cu-Sn (а) и Cu-Sn-TiO<sub>2</sub> (б)

Из электролита, не содержащего TiO<sub>2</sub>, при потенциале осаждения –0,05 В формируются покрытия с микротвердостью 260 HV. Введение наночастиц TiO<sub>2</sub> приводит к увеличению микротвердости покрытий до 310 HV. Увеличение микротвердости покрытий при введении в электролит TiO<sub>2</sub>, по-видимому, объясняется так называемым эффектом дисперсионного упрочнения. Дисперсионное упрочнение обусловлено распределением в металлической матрице частиц TiO<sub>2</sub>, которые препятствуют движению дислокаций в структуре сплава, что, в свою очередь, приводит к возрастанию микротвердости покрытия.

Введение наночастиц TiO<sub>2</sub> в количестве 10 г/дм<sup>3</sup> в сернокислый электролит приводит к формированию композиционных покрытий Cu-Sn-TiO<sub>2</sub>, обладающими улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с традиционными покрытиями Cu-Sn.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hedberg Y. S. et al. Surface passivity largely governs the bioaccessibility of nickel-based powder particles at human exposure conditions //Regulatory toxicology and pharmacology. – 2016. – Vol. 81. – P. 162-170.
2. Makarova I. et al. Nickel-nanodiamond coatings electrodeposited from tartrate electrolyte at ambient temperature //Surface and Coatings Technology. – 2019. – Vol. 380. – P. 125063.
3. Zhou N., Wang S., Walsh F. C. Effective particle dispersion via high-shear mixing of the electrolyte for electroplating a nickel-molybdenum disulphide composite //Electrochimica Acta. – 2018. – Vol. 283. – P. 568-577.
4. Survila A. et al. Codeposition of copper and tin from acid sulphate solutions containing polyether sintanol DS-10 and benzaldehyde //Journal of applied electrochemistry. – 2009. – Т. 39. – №. 10. – С. 2021.

## СИНТЕЗ БИОГЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА ДРОЖЖАМИ РОДА *SACCHAROMYCES*

В настоящее время активно развивается использование наночастиц в различных областях: частности в медицине, физике, химии, биологии и электронике. Наночастицы имеют лучшие физико-химические свойства, по сравнению с обычными металлами. Получение наночастиц традиционно осуществляют с помощью химических и физических методов, которые имеют существенные недостатки, а именно – использование токсичных веществ и большую энергозатратность. Поэтому, целесообразно создание альтернативных экономически дешевых и безопасных методов такого синтеза.

Альтернативой для физических и химических методов получения наночастиц служат биологические методы, предусматривающие использование вирусов, бактерий, дрожжей, водорослей, грибов и растений. Наиболее привлекательным источником для биогенного синтеза являются микроорганизмы, которые способны продуцировать наночастицы как внеклеточно, так и внутриклеточно. Однако, внеклеточный синтез более простой и не требует дополнительной стадии очистки полученных соединений.

В настоящее время существует проблема нехватки эффективных противомикробных средств, поскольку патогены быстро адаптируются к действию антибиотиков. Так, были созданы противомикробные средства на основе наночастиц серебра (Ag), которые являются перспективными для профилактики и лечения бактериальных и грибковых инфекций. Наночастицы негативно влияют на микроорганизмы путем разрушения клеточной мембраны, инактивации ферментов, вмешательством в систему транспорта электронов и т.д. Поэтому, токсическое действие наночастиц Ag (10 и 80 нм), покрытых цитратом для отрицательного поверхностного заряда или полиэтиленimina для положительного поверхностного заряда было исследовано на *Saccharomyces cerevisiae* BY4741. Оценка токсичности обнаружила, что действие наночастиц Ag зависит от размера и поверхностного заряда. Наночастицы размером 10 нм более сильнодействующие, чем те, которые имеют размер 80 нм, и в той же категории размеров положительно заряженные частицы имели большее ингибирующее действие, чем отрицательно заряженные [1].

Для микробного синтеза наночастиц перспективным является использование дрожжей рода *Saccharomyces*, которые менее чувствительны к действию токсичных наночастиц и способны к восстановлению ионов серебра и стабилизации коллоидных частиц в среде. Так, биосинтез наночастиц серебра (AgNP) осуществляли с помощью бесклеточного супернатанта *S. boulardii* с добавлением AgNO<sub>3</sub> в концентрации 10 мМ. Полученные наночастицы обладали способностью подавлять грамположительные и грамотрицательные бактерии. Наибольшие зоны задержки роста с концентрацией 150 мкг/мл биогенных AgNP наблюдались у *Pseudomonas auroginosa* – 29 мм и *Staphylococcus pyogenes* – 29 мм по сравнению с коммерческими наночастицами той же концентрации (*P. auroginosa* – 15 мм, *S. aureus* – 16 мм) [2]. Также было исследовано антимикробное действие AgNP, полученных с помощью *S. cerevisiae* PTCC 5052, на чувствительные и резистентные к флуконазолу штаммы *Candida albicans*. Установлено, что минимальная ингибирующая концентрация AgNP против чувствительных к флуконазолу и устойчивых штаммов *C. albicans* лежит в диапазоне значений 2-4 мкг / мл [3].

Микробный синтез наночастиц является перспективным по сравнению с традиционными методами. Однако, наночастицы могут негативно влиять на биопроцесс, поскольку являются полидисперсными и обладают различными поверхностными зарядами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kasemets K., Kaosaar S., Vija H., Fascio U., Mantecchia P. Toxicity of differently sized and charged silver nanoparticles to yeast *Saccharomyces cerevisiae* BY4741: a nano-bio interaction perspective. *Nanotoxicology*, (just-accepted). 2019, 1-40. doi: 10.1080/17435390.2019.1621401.
2. Sahib F.H., Aldujaili N.H., Alrufae M.M. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Saccharomyces boulardii* and study their biological activities. *Eur. J. Pharm. Med. Res.* 2017, 4(9), 65-74.
3. Niknejad F., Nabili M., Ghazvini R.D., Moazeni M. Green synthesis of silver nanoparticles: advantages of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* model. *Curr. Med. Mycol.* 2015, 1(3), 17. doi: 10.18869/acadpub.cmm.1.3.17.

А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова  
(ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», Москва)

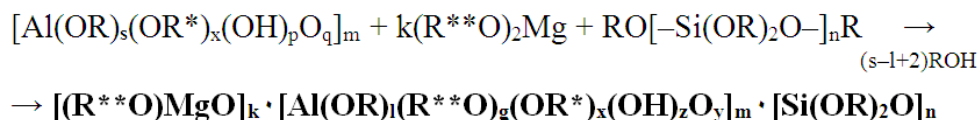
М.С. Варфоломеев  
(МАИ, Москва)

## ОКСИДНАЯ КЕРАМИКА $x\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ НА ОСНОВЕ ОРГАНОМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНСИЛОКСАНОВ

Среди разнообразных керамических материалов, особое место занимает трехкомпонентная керамика на основе оксидов магния, алюминия и кремния, в частности смешанного шпинельного и муллитного состава ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4+3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) или состава кордиерита -  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ . Такие материалы обладают низким коэффициентом термического расширения и высокой термостойкостью, что позволяет использовать их в самых различных областях техники, например, в качестве термостабильного носителя каталитических систем, футеровочных плит в тепловых агрегатах, эксплуатируемых до 1400 °С и т.д. Кроме того, такие материалы обладают высоким удельным сопротивлением и малой диэлектрической постоянной [1].

Такую керамику получают различными методами [2,3]. Однако наиболее перспективным подходом к созданию современных керамических материалов с заданными свойствами является использование в качестве исходных соединений керамообразующих элементоорганических олигомеров. Получение керамики через такие олигомеры дает возможность управлять составом и строением керамических композиций на всех уровнях (микроструктурном, наноструктурном или аморфном), что невозможно осуществлять любыми другими известными способами. [4].

Органомагнийоксаналюмоксансилоксановые олигомеры с мольным соотношением  $\text{Al}:\text{Mg} \approx 2$ ,  $\text{Al}:\text{Si} \approx 0,8$  были синтезированы по схеме:



где  $k = 1-4$ ,  $m = 3-8$ ,  $n = 1-10$ ;

$s+x+2q+p=3$ ;  $k/m+n/m+1+g+x+2y+z=3$ ;

$\text{R} - \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}^* - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ ;

$\text{R}^{**} - \text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$ .

Необходимо отметить, что органомагнийоксаналюмоксан-силоксаны могут обладать волокнообразующими свойствами, характеристические температуры [5] представлены в таблице:

Олигомер	T <sub>1</sub> , °C	T <sub>2</sub> , °C	T <sub>3</sub> , °C
1	74	79-96	101

\* T<sub>1</sub>- температура размягчения, T<sub>2</sub> – температура волокнообразования, T<sub>3</sub> – температура плавления или затвердевания

Термогравиметрический анализ органомагнийоксаналюмоксан-силоксанов показал, что олигомер стабилен при нагревании до температуры  $\approx 200$  °C. Основная потеря массы происходит в интервале температур 200–500 °C (остаток около 45 масс %). Далее наблюдается удаление остаточных гидроксильных групп в виде паров H<sub>2</sub>O, керамический остаток составляет 40,69 масс %, что соответствует теоретическим значениям. Это говорит о том, что термотрансформация органомагнийоксаналюмоксан-силоксанов приводит к образованию керамики заданного состава – 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>.

В результате керамизации органомагнийоксаналюмоксан-силоксанов в атмосфере воздуха при температуре 800, 1300 и 1500 °C были получены образцы (рис.1).

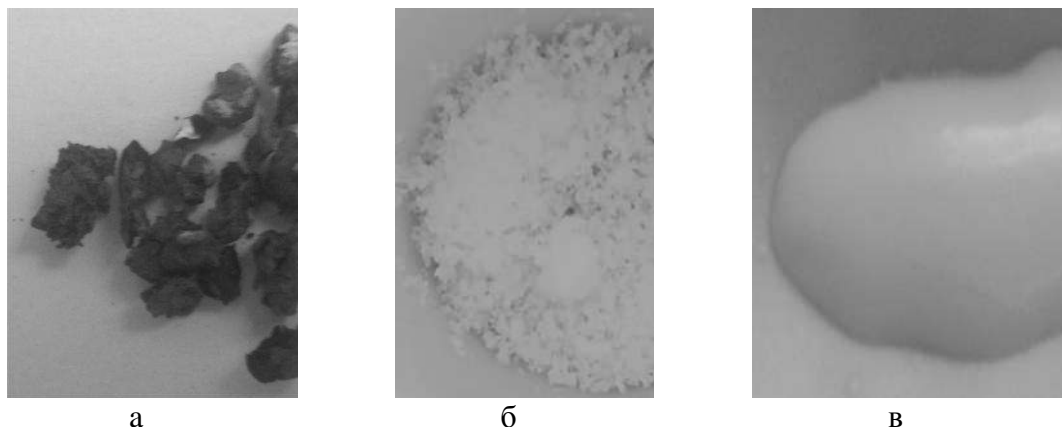


Рисунок 1 - Образцы керамики: а – 800 °C; б – 1300 °C; в – 1500 °C

Образцы полученной керамики (рис.2) были изучены методами сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

Морфология поверхности и элементный состав керамики при 1300 °C приведены на рисунке 2.

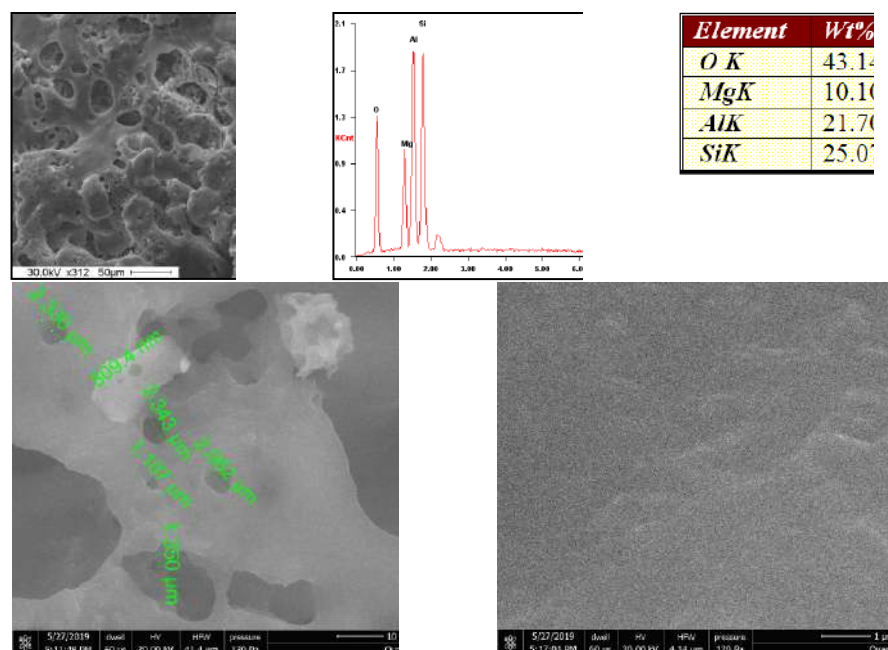


Рисунок 2 – СЭМ и элементный анализ образца керамики при 1300 °С

Дифрактометрически показано, что после пиролиза органомагнийоксаналюмоксансилоксанов при 1300 – 1500 °С образуется керамика, фазовый состав которой: кордиерит (PDF-2 84-1219), силлиманит (PDF-2 83-1562), муллит (PDF-2 79-1454), сапфирин (PDF-2 71-2398) (Рис.3).

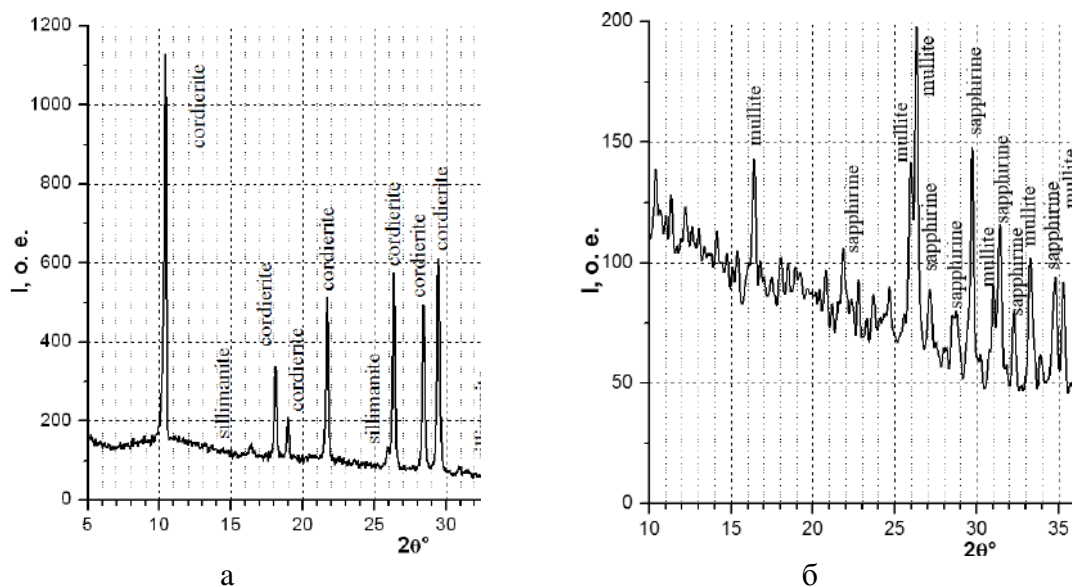
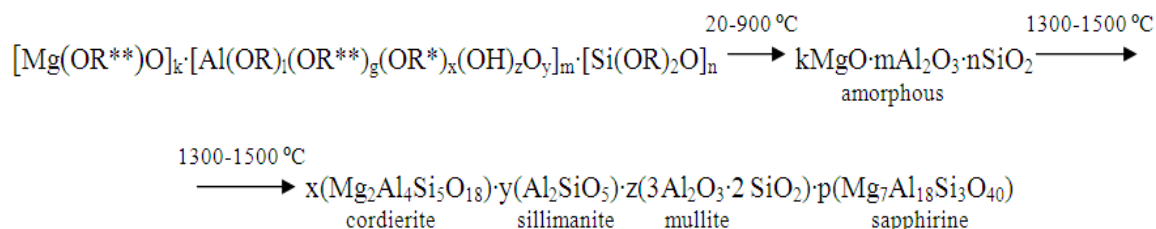


Рисунок 3 - Дифрактограммы образца керамики (а) и керамических волокон (б)



Следовательно, процесс термотрансформации органомагний-оксаналюмоксансилоксанов в атмосфере воздуха при температуре 1300 - 1500 °С можно представить схемой:



Таким образом установлено, что пиролиз органомагний-оксаналюмоксан-силоксанов при температуре 1300 – 1500 °С приводит к образованию кордиерита, силлиманита, муллита, сапфирина.

Следовательно, синтезированные органомагний-оксаналюмоксан-силоксаны являются керамообразующими олигомерами и могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения компонентов (связующие, пропиточные композиции, волокна, керамические порошки) высокочистых керамокомпозитов на основе оксидов магния, алюминия и кремния.

1. Sembiring, S.; et al. Preparation of refractory cordierite using amorphous rice husk silica for thermal insulation purposes. *Ceram. Int.* **2016**, 42, (7), 8431-8437. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.02.062
2. Redaouia, D.; Sahnoune, F.; Oualia, A.; Saheb, N. Synthesis and Thermal Behavior of Cordierite Ceramics from Algerian Kaolin and Magnesium Oxide. *Acta Phys Pol A.* **2018**, 134, (1), 71. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.71
3. Tabit, K.; Waqif, M.; Saâdi, L. Crystallization behavior and properties of cordierite synthesized by sol-gel technique and hydrothermal treatment. *J. Aust. Ceram. Soc.* **2019**, 55, (2), 469-477. DOI: 10.1007/s41779-018-0253-9
4. Abakumov, G.; et al. Organoelement chemistry: promising areas of growth and challenges. *Russ. Chem. Rev.*, **2018**, 87, (5), 393. DOI: 10.1070/rcr4795
5. Shcherbakova G.I., Apukhtina T.L., Krivtsova N.S., Varfolomeev M.S., Sidorov D.V., Storozhenko P.A. Fiber-forming organoyttroxanealumoxanes. *Inorg. Mat.* **2015**, 51, (3), 206-214. DOI: 10.1134/S0020168515030140.

## **СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЛАНТАНА (+3) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

Целью работы являлось получение нанопорошка оксида лантана (+3) золь-гель методом и исследование его свойств.

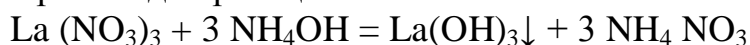
Наиболее перспективным направлением исследований в нанотехнологии является разработка и внедрение различных методик для получения наноструктурных материалов. Полученные материалы должны обладать новыми качественными характеристиками, которые зависят, в том числе и от размеров. В настоящее время наибольшее применение для нанопорошков редкоземельных металлов нашлось в композитных смесях. Благодаря тому, что все редкоземельные металлы образуют оксиды состава  $R_2O_3$ , а часть из них имеет полиморфные модификации, что делает их устойчивыми к высоким температурам и востребованными в получении сверхпроводящей керамики [1]. Одним из приоритетных направлений использования нанопорошков является «лантановая» оптика, которая отличается такими свойствами, как химическая устойчивость, высокая температура стеклования, высокая твёрдость стекол.

Для синтеза нанопорошков редкоземельных металлов наибольшее внимание уделяется химическим методам, т.к. они сочетают в себе простоту исполнения синтеза, низкие экономические затраты, большой выход продукта с небольшим процентом примесей [2]. Из химических методов наиболее перспективными представляются золь-гель синтез, который предусматривает осаждение солей исходных компонентов гидроксидами, последующим превращением золя в гель дегидратацией. К недостаткам метода относится то, что синтез не обеспечивает монодисперсности частиц, так как контролировать размер и форму частиц в процессе сушки и термообработки невозможно [2]. Но в тоже время следует отметить достоинства этого метода в виде возможности получения порошков различного состава, в некоторых случаях даже тех, которые не могут сосуществовать в истинных растворах (бораты и силикаты) [3]. При этом сами порошки обладают высокой чистотой частиц. Эти преимущества позволяют внедрить его как в лаборатории, так и на предприятии.

Образцы оксида лантана (+3) получали методом осаждения в кипящем водном 0,5 М раствора нитрата лантана (+3) (ч.д.а). В

качестве осадителя использовался водный раствор аммиака (ч.д.а). К 300 мл кипящей воды приливали 20 мл 0,5 М раствора нитрата лантана (+3). После введения соли кипячение продолжали ещё 2-3 минуты. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем к нему при перемешивании добавляли 8%-ный раствор гидроксида аммония в количестве, необходимом для полного осаждения катионов  $\text{La}^{3+}$ . При осаждении образуется мутный осадок с частичками геля.

При этом происходит реакция:



Осажденный гель перемешивали в течение 30 минут. После фильтрации гелевидные осадки промывали несколько раз дистиллированной водой до отсутствия ионов  $\text{Cl}^-$  (тест на  $\text{AgNO}_3$ ) и высушивали до постоянной массы при комнатной температуре.

Конечный продукт (порошок) подвергали дополнительной термообработки обезвоженного осадка на воздухе при различных температурах от 650°C до 950°C в течение 1-5 часов.

Для определения размера полученного порошка использовали метод динамического рассеяния света с оптикой неинвазивного состояния на анализаторе размера частиц Zetasizer Nano ZSP.

Результаты измерения размера частиц оксида, приведенные на рис.1, указывают на максимальное количество частиц с размером 99,3 нм. В этом случае напорошок оксида был синтезирован гель-золь методом и нагревался при температуре 950 °C в течение 1 ч.

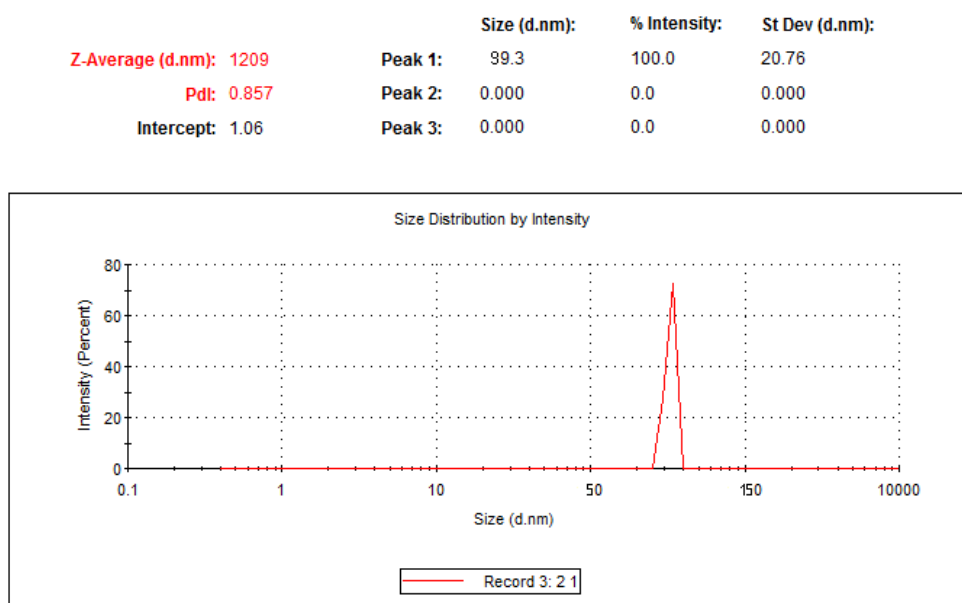


Рис.1– Размер частиц порошка оксида лантана (+3), полученного гель-золь методом, с дополнительной термообработкой при 950 °C

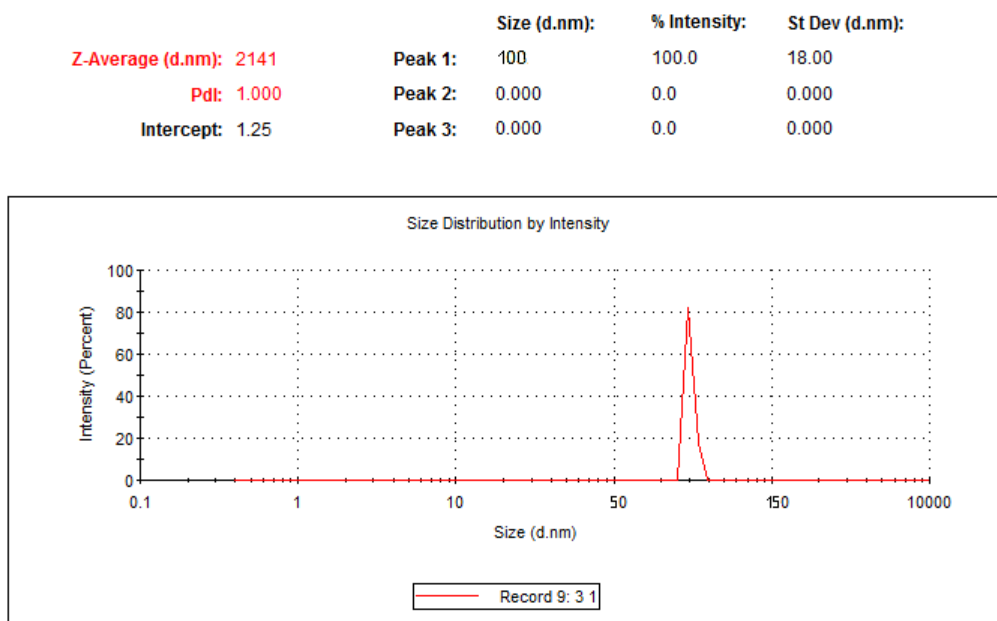


Рис.2– Размер частиц порошка оксида лантана (+3), полученного гель-золь методом, с дополнительной термообработкой при 650 °С

На рис.2 максимум размера частиц составляет 100 нм, образцы нанопорошка прокаливали при температуре 650 °С в течение 5 ч. Таким образом, можно предположить, что длительное прокаливание, наоборот, увеличивает размер частиц, т.к. при этом образуются агломераты. Установлен приемлемый режим прокаливания в течение 1 ч. при температуре 950 °С. Результаты синтеза и анализ литературных источников доказывают возможность использования золь-гель метода для получения нанопорошков. Следовательно, химические методы получения наноматериалов предполагают относительно малые энергозатраты, отсутствие необходимости в специальном и дорогом аппаратном оформлении, что является определенным преимуществом метода. Метод является универсальным относительно других «мокрых» химических методов, так как обеспечивает достаточную чистоту продукта и строгое соблюдение размеров частиц в пределах 100 нм.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новые материалы / Под ред. Ю. С. Карабасова. М.: МИСИС, 2002.
2. Алымов М. И., Зеленский В. А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии./Гусев А.И. -М.: Физматлит. 2009.

## **СТАБИЛИЗАЦИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТ-СЕРЕБРО**

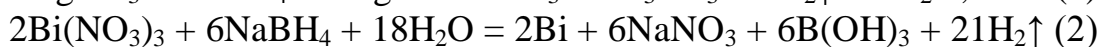
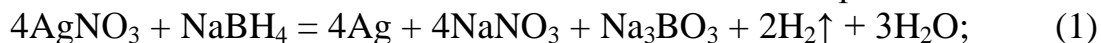
*Введение.* Коллоиды благородных металлов занимают особое место среди металлических наночастиц. Такие наносистемы являются эффективными катализаторами широкого спектра окислительных процессов, а также широко применяются в медицине и биотехнологии. Одним из наиболее перспективных направлений разработки новых функциональных материалов на основе благородных металлов является создание биметаллических наночастиц. Биметаллические наночастицы представляют особенный интерес благодаря уникальным электрическим, химическим и оптическим свойствам, которые определяются формой, размером, составом и структурой наночастиц, превосходящие свойства индивидуальных наночастиц [1, 2].

*Цель работы.* Цель работы – синтез биметаллических наночастиц серебро–висмут при использовании поливинилпирролидона (ПВП  $M_w$  55000) в качестве стабилизатора.

*Материалы.* Наночастицы серебра (НЧ–Ag) обладают повышенной бактерицидной и антимикробной активностью, а также ингибируют распространение вирусов. Плазмонный резонанс, который проявляют НЧ–Ag, позволяет разрабатывать аналитические методы определения многих веществ, способных образовывать наноразмерные комплексы. Наночастицы висмута (НЧ–Bi) являются лиофобными коллоидами и также обладают мутагенными, антибактериальными свойствами и генотоксичными свойствами. Создание биметаллических НЧ (БНЧ) на основе этих металлов представляет несомненный интерес, как для практического использования, так и с точки зрения изучения внутреннего строения БНЧ, а также разработки методов их стабилизации в водных растворах при помощи полимеров и биополимеров.

*Экспериментальная часть:* Синтез НЧ–Ag–Bi осуществлялся в ходе реакции восстановления боргидридом натрия  $NaBH_4$  в водной

среде при атмосферном давлении в присутствии ПВП. В основе синтеза лежат две окислительно–восстановительные реакции:



Реализованы три метода проведения синтеза: Первый метод заключается в том, что сразу осуществляются обе реакции – в реакционную систему одновременно вводились раствор ПВП, нитрат серебра и пентагидрат нитрата висмута. Колба помещается в ледяную баню ( $T=4^\circ\text{C}$ ), затем в реакционную среду вводился боргидрид натрия.

Во втором методе синтеза основной упор идет на реакцию восстановления серебра – в реакционную колбу вводились раствор ПВП и нитрат серебра. Колба помещается в ледяную баню ( $T=4^\circ\text{C}$ ), затем в реакционную среду вводился боргидрид натрия, таким образом проводилась в течении 1 часа реакция (1) [3, 4]. Затем добавлялся пентагидрат нитрат висмута и боргидрид натрия, начиналась реакция (2). В этом случае можно предположить образование в течении 1 часа НЧ–Ag, а затем начиналось образование НЧ–Bi и окончательное формирование НЧ–Ag–Bi.

Основу третьего метода синтеза составляет реакция восстановления висмута – в реакционную колбу вводились раствор ПВП и пентагидрат нитрата висмута. Колба помещается в ледяную баню ( $T=4^\circ\text{C}$ ), затем в реакционную среду вводился боргидрид натрия, таким образом проводилась в течении 5 минут (2). Время выдержки висмута объясняется его неустойчивостью в реакционной смеси. Затем добавлялся нитрат серебра и боргидрид натрия, начиналась реакция (1). В этом случае можно предположить образование на начальном этапе НЧ–Bi, а затем начиналось образование НЧ–Ag и окончательное формирование НЧ–Ag–Bi. Однако, синтезированные этим методом БНЧ не устойчивы в ПВП. НЧ выпадали в осадок через 2–3 часа после синтеза.

Во всех синтезированных образцах  $C_{\text{Ag}} = 0,5 \times 10^{-3}$  моль,  $C_{\text{Bi}} = 0,1\text{--}0,4 \times 10^{-3}$  моль

Можно предположить, что в результате первого метода образуется некая «смешанная» БНЧ, а во 2 и в 3 методах БНЧ типа «оболочка - ядро», только во втором методе ядром будет НЧ–Ag, а в третьем – НЧ–Bi соответственно.

Синтезированные НЧ–Ag–Bi, стабилизированные в ПВП были исследованы спектрофотометрически и измерены их гидродинамические радиусы (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Спектральные, размерные и визуально наблюдаемые характеристики исследуемых систем, синтезированных первым методом.

№	$C_{Bi} \times 10^{-3}$ моль	Визуально наблюдается	D пика	$\lambda$ , нм	$R_h$ , нм*	$R_h$ , нм*
1	0	Темно-оранжевый раствор, без осадка	1,635	414	9,2 (0,14)	103 (0,318)
2	0,1	Черный раствор, без осадка	1,437	422	–	251 (0,98)
3	0,2	Черный раствор, без осадка	1,699	434	$1,3 \times 10^{-5}$ (0,18)	346 (0,82)
4	0,3	Черный раствор, без осадка	1,401	420	–	120 (0,67)
5	0,4	Черный раствор, без осадка	1,555	426	0,09 (0,23)	220 (0,72)

\*В скобках доля каждого пика от общей площади двух пиков

Таблица 2. Спектральные, размерные и визуально наблюдаемые характеристики исследуемых систем, синтезированных вторым методом.

№	$C_{Bi} \times 10^{-3}$ моль	Визуально наблюдается	D пика	$\lambda$ , нм	$R_h$ , нм*	$R_h$ , нм*
1	0	Темно-оранжевый раствор, без осадка	1,635	414	9,2 (0,14)	103 (0,318)
2	0,1	Коричневый раствор, без осадка	2,272	420	65,5 (0,267)	297,3 (0,519)
3	0,2	Темно-коричневый раствор, без осадка	2,285	398	–	103,1 (0,648)
4	0,3	Черный раствор, без осадка	2,263	414	0,133 (0,131)	88,65 (0,5)
5	0,4	Черный раствор, без осадка	2,409	430	26,4 (0,123)	346 (0,178)

\*В скобках доля каждого пика от общей площади двух пиков

**Выводы:** Исследование спектров поглощения НЧ–Ag–Bi, синтезированных первым методом показало, что при повышении концентрации висмута происходит батохромный сдвиг полосы поглощения относительно НЧ–Ag/ПВП на 10–20 нм, что указывает на образование НЧ–Ag–Bi. Величина оптической плотности меняется незначительно. Гидродинамический радиус НЧ–Ag–Bi, имеет бимодальное распределение по размерам, но прямой зависимости

между  $R_h$  и изменением концентрации висмута в системе не прослеживается. Наименьший гидродинамический радиус  $R_h = 120$  нм, НЧ–Ag–Bi при концентрационном соотношении  $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.3=5/3$ .

Исследование спектров поглощения НЧ–Ag–Bi синтезированных вторым методом показало, что при повышении концентрации висмута наблюдается нелинейная зависимость. При соотношении  $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.2=5/2$  наблюдается гипсохромный сдвиг полосы поглощения относительно НЧ–Ag/ПВП. При соотношениях  $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.1=5/1$  и  $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.4=5/4$  наблюдается bathochromный сдвиг относительно НЧ–Ag/ПВП. Такое изменение положения пика также указывает на образование НЧ–Ag–Bi. Величина оптической плотности значительно увеличивается во всех случаях. Гидродинамический радиус НЧ–Ag–Bi имеет бимодальное распределение по размерам, прямой зависимости между  $R_h$  и изменением концентрации висмута в системе не наблюдается. Наименьший гидродинамический радиус  $R_h = 89$  нм, НЧ–Ag–Bi при концентрационном соотношении  $C_{Ag}/C_{Bi}=0.5/0.3=5/3$ , при этом сдвига пика поглощения не происходит.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. An K, Somorjai GA // Chemcatchem. 2012. V. 4. P. 1512–1524.
2. Gu J, Zhang YW, Tao F // Chem Soc Rev. 2012. V. 41 P. 8050–8065
3. Плющенко А.В., Митусова К. А., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А. // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. №2. С. 234-239.
4. Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Писарев О.А. // Прикладная биохимия и микробиология. 2019. Т. 55. №5. С. 460-464.



## РАЗРАБОТКА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

### Введение

В настоящее время разработка способа утилизации твёрдых бытовых отходов (ТБО) серьёзная проблема, из-за неуклонного накопления мусора и дорогих методов его удаления. Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является основным компонентом многих видов ТБО, в частности бутылок пластиковой тары. Проблемой их утилизации является высокая химическая и биологическая устойчивость ПЭТ, что приводит к быстрому росту накопления отходов. В данной работе проведён способ получения углеродных адсорбентов методом пиролиза полиэтилентерефталата и исследование его адсорбционных свойств по отношению к ионам  $\text{Fe}^{3+}$ .

### Состав и свойства полиэтилентерефталата

Аморфный полиэтилентерефталат – твердый прозрачный с серовато-желтоватым оттенком. По своему происхождению ПЭТ – это насыщенный полиэфир этиленгликоля и терефталевой кислоты, его химическая формула  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$ . Деструкция ПЭТ на воздухе начинается при температуре на  $500^\circ\text{C}$  ниже, чем в инертной среде. Разлагается под действием УФ-излучения. ПЭТ – хороший диэлектрик, электрические свойства полиэтилентерефталата при температурах до  $180^\circ\text{C}$  даже в присутствии влаги изменяются незначительно [1]. Полиэтилентерефталат обладает высокой механической прочностью и ударостойкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе и сохраняет свои высокие ударостойкие и прочностные характеристики в рабочем диапазоне температур от  $-40^\circ\text{C}$  до  $+60^\circ\text{C}$  [2]. Полиэтилентерефталат имеет высокую химическую стойкость к бензину, маслам, жирам, спиртам, эфиру, разбавленным кислотам и щелочам. ПЭТ не растворим в воде и многих других органических растворителях. Растворим лишь при  $40\text{--}150^\circ\text{C}$  в фенолах и их алкил- и хлорзамещенных, анилине бензиловом спирте, хлороформе, пиридине, дихлоруксусной и хлорсульфоновой кислотах, метиленхлориде, метилэтилкетоне, этилацетате, четыреххлористом

углероде и др. Неустойчив к кетонам, сильным кислотам и щелочам [3].

### Экспериментальная часть

#### Получение углеродного адсорбента методом пиролиза

Нарезанные образцы материалов из ПЭТ помещали в герметично закрытую калометрическую бомбу, которую нагревали до 400 °С в лабораторной муфельной печи марки UMEGA с газоотводной системой. Образцы, полученные пиролизом, имели чёрный цвет и характерный запах. Продукты пиролиза были измельчены и просеяны через сито с размером ячеек 0,16 мм.

#### Исследование адсорбции ионов $\text{Fe}^{3+}$ продуктами пиролиза ПЭТ

Известная качественная реакция на  $\text{Fe}^{3+}$  с роданидом, используется в фотометрическом анализе, на основании способности ионов  $\text{Fe}^{3+}$  создавать цветные роданидные комплексы.

#### Построение градуировочного графика

Оптическую плотность растворов, содержащих ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , определяли при длине волны 480 нм в кювете с  $l=1$  см на спектрофотометре Specord 50 PLUS, Analytik Jena AG, Германия.

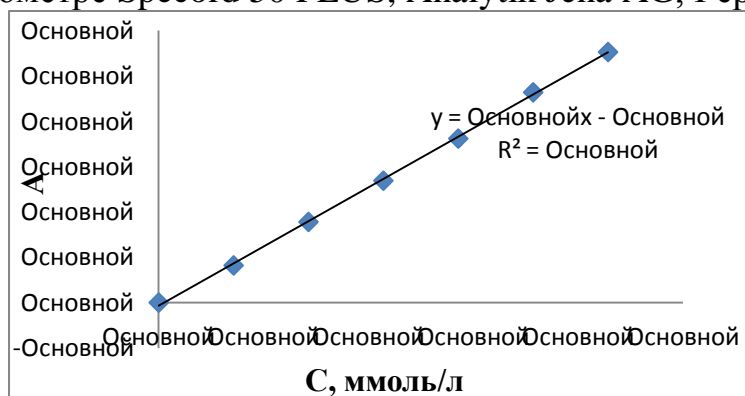


Рис. 1. Зависимость оптической плотности от концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$

#### Методика исследования кинетики ионов $\text{Fe}^{3+}$

По 1 г адсорбента поместили в каждую из 5 конических колб, добавили по 100 мл водного раствора с концентрацией ионов  $\text{Fe}^{3+}$  0,089 ммоль/л и проводили адсорбцию в течение 1, 5, 15, 30, 60, 120, 180 мин и 24 часов. После выдержки заданного времени растворы перемешали и отфильтровали с помощью фильтра «белая лента». Из полученного фильтрата отобрали пробу 40 мл и добавили по 3 капли азотной кислоты, по 5 мл 10% раствора тиоцианата калия. После перемешивания измерили оптическую плотность каждого раствора с параметрами, как и в градуировочном графике. По градуировочному графику, с помощью уравнения регрессии  $y=a+bx$ , где  $a$  и  $b$  –

коэффициенты регрессии, вычислили концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исследуемых растворах в ммоль/л.

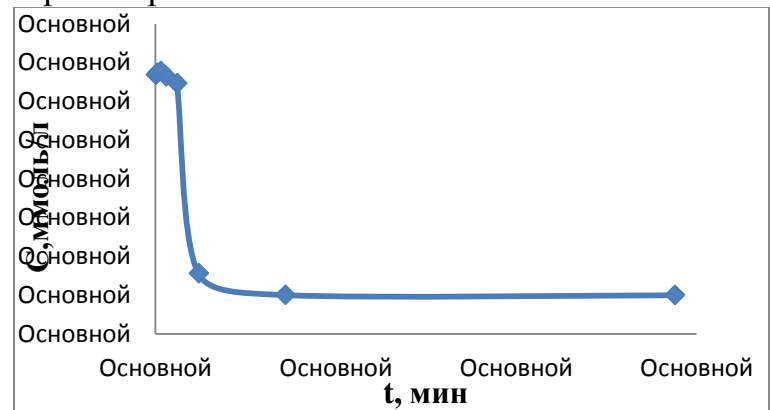


Рис. 2. Изменение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  во времени

С помощью графика (рис. 2) определено время, при котором устанавливается адсорбционное равновесие (360 мин.). Это время используется для построения изотермы адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (рис. 3).

### Изотерма адсорбции ионов $\text{Fe}^{3+}$ :

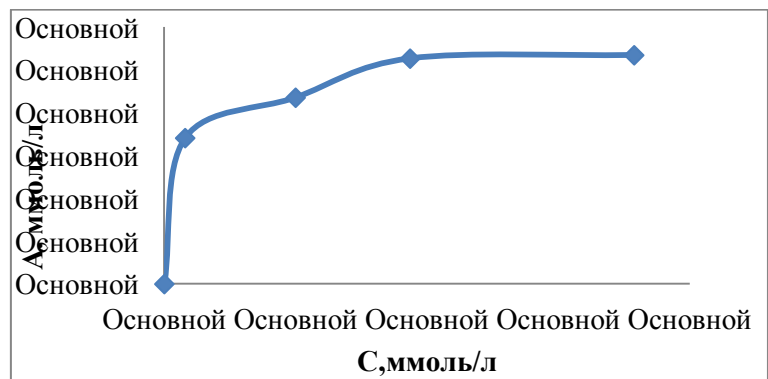


Рис. 3. Изотерма адсорбции ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $t = 21^\circ\text{C}$

Линаризацию изотермы провели по Фрейндлиху  $\ln A = f(\ln C)$ .

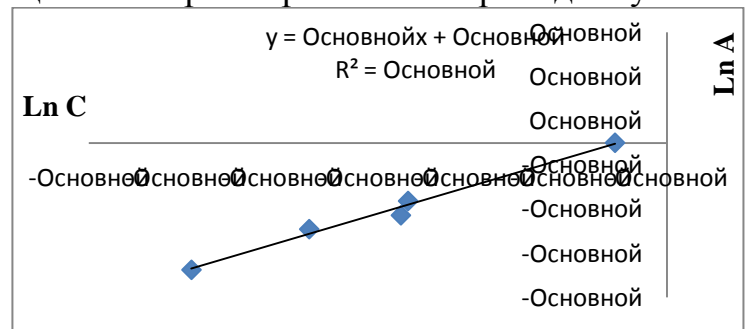


Рис. 4. Изотерма адсорбции в линейном виде по Фрейндлиху

### Расчёт адсорбционной ёмкости адсорбентов

Уравнение Фрейндлиха имеет вид  $x/m = K + C^n$ , где  $x$  – количество адсорбированного вещества в моль,  $m$  – масса адсорбента,  $K$  и  $n$  – постоянные. В линейном виде  $\ln A = \ln K + n \ln C$ . Постоянные  $K$  и  $n$

можно найти графическим методом, где экстраполяция прямой до оси ординат даёт отрезок, равный  $\ln K$ ; а  $n$  = тангенсу угла наклона. Из уравнения регрессии  $y = a + bx$ ,  $a = \ln K$ , а  $b = n$ . С помощью найденных постоянных рассчитали сорбционную ёмкость образцов по отношению к определённому адсорбату. Проведя расчёты по данным изотермы Фрейндлиха установили, что адсорбционная ёмкость по отношению к ионам  $Fe^{3+}$  равна 1,68 ммоль/г.

### **Заключение**

Доказано, что из бытовых отходов ПЭТ возможно получение сорбционно-активного материала для очистки природных, технических и сточных вод, от ионов  $Fe^{3+}$ .

Выявлено, что адсорбционная ёмкость экспериментальных образцов отношению к ионам  $Fe^{3+}$  составляет 1,68 ммоль/г.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Клинков А.С., Беляев П.С. Рециклинг и утилизация тары и упаковки: учеб. Пособие Тамбов: Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. 112 с.
2. Гуль В.Е. Структура и механические свойства полимеров. Москва: Высшая школа, 1966. 320 с.
3. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. Москва: Высшая школа 1989. 240 с.

Н.А. Романюк, С.А. Лоза,  
А.Н. Коржов Н.А. Смышляев  
(ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар)

## **ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ВАНН**

Ежегодно предприятия металлургической промышленности образуют тысячи тонн стоков, содержащих кислоты и ионы тяжелых металлов. Эти вещества являются токсичными для человека и окружающей среды, поэтому сброс сточных вод гальванических предприятий может нанести существенный вред экосистеме. Традиционно предприятия для очистки стоков, содержащих тяжелые металлы, используют реагентные методы [1], сорбцию [2], ионный обмен [3]. Эти технологии имеют недостатки, а именно большой расход реагентов, потеря ценных веществ (кислоты), большое потребление электроэнергии, повторное загрязнение вод при регенерации сорбента и ионообменных смол.

Одними из наиболее перспективных методов очистки сточных вод являются мембранные (диализ, электродиализ, электродиализное концентрирование). Преимуществом технологий, использующих ионообменные мембраны является то, что в процессе переработки не образуются вторичные стоки, ионообменные мембраны не требуют регенерации, ценные вещества не теряются. Поэтому целью данной работы является оценка эффективности применения электродиализа для переработки раствора моделирующего сток ванн гальванического предприятия.

Исследование было выполнено на электродиализном аппарате размерами 20x5 см<sup>2</sup>, который состоял из 5 камер обессоливания (КО) и 5 камер концентрирования (КК). Камеры аппарата были образованы чередующимися катионо- и анионообменными мембранами марки Ralex, мембраны армированы полипропиленовой сеткой, что позволяет использовать их в растворах с крайне высоким и низким значением pH. Производит мембраны «MEGA» a.s., Чешская республика.

Был проведен ряд опытов по разделению модельного раствора, содержащего 2,5 М серной кислоты и 0,3 М сульфата никеля при различных плотностях тока. Результаты эксперимента представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Состав растворов в КК после 8 ч электродиализной переработки в зависимости от условий проведения эксперимента**

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	$C_{\text{КК}}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , моль/л	$C_{\text{КК}}(\text{NiSO}_4)$ , моль/л
1	0,72	0,007
2	0,84	0,03
4	1,10	0,07
8	1,51	0,15

Таким образом, анализ данных таблицы 1 показывает, что метод электродиализа позволяет разделять серную кислоту и сульфат никеля и является перспективным для создания системы переработки стоков гальванических ванн. При этом наиболее эффективно производить переработку стока при низких значениях плотности тока, когда потери никеля из исходного раствора минимальны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Kurniawan, T. A. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals / T. A. Kurniawan, G. Y. S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel // Chem. Eng. J. – 2006. - Vol. 118. – P. 83-98.

2 Li, C. A novel conversion process for waste residue: Synthesis of zeolite from electrolytic manganese residue and its application to the removal of heavy metals / C. Li // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 2015. – Vol. 470. - P. 258-267.

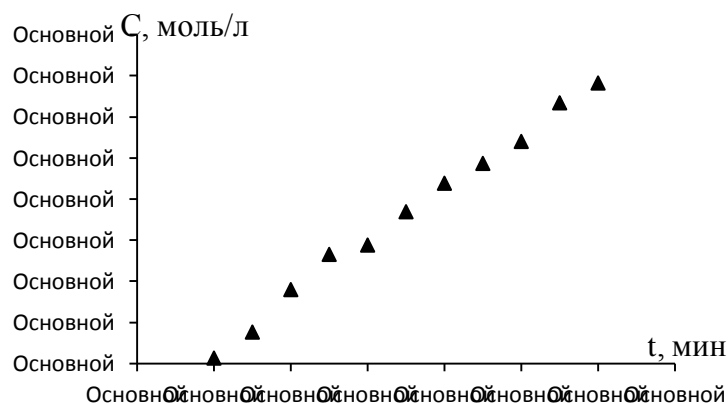
3 Пат. 2550192 РФ, Способ ионообменной очистки сточных вод и технологических растворов от ионов металлов / Е. В. Дербишер, А. К. Быкова, В. Е. Дербишер, Т. И. Даниленко. Оpubл. 27.11.2011.

Н.А. Романюк, Н.В. Лоза,  
С.А. Лоза, А.Н. Коржов  
(ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар)

## КОНКУРЕНТНЫЙ ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОС КАТИОНОВ ВОДОРОДА И ФЕНИЛАММОНИЯ ЧЕРЕЗ ПЕРФТОРИРОВАННУЮ МЕМБРАНУ МФ-4СК

Получение композитов на основе перфторированных мембран и полианилина с заданными свойствами требует введения оптимального количества модификатора [1]. Для разработки подхода к количественному определению содержания полианилина в композитах, полученных в условиях внешнего электрического поля [2], необходимо изучить перенос анилина и фоновой кислоты через мембрану. Поэтому целью данной работы является исследование конкурентного электропереноса катионов водорода и фениламмония через перфторированную мембрану МФ-4СК.

Конкурентный перенос изучался в лабораторном электродиализаторе, который состоит из 8 чередующихся мембран марки МА-41 и 7 мембран МФ-4СК. Размер рабочей области мембран  $5 \times 20 \text{ см}^2$ , расстояние между мембранами 0.1 см. Опыт проводился в гальваностатическом режиме при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$ , объемная скорость протока через каждый тракт составляла 12 л/ч. Изначально анилин находился только в камере обессоливания (КО), в количестве 0.01 моль/л в присутствии 0.025 моль/л фоновой серной кислоты. В электродной камере и камере концентрирования находился 0.025 моль/л раствор серной кислоты. Объем растворов, циркулировавших через КО и КК составлял 20 л.



**Рисунок 1 – Изменение концентрации анилина на выходе  
КК**

Отбор проб осуществлялся на входе и выходе КО и КК, при этом определяли рН раствора, а также концентрацию анилина, которую определяли фотометрическим методом.

Анализ данных изменения концентрации анилина в камерах электродиализатора показал, что анилин в камере концентрирования появляется не сразу, примерно через 30 мин после начала эксперимента (рис. 1). Это может быть связано с сорбцией анилина катионообменной мембраной на начальном этапе эксперимента. Проанализировав значения концентраций на входе и выходе в КО и КК по уравнению (1) было определено, что анилин сорбируется в мембране в количестве 1.4 ммоль/дм<sup>2</sup>.

$$q = \frac{V(C_s^{DC} - C_f^{DC} - C_f^{CC})}{bS} \quad (1),$$

где  $q$  – количество сорбируемого анилина в мембране (ммоль/дм<sup>2</sup>);  $V$  – объем (л);  $C_s^{DC}$  – начальная концентрация анилина в КО (ммоль/л);  $C_f^{DC}$  – конечная концентрация анилина в КО (ммоль/л);  $C_f^{CC}$  – конечная концентрация анилина в КК (ммоль/л);  $b$  – число мембран МФ-4СК;  $S$  – площадь одной мембраны (дм<sup>2</sup>).

По полученным данным были рассчитаны коэффициент массопереноса и выход по току по уравнениям:

$$K = \frac{(C_0 - C)w}{C_0 S n} \quad (2),$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C)Fwz}{In} \quad (3),$$

где  $C_0$  – концентрация на входе в камеру (моль/л);  $C$  – концентрация на выходе из камеры моль/л;  $w$  – расход или проточность (дм<sup>3</sup>/ч);  $S$  – площадь мембраны (дм<sup>2</sup>);  $n$  – количество камер обессоливания;  $F$  – число Фарадея (А ч/моль);  $I$  – сила тока (А);  $z$  – валентное число ионов вещества.

Анализ зависимости выхода тока от времени показывает, что числа переноса для катионов водорода в 4-6 раз больше, чем для фениламмония, при конкурентном переносе. Проанализировав данные зависимости коэффициента массопереноса от времени можно заметить, что катионы водорода переносятся через исследуемую мембрану в 1,5-2 раза интенсивнее катионов фениламмония в исследуемой органо-минеральной смеси.



## ВЫВОДЫ

Выполнено исследование конкурентного электромассопереноса катионов водорода и фениламмония через перфторированную мембрану МФ–4СК. Было обнаружено, что катион фениламмония, в отличие от водорода, переносится через мембрану менее интенсивно и появляется в КК не сразу, а спустя некоторое время, при этом числа переноса для катионов фениламмония меньше в 4-6 раз, чем для катионов водорода при электродиализе органо–минеральной смеси.

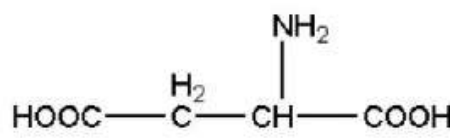
## ЛИТЕРАТУРА

1 Ярославцев, А. Б. Ионообменные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Обзоры российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, №3 – 4. – С. 8 – 29.

2 Пат. 2566415 РФ, Способ изменения характеристик электродиализатора с чередующимися катионообменными и анионообменными мембранами / Н.А. Кононенко, С.А. Лоза, Н.В. Лоза. Оpubл. 27.10.2015.

## АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ЭЛЕКТРОДЕ В РАСТВОРАХ ЦИНКОВАНИЯ С ДОБАВКОЙ АСПАРАГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Электрохимические методы широко применяются для получения металлических покрытий с широким спектром функциональных свойств. Возможность прогнозировать свойства электролитических покрытий основана на изучении кинетики процессов электровосстановления ионов металла. Одним из эффективных способов воздействия на процесс катодного осаждения является введение в электролит различных органических и неорганических лигандов. При решении различных задач прикладной электрохимии в качестве комплексообразующих добавок было предложено вводить в состав электролитов аминокислоты [1-5]. Однако выбор их для конкретного электролита сложен, поскольку возможность существования ионов металла в виде комплексов различной прочности значительно усложняет равновесный состав электролита. Разряд ионов металлов в комплексных растворах протекает через стадию адсорбции и значительно зависит от состава и заряда комплексных частиц. В работах показана перспективность применения аспарагиновой кислоты (Asp), как двухосновной аминокислоты, одновременно обладающей более высокой комплексообразующей и адсорбционной способностью [1,2]:



Целью настоящей работы было исследовать влияние аспарагиновой кислоты (Asp) на катодные процессы при наложении поляризации на электрод.

Электролитами служили сульфатные растворы. Осаждение проводили в потенциостатическом режиме электролиза в диапазоне значений потенциалов поляризации -1,05...-1,20 В. Материалом подложки служили стальные пластины марки Ст 45 с рабочей площадью поверхности 1 см<sup>2</sup>. Нерабочая поверхность электродов изолировалась цапон-лаком. Противоелектрод – цинк марки Ц0. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (х.с.э) сравнения. Электрохимические

измерения выполнены с помощью потенциостата Р-8S. Результаты приведены как среднее двух параллельных опытов. Морфология электроосажденного покрытия изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspex Explorer FEI.

Характер зависимости тока от времени поляризационных кривых соответствовал наличию диффузионных ограничений катодного процесса: спад тока ( $i$ ) в начальный период времени ( $t$ ) и выход потенциостатической кривой на стационарный режим (рис.1 а). Участки хроноамперограмм, соответствующие резкому снижению величины тока, были проанализированы в координатах  $i, 1/\sqrt{t}$ . Начальные участки полученной  $i, 1/\sqrt{t}$ -зависимости экстраполировались на ось тока, что свидетельствовало о наличии химической стадии электродного процесса (рис.1 б). При более длительной поляризации наклон кривых изменялся в соответствии со сменой лимитирующей стадии и установлением диффузионных ограничений разряда электроактивных частиц на электроде.

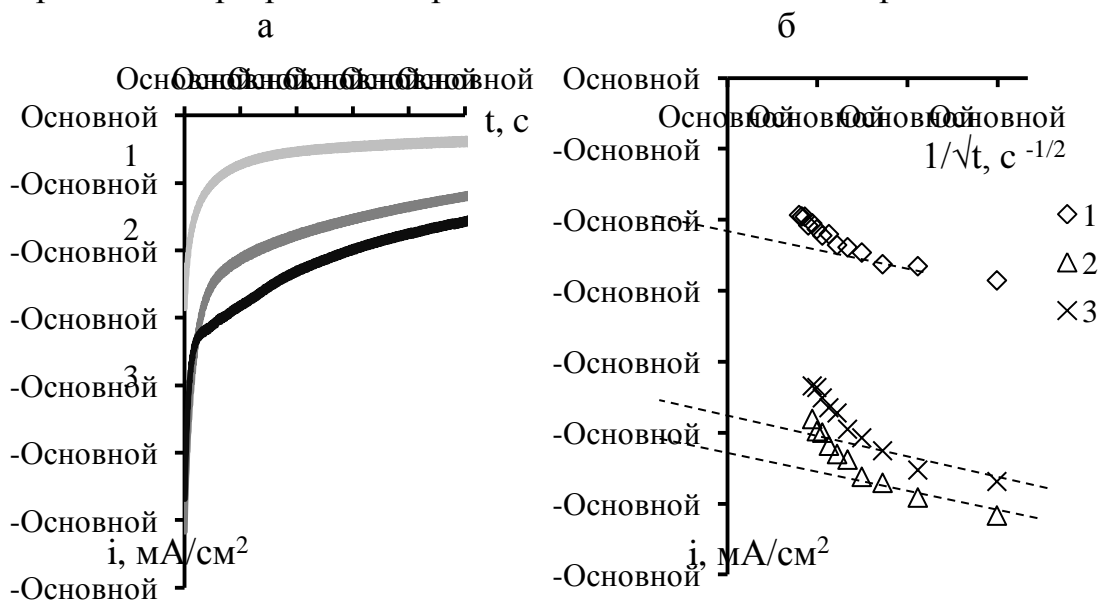


Рисунок 1 – Хроноамперограммы (а) и  $i, 1/\sqrt{t}$ -кривые (б), соответствующие поляризации ( $E = -1,0$  В) стального электрода (Ст45) в растворах состава, моль/л: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5, Asp 0,07; 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5, Asp 0,085; 3 –  $\text{ZnSO}_4$  0,25,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5, Asp 0,07; 4 –  $\text{ZnSO}_4$  0,25,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5, Asp 0,085

В работе был проведен расчет величины адсорбции электроактивных частиц по уравнению  $\Gamma_E = \frac{i_{t \rightarrow 0}}{zF(\Delta \ln i / \Delta t)}$ , где  $\Delta \ln i / \Delta t$  – наклон кривой  $\ln i-t$ ,  $F$  – постоянная Фарадея. Значение адсорбции  $\Gamma_E$

возрастает как при повышении величины поляризации электрода, так и при введении ионов  $Zn^{2+}$  в раствор (таблица). При низких потенциалах ( $-1,05$  В), в условиях высокой роли параллельной реакции выделения водорода, повышение концентрации Asp в растворе увеличивает величину  $\Gamma_E$ . В области потенциалов поляризации  $-1,10 \dots -1,20$  В содержание аспарагиновой кислоты в исследованном диапазоне концентраций значимо не влияет на адсорбцию электроактивных частиц цинка на электроде. В растворе цинкования с содержанием Asp  $0,085$  моль/л величина тока в момент включения  $i_{t \rightarrow 0}$  характеризуется наиболее стабильным значением ( $29 \pm 3$  мА/см<sup>2</sup>) в диапазоне потенциалов поляризации  $-1,05 \dots -1,20$  В. Можно предположить, что при повышении концентрации Asp с  $0,07$  до  $0,085$  моль/л увеличивается степень заполнения рабочей поверхности катода поверхностно- и электроактивными частицами. Эта величина стремится к максимальному значению.

Таблица – Влияние состава раствора и режима поляризации на величину адсорбции электроактивных частиц  $\Gamma_E$ , моль/см<sup>2</sup>

Потенциал поляризации, В			
$-1,05$	$-1,10$	$-1,15$	$-1,20$
$Na_2SO_4$ $0,5$ моль/л, Asp $0,07$ моль/л			
$2,2 \cdot 10^{-8}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-8}$
$ZnSO_4$ $0,25$ моль/л, $Na_2SO_4$ $0,5$ моль/л, Asp $0,07$ моль/л			
$4,3 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$
$ZnSO_4$ $0,25$ моль/л, $Na_2SO_4$ $0,5$ моль/л, Asp $0,085$ моль/л			
$4,8 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-8}$	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$

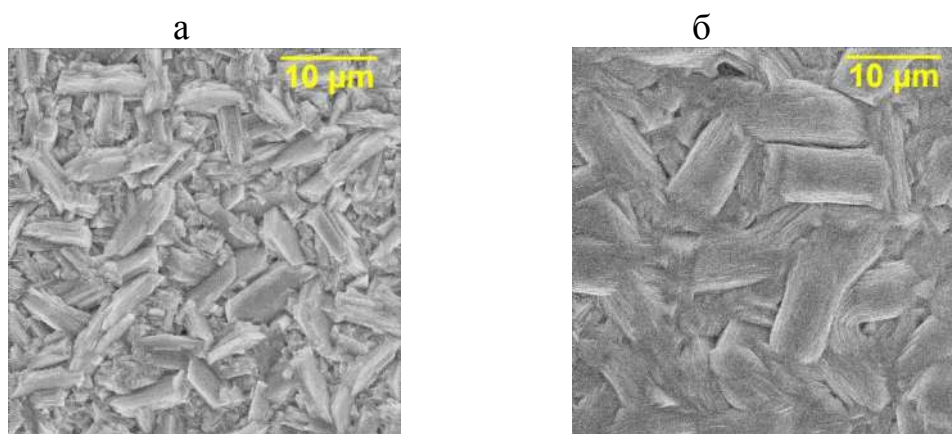


Рисунок 2 – СЭМ фотографии цинкового покрытия, осажденного в растворе в отсутствии (а) и при добавлении (б) аспарагиновой кислоты ( $0,085$  моль/л)

Образование комплексов аминокислоты с ионами цинка благоприятно влияет на морфологию гальванического цинкового покрытия (рис.2). Зерна цинка компактно встраиваются в структуру осадка, формируют однородное плотноупакованное покрытие, прочно сцепленное с подложкой. Таким образом, использование аспарагиновой кислоты в качестве многофункциональной добавки в составе электролитов цинкования должно способствовать повышению качества цинковых покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Скрыпникова Е.А. Анодное окисление меди в щелочных средах в присутствии глицина,  $\alpha$ -аланина и аспарагиновой кислоты / Е.А. Скрыпник, С.А. Калужина, Е.В. Орлова // Электрохимия. – 2011. – Т.47. - № 11. – С.1315-1319.
2. Долгих О.В. Кинетика электроосаждения никеля из аспарагинатных и сукцинатных электролитов / О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Л.В. Сапронова // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2012. – Т. 14. – № 2. – С. 175-181.
3. Межевич Ж.В. Адсорбционные явления на цинковом электроде в растворах, содержащих глицин / Ж.В. Межевич, Н.Б. Березин // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 9. – С.51-53.
4. Шворнева Н.С. Формирование гальванических покрытий цинком в растворах с добавкой аминокислоты / Н.С. Шворнева, А.С. Джумиева, Е.В. Ченцова // Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Межд. научно-техн. конф. молодых ученых. – Минск: БГТУ, 2019. – С.470-473.
5. Sekar R. Role of amino acids on electrodeposition and characterization of zinc from alkaline zincate solutions / R. Sekar, K.K. Jagadesh, G.N.K. Ramesh Babu // Transactions of the IMF. – 2015. – V.93. – N 3. – P. 133-138.

Сапар Н.О.  
(ТПУ, Томск, Россия)

Годымчук А.Ю.  
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)

Гусев А.А., Захарова О.В., Баранчиков П.А.  
(ТГУ имени Г. Р. Державина, Тамбов, Россия)

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ НА МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ

**Введение.** Нанотехнологии открыли много новых возможностей в сельском хозяйстве. Наночастицы оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) стимулируют метаболические процессы растений и способствуют росту и повышению урожайности многолетних растений, таких как плевел (*Lolium perenne* L.), тыква (*Cucurbita mixta* cv. *White cushaw*) [1] и салат (*Lactuca sativa*) [2].

При добавлении железосодержащих наночастиц увеличивается сырая и сухая биомассы различных культур, включая рис, пшеницу, помидоры, арахис, сою и шпинат [3]. Изучение механизма проникновения и передвижения через клетки корня позволило обнаружить, что воздействие наночастиц оксида железа происходит при их применении в определенном диапазоне концентраций [4]. Однако, не смотря на перспективы применения наноразмерного оксида железа, данных об их стимулирующем и угнетающем влиянии на высшие растения до сих пор не достаточно.

В данной работе показаны предварительные результаты по оценке влияния размера и концентрации наночастиц оксида железа на морфометрические свойства проростков пшеницы.

**Экспериментальная часть.** В работе исследовали нанопорошки оксида железа ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , гематит) со средними размерами частиц 18 и 38 нм (Nanografi, Турция), 80 нм (Передовые порошковые технологии, Россия) и 600 нм (ТУ 6-09-5346-87) с обозначением в работе, соответственно,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-18}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-38}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-80}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-600}$ . Для исследования готовили сток-суспензии на основе дистиллированной воды ( $\text{pH}=7,1\pm0,2$ , проводимость 0,2 мкС) с исходной концентрацией наночастиц 100 мг/л. Сток-суспензию разбавляли до концентрации 1 и 10 мг/л дистиллированной водой, при  $25\pm2^\circ\text{C}$ . Сухую навеску порошка (электронные весы PA114C, Ohaus corporation USA,  $\pm0,0001\text{г}$ ) всыпали в предварительно

подготовленную воду, перемешивали стеклянной палочкой, а затем обрабатывали в ультразвуковой ванне VBS-4H (Вилитек, Россия, 120 Вт, 44 Нз, объём – 1,4 л) в течение 5 мин в закрытой пластиковой емкости объемом 50мл. Полученную суспензию использовали в течение 15 минут после приготовления.

Исследование проводили на семенах пшеницы яровой, сорт Харьковская 46, урожай 2014 г.). Стерилизацию семян проводили путем обработки 2%-ным раствором NaClO. После процедуры семена промывали дистиллированной водой и просушивали. В стеклянные чашки Петри (диаметр 9 см) помещали фильтровальную бумагу и выкладывали по 30 семян, после чего увлажняли 7 мл суспензий наночастиц. Эксперимент проводили в климатической камере Термодат (Россия), без доступа света ( $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , 48 ч). На 5-й день эксперимента определяли всхожесть семян согласно требованиям ГОСТ 12038–84. После определения всхожести проростки культивировали при искусственном освещении 5 дней при  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . В качестве морфометрических показателей проростков брали длину проросших корней и стеблей. Для измерения, образцы извлекали из культивационной среды стерильным пинцетом и выкладывали на черный фон для фотографирования и обработки в программе COREL DRAW. Также в ходе эксперимента была определена высушенная при  $90 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 1 ч биомасса. Отношение высушенной массы корня к высушенной массе побега определяли как корневой индекс. Исследования проводили в трех повторностях.

**Результаты и их обсуждение.** Согласно полученным результатам влияние наночастиц на морфометрические показатели проростков зависит как от концентрации, так и от размера исследуемых частиц в суспензии. Показано, что в суспензиях с содержанием частиц 1...10 мг/л средняя длина корня в среднем уменьшилась на 2,5 % (рис.1), средняя длина стебля уменьшилась на 13% (рис.2), всхожесть в среднем не изменилась (рис.3), а корневой индекс менялся не однозначно. Влияние размера наночастиц на их биологические свойства для суспензий с концентрацией 1...10 мг/л проследить достаточно трудно, потому что изменения рассчитанных величин статистически не значимы (рис.3).

Влияние концентрации наночастиц на исследуемые параметры слабо заметно, но очевидно, что для суспензий с концентрацией больше 10 мг/л происходит подавление всех показателей. Например, для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -38 в ряду концентраций 1...10...100 мг/л длина корня составляет 11,2...11,3...9,7 см (рис.1), а корневой индекс – 1,28...1,16...0,90 (рис.4). В тоже время для  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -38 длина стебля

составляет 10,2...10,5...11,7 см (рис.2), а всхожесть – 97...91...96 % (рис.3).

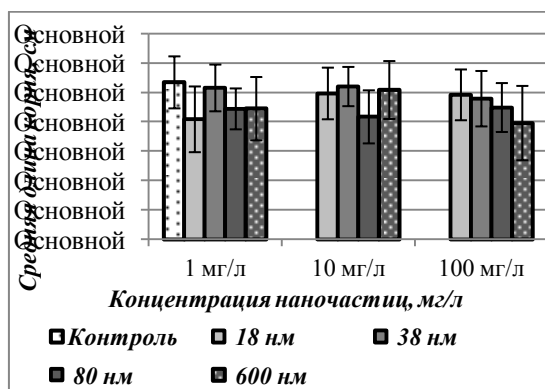


Рис. 1. Влияние концентрации наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на длину корня.

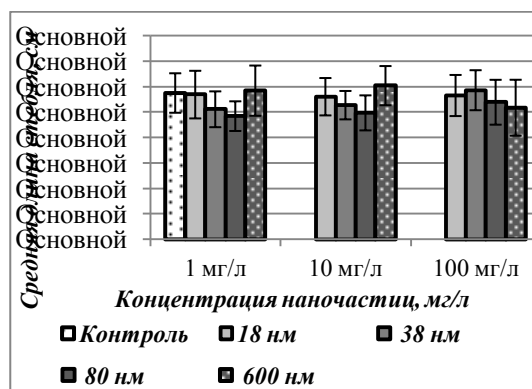


Рис. 2. Влияние концентрации наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на среднюю длину стебля.

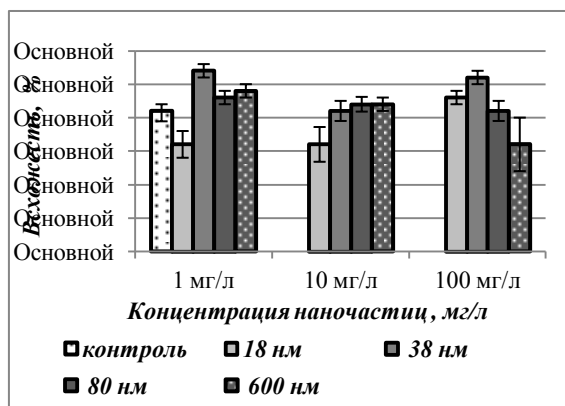


Рис. 3. Влияние концентрации наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на всхожесть семян.

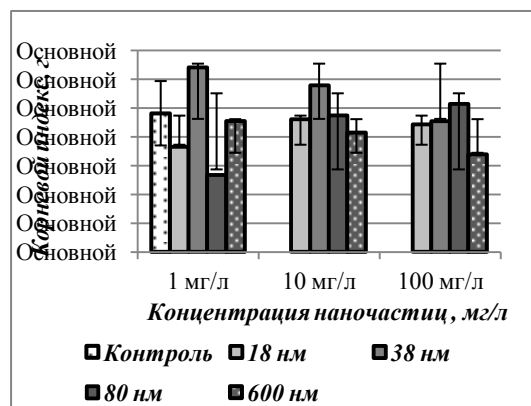


Рис. 4. Влияние концентрации наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на корневой индекс.

Однако видно, что в 100 мг/л суспензиях с увеличением размера частиц прорастание семян подавляется. Например, в ряду частиц с размером 18...38...80...600 нм средняя длина корня составляет 9,8...9,5...8,9...7,9 см (рис.1). Показано, что с увеличением размера частиц от 38 до 600 нм всхожесть в суспензиях с концентрацией 1 мг/л – уменьшается, в 10 мг/л – возрастает, а в 100 мг/л – уменьшается (рис.3).

В то же время неоднозначно влияние наночастиц на адаптационные свойства растений, которые отражает рассчитанный корневой индекс. В целом, можно сказать, что при добавлении наночастиц в концентрации 1..100 мг/л корневой индекс уменьшается. Например, в 1 мг/л суспензии величина корневого индекса уменьшается от 0,9 (контроль) до 0,53...0,91 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -80 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -600)



(рис.4), что свидетельствует об образовании преимущественно наземной биомассы. Однако, для образца  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -38 корневой индекс достаточно высокий (до 1,28), что может говорить в пользу того, что у проростка подавляется прирост фотосинтезирующей биомассы за счет развития корневой системы.

Таким образом, на примере наночастиц оксида железа (III) со средним размером частиц 18...600 нм показано, что водные суспензии с концентрацией частиц 1...100 мг/л могут стимулировать прорастание семян пшеницы по сравнению с контролем (дистиллированная вода). Показано, что при увеличении концентрации частиц от 1 до 100 мг/л преимущественно происходит подавление роста корня независимо от размера частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang, H., Kou, X., Pei, Z., Xiao, J.Q., Shan, X., Xing, B. Physiological effects of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles on perennial ryegrass (*Lolium perenne* L.) and pumpkin (*Cucurbita mixta*) plants // *Nanotoxicology*. – 2011. – Vol.5.
- 2 Liu, R., Zhang, H., Lal, R. Effects of stabilized nanoparticles of copper, zinc, manganese, and iron oxides in low concentrations on lettuce (*Lactuca sativa*) seed germination: nanotoxicants or nanonutrients? // *Water Air Soil Pollution*. – 2016. – Vol.227.
- 3 Chittaranjan, K., Kole, P., Randunu, K.M., Choudhary, P., Podila, R., Ke, P.C., Rao, A.M., Marcus, K. Nanobiotechnology can boost crop production and quality: first evidence from increased plant biomass, fruit yield and phytomedicine content in bitter melon (*Momordica charantia*) // *BMC Biotechnology*. – 2013. – Vol.2013.
- 4 Bombin, S., Le Febvre, M., Sherwood, J., Xu, Y., Bao, Y., Ramonell, K.M. Developmental and reproductive effects of iron oxide nanoparticles in *Arabidopsis thaliana* // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2015. – Vol.16.

С.В. Сапожников<sup>1</sup>, В.В. Сафонов<sup>1</sup>,  
Д.А. Морозова<sup>2</sup>, О.И. Власова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>РГУ им. А.Н. Косыгина, Москва, Россия

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>3</sup>МГТУ «СТАНКИН», Москва, Россия)

## **МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АРАМИДНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

В настоящее время использование нанотехнологий позволяет создавать не только принципиально новые материалы, используемые в легкой промышленности, но и модифицировать известные текстильные материалы в различных (микронном и субмикронном) размерных диапазонах. Наиболее перспективным на сегодняшний день направлением расширения ассортимента и улучшения свойств текстильных материалов является не только разработка новых видов химических веществ для производства текстильных волокон, но и модификация уже существующих волокон и текстильных материалов с целью придания им новых свойств. Освоение текстильной отрасли нанотехнологий требует создания не только новых технологий и оборудования, но и решения проблем контроля качества текстильных материалов с новыми свойствами. В связи с этим наибольшую актуальность приобретает модификация текстильных материалов для получения требуемых свойств за счет нанесения на поверхность текстиля различных покрытий из наноматериалов и нановеществ.

Из-за роста количества источников электромагнитного загрязнения окружающей среды, наибольшую актуальность в последнее время приобретает необходимость получения инновационных электропроводящих материалов [1]. Получение электропроводящих материалов относится к одной из наиболее развивающихся тенденций нашего времени.

Наиболее актуальной и важной задачей устойчивого развития высокоэффективных материалов являются разработки, направленные на получение устойчивых к УФ-излучению, химически стойких, электропроводящих текстильных материалов, которые должны обладать высокой поверхностной активностью, антимикробными, тепловыми и механическими свойствами.

Особенный интерес представляет использование восстановленной формы оксида графена для придания материалам электропроводности.

Оксид графена (ГО) является доступным материалом. Его получают по методу Хаммерса путем глубокого окисления природного графита [2]. Полученные данным способом чешуйки ГО имеют в своей структуре функциональные кислородсодержащие группы (эпоксидные, гидроксильные и карбоксильные), которые определяют его кислотные свойства и гидрофильность [3].

В данной работе рассматриваются вопросы создания материалов, сочетающих уникальные свойства арамидных нитей, восстановленного ГО и наночастиц серебра.

Модификация поверхности оксидом графена придает арамидным текстильным материалам новые свойства: электропроводность, теплопроводность и механическую прочность. Улучшенные характеристики свойств материалов получены за счет формирования на поверхности двухслойных покрытий из ВОГ.

Полученные в работе результаты показывают, что арамидные текстильные материалы (нити) покрыты прерывными, "островковыми" участками многослойных чешуек ГО размером в несколько десятков микрон.

Применение плазменной обработки относится к одному из перспективных направлений изменения поверхностных свойств текстильных материалов. Сущность метода плазменного напыления заключается в создании нагретого с помощью высокотемпературной плазмы направленного потока частиц порошкового материала на модифицируемую поверхность. Обработка текстильных материалов низкотемпературной плазмой высокочастотного разряда приводит к гидрофобизации поверхности, способствующей пропитке плазмоактивированного текстиля раствором наночастиц серебра. Использование плазмы высокочастотного разряда позволяет эффективно изменять поверхностные свойства текстильных материалов, не приводит к ухудшению физико-механических и объемных характеристик, а также нагреву материала до температуры, вызывающей его деструкцию [4].

Модификация арамидных текстильных материалов наноматериалами на основе серебра (наночастицами серебра) с использованием плазменного напыления позволяет получить текстильные материалы, обладающие не только электропроводящими, но и бактерицидными, антибактериальными свойствами. Наночастицы серебра обладают уникальными свойствами, которые связаны с высоким отношением их поверхности к объему, что

определяет большую эффективность их действия. Обработка плазмой высокочастотного разряда предотвращает вымывание наночастиц серебра с поверхности материала при эксплуатации и стирке.

Для управления качеством напыляемого покрытия в технологических процессах требуется оптимизировать технологические параметры плазменной установки, режим нанесения покрытия, газоразрядную среду, дисперсность частиц и их расход [5].

Для установления закономерностей воздействия неравновесной низкотемпературной плазмы высокочастотного разряда на образцы арамидных текстильных материалов (нитей), их обработка проводилась при изменении следующих входных параметров установки: мощность разряда – от 200 до 2500 Вт, расход плазмообразующего газа до 0,08 г/с, время обработки – от 80 с до 10 мин, давление в рабочей камере до 30 Па. Для арамидных материалов был экспериментально найден оптимальный режим обработки плазмой высокочастотного разряда (250 Вт, 0,05 г/с, 10 мин, 30 Па). При данных параметрах плазменной обработки обеспечивается наиболее максимальная энергия и интенсивность ионного потока, не приводящая к деструктивным процессам в текстильном материале.

Полученные результаты показывают, что эффект, оказываемый посредством плазменной модификации, зависит как от состава плазмообразующего газа, так и от технологических режимов плазменной модификации. Плазменная модификация текстильных материалов происходит преимущественно за счет кинетического удара потока ионов (из-за формирования в плазме вокруг модифицируемого образца слоя положительного заряда), рекомбинации ионов на поверхности материалов, а также воздействия теплового потока.

Обработка текстильных материалов в низкотемпературной плазме приводит к существенным химическим и морфологическим изменениям их поверхности. Изменение гидрофобно-гидрофильного баланса текстильных материалов обеспечивает существенное увеличение межслоевой прочности, а также уменьшение влагопоглощения. Таким образом, модифицирование текстильных материалов в низкотемпературной плазме является перспективным и высокотехнологичным методом улучшения их адгезии.

Для полученных в ходе эксперимента модифицированных электропроводящих арамидных нитей с восстановленным ГО и наночастицами серебра получены значения электропроводности. Результаты показывают, что химическое восстановление оксида графена и нанесение наночастиц серебра с использованием низкотемпературной плазмы на арамидные текстильные материалы

способствует увеличению их электропроводности. Наилучшие показатели по электропроводности составляют  $0,97 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Таким образом, с использованием неравновесной низкотемпературной плазмы высокочастотного разряда получены арамидные материалы с наночастицами серебра и оксидом графена, обладающие антибактериальными, антисептическими и ионизирующими свойствами, с высокими показателями электропроводности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сапожников С. В., Сафонов В. В. Инновационные технологии в производстве электропроводящих текстильных материалов / Сборник научных статей Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии в текстильной и легкой промышленности». – УО «ВГТУ», 2018. – С. 69–71.
2. Губин, С.П. Физико-химические проблемы наночастиц, графена, наночастиц углерода и материалов на их основе [Текст] / С.П. Губин, А.С. Илюшин. – М.: Физический факультет МГУ, 2015. – 196 с.
3. Сапожников С.В., Сафонов В.В. Использование метода химического восстановления оксида графена для получения электропроводящих материалов // Химия и химическая технология: достижения и перспективы. Материалы IV Всероссийской конференции, 27-28 ноября 2018 г., Кемерово / ФГБОУ ВО «Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева» – Кемерово, 2018. – С. 417.1-417.2.
4. Букина Ю.А., Сергеева Е.А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №7. С. 125-128.
5. Гришанова А.А., Зенитова Л.А., Спиридонова Р.Р., Мигачева О.С. Низкотемпературное плазменное полимер-порошковое напыление на волокнистый материал // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №13. С. 202-204.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ Pb(S,O): СИНТЕЗ И МЕХНИЗМ ОСАЖДЕНИЯ

Базовым полупроводниковым материалом для регистрации видимого и ИК-излучения в диапазоне 0.4–3.0 мкм является тонкопленочный PbS. PbS относится к узкозонным полупроводникам типа  $A^{IV}B^{VI}$  с *p*-типом проводимости и шириной запрещенной зоны 0.4 эВ при комнатной температуре, применяется в транзисторах, инжекционных лазерах, в сенсорах для определения ионов свинца в водных растворах, биосенсорах и др. [1].

Одним из способов регулирования структурных, оптических, электрических и магнитных свойств PbS является допирование различными элементами Al, Zn, Mn, Sn, Sb, Cd [2]. Анализ современных литературных данных показал отсутствие работ по влиянию кислорода на структурные, морфологические и оптические свойства PbS. В настоящем исследовании предпринята попытка направленно синтезировать методом химического осаждения из водных растворов пленки сульфида свинца с различным содержанием в них кислорода Pb(S,O).

Пленки Pb(S,O) были получены химическим осаждением из водных растворов с использованием ацетата свинца  $Pb(CH_3COO)_2$  и тиомочевина  $N_2H_4CS$ . Роль лигандов выполняли гидроксид- ( $OH^-$ ) и цитрат ( $C_6H_5O_7^{3-}$ ) ионы, а также молекулы этилендиамина  $C_2H_8N_2$ . Щелочную среду в системе, способствующую разложению  $N_2H_4CS$ , создавали введением в объем реакционной смеси гидроксида натрия, раствора аммиака или этилендиамина. Осаждение пленок Pb(S,O) осуществляли на ситалловые и стеклянные подложки.

Анализ морфологии методом сканирующей электронной микроскопии показал разнообразие форм агломератов и частиц, из которых сформирована пленка Pb(S,O). Пленки Pb(S,O) представляют собой либо скопления крупных агрегатов частиц, сформированных, в свою очередь, из более мелких фракций (гидроксидно-цитратная система), либо образование кристаллитов с четкой огранкой (аммиачно-цитратная и этилендиамин-цитратная системы). Толщина пленки уменьшается от 590 до 270 нм при возрастании содержания

атомов О. Рентгенофазовый анализ подтвердил, что все синтезированные пленки обладают кубической структурой типа *B1*.

Высказано предположение, что образование пленок PbS в водном растворе идет по кластерному (коллоидному) механизму. Этот механизм предполагает образование зародышей твердой фазы и последующее формирование кластеров этой фазы непосредственно в гомогенном растворе, а затем уже их рост, коагуляцию и адсорбцию на подложке. Химический состав образующихся зародышей и кластеров определяется условиями синтеза и в данной системе представляет собой  $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Установленные закономерности влияния природы лиганда на элементный состав пленок  $\text{Pb}(\text{S}, \text{O})$  позволят контролировать процесс роста пленки, прогнозировать ее морфологию, кристаллическую структуру и оптические свойства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cheragizade M., Yousefi R., Jamali-Sheini F., Mahmoudian M.R., Huang N.M. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2014. V. 26. P. 704–709.
2. Du X., Wang Y., Shi R., Mao Z., Yuan Z. // *J. European Ceramic Society*. 2018. V.38. No. 10. P. 3512–3517.

О.В.Сенько<sup>1</sup>, Н.А.Степанов<sup>1</sup>, И.В.Лягин<sup>1</sup>, Г.А.Фролов<sup>2</sup>,  
Н.В.Завьялова<sup>3</sup>, Е.Н.Ефременко<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>МГУ, г.Москва

<sup>2</sup>НИТУ "МСИС", г.Москва

<sup>3</sup>27 НЦ МО РФ, г.Москва)

**ОЦЕНКА БАКТЕРИЦИДНЫХ СВОЙСТВ ЗОЛЕЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛОВ,  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО  
ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КЛЕТОК  
*PHOTOBACTERIUM PHOSPHOREUM***

Фотобактерии активно используются для оценки бактерицидных свойств различных веществ, включая наночастицы оксидов металлов [1]. Использование светящихся бактерий стандартизировано и общепризнано [2]. Преимуществами применения именно иммобилизованных в криогель поливинилового спирта (ПВС) клеток светящихся бактерий для анализа токсичности веществ являются: возможность длительного хранения такого биочувствительного элемента, удобство его использования, снижение нижнего предела определяемых концентраций веществ, имеющих токсичный эффект и ингибирующих биолюминесценции клеток [1, 2].

Бактерицидные свойства спиртозолей и гидрозолей, содержащие наночастицы металлов или их оксидов (Рис. 1) были оценены с использованием биочувствительного элемента на основе бактериальных клеток *Photobacterium phosphoreum*. Наночастицы продемонстрировали различный токсичный эффект в отношении иммобилизованных клеток *P. phosphoreum*.

Очевидно, что максимальным ингибирующим эффектом обладали наночастицы тантала и цинка, причем как в составе спиртозолей, так и в составе гидрозолей. Эти наночастицы цинка и тантала в концентрации 10,3 и 16,4 мг/л, соответственно, подавляли интенсивность свечения иммобилизованных клеток *P. phosphoreum* на 50 %.

Из литературы известно, что наночастицы цинка оказывают ингибирующее воздействие на интенсивность биолюминесценции суспензионных бактериальных клеток *P. phosphoreum* или клеток других светящихся бактерий [3, 4]. Информации по влиянию наночастиц оксида тантала на свечение фотобактерий в открытом доступе не было найдено, и потому было исследовано впервые.



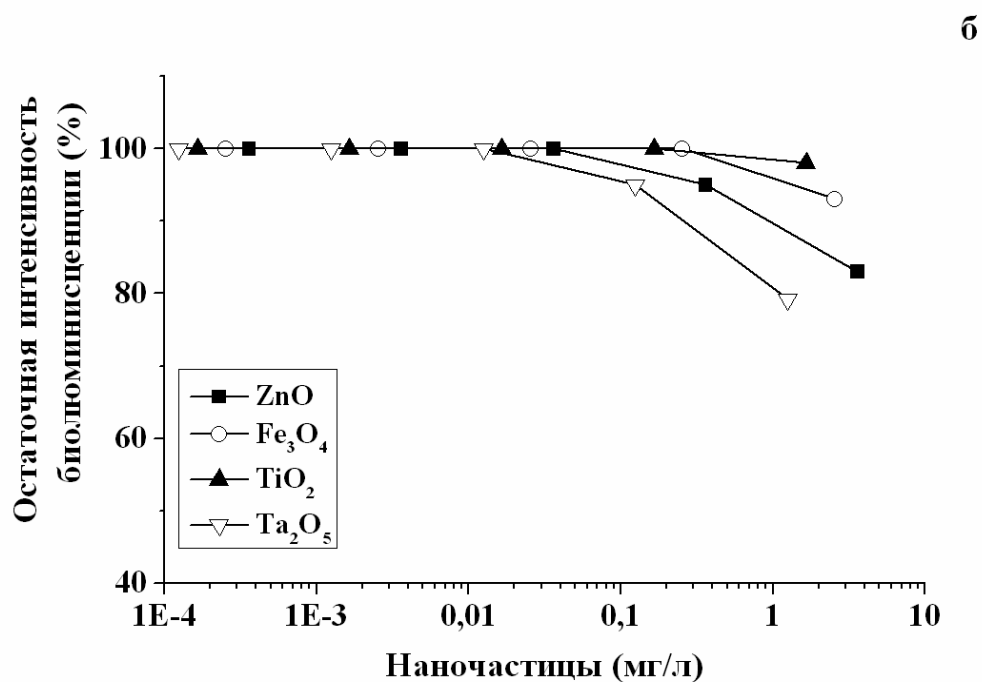
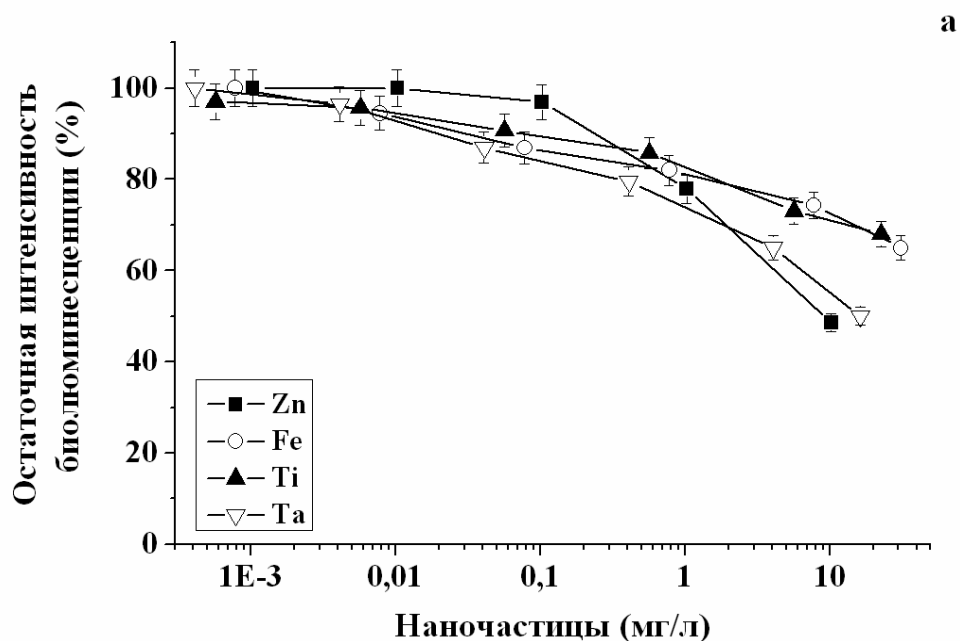


Рисунок 1. Остаточная интенсивность биолюминесценции иммобилизованных клеток в присутствии различных металлосодержащих нанодисперсных систем в составе этанольных спиртозольей (а) и гидрозольей (б).

Было установлено, что наночастицы оксида титана, в составе гидрозольей не оказывают токсичного воздействия на иммобилизованные клетки светящихся бактерий, а негативное влияние наночастиц титана в составе этанольного спиртозоля было минимальным среди исследованных образцов наночастиц металлов.

Из литературных данных известно, что аналогичные наночастицы не оказывали токсичного воздействия на суспензионные клетки бактерий *P. phosphoreum* [5]. В том же исследовании не было обнаружено ингибирующего воздействия наночастиц оксида железа на клетки фотобактерий, однако в нашей работе было зафиксировано тушение биолюминесценции иммобилизованных клеток бактерий *P. phosphoreum* в присутствии наночастиц железа, полученных в составе спиртозоля. При максимальной из исследованных концентраций наночастиц оксида железа (5,1 мг/л) остаточная интенсивность биолюминесценции составила 95% в силу большей чувствительности самих клеток к присутствию экотоксикантов.

Таким образом, иммобилизованные клетки бактерий *P. phosphoreum* позволяют быстро оценить токсичный эффект от применения наночастиц металлов и их оксидов и могут эффективно использоваться для первичной оценки токсичности вновь разрабатываемых противомикробных препаратов.

*Выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант 18-29-17069*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Efremenko, E.N., Maslova, O.V., Kholstov, A.V., Senko, O.V., Ismailov, A.D. Biosensitive element in the form of immobilized luminescent photobacteria for detecting ecotoxicants in aqueous flow-through systems / Luminescence:the journal of biological and chemical luminescence, 2016. 31(6), 1283–1289.
- 2 Senko, O., Stepanov, N., Maslova, O., Akhundov, R., Ismailov, A., Efremenko, E. Immobilized luminescent bacteria for the detection of mycotoxins under discrete and flow-through conditions. / Biosensors, 2019. 9(2), 63.
- 3 Wang, D., Gao, Y., Lin, Z., Yao, Z., Zhang, W. The joint effects on *Photobacterium phosphoreum* of metal oxide nanoparticles and their most likely coexisting chemicals in the environment. / Aquatic toxicology, 2014. 154, 200-206.
- 4 Mortimer, M., Kasemets, K., Heinlaan, M., Kurvet, I., Kahru, A. High throughput kinetic *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for study of toxic effects of nanoparticles. / Toxicology in Vitro, 2008. 22(5), 1412-1417.
- 5 Deryabin, D. G., Efremova, L. V., Karimov, I. F., Manukhov, I. V., Gnuchikh, E. Y., Miroshnikov, S. A. Comparative sensitivity of the luminescent *Photobacterium phosphoreum*, *Escherichia coli*, and *Bacillus subtilis* strains to toxic effects of carbon-based nanomaterials and metal nanoparticles. / Microbiology, 2016. 85(2), 198-206.

## **ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ЦИНК- НИКЕЛЬ**

Стальные изделия нашли широкое применение во многих отраслях промышленности благодаря высокой механической прочности, к недостаткам этого материала относится его низкая коррозионная стойкость. К достоинствам гальванического метода нанесения защитных покрытий на сталь относится обеспечение высокой адгезии к подложке, контроль толщины, возможность осаждения сплавов. Сплавы цинк-никель нашли применение, поскольку при невысоком содержании никеля в покрытии обеспечивается более высокое антикоррозионное действие по сравнению с цинковыми при сохранении жертвенного защитного механизма [1,2]. В настоящее время продолжаются исследования, направленные на повышение защитной способности гальванических покрытий. В ряде работ предложено вводить третий элемент в состав сплава цинк-никель. Гальванические покрытия, модифицированные кобальтом, характеризуются более высокой защитной способностью. Механизм действия кобальта на функциональные свойства осадка цинк-никель недостаточно изучен [2-4].

Целью настоящей работы было исследовать влияние ионов кобальта на формирование микроструктуры гальванического сплава цинк-никель и его физико-химические свойства. Электролитами служили сульфатно-глицинатные растворы [5]. Осаждение проводили на стальную подложку (Ст 45) в гальваностатическом режиме электролиза током 5-20 мА/см<sup>2</sup>. Рабочая площадь катодов составляла 6 см<sup>2</sup>, нерабочая поверхность изолировали цапон-лаком. Анодом служил графитовый стержень. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (х.с.э) сравнения. Электрохимические измерения выполнены с помощью потенциостата Р-8S. Состав образцов покрытий определяли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра X-MET 7500. Микроструктурные исследования покрытия проводились путем фотографирования с помощью микроскопа Minimed XSZ-21. Массовый показатель коррозии сплавов определен путем гравиметрического анализа образцов после выдержки их в 3%-ном растворе NaCl в течение суток.

При малых величинах тока осаждения поляризация процесса формирования осадка цинк-никель, цинк-никель-кобальт не зависит от состава раствора. При осаждении гальванических осадков током выше  $10 \text{ мА/см}^2$  на зависимости потенциал катода–время отмечается увеличение поляризации формирования сплава при введении ионов кобальта в раствор (рис.1). Отмечена тенденция к снижению выхода по току образцов тройного сплава: значение выхода по току осадка цинк-никель-кобальт на 5...10 % ниже показателя для двойного сплава цинк-никель. Уменьшение выхода по току гальванических осадков обусловлено изменением интенсивности побочной реакции выделения водорода. Причиной повышения интенсивности выделения водорода на электроде в растворе осаждения тройного осадка могут быть увеличением его вязкости при введении сульфата кобальта в состав раствора, образование частиц гидроксида кобальта в приэлектродной зоне, затрудняющих разряд ионов металлов на электроде, а также каталитическое действие кобальта на выделение водорода. Вследствие изменения свойств раствора возрастает роль диффузионных ограничений разряда ионов металлов и уменьшается выход по току образцов тройного сплава.

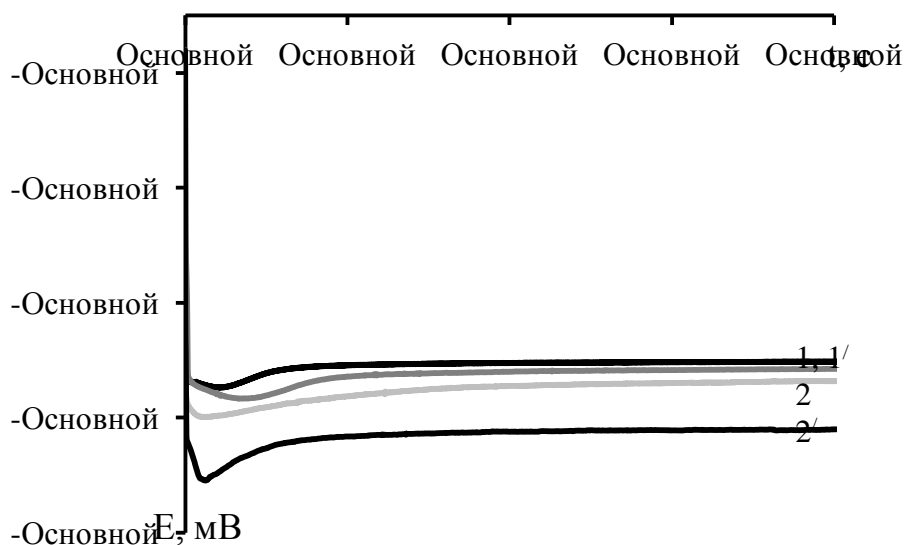


Рисунок 1 - Гальваностатические кривые осаждения на стальную подложку сплава цинк-никель (1,2) и цинк-никель-кобальт (1',2') током  $5 (1,1')$  и  $10 \text{ мА/см}^2 (2,2')$

Состав раствора и ток осаждения оказывают влияние на морфологию гальванических покрытий. При увеличении тока осаждения и толщины осадка отмечается тенденция к увеличению размера зерна в структуре покрытий. Присутствие кобальта в составе осадков благоприятно влияет на их морфологию: формируются более

мелкозернистые, равномерные гальванические покрытия (рис.2). Влияние кобальта на микроструктуру покрытия более отчетливо проявляется при увеличении толщины осадка и тока осаждения образцов.

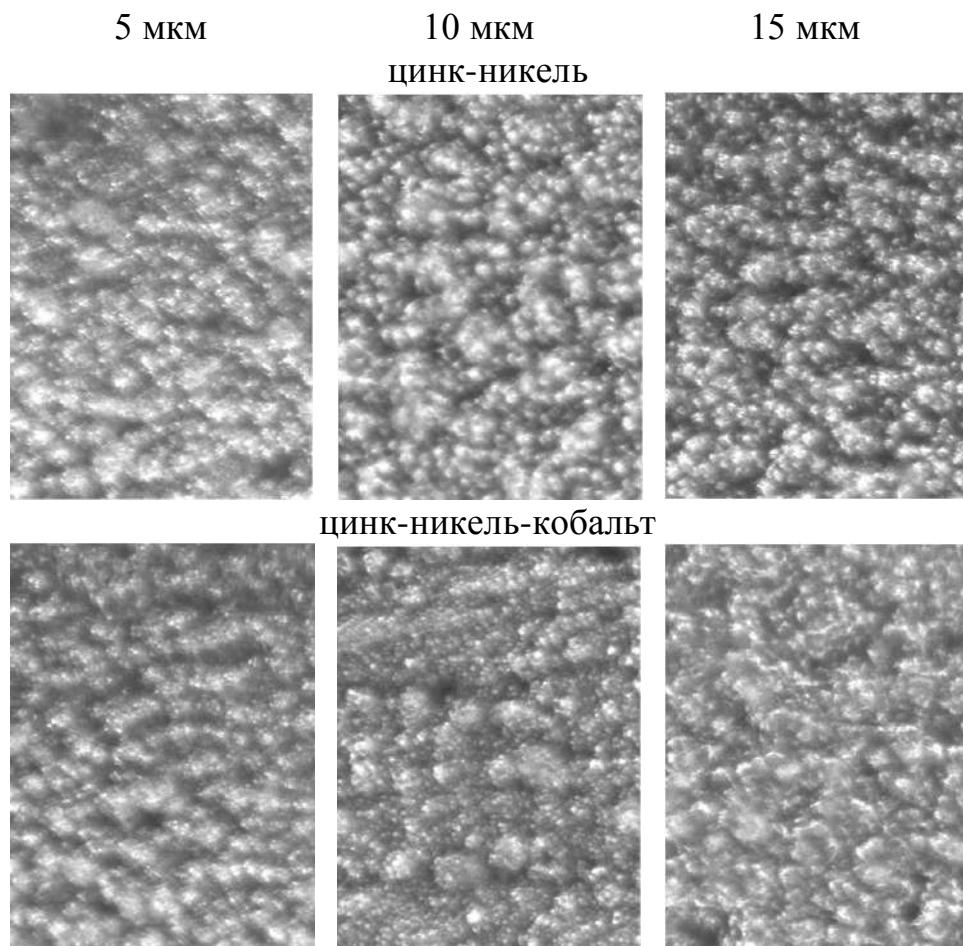


Рисунок 2 - Микроструктура гальванических осадков, осажденных током  $5 \text{ мА/см}^2$ , увеличение – 1000

Количественный состав образцов незначительно зависит от режима электролиза. При увеличении тока осаждения от 5 до  $10 \text{ мА/см}^2$  содержание никеля снижается в составе как двойного, так и тройного осадка на 0,4...1,5 %. Количество кобальта в тройном сплаве так же уменьшается. Содержание кобальта в осадке низкое – 0,4...1,0 %, изменение количества кобальта составляет  $\sim 0,2 \%$ . Характер изменения количественного состава гальванического осадка по его толщине зависит от присутствия кобальта. В двойном осадке цинк-никель максимальное содержание никеля соответствует толщине сплава 10 мкм. В тройном сплаве цинк-никель-кобальт количество никеля по толщине гальванического осадка снижается. Зависимость количества от толщины, подобная двойному сплаву, отмечается для

кобальта. Минимальное содержание кобальта соответствует толщине гальванического слоя 10 мкм. Отмеченную зависимость количественного состава осадка от толщины можно объяснить изменением состава разряжающихся комплексных частиц в течение электролиза и изменением соответствующего парциального тока разряда ионов металлов.

Коррозионные исследования полученных образцов в 3%-ном растворе NaCl показали тенденцию к снижению защитной способности сплавов с повышением их толщины. Эффект толщины может быть связан с повышением степени дефектности при наращивании гальванического осадка. Результаты коррозионных испытаний подтвердили благоприятное влияние кобальта на защитную способность сплавов цинк-никель. Массовый показатель коррозии осадка цинк-никель-кобальт был ниже по величине по сравнению с осадками двойного сплава цинк-никель.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Краус Р. Кислый или щелочной цинк-никель? Системное сравнение / Р. Краус // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21. – № 4. – С. 24-29
2. Fashu S. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel / S. Fashu, R. Khan // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2019. – V. 66. – N. 1. – P. 45-60
3. Wykpiś K. Influence of  $\text{Co}^{2+}$  ions concentration in a galvanic bath on properties of electrolytic Zn-Ni-Co coatings / K. Wykpiś // Surface and Interface Analysis. – 2014. – V. 46. – N 10-11. – P. 746-749
4. Micin S. Morphological and crystallographic characteristics of electrochemically deposited ternary alloy zinc-nickel-cobalt / S. Micin, S. Martinez, B.N. Malinovic, V. Grozdnic // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2016. – V.51. – N. 5. – P. 556-562.
5. Ченцова Е.В. Влияние режима электролиза на состав сплава цинк-никель-кобальт и его защитные свойства при осаждении из сульфатно-глицинатного электролита / Е.В. Ченцова, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 9. – С. 112-115.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЦИИ ХЛОРОФИЛЛА ИЗ РАПСОВОГО МАСЛА НА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ИМПОРТНЫХ ОТБЕЛЬНЫХ ГЛИНАХ

Очистка пищевых масел включает в себя несколько стадий [1]. Важным этапом очистки является адсорбционная рафинация, в которой используются отбеливающие земли (сорбенты), позволяющие очистить масла от окрашивающих пигментов (хлорофиллы и каротиноиды), фосфолипидов, ионов металлов и солей жирных кислот, которые отрицательно сказываются на свойствах и сроках хранения масел [2].

В настоящее время в Российской Федерации отсутствует производство отбельных земель, поэтому для адсорбционной рафинации преимущественно используются импортные дорогостоящие сорбенты, которые импортируются из Китая, США, Индии, Индонезии и других стран [3]. Поэтому актуальным является поиск и оценка качества отечественных отбельных глин.

В связи с этим целью нашей работы являлось исследование сорбционной эффективности сорбентов отечественного и зарубежного производства.

Таблица 1 – Эффективность сорбции хлорофилла из рапсового масла на отбеливающих глинах

Время, мин	Эффективность сорбции, %				
	Tonsil 210 FF	Taiko 1 G	Трепел	Бентонит	Винобент
20	88,4±0,8	81,79±1,20	70,86±0,47	41,1±0,9	21,07±2,42
30	92,46±0,75	93,02±0,05	81,3±0,4	49,4±0,4	26,74±1,44
40	90,2±0,6	83,66±1,09	74,1±0,6	50,4±0,4	32,67±0,67
50	94,56±0,02	92,6±0,4	85,86±0,15	57,2±0,6	32,89±0,01
80	95,48±0,71	94,45±0,06	87,8±1,3	59,83±3,14	39,24±1,06
120	95,2±0,8	92,9±0,9	90,17±0,06	63,9±2,9	43,1±1,4

В качестве объекта исследования были выбраны импортные отбельные земли: Tonsil OPTIMUM 210 FF (Германия), Tonsil

OPTIMUM 278 FF (Испания), Taiko ALPHA 1 G (Малайзия), Taiko Classic 1 G (Малайзия), и отечественные отбеливающие глины: Трепел с Зикеевского месторождения, Бентонит с Зырянского и Таганского месторождений, Винобент (Хакасия, месторождение 10 хутор). Эффективность сорбционной способности сорбентов изучали на рапсовом масле, содержащем значительное количество хлорофилла и каротиноидов. Сорбционную способность хлорофилла на отбельных глинах определяли [4] спектрофотометрическим методом на приборе Agilent Cary 60 при максимуме поглощения 630, 670 и 710 нм при температуре 60°C в течение 120 минут. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Установлено, что наибольшей эффективностью отбельные земли «Tonsil OPTIMUM 210 FF» и «Taiko ALPHA 1 G», сорбционная способность которых составила выше 90% уже через 30 минут. Вероятно, это связано с тем, что импортные отбеливающие глины прошли предварительную модификацию. Отбеливающая способность нативных отечественных отбеливающих глин (Трепел, Бентонит, Винобент) показала удовлетворительные результаты. Наибольшей сорбционной способностью из них обладает Трепел с Зикеевского месторождения. Таким образом, дальнейшая работа будет посвящена активации природных материалов для повышения эффективности сорбции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сtryженок А.А. Совершенствование технологии адсорбционной рафинации растительных масел: Дис. На соискание звания канд. техн. наук. — Краснодар, 2015. — 144 с.
- 2 Труфанов Д.А. Исследование процесса адсорбционной рафинации растительных масел бентонитовыми порошками: Автореф. дис. канд. техн. наук. — Санкт-Петербург, 2017. — 53 с.
- 3 В. В. Горюшкин, А. А. Тихомиров, Д. А. Дмитриев, Отбеливающие глины воронежской области - В. В. Горюшкин\*, А. А. Тихомиров\*\*, Д. А. Дмитриев// Вестник Воронежского государственного университета. Серия: геология. – 2011. – №2. – С. 234–240.
- 4 Деревенко В.В. Проведение поисковых исследований адсорбционной очистки кукурузного масла. Разработка плана эксперимента исследования отбели кукурузного и рапсового масел трепелом. Обработка экспериментальных данных и рекомендации по отбели кукурузного и рапсового масел трепелом. — Краснодар, 2019.— 80 с.



546.824, 546.46

<sup>1</sup>А. С. Скачкова, <sup>1</sup>Е.В. Третьяченко, <sup>1</sup>М.А. Викулова, <sup>2</sup>С.И. Саунина  
<sup>1</sup>(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов, Россия)

<sup>2</sup>(Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия)

## СИНТЕЗ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ

Нанокompозитные материалы на основе титанатов магния нашли широкое применения в качестве в различных областях современных технологий. Так  $\text{MgTiO}_3$  является очень эффективным и недорогим фотокатализатором. Из-за низких диэлектрических потерь и высокой термостабильности на высоких частотах титанат магния используют в качестве материала для керамических конденсаторов и резонаторов для электронной промышленности [1 - 3].

Для получения титанатов магния часто используют твердофазный синтез [1], метод золь-гель технологий [4].

В качестве прекурсора для синтеза титаната магния может быть использован полититанат калия (ПТК), представляющий собой слоистые наночастицы чешуйчатой формы, имеющие толщину 10–30 нм и эффективный диаметр 100–800 нм. Большие расстояния между слоями титан-кислородных октаэдров в ПТК позволяют легко проводить интеркаляцию в его структуру молекул и ионов.

Целью данной работы является сравнение титанатов магния, полученных методом твердофазной реакции и методом модификации полититаната калия в водном растворе нитрата магния.

Твердофазный синтез проводили при соотношении компонентов  $\text{TiO}_2$ :  $\text{KOH}$ :  $\text{KNO}_3$ :  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = 30 : 30 : 30 : 10$  масс. в алундовом тигле при температуре 500 °С в течение 3 часов. Полученный материал промывали дистиллированной водой до значения  $\text{pH} = 11$  и сушили при температуре 60 °С. Высушенный образец перетирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния.

Модифицирование полититаната калия проводилось в водном растворе нитрата магния при концентрации 0,01 моль соли/10 г ПТК и значениях  $\text{pH} = 11$  при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Полученная суспензия дважды промыта дистиллированной водой методом декантации. Продукт высушен при температуре 60 °С.

Фазовый состав полученных продуктов исследован методом рентгеновской фазовой дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific (Швейцария). Рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунке 1.

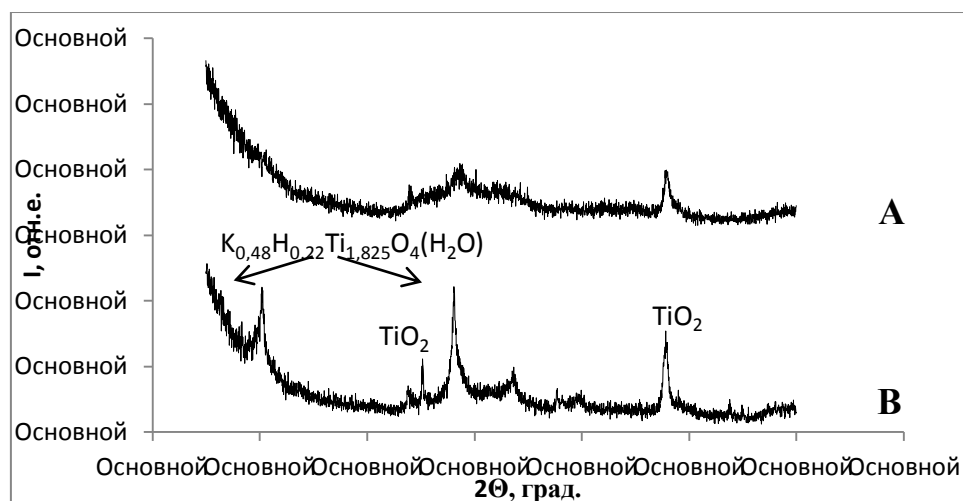


Рисунок 1 – рентгеновские дифрактограммы магнийсодержащих титанатов калия, полученных методом: А –модифицирования ПТК водным раствором  $Mg(NO_3)_2$ ; В – твердофазного синтеза

Образец, полученный методом модифицирования ПТК водным раствором  $Mg(NO_3)_2$  является рентгеноаморфным с небольшими включениями фазы  $TiO_2$ . Для образца, полученного методом твердофазного синтеза характерна более высокая степень кристалличности.

Химический состав магнийсодержащих титанатов калия, полученных различными методами приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав магнийсодержащих титанатов калия

Метод синтеза	Содержание оксидов в продукте, масс %		
	$K_2O$	$TiO_2$	$MgO$
Твердофазный синтез	15,2	84,5	0,3
Модифицирование ПТК	12,5	87,3	0,2

Отмечено, что образцы магнийсодержащих титанатов калия, полученные разными методами содержат примерно одинаковое количество магния. Однако количество калия в образце, полученном методом твердофазного синтеза несколько выше. Видимо это связано с тем, что в процессе модификации полтитаната калия в водном растворе нитрата магния происходит частичная замена ионов калия на ионы магния в межслойном пространстве ПТК.

Гранулометрический состав образцов, полученных разными методами определяли на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22. Результаты определения распределения частиц по размерам показали, что в исходном модифицированном полтитанате

калия можно выделить три типа частиц: субмикроразмерные частицы со средним размером менее 1 мкм, частицы с размером 1-10 мкм, и частицы, размер которых более 10 мкм (рис. 2).

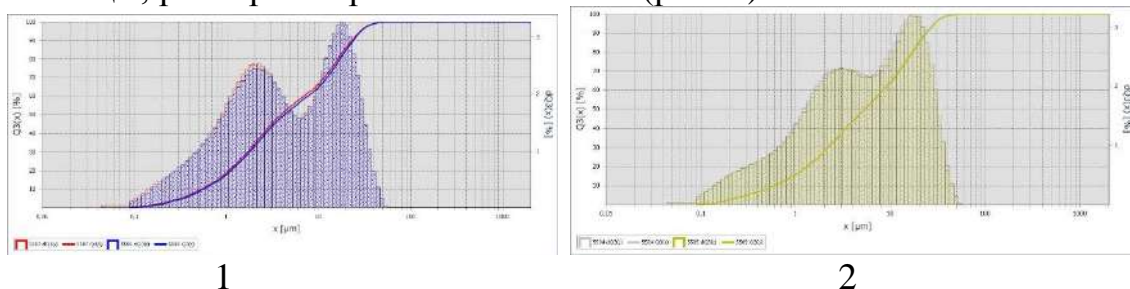


Рисунок 2 – Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам магнийсодержащих титанатов калия, полученных методом: 1 – твердофазного синтеза; 2 – методом модифицирования ПТК водным раствором  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Далее полученные образцы подвергали термообработке при  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Рентгеновские дифрактограммы термообработанных образцов представлены на рисунке 3.

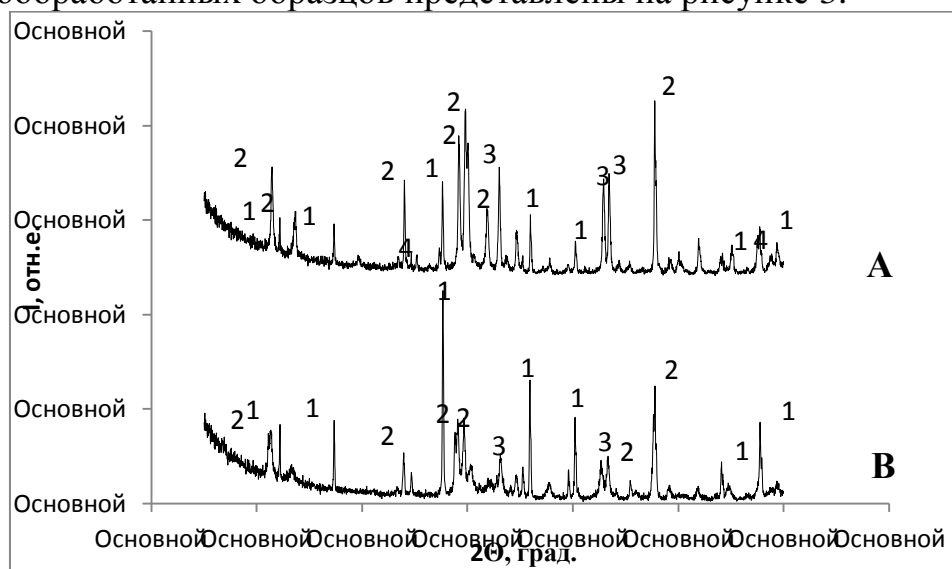
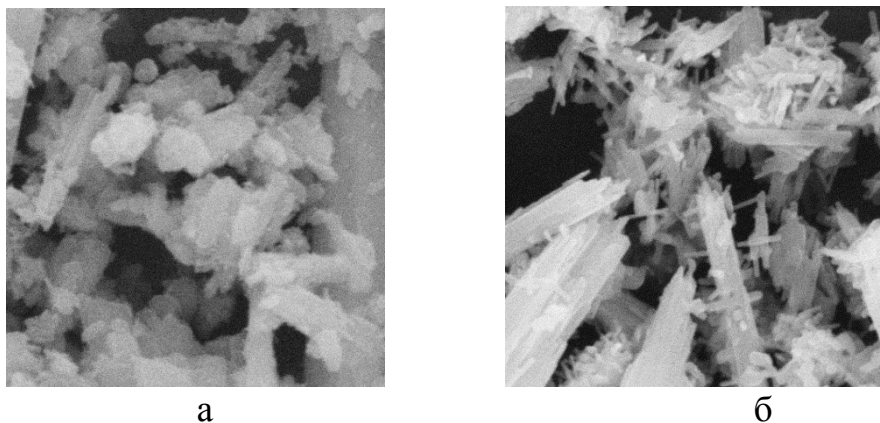


Рисунок 3 – рентгеновские дифрактограммы магнийсодержащих титанатов калия, полученных методом: А – модифицирования ПТК водным раствором  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; В – твердофазного синтеза после термообработки при  $900^\circ\text{C}$  (1 -  $\text{Mg}_{0,77}\text{Ti}_{7,23}\text{O}_{16}$ , 2 -  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , 3 –  $\text{MgO}$ , 4 -  $\text{TiO}_2$ ).

Отмечено, что термообработанные образцы представляют собой твердые растворы сложного состава, основными фазами в которых являются голландит  $\text{Mg}_{0,77}\text{Ti}_{7,23}\text{O}_{16}$ , гексатитанат калия  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  с примесями  $\text{MgO}$  и  $\text{TiO}_2$ .

Увеличение степени кристалличности образцов после термообработки подтверждается методом электронной микроскопии (рис. 4).



а

б

Рисунок 4 - Электронные микрофотографии образцов магнийсодержащих титанатов калия до термообработки (а) и после термообработки (б).

Таким образом, изменяя условия синтеза и последующей термообработки можно получать нанокompозитные материалы различного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhongmei Yang,. Solid-State, Low-Cost, and Green Synthesis and Robust Photochemical Hydrogen Evolution Performance of Ternary  $\text{TiO}_2$  / $\text{MgTiO}_3$  /C Photocatalysts. iScience. 2019.
2. Supriya.D.M., Rajani. M. R., A. R. Phani. Synthesis of CCTO and Doped CCTO Nanopowders and its Applications in the Field of Electronics. Materials today: proceedings. 2016.
3. Ling Wang, Guorui Yang, Shengjie Peng. Fabrication of  $\text{MgTiO}_3$  nanofibers by electrospinning and their photocatalytic water splitting activity. International Journal of Hydrogen Energy. International Journal of Hydrogen Energy. 2017.
4. Huifang Lou, Liquiu Wang. A novel method to synthesize well-dispersed  $\text{MgTiO}_3$  nanoplatelets. Huifang Lou, Liquiu Wang. A novel method to synthesize well-dispersed  $\text{MgTiO}_3$  nanoplatelets. 2015.

УДК 621.9.025.728.78 + 54.061

К.Е. Сметанина, П.В. Андреев, Е.А. Ланцев, Н.В. Малехонова  
(Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОРОДНОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ WC + 10% Co**

Твердые сплавы на основе карбида вольфрама являются перспективными материалами для различных применений в тяжелой промышленности благодаря удачному сочетанию таких свойств, как высокая твердость, высокая температура плавления, химическая устойчивость к коррозии и окислению. При этом сплавы из чистого карбида вольфрама характеризуются высокой хрупкостью [1].

Твердые сплавы получают путем спекания порошков карбида вольфрама с различными добавками. Например, добавление кобальта, позволяет снизить хрупкость карбида вольфрама.

Исходные порошки карбида вольфрама получают, в частности, методом плазмохимического синтеза [2]. Этот метод позволяет получать порошки с уровнем дисперсности  $30 \div 80$  нм.

Наиболее перспективным методом изготовления твердых сплавов является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) порошков. Идея метода заключается в нагреве порошка до температуры спекания в контролируемой среде с одновременным приложением давления [3]. Спекание осуществляется в графитовых пресс-формах.

Во время спекания происходит взаимодействие кобальта с вольфрамом и углеродом (см. рис. 1).

Дефицит углерода, вызванный окислением поверхности порошка, приводит к появлению в керамике  $\eta$ -фазы, негативно влияющей на износостойкость и трещиностойкость сплавов. В результате диффузии углерода, например, с графитовых деталей в процессе спекания образец может не содержать  $\eta$ -фазу в поверхностном слое. В этом случае на некотором расстоянии от поверхности эта фаза может существовать. Для проверки выдвинутой гипотезы была исследована зависимость концентрации  $\eta$ -фазы от глубины для образцов, полученных в разных режимах спекания.

В качестве объекта данного исследования выступал порошок карбида вольфрама, полученный методом плазмохимического

синтеза: через газовую фазу в среде углеводорода происходило восстановление порошка оксида вольфрама  $\text{WO}_3$ .

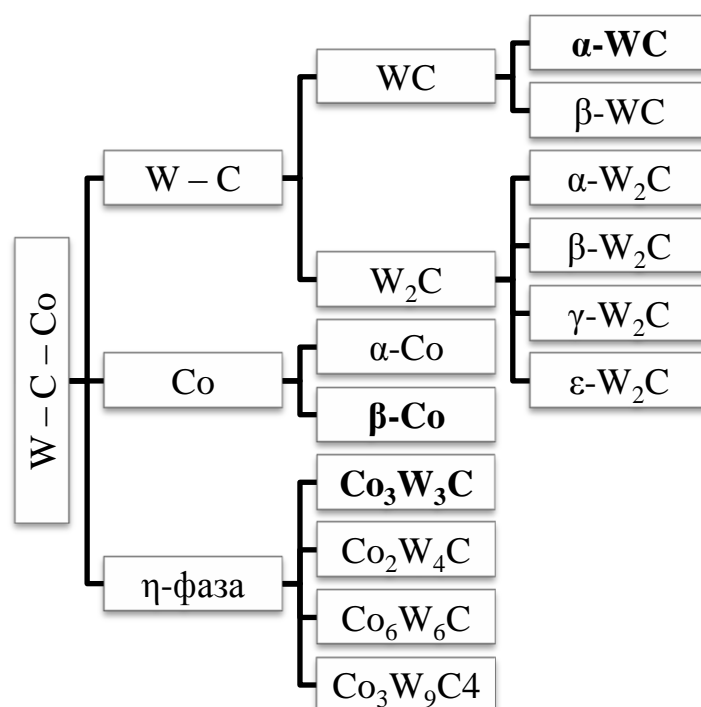


Рис. 1. Фазовое многообразие в системе W – C – Co

Кобальт (в количестве 10% масс.) наносился на поверхность частиц карбида вольфрама методом осаждения из раствора его солей с последующим восстановлением водородом.

Спекание порошка осуществлялось на установке “Dr. Sinter model SPS-625” в вакууме ( $V=50^\circ/\text{мин}$ ,  $P=70$  Мпа) при  $T=1050^\circ$ . Для оценки повторяемости два образца из трех спекались с дегазационной выдержкой при  $850^\circ\text{C}$  в течение 10 минут, что способствует удалению с поверхности частиц порошка адсорбированного кислорода.

Для послойного рентгеновского фазового анализа (РФА) с поверхности спеченных образцов посредством механической шлифовки удалялись слои приблизительно одной толщины, затем проводилась полировка поверхности образцов с помощью алмазной пасты до дисперсности частиц  $1/0$  мкм.

Рентгенодифракционные эксперименты проводились на порошковом дифрактометре “Shimadzu XRD-7000” ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Оптимальные условия съемки были выбраны на основе проведенных ранее исследований [4]: “режим широкой щели” в диапазоне углов  $30 - 80^\circ$  с шагом сканирования  $0.04^\circ$  и временем экспозиции 3 с.

На основании полученных экспериментальных данных были построены зависимости отношения интенсивностей аналитических

пиков  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C} - (511)$  и  $\text{WC} - (111)$  от суммарной величины удаленного слоя (см. рис. 2).

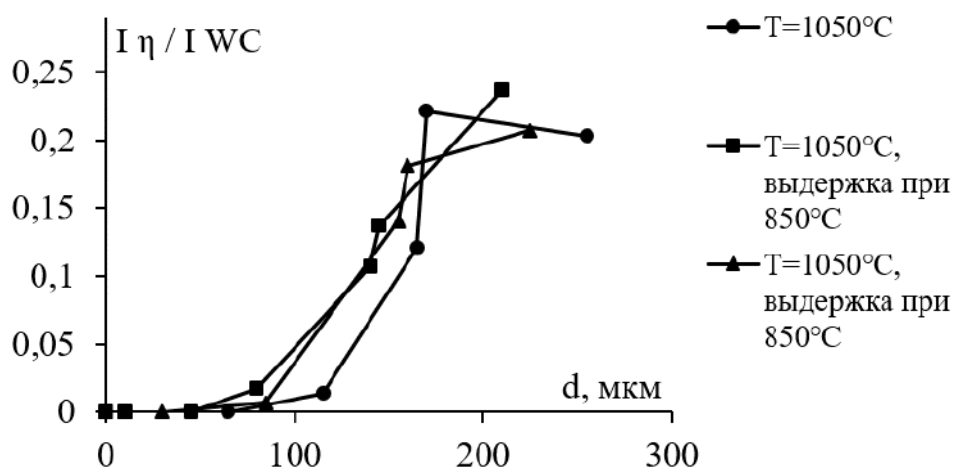


Рис. 2. Распределение отношения  $I_{\eta(511)} / I_{\text{WC}(111)}$  по глубине исследуемых образцов

Анализ полученных данных показывает, что для исследуемых образцов глубина диффузии углерода составила не превышает 100 мкм. Проведение изотермической выдержки не привело к изменениям в фазовом составе спеченных образцов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта №18-73-10177.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. – 272 с.
2. Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Благовещенская Н.В. и др. Методы компактирования наноструктурных вольфрам-кобальтовых сплавов из нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза / Перспективные материалы. 2015. №1. С. 5-21.
3. Tokita M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications (Chapter 11.2.3). In Handbook of Advanced Ceramics (Second Ed.). Ed. Shigeyuki Somiya, Academic Press. 2013. P. 1149-1177.
4. Андреев П. В. Рентгеновское исследование фазового состава мелкозернистых керамических материалов на основе карбида вольфрама / П. В. Андреев, К. Е. Сметанина, Е. А. Ланцев // Заводская лаборатория: Диагностика материалов. 2019. №85 (8). С. 37–42.

## **МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА, СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СИСТЕМЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ И СЕРТИФИКАЦИИ ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ**

Научно-технический, технологический и инновационный прогресс требует разработки и создания принципиально новых антикоррозионных материалов, позволяющих сократить применение дефицитных и дорогостоящих сырьевых ресурсов, а также совершенствования способов переработки и применения вторичных полимерных материалов, предназначенных для получения эффективных ингибирующих композиций с заданными эксплуатационными свойствами.

Расширение областей применения ингибиторов коррозии и повышение требований к их эксплуатационным характеристикам диктуют необходимость совершенствования состава композиций, их строения с учетом требования пожарно-технической безопасности продукции, а также идентификации применяемых сырьевых ресурсов и классификации [1-3,4-5] получаемых антикоррозионных материалов.

Одним из путей решения этой проблемы является:

первое – изыскание и создание высокоэффективных олигомерных ингибирующих композиций полифункционального действия с многоцелевым назначением;

второе – создания технического регламента с обязательными требованиями к продукции или к связанным с ними процессами: эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, правилам и формам оценки соответствия, правила идентификации, требования к терминологии, упаковке и маркировке.

Нами разработана техническая документация на ингибирующую композицию **ИК–ВППК, ИК–ВППК–ВПЭТФ, ИК–ГС, ИК–ГС –ВПЭТФ** содержащую информацию о безопасном его применении и показателях пожарной опасности, а также включены обязательные показатели от агрегатного состояния материала, технологической среды и др.

В этой связи исследование, разработка и последующее апробирование новых высокоэффективных олигомерных ингибирующих композиций на основе доступных и вторичных



продуктов производства, а также идентификации и классификации [3-4] используемых сырьевых и реализуемых антикоррозионных материалов представляется весьма актуальной задачей.

Целью проводимых нами исследований является:

комплексное исследование кодов антикоррозионных материалов в т.ч. ингибиторов коррозии (ингибирующих композиций) применяемых ныне в товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности;

изучение применяемых в настоящее время технических условия и О'z DSt и совершенствование системы стандартизации по антикоррозионным материалам – ингибиторам коррозии (ингибирующих композиций), определить основные физико-химические параметры, влияющие на определение кода товара по товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности;

разработать новые товарные коды на основе результатов исследования химического состава (химического анализа) антикоррозионных материалов – ингибиторов коррозии (ингибирующие композиции).

Нами проведены исследования по идентификации и количественному определению антикоррозионных материалов – ингибиторов коррозии методом ИК-спектроскопии. Качественное сравнение ИК-спектров исследуемых проб со справочными спектрами производили путем их сопоставления. Было установлено, что соответствующие спектры совпадают между собой по общему виду, числу, положению и относительной интенсивности полос поглощения. Это позволяет сделать предварительную идентификацию исследуемых проб и совершенствовать систему стандартизации.

В качестве образцов для исследования были отобраны порядка 20 разработанных составов – ингибиторов коррозии относящихся к различным группам. ИК спектры получали на ИК спектрометрах в интервале волновых чисел  $400-4000\text{ см}^{-1}$ . Для этого навеску 1-2 мг каждого образца тщательно перемешивали с 200 мг тонкодисперсного высушенного KBr и прессовали таблетки.

Используя ИК-спектроскопию как составную часть исследований по выяснению строения ингибиторов коррозии, можно с помощью характеристических частот, обнаруженных в ИК-спектре, с большой вероятностью идентифицировать имеющиеся в соединении функциональные группы и структурные элементы.

Проведенные исследования способствуют получения композиционных и олигомерных материалов (ингибиторов коррозии) с заданными физико-химическими и эксплуатационными свойствами, а также решению вопросов совершенствования системы их

стандартизации, идентификации и разработки технического регламента с обязательными требованиями к продукции исходя из химического состава (анализа) антикоррозионных материалов и технического регламента определить дополнительно введенные товарные коды к действующим товарным кодам на основе их химической структуры и состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева Е.И. Идентификация товаров при проведении таможенной экспертизы: монография. -М.: Изд-во РТА, 2013. 170 с.
2. Федотова Г.Ю. Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности: уч. пособие. – С-Пбг.: Троицкий мост. 2013. 408 с.
3. Islomova S.T., Xamraqulov G., Baxtiyorova L., Xamraqulov M. Identification and classification of goods 32 groups of the commodity nomenclature of foreign economic activity of the Republic of Uzbekistan // «Austrian Journal of Technical and Natural Sciences», -№7-8. –Vienna .- 2015. -P. 46-52.
4. Р.К.Мурзаев, А.Т.Джалилов, М.Р.Содинова и др., К вопросу о классификации переработанного сырья и реализуемой на их основе продукции по товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности // Международный научно-технический журнал, Химическая технология. Контроль и управление, 2018, №3(81)
5. Исломова С.Т., Хамракулов Г. Классификация и основные свойства пигментов // Журнал научных публикации аспирантов и докторантов 2015. - №1. Курск. -2015. С. 95-98.

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА В ВИДЕ КОБАЛЬТА ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

**Актуальность.** Кобальт широко распространен как в составе материалов, применяемых в народном хозяйстве (сплавы металлов, лекарственные препараты и т. д.), так и в окружающей среде (почва, залежи руды и т. д.). В настоящее время для количественного определения кобальта используют такие методы, как спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, инверсионная вольтамперометрия (ИВА) и некоторые другие[1]. Метод инверсионной вольтамперометрии является перспективным, благодаря своей экономичности и чувствительности. Методики определения кобальта методом ИВА существуют для определения  $\text{Co}$  в виде  $\text{Co}^{2+}$  [2-4]. Но также в природе существует  $\text{Co}$  в виде  $\text{Co}^{3+}$  который ранее не определялся методом ИВА.

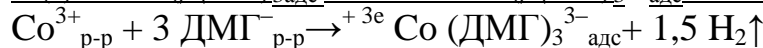
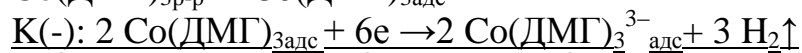
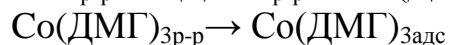
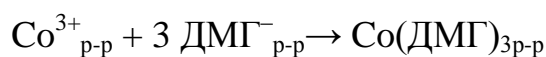
Область определения  $\text{Co}$  в виде  $\text{Co}^{3+}$  увеличивается на порядок, по сравнению с аттестованной методикой. При создании методики необходимо вычисление метрологических характеристик.

Поэтому **целью** данной работы стало определение метрологических характеристик, таких как повторяемость, правильность и точность методики, предел обнаружения. Данные параметры необходимы в проведении анализа, так как они необходимы для предоставления правильного результата анализа, даже если опыт был проведен в различных лабораториях.

**Объект исследования** – методика определения кобальта методом инверсионной вольтамперометрии в виде  $\text{Co}^{3+}$ .

**Предмет исследования** – метрологические характеристики методики определения  $\text{Co}^{3+}$ .

**Метод исследования** – кобальт определяли методом ИВА с дисковым вращающимся электродом на анализаторе «Экотест-ВА». Появление аналитического сигнала в виде пиков на вольтамперограмме обусловлено адсорбционным концентрированием диметилглиоксиматных комплексов (ДМГ) кобальта на поверхности рабочего электрода:



Аналитическим сигналом является пик тока катодного восстановления адсорбированных комплексов. Параметры измерений были взяты те, которые рекомендуются для определения кобальта в виде двухвалентного на данном приборе. Пример вольтамперограммы приведен на рисунке 1.

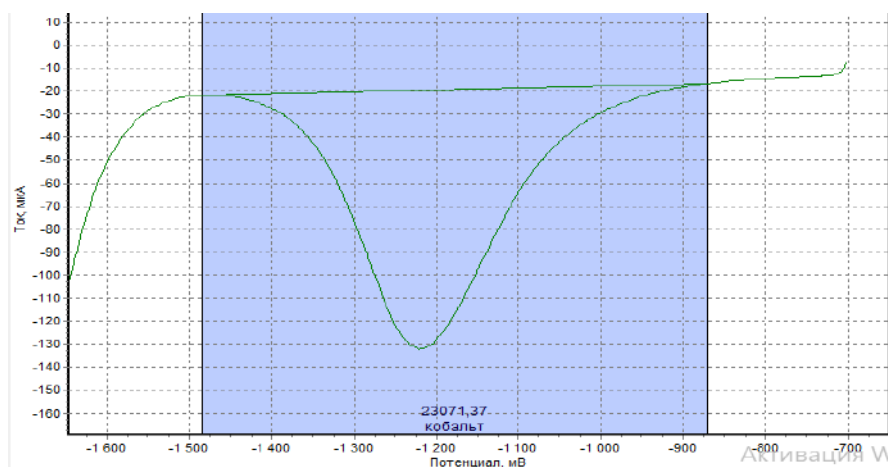
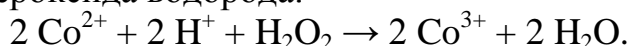


Рис. 1. Пример вольтамперограммы  $\text{Co}^{3+}$

В ГСО ионы находятся в виде  $\text{Co}^{2+}$ , поэтому  $\text{Co}^{2+}$  окисляли до  $\text{Co}^{3+}$  с помощью пероксида водорода:



#### ***Метрологическая характеристика методики определения кобальта в виде $\text{Co}^{3+}$***

Для линейной зависимости при времени накопления 60 секунд были рассчитаны такие параметры как повторяемость, правильность и точность методики, предел обнаружения [5].

Повторяемость составила 28,7%. Результаты оценки правильности методики приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты оценки правильности методики методом «введено-  
найдено»  
( $n = 3$  и  $4$ ,  $P = 0,95$ )

С, мкг/дм <sup>3</sup>		С <sub>ср</sub> , мкг/дм <sup>3</sup>	σ	t <sub>эк</sub> с.	t теор.
введено	найдено				
0,08	0,099	0,086	0,01	1,1	3,2
	0,082				
	0,074				
	0,088				
0,40	0,393	0,397	0,02	1,9	3,2
	0,384				
	0,433				
	0,379				
2,40	2,480	2,500	0,07	3,7	4,3
	2,490				
	2,530				

Полученные экспериментальные коэффициенты Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 в трех различных точках измеряемого интервала: 0,08; 0,40 и 2,40 мкг/дм<sup>3</sup> составляют 1,1; 1,9 и 3,7 соответственно. Значения полученных коэффициентов меньше, чем теоретических, что говорит о правильности получаемых результатов.

Предел обнаружения – 0,016 мкг/дм<sup>3</sup>. Точность определения составила 12,1%. Предел повторяемости – 28,7%. Нижний предел определения – 0,08 мкг/дм<sup>3</sup>. Верхним пределом определения можно считать значение концентрации 2,4 мкг/дм<sup>3</sup>, так как при превышении данной концентрации наблюдается «обрезание» пика и невозможность дальнейшего точного количественно определения без разбавления исследуемой пробы.

### ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность и метрологические характеристики определения концентрации кобальта в растворе после его окисления до  $\text{Co}^{3+}$  в присутствии диметилглиоксима.

2. Установлено, что диапазон определяемых концентраций ионов  $\text{Co}^{3+}$  в растворах без разбавления 0,08–2,40 мкг/дм<sup>3</sup>. На результат, получаемый методом добавок, не влияет продолжительность накопления диметилглиоксиматных комплексов на рабочей поверхности электрода. Предел обнаружения – 0,016

мкг/дм<sup>3</sup>.

3. Методика, включающая стадию накопления равную 60 секундам, имеет показатель точности определения 12,1%, предел повторяемости – 28,7%.

4. Необходимо дальнейшее совершенствование методики с её последующей апробацией и применением для конкретных объектов анализа (лекарственные препараты, биологически активные добавки, пробы биоматериала для установки уровня содержания кобальта в живом организме и т. д.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Инжеватова О. В. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия кобальта и железа в анализе природных вод: Дис. канд. хим. наук. Екатеринбург, 2007. 124 с.

2. Сборник методик измерений концентрации ионов меди, кадмия, цинка, висмута, марганца и никеля методом вольтамперометрии на вольтамперометрическом анализаторе «Экотест-ВА». М.: ООО «Эконикс-Эксперт», 2004. 61 с.

3. Фокина А. И., Кулаков В. Н., Ашихмина Т. Я., Клековкина Е. А. Определение кобальта в растворе цианокобаламина методом инверсионной вольтамперометрии с дисковым вращающимся электродом // Бутлеровские сообщения. 2019. № 9. С. 71–74.

4. Hamed Al-Saidi M., Gahlan A. A., Farghaly O. A. Glassy Carbon Electrode Modified with Alizarin Red S as a Working Electrode for the Analysis of Cobalt in Water and Hair Using Adsorptive Stripping Voltammetry // International Journal of Electrochemical science. 2019. N 14. P. 111–120.

5. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2013. 59 с.

Кутявина А.Д.<sup>1\*</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Воронин В.И.<sup>3</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург,

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

<sup>3</sup>Институт физики металлов УрО РАН им.М.Н. Михеева, Екатеринбург)

## **СТРУКТУРА И СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ КАДМИЯ И БРОМА**

Полупроводниковые соединения  $A^{IV}B^{VI}$  уже больше века являются объектом пристального внимания исследователей благодаря их уникальным электрофизическим характеристикам. Среди них особое положение занимает сульфид свинца  $PbS$  – узкозонный полупроводник (0.41 эВ при 300 К для монокристаллических образцов), восприимчивый к ближней ИК области спектра (0.4–3.0 мкм). Благодаря фоточувствительности и полупроводниковым свойствам этот материал имеет перспективы применения в различных оптоэлектронных устройствах: от фотодетекторов до преобразователей солнечной энергии.

Известно множество как химических, так физических методов получения тонких пленок. Однако гидрохимический метод (CBD) осаждения плёнок халькогенидов металлов обладает рядом достоинств. Наряду с экономичностью и простотой его преимущества заключаются в легком введении допирующих компонентов в слои и возможность контроля физико-химических параметров полупроводниковых соединений с помощью введения различных компонентов в реакционные ванны.

Введение легирующих добавок в структуру материалов является одним из ведущих направлений в полупроводниковом материаловедении. Легирование сульфида свинца ионами кадмия вызывает особый интерес у исследователей тонкопленочных халькогенидных структур. В первую очередь перспективность соединения  $PbS(Cd)$  связана с «настройкой» ширины запрещенной зоны узкозонного  $PbS$  за счет введения широкозонного сульфида кадмия ( $E_g = 2.42$  эВ) и созданием оптимальных материалов для солнечной энергетики. Применение в качестве легирующих добавок галогенид-ионов оказывает положительное влияние на величину фотоотклика полученных слоев  $PbS$  [1]. В настоящей работе предпринята попытка оценить влияние как ионов кадмия, так и

бромид-ионов на морфологию, стехиометрический состав и кристаллическую структуру тонких пленок PbS, полученных гидрохимическим осаждением из этилендиаминной системы.

Пленки сульфида свинца PbS, а также PbS(Br) и PbS(Cd,Br) получены гидрохимическим осаждением из этилендиаминной системы на ситалловых подложках в течении 90 минут при 353 К. Для слоев PbS(Cd,Br) содержание соли кадмия в реакционной среде варьировалось от 0.05 до 5 мМ. Полученные образцы имели серебристо-серый цвет и толщину от 180 до 300 нм.

Согласно результатам растровой электронной микроскопии поверхность образца нелегированного PbS сформирована из однородных крупных (до 480 нм) кристаллитов, средний размер которых лежит в диапазоне 240–280 нм (рис. 1а), форма кристаллитов тетраэдрическая с четкой огранкой, преимущественно характерной для грани (111), образующейся в этилендиаминной системе.

При введении в реакционную смесь бромистого аммония (рис. 4.3б) наблюдается уменьшение среднего размера частиц до ~180 нм. Однако, можно отметить и особо крупные частицы до 600 нм. Появляются кристаллиты, ориентированные плоскостью (200), однако преобладающими остаются (111). Введение бромида кадмия до 5 мМ не приводит к сильным изменениям морфологических особенностей поверхности пленки. Среднее значение размера частиц составило примерно 150 нм, также отметим рост доли частиц в диапазоне до 100 нм: от 3 до 16 %.

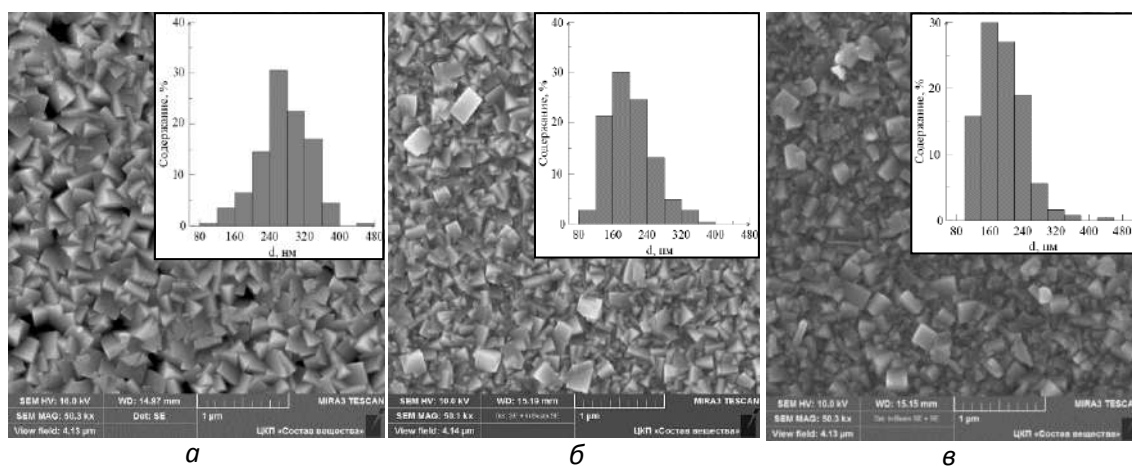


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения и диаграммы распределения частиц по размерам, формирующих плёнки индивидуального PbS (а) и PbS, полученных из реакционной смеси, содержащей NH<sub>4</sub>Br (б), а также при одновременном присутствии в реакторе NH<sub>4</sub>Br и 5 мМ CdBr<sub>2</sub> (в)



Для оценки содержания основных (Pb,S) и примесных (Cd,Br) элементов использовали энергодисперсионный анализ. В индивидуальной пленке PbS установлено нестехиометричное соотношение между металлом и халькогеном – 50.3 и 49.7 ат.% соответственно. В случае добавления в реактор  $\text{NH}_4\text{Br}$  недостаток по сере сохраняется Pb : S (53.7:46.4 ат.%), что можно объяснить частичным связыванием свинца с  $\text{Br}^-$  (2.5 ат.%). Тем не менее, с добавлением в реакционную смесь бромида кадмия 0.05-5 мМ содержание брома уменьшается с 2.1 до 1.6 ат.%, что сопровождается одновременным ростом кадмия в составе от 0.1 до 2.4 ат.%.

Необходимо отметить, что все легированные пленки PbS(Br) и PbS(Cd,Br) благодаря небольшому преобладанию доли неметаллов (S, Br) в соотношении к сумме металлов Cd и Pb имеют дырочный тип (*p*-тип) проводимости за счет формирования акцепторного эффекта “вакансия металла - захваченная примесь”, который способствует увеличению концентрации дырок в полупроводниковом слое.

По данным рентгеноструктурного анализа (рис.2) на всех дифракционных отражениях присутствуют рефлексы только кубической решетки PbS *B1* (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Постоянная кристаллической решетки сульфида свинца без легирующих добавок составила  $a = 0.5936(8)$  нм, что близко к монокристаллическому сульфиду PbS (0.5936 нм [2]). При добавлении соли аммония период элементарной ячейки образца PbS(Br) уменьшился и составил 0.5934(3), что можно связать с дефицитом в подрешетке свинца и формированием вакансий.

При добавлении в реакционную смесь до 5 мМ  $\text{CdBr}_2$  также наблюдается небольшое уменьшение параметра кристаллической решетки до 0.5932(8) нм. Отмеченное снижение постоянной решетки при увеличении концентрации бромида кадмия в реакционной смеси возможно за счёт внедрения меньших по сравнению с  $\text{Pb}^{2+}$  (0.120 нм [3]) ионов  $\text{Cd}^{2+}$  (0.097 нм [3]) в подрешетку свинца. Используемые концентрации могут быть начальной границей формирования твердого раствора замещения, что подтверждает резкий рост содержания кадмия до 2.4 ат.%.

Таким образом, используя легирующие добавки, в частности бромид аммония и кадмия, в процессе гидрохимического синтеза пленок PbS можно варьировать их структурно-морфологические характеристики, а, следовательно, и функциональные свойства полупроводникового соединения, что позволит расширить область их применения.

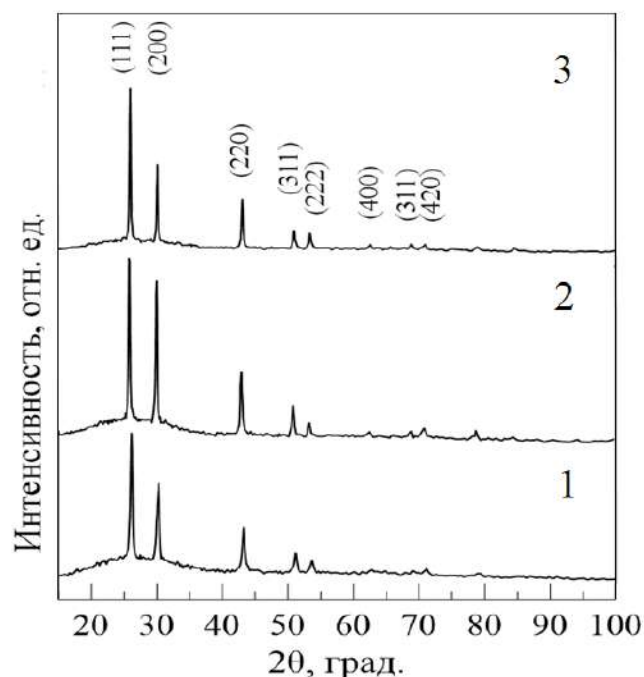


Рисунок 2 – Рентгенограммы нелегированной пленки PbS (1), пленок PbS, полученных из реакционной ванны, содержащей  $\text{NH}_4\text{Br}$  (2), одновременно присутствующих  $\text{NH}_4\text{Br}$  и 5 мМ  $\text{CdBr}_2$  (3)

*Работа выполнена при поддержке программы 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006 и государственного задания по теме «Поток» № АААА-А18-118020190112-8.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Марков, В.Ф. Кинетика химического осаждения PbS в присутствии галогенидов аммония, микроструктура и электрофизические свойства / В.Ф. Марков Л.Н. Маскаева, Китаев Г.А. // Журнал прикладной химии. 2000. Т.73. С. 1256-1259.
- 2 Самсонов, Г.В. Сульфиды свинца и кадмия / Самсонов Г.В., Дроздова С.В. М.: Металлургия. 1972.
- 3 Бугаенко Л.Г. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и её использование для определения потенциалов ионизации / Л.Г. Бугаенко [и др.] // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. 2008. Т. 49. №6. С. 363-384.

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТА КАЛЬЦИЯ

Бинарные оксиды с общей формулой  $ABO_4$ , катионы А и В в которых могут быть многовалентными, могут иметь несколько общих типов структуры. Некоторые  $ABO_4$  оксиды, например, молибдаты, вольфраматы и периодаты кристаллизуются в структуре шеелита [1]. Такие материалы обладают важными свойствами и имеют потенциальные технологические возможности в различных областях, включая фотолюминесценцию, применение в микроволновой печи, оптические волокна [2], сцинтилляторные материалы [3], датчики влажности, катализаторы, электроды и электролиты [4]. Возможность замещения в структуре  $CaWO_4$  катионов  $Ca^{2+}$  и  $W^{6+}$  как на изовалентные, так и гетеровалентные катионы, представляет широкую область для исследования данных соединений. Настоящая работа посвящена получению и изучению свойств сложных оксидов на основе вольфрамата кальция, допированных ниобием и лантаном.

Образцы состава  $Ca_{1-x}La_xWO_{4+\delta}$  ( $x = 0.0 - 0.2$ ),  $CaW_{1-y}Nb_yO_{4-\delta}$  ( $y = 0.0 - 0.3$ ) были синтезированы твердофазным методом с промежуточными перетираниями. В качестве исходных компонентов были использованы следующие соединения:  $WO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $La_2O_3$ . Синтез проводили в интервале температур  $500 - 700$  °С для  $Ca_{1-x}La_xWO_{4+\delta}$  и  $500 - 900$  °С для  $CaW_{1-y}Nb_yO_{4-\delta}$  с шагом  $50$  °С. Контроль фазового состава осуществляли методом РФА. Было установлено, что структура основной фазы во всех соединениях формируется на основе вольфрамата кальция  $CaWO_4$ , кристаллизующегося в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I41/a$ ), однако твердый раствор имеется только для образцов с  $x = 0.0 - 0.05$ ,  $y = 0.0 - 0.05$ . В образцах  $Ca_{1-x}La_xWO_{4+\delta}$  с последующим замещением в малой степени дополнительно были обнаружены следующие фазы:  $La_{22}W_9O_{60}$ ,  $La_2WO_6$ ,  $La_{0.14}WO_3$ ,  $La_2(WO_4)_3$ . В других образцах была обнаружена вторая фаза  $Ca_2Nb_2O_7$  моноклинной сингонии (пр. гр.  $P21$ ), концентрация которой пропорционально увеличивалась со степенью замещения вольфрама в В – подрешетке. Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов, которые изменяются незначительно в пределах погрешности определения, что

подтверждает вывод об отсутствии твердых растворов в пределах  $x = 0.1 - 0.2$  и  $y = 0.1 - 0.3$ .

Методом импедансной спектроскопии была исследована общая электропроводность образцов, предварительно спеченных в виде брикетов, в диапазоне температур  $700 - 300$  °С. Измерения проводили двухконтактным методом в ячейке с платиновыми электродами с использованием автоматизированного импедансметра Z – 3000 фирмы “Elins”. Годографы импеданса имели вид четверти круга или меньше. В связи с этим было параллельно измерено значения сопротивления на омметре LCR – 819 фирмы “GW instek”. По полученным результатам рассчитывали значения и строили температурные зависимости электропроводности. Электропроводность всех образцов при увеличении концентрации допанта почти не изменяется (примеры значений см. в таблице 1).

Таблица 1 – Температурная зависимость общей электропроводности образцов состава  $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{WO}_{4+\delta}$  и  $\text{CaW}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_{4-\delta}$ .

Образец номинального состава	700 °C	650 °C	600 °C
$\text{CaWO}_4$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$
$\text{CaW}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{4-\delta}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$
$\text{CaW}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{4-\delta}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{WO}_{4+\delta}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-6}$
$\text{Ca}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{WO}_{4+\delta}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Li, H. The relationship between the thermal expansions and structures of  $\text{ABO}_4$  oxides / H. Li, S. Zhou, S. Zhang. J. Solid State Chem., 2007, V. 180, №2, P. 589–595.
- 2 Ahmed, N. Characterisation of tungstate and molybdate crystals  $\text{ABO}_4$  (A=Ca, Sr, Zn, Cd; B=W, Mo) for luminescence lifetime cryothermometry / N. Ahmed, H. Kraus, H. J. Kim, et al. // Materialia., 2018, V. 4, P. 287 – 296.
- 3 Spassky, D. Luminescence and energy transfer mechanisms in  $\text{CaWO}_4$  single crystals / D. Spassky, V. Mikhailin, M. Nazarov, et al. // J. Lumin., 2012, V. 132, №10, P. 2753–2762.
- 4 Thangadurai, V. Metathetic room temperature preparation and characterization of scheelite – type  $\text{ABO}_4$  (A = Ca, Sr, Ba, Pb; B = Mo, W) powders / V. Thangadurai, C. Knittlmayer, W Weppner. // Mater. Sci. Eng.:B, 2004, V. 106, №3, P. 228–233.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00921).*

## **РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНО-УПРАВЛЯЕМОГО УСТРОЙСТВА НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Электрохимические процессы формирования покрытий прочно отвоевали свое место в современном производстве электронной техники. Они стабильны, хорошо изучены и поэтому предсказуемы, однако изменяющиеся требования к быстродействию устройств, плотности упаковки компонентов печатного монтажа и условиям эксплуатации оборудования заставляет искать пути интенсификации, ресурсо- и энергосбережения.

Применение нестационарных режимов электролиза при электролизе известно давно, но использование всего широко спектра возможностей этого направления сдерживается отсутствием специализированного оборудования.

Работа авторов направлена на разработку программно-управляемого устройства для автоматизации процессов осаждения тонкопленочных материалов в нестационарных условиях [1, 2].

На рисунке 1 представлена структурная схема программно-управляемого устройства. Управление осуществляется при помощи персонального компьютера. В окне управляющей программы задаются уровни требуемых токов и напряжений, временные параметры последовательностей импульсов и длительность процесса. В этом же окне отображается информация о текущем состоянии потенциостата. Часть этой информации дублируется на рабочей панели потенциостата при помощи узла индикации. Рабочая программа передается в микропроцессорный узел управления через порт USB. Микропроцессорный узел формирует последовательности импульсов напряжения, которые при помощи силового узла преобразовываются в последовательности усиленных по мощности импульсов стабилизированного напряжения (режим ПСТ), либо стабилизированного тока (режим ГСТ), которые подаются на рабочий и вспомогательный электроды электрохимической ячейки (гальванической).

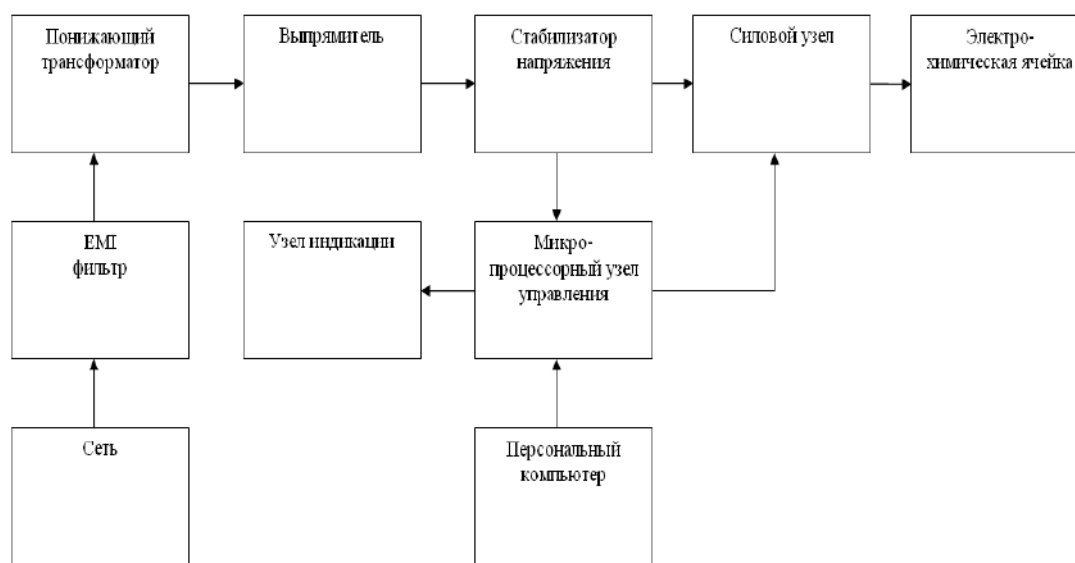


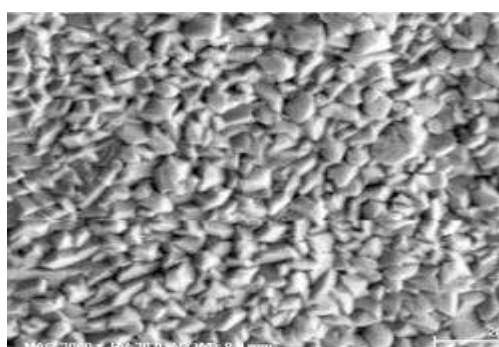
Рисунок 1 – Схема электрическая структурная программно-управляемого устройства

Управляющее напряжение оказывает влияние на качество, структуру, состав, функциональные свойства формируемых покрытий. Внимание разработчиков было сконцентрировано на стабилизаторе напряжения (рисунок 2). Разработанный блок работает следующим образом. Напряжение с выхода стабилизатора через делитель напряжения подается на инвертирующий вход операционного усилителя через буферный усилитель. На неинвертирующий вход операционного усилителя подается опорное напряжение с движка потенциометра. Если выходное напряжение стабилизатора понижается (например, при увеличении тока нагрузки), то схема обратной связи реагирует следующим образом: напряжение на инвертирующем входе операционного усилителя понижается, напряжение на базе транзистора увеличивается, ток коллектора транзистора, а значит и ток базы транзистора увеличивается, транзистор отпирается и падение напряжения на выходе стабилизатора компенсируется. Изменяя опорное напряжение на неинвертирующем входе операционного усилителя при помощи потенциометра, можно осуществлять регулировку выходного напряжения стабилизатора, например для точной настройки. Стабилизатор напряжения отрицательной полярности работает аналогично.

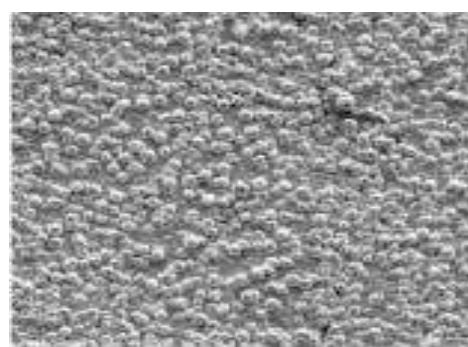
Стабилизатор напряжения  $\pm 14$  В используется для питания силового узла. Дополнительные стабилизаторы напряжения  $\pm 12$  В и  $+5$  В на микросхемах DA5–DA7 используются для питания микропроцессорного узла управления.



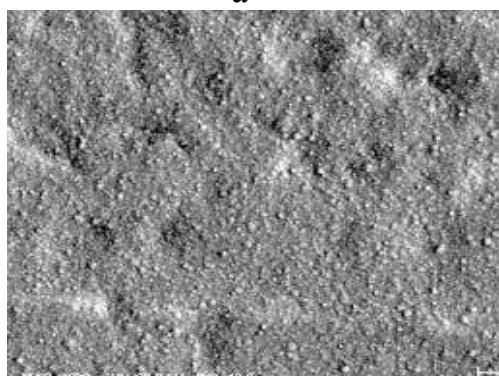
Рисунок 2 - Двуполярный стабилизатор напряжения программно-управляемого устройства для автоматизации процессов электроосаждения тонкопленочных материалов



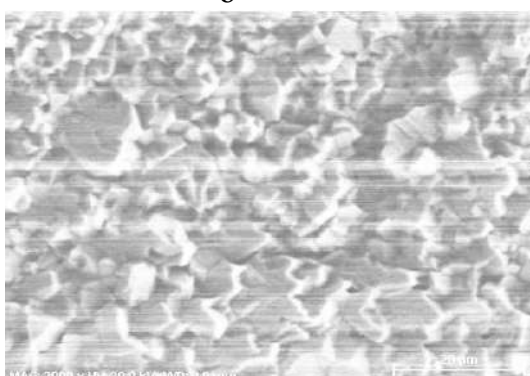
а



б



в



г

Рисунок 3 – Структура электрохимических покрытий сплавами олово-висмут (а), олово-медь (б), медь-олово (в) и олово-серебро (г) полученных на постоянном токе

Разработанное оборудование было использовано для формирования покрытий сплавами олово-висмут, олово-медь, медь-олово и олово-серебро. Применение разработанного блока стабилизации напряжения положительно отразилось на стабильности работы источника импульсно-реверсированных токов. Полученные покрытия соответствовали заявленным характеристикам (содержание легирующего компонента, паяемость, электрические свойства) (рисунок 3, 4) [2-4].

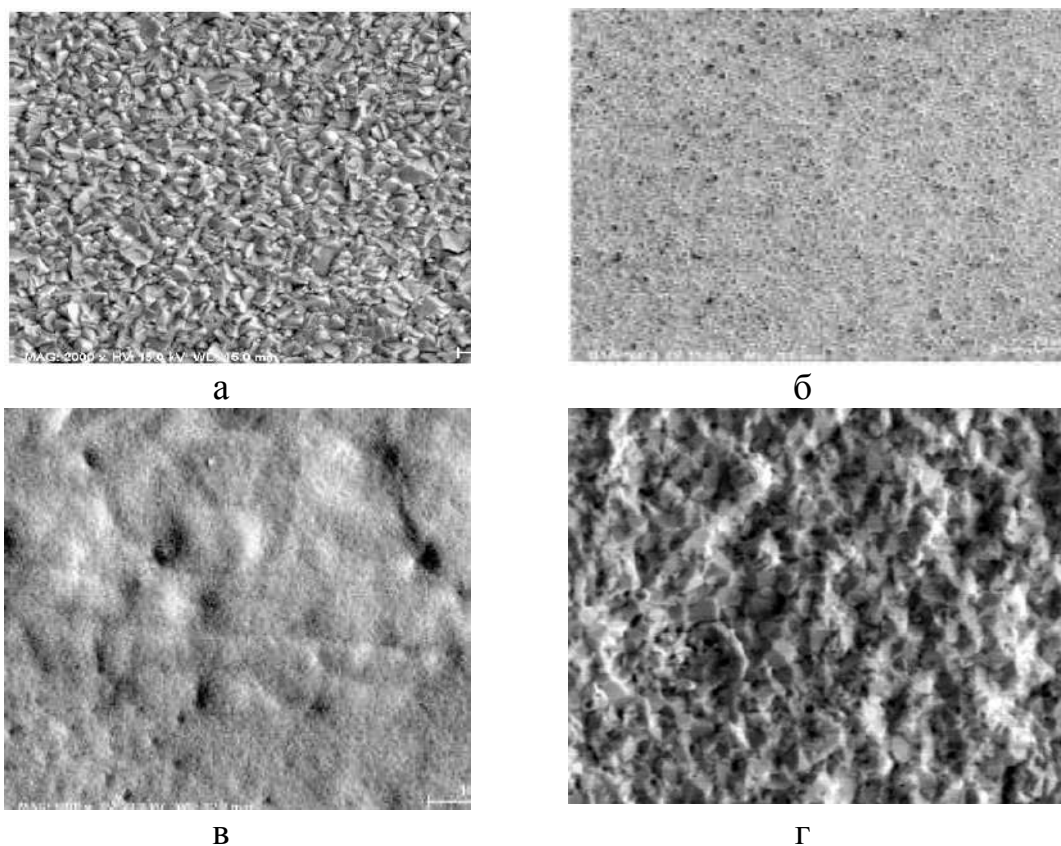


Рисунок 4 – Структура электрохимических покрытий сплавами олово-висмут (а), олово-медь (б), медь-олово (в) и медь-серебро(г), полученных на импульсном токе

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гиро, А.М. Программно аппаратный технологический комплекс для темплатно ассистированного синтеза магнитных нанокomпозитов / А.М. Гиро, Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 2019. – С. 403-407.



2. Кузьмар, И.И. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Василец В.К., Гиро А.М., Гульпа Д.Ю. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – т. 18. – № 2. – С. 501-504.

3. Кушнер, Л.К. Электролиз сплава медь-олово импульсным током / Л.К. Кушнер, А.А. Касач, И.И. Курило, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль // Материалы докладов Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь, 2019. – С. 108-112.

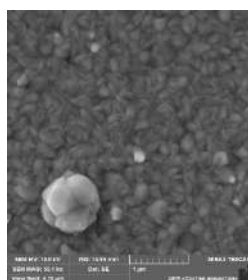
4. Василец, В.К. Особенности формирования бессвинцовых паяемых покрытий на основе олова с регулируемым составом и свойствами / В.К. Василец, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 558-560.

## ВЛИЯНИЕ СОЛИ БАРИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК PbS

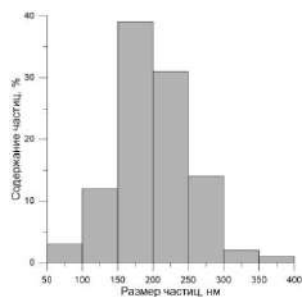
Сульфид свинца – полупроводник, ширина запрещённой зоны которого составляет  $\sim 0,41$  эВ и может варьироваться в зависимости от условий синтеза, в частности в зависимости от концентрации и природы легирующей добавки. PbS играет важную роль в создании высокоэффективных устройств фотоэлектрического преобразования, оптических переключателях и связанных с ними фотоэлектрических устройствах. Легирование тонких пленок сульфида свинца меняет структурные, оптические и морфологические свойства полученной пленки, благодаря чему расширяет применение в различных областях полупроводниковой техники и оптоэлектроники.

Электронно-микроскопическими исследованиями было установлено, что слои сульфида свинца, полученные химическим осаждением из реакционной ванны, содержащей помимо основных компонентов (соли свинца, лиганда, щелочного агента и халькогенизатора) соли  $\text{NH}_4\text{I}$  и  $\text{BaCl}_2$ , имеет различную архитектуру, что наглядно видно на микрофотографиях (рис.). Так, поверхность пленки PbS, допированной йодом (рис. а), состоит из зерен размером  $\sim 170$  нм. При добавлении  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $\text{BaCl}_2$  морфология пленки изменилась: появилась кристалличность (рис., б). С ростом в реакционной ванне концентрации  $\text{BaCl}_2$  в 100 раз осаждается пленка  $\text{PbS}(\text{Ba})$ , сформированная из зерен, близких между собой по размерам, но наблюдается их разориентация.

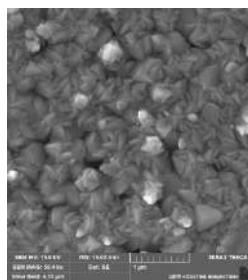
Гистограммы распределения зерен, формирующих пленку, как  $\text{PbS}(\text{I})$ , легированную йодом, так и с дополнительным легированием барием  $\text{PbS}(\text{I}, \text{Ba})$ , полученных из реактора с содержанием  $5 \cdot 10^{-5}$  и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{BaCl}_2$ , являются мономодальными. Процентное содержание зерен, образующих синтезированные слои с экстремумами в областях 150-200, 150-300, 150-250 нм, составляет  $\sim 72$  %,  $\sim 79$  %,  $\sim 40$  % соответственно.



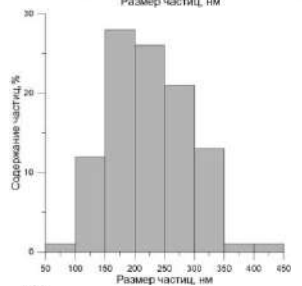
а



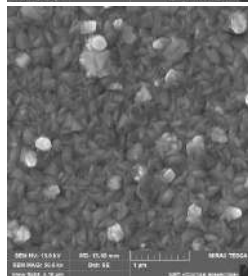
г



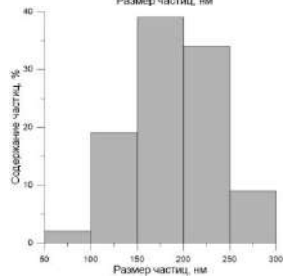
б



д



в



е

Рис. Электронно-микроскопические изображения тонких пленок PbS, и диаграммы распределения частиц по размерам: а, г – PbS:NH<sub>4</sub>I; б, д – PbS:NH<sub>4</sub>I:BaCl<sub>2</sub> ( $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л); в, е – PbS:NH<sub>4</sub>I:BaCl<sub>2</sub> ( $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ И ВИТАМИНОВ В ПРОДУКТАХ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Актуальной задачей современной аналитической химии является контроль качества лекарственных препаратов и пищевых продуктов, в том числе специального назначения (спортивное, детское, диабетическое питание). Использование свободных аминокислот, в отличие от белка, не требует от организма энергетических затрат на расщепление при всасывании. Уровень свободных аминокислот в крови возрастает быстрее, чем при использовании белка или декстранов.

Цель работы – определение некоторых аминокислот и витаминов в продукции, предназначенной для спортивного питания. Объекты исследования – энергетические напитки, содержащие витамины группы В, аскорбиновую кислоту и ряд аминокислот.

Проанализированы следующие алкогольные и безалкогольные энергетические напитки, производимые в России: «Adrenaline nature» (производство ООО «Мегапак»), «Adrenaline rush» (ООО «Мегапак»), «Jaguar» (ООО «Юнатед Боттлинг групп»), «Strike» (ООО «Артисан»), «Coca-cola» (ООО «Кока-кола ЭйчБиСи Евразия»). Для разработки способа электрофоретического определения аскорбиновой кислоты в составе изотонических напитков исследованы продукты High5 Zero и High5 ZeroX'TREME, находящиеся в форме растворимых таблеток.

Для решения поставленных задач успешно применяется жидкостная экстракция в сочетании с капиллярным электрофорезом (КЭ) и УФ-спектрофотометрией [1,2]. Современным требованиям к методам концентрирования и разделения биологически активных веществ отвечает "зеленая" жидкостная экстракция, в частности, с применением нетоксичных водорастворимых высокомолекулярных соединений, синтезированных из винильных мономеров.

Принципиальное ограничение традиционных экстракционных систем связано с тем, что вещества со значительными величинами энергий гидратации обычно плохо извлекаются в органическую фазу. Поэтому двухфазные водные системы на основе безопасных для биологических объектов синтетических водорастворимых полимеров применяются для решения важных экологических и технологических задач [3].

Полимеры синтезировали со средневязкостной молекулярной массой от 10000 до 94000. Радикальную полимеризацию проводили в изопропиловом спирте с изменением концентрации мономера в интервале 0,07-2,82 моль/дм<sup>3</sup>, в течение 8 часов при температуре 65°С. Концентрация инициатора азодиизобутилонитрила –  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Структуры синтезированных полимеров приводятся в [3].

Нами разработаны новые двухфазные водно-солевые системы с использованием поли-N-виниламидов, поли-N-винилазолов и сополимеров на их основе для применения в экстракционном извлечении аминокислот различного строения и витаминов, в том числе и при совместном присутствии. Выявлено оптимальное соотношение фаз, рН среды, температура, молекулярная масса и состав полимеров. Для образования органической фазы при экстракции применяли высаливатель – сульфат аммония. По результатам экстракции рассчитывали коэффициенты распределения и степень извлечения аналитов (таблица). При индивидуальном определении витаминов группы В результаты экстракции практически идентичны их групповому определению.

Таблица. – Экстракционные системы для извлечения и определения аминокислот и витаминов в энергетических напитках

Аналит	Экстрагент	Метод определения	Степень извлечения, %
Тирозин	Поли-N-винилпирролидон	КЭ	98,0
	Плуроник	КЭ	98,0
Метионин	Поли-N-винилкапролактам	УФ (209 нм)	84,6
Пролин	Поли-N-винилимидазол	УФ (450 нм)	91,2
Гистидин	Поли-N-винилпирролидон	УФ (211 нм)	91,1
	Поли-N-винилформамид	УФ (211 нм)	94,1
Аскорбиновая кислота	Плуроник	КЭ	91,6
	Поли-N-винилпирролидон	УФ (265 нм)	94,0
Витамины группы В	Поли-N-винилкапролактам	КЭ	97,0
	Сополимер N-винилформамида с 1-винил-3,5-диметилпиразолом	КЭ	98,0

Максимальные экстракционные характеристики аминокислот и витаминов достигаются при использовании полимеров с более низкой молекулярной массой, при этом установленные степени извлечения аналитов достигаются при однократной экстракции. Спектрофотометрическое определение аминокислот и витаминов проводили при характеристических длинах волн, указанных в таблице (спектрофотометр Shimadzu UV1800). Спектры светопоглощения аналитов не перекрываются, что позволило проводить раздельное определение аминокислот и витаминов по градуировочному графику.

Разработку методики электрофоретического определения аминокислот и витаминов группы В после их экстракционного разделения осуществляли на основе подбора оптимального состава буферного раствора, типа и концентрации мицеллообразователя, влияющего на разделяющую способность буферного раствора. Для исключения влияния экстрагента были получены его электрофореграммы. Далее регистрировали электрофореграммы, проверяли правильность автоматической разметки пиков, с помощью программного обеспечения «Эльфран», идентифицировали компоненты. Электрофореграммы получены при следующих условиях: капилляр кварцевый, детектор встроенный фотометрический,  $\lambda=254$  нм, фоновый электролит – боратный буферный раствор (рН=9,18), рабочее напряжение +23 кВ, температура 30 °С. Наличие высокоразрешенных пиков всех аналитов при совместном присутствии позволяет рекомендовать этот метод для раздельного определения аминокислот и витаминов в многокомпонентных смесях.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Коренман Я.И. Раздельное определение кофеина и углеводов в энергетических напитках / Я.И. Коренман, Н.Я. Мокшина, А.А. Бычкова, О.А. Кривошеева // Аналитика и контроль. 2012. Т.16. № 4. С.363-367.

2 Мокшина Н.Я. Экстракционно-электрофоретическое определение ванилина в водных растворах и энергетических напитках с применением полимеров на основе N-винилформамида / Н.Я.Мокшина, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов, М.С. Лавлинская // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 13-19.

3 Мокшина Н.Я. Разделение бинарных смесей гистидина, пролина и метионина в экстракционных системах на основе водорастворимых полимеров винилового ряда / Н.Я. Мокшина, Д.В. Быковский, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов // Журнал аналитической химии. 2016. Т.71. № 2. С. 208-211.

## **ЕЛЛАГОТАНИНЫ В ПОЛУЧЕНИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ФУЛЬВОКИСЛОТ**

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложная смесь устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темноокрашенных органических соединений природного происхождения, которые образуются при разложении растительных и животных остатков под воздействием микроорганизмов и абиотических факторов среды. Они входят в состав органического вещества почвы, природных вод, твердых горючих ископаемых и других природных тел. По отношению к действию кислот и щелочей гуминовые вещества разделяют на гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин [1].

Исследованиями последних лет раскрыто значительный терапевтический потенциал природных ГВ. Они проявляют регенеративное, антиоксидантное, противовоспалительное, бактериостатическое (в значительных концентрациях бактерицидное), иммуномодулирующее, профибринолитическое, радиопротекторное действия [2]. Однако препятствием широкому внедрению материалов на их основе в медицину является зависимость свойств конечного продукта от источника и способа выделения. Устранить эти проблемы и соответственно расширить области использования ГВ можно путем синтеза аналогов природных материалов в строго контролируемых условиях. При этом свойствами конечного продукта можно варьировать путем выбора фенольного предшественника и изменения условий синтеза.

На сегодня разработано относительно немного методик получения синтетических ГВ. Основным недостатком известных методик является использование в качестве предшественников фенольных соединений, которые в своем составе содержат, кроме ароматического ядра, только карбоксильные группы и фенольные гидроксигруппы и не содержат насыщенных фрагментов, спиртовых гидроксидов, углеводородных остатков, которые всегда присутствуют в структурах природных гуминовых веществ. Это приводит к получению продукта со свойствами, которые не полностью отвечают по функциональному составу и соответственно свойствам природным ГВ. Поэтому актуальной задачей является совершенствование существующих и разработка новых методик получения синтетических ГВ.

Перспективными фенольными соединениями, которые можно использовать для получения синтетических фульвокислот являются эллаготаннины. Эллаготаннины – это сложные эфиры моносахарида, обычно D-глюкозы или ее олигомеров и одного или нескольких остатков гексагидроксидифеновой кислоты [3]. Эллаготаннины могут содержать также остатки галловой кислоты. Разные способы соединения мономерных звеньев и трансформационные преобразования, изомеризация и олигомеризация молекул обуславливают большое разнообразие структурных и физико-биологических свойств этой группы танинов (рис. 1).

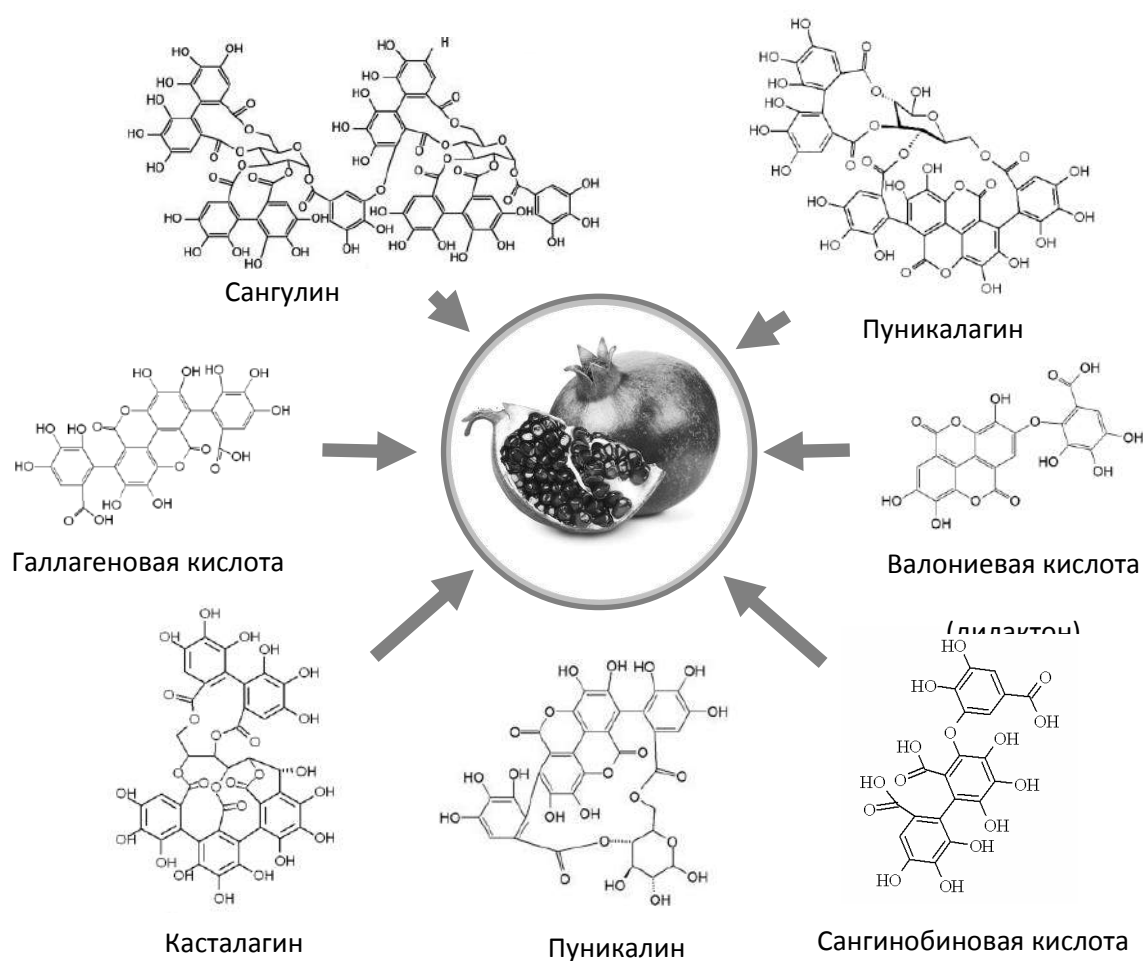


Рис. 1. Эллаготаннины, содержащиеся в шкурке граната

В наших исследованиях в качестве источника эллаготаннинов для получения синтетических фульвокислот была использована шкурка граната (*Punica granatum*), которая является фактически отходами заводов производства гранатовых соков.



Окисления эллаготаннинов молекулярным кислородом в условиях избытка щелочи приводит к образованию синтетических фульватов натрия. Процесс окисления проводили при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. В процессе синтеза раствор приобретал темно-коричневой окрас. Процесс контролировали путем измерения объема кислорода, который израсходовался в ходе реакции. Прекращение потребления кислорода свидетельствовало о завершении реакции. При данных условиях реакция длилась около 90 минут. Проведение процесса в сильнощелочной среде ( $\text{pH} = 12$ ) способствовало ускорению процесса окисления, а это в свою очередь уменьшало общее время синтеза. Для перевода фульватов натрия в форму кислоты, полученную после реакции смесь пропускали через катионообменную колонку в  $\text{H}^+$ -форме. Полученный раствор синтетических фульвокислот имеет  $\text{pH} = 2$ .

Для подтверждения сходства строения и свойств полученного продукта с природными фульвокислотами было проведено комплексное исследование их физико-химических свойств.

Установлен элементный состав полученных синтетических фульвокислот согласуется с данными полученными для фульвокислот, изъятых из природных источников.

Полученный спектр поглощения синтетических фульвокислот имеет вид плавной кривой с постепенным уменьшением оптической плотности по мере увеличения длины волны. Установленное бесструктурное поглощения синтетических продуктов является типичным и для природных фульвокислот. Сравнение ИК-спектра полученных синтетических и природных фульвокислот подтверждает однотипность их химического строения. По данным рентгенодифракционного анализа синтетические фульвокислоты являются аморфными веществами, что типично для природных ГВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Перминова И. В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.02 / Перминова Ирина Васильевна. – М., 2000. – 319 с.
2. Савченко И.А. Биологическая активность гуминовых веществ: перспективы и проблемы их применения в медицине (обзор) / И.А. Савченко, И.Н. Коренева, Е.А. Лукша, К.К. Пасечник // Журнал МедиАль. – 2019. – № 1. – С. 54-60.
3. Wu S. Diverse Phytochemicals and Bioactivities in the Ancient Fruit and Modern Functional Food Pomegranate (*Punica granatum*) / S. Wu, L. Tian // Molecules. – 2017. – 22(10). – P. 473-478.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ UN С АЗОТОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Волокисдацией называют обработку отработавшего ядерного топлива газом-окислителем при повышенных температурах (500-1200 °С) с целью перевода топлива в мелкодисперсное состояние и удаления из него летучих компонентов [1]. Диоксид урана,  $UO_2$ , через ряд промежуточных оксидов переходит в  $U_3O_8$ . Поскольку при этом происходит ряд фазовых переходов, сопровождающихся существенным увеличением объёма, результирующий  $U_3O_8$  получается в виде тонкого порошка, который может самопроизвольно высыпаться из оболочки и удобен для дальнейшей переработки. Традиционно под газом-окислителем понимается кислород или воздух [1, 2], однако это могут быть также азот,  $NO_2$  [3],  $O_3$ ,  $O_2+Ar$  смеси.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия мононитрида урана, UN, с азотом при повышенных температурах.

При температурах 600-800 °С протекают следующие реакции:



Реакция (1) сопровождается увеличением исходной массы нитрида урана на 2.8% и увеличением объёма на 31 %. При протекании реакции (2) масса возрастает на 5.5 %, а объём на 29 %. Исходная ГЦК решётка UN переходит в ОЦК  $\square$ - $U_2N_3$  и далее в ГЦК  $UN_2$ . Согласно [4] реакция (2), при давлении азота 1 атм, не протекает полностью.  $UN_2$  существует в равновесии с  $U_2N_3$ . Исходная решётка UN разрушается, и таблетка рассыпается в порошок.

Нами было проведено термодинамическое моделирование процесса волокисдации UN азотом, а также поставлены соответствующие эксперименты в интервале температур 500 – 800 °С продолжительностью от 4 до 41 часа.

Моделирование было выполнено с помощью пакета программ HSC Chemistry 9.9. На рисунке 1 представлены результаты термодинамического моделирования равновесного состава системы  $UN+N_2$ . Они указывают на последовательное образование  $UN_{1.5}$  стехиометрического, сверхстехиометрического состава и, далее, суммы  $UN_{1.5} + UN_2$ .

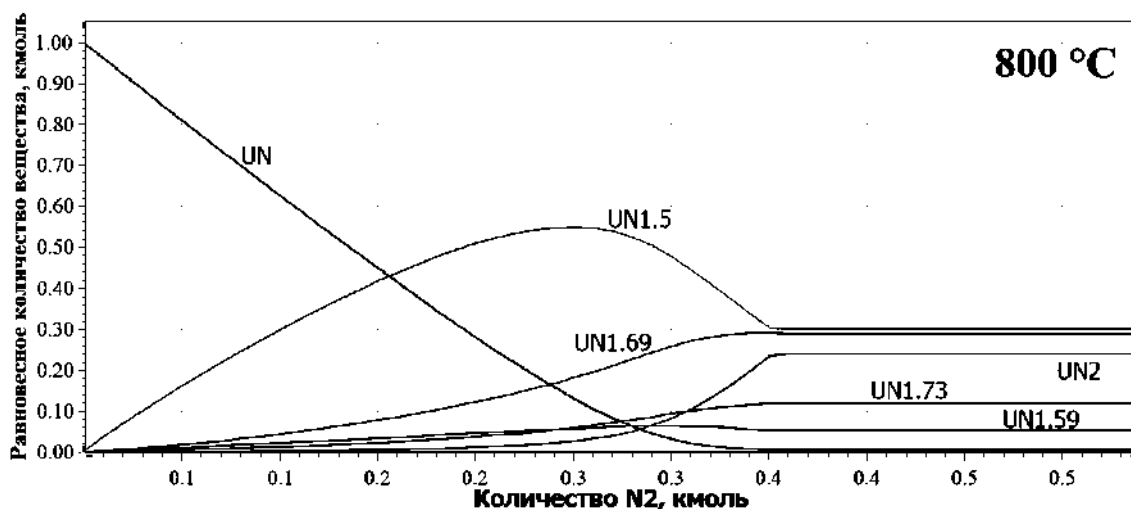


Рисунок 1 - Равновесный состав системы UN + N<sub>2</sub>

Первая серия экспериментов заключалась в четырёхчасовой выдержке таблеток UN при температурах 500, 600, 700 и 800 °C. Таблетку UN помещали в MgO-тигель и выдерживали в токе азота при указанных температурах. Результаты показаны на рисунке 2 (a–d). При 500°C таблетка, в основном, сохранялась. При 600°C таблетка рассыпалась на относительно крупные агломераты. При более высоких температурах образовывался тонкий порошок. При 800 °C также наблюдается небольшое количество более крупных кусочков, но они легко рассыпаются при слабом воздействии.

Все порошки были подвергнуты рентгенофазовому анализу, который во всех случаях показал сумму двух фаз: U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и UN<sub>2</sub> (Рис.3).

Чтобы определить скорость реакции были проведены термогравиметрические измерения на аппарате NETZSCH STA 449 F3 Jupiter. Полученная термограмма (ТГ), а также данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) представлены на рисунке 4. Как следует из рисунка увеличение массы образца начинается примерно через 20-30 минут после начала нагрева и продолжается в течение всего эксперимента. За время нагрева и изотермической выдержки (всего 440 мин) прирост массы составил 4.3 %, что соответствует образованию суммы фаз U<sub>2</sub>N<sub>3</sub> и UN<sub>2</sub>. Основные тепловые эффекты наблюдаются в интервале времени примерно 85–180 мин. Это начало изотермической выдержки. В это время протекают реакции (1) и, частично, (2). Далее тепловых эффектов не наблюдается, однако



a) 500°C



b) 600°C

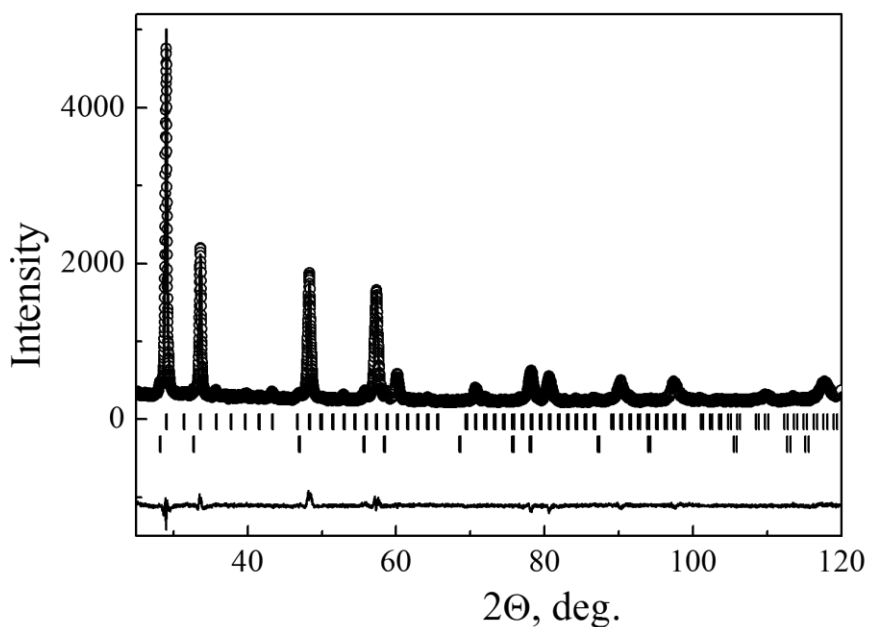


c) 700°C



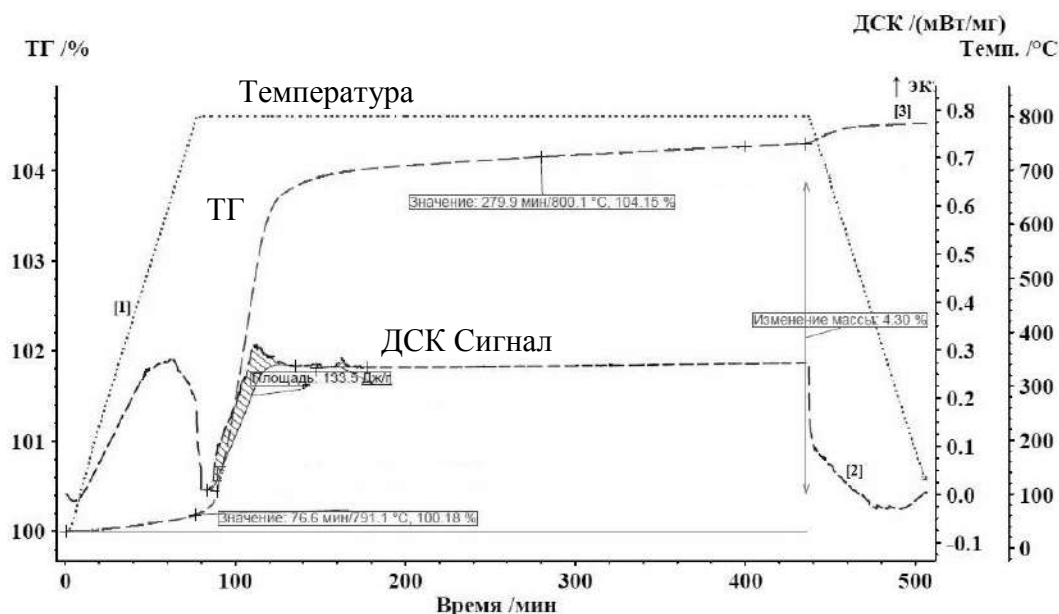
d) 800°C

Рисунок 2 - Результат нитрирования таблеток моонитрида урана при разных температурах



Нижняя линия - разность между расчетом и экспериментом. Штрихи - угловое местоположения рефлексов. Верхние -  $U_2N_3$ , нижние -  $UN_2$ .

Рисунок 3 - Рентгенограмма порошка, образовавшегося при выдержке таблетки UN в токе азота при 800 °C



1 - температура, 2 - ДСК сигнал, 3 - ТГ кривая (изменение массы).

Рисунок 4 - Термограмма взаимодействия мононитрида урана с азотом при 800 °C

увеличение массы образца продолжается. Предположительно это связано с реакцией (3)



или образованием сверхстехиометрических по азоту форм  $\text{UN}_{1.5}$  ( $\text{UN}_{1.51}$ ,  $\text{UN}_{1.55}$ ,  $\text{UN}_{1.69}$ ,  $\text{UN}_{1.73}$ ).

Показано, что обработка UN азотом при 700-800 °C приводит к измельчению исходных таблеток в тонкий порошок, удобный для извлечения из оболочек. Измельчение происходит в результате протекания реакций (1) и (2) и связанных с ними фазовых переходах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б., Криницын А.П., Любцев Р.И., Федоров Ю.С. Комбинированная схема переработки ОЯТ ВВЭР-1000. 1. Исследование процессов термохимического вскрытия оболочек твэлов и волоксидации топлива. Радиохимия (2007) 49 № 4, с. 334-338.

2. Goode J.H. "Voloxidation - removal of volatile fission products from spent LMFBF fuel", ORNL-TM-3723 (1973). 133 p.

3. Johnson J.A., Rawn C.J., Spencer B.B., Meisner R.A., Del Cul G.D. Oxidation kinetics for conversion of  $\text{U}_3\text{O}_8$  to  $\epsilon\text{-UO}_3$  with  $\text{NO}_2$ . J.Nucl. Mat. (2017) 490 pp.211-215.

4. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для атомной энергетики. М.: Техносфера, 2013. - 240 с.

Малинбаева А.О., Иргибаетова И.С., Мендигалиева С.С.  
(Евразийский национальный университет им.Л.Н.Гумилева)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ И ВНЕДРЕНИЕ ИХ В ПОЛИМЕРЫ

**Аннотация.** В данной статье рассматриваются исследования, посвященные различным методам получения металлических наноматериалов и изучению их структуры и свойств, что является в настоящее время одной из актуальнейших проблем металловедения.

**Ключевые слова:** ферромагнитные наночастицы, водный метод синтеза, наночастицы покрытые полимерами, внедрение наночастиц.

**Annotation.** This article discusses the research devoted to various methods of obtaining metallic nanomaterials and the study of their structure and properties, which is currently one of the most urgent problems of metal science.

**Key words:** ferromagnetic nanoparticles, aqueous synthesis method, nanoparticles coated with polymers, the introduction of nanoparticles.

### **Цели и задачи работы:**

Разработка технологии водного метода синтеза ферромагнитных материалов на основе железа, исследование их структуры и свойств, а также изучение возможности их использования для различных применений.

Для достижения поставленной цели потребовалось:

- Теоретическое изучение условий образования наночастиц при водном методе.
- Создание усовершенствованной модели экспериментальной установки и изучение условий для получения неагломерированных наночастиц на основе железа водным методом синтеза.
- Изучение влияния экспериментальных параметров процесса синтеза на структуру, морфологию, химический состав, магнитные свойства наночастиц.
- Изучение возможности получения наночастиц сложного состава и частиц, покрытых различными оболочками.
- Оценка возможности практического использования полученных частиц для создания новых магнитных материалов.

Благодаря специфическим особенностям металлов в наноструктурном состоянии, таким как существенный вклад свойств поверхности, высокие внутренние напряжения, особые магнитные характеристики, возникающие благодаря однодоменности структуры, высокие каталитические свойства, наночастицы находят все большее

число потенциальных применений в металлургии, электронике, биологической, химической и фармацевтической промышленности. Основными характеристиками частиц, определяющими их свойства, при одинаковом химическом составе являются средний размер, дисперсия распределения по размерам, форма и состояние поверхности - факторы, сильно зависящие от технологии их получения.[1]

Среди известных методов, водный метод получения оксидо-железных наночастиц является наиболее многообещающим. Данное изобретение относится к области биосенсоров и, в частности, к способу получения магнитных наночастиц оксида железа, покрытых полимерами и функционализированные с лигандами и наночастицами, полученными соответственно.

Монодисперсность и водорастворимость наночастиц оксида железа покрытых олеиновой кислотой были синтезированы с использованием поверхностного и масштабируемого метода.

Наш метод который проходит в комнатной температуре включает смешивание кислого раствора солей железа с основным раствором гидроксида аммония для облегчения начального образования кристаллов оксида железа. Стабильность, кристалличность и форма этих наночастиц зависят от времени добавления и степени чистоты олеиновой кислоты и гептана.[2]

Для получения наших ферромагнитных наночастиц мы использовали соли железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Смешали их в соотношении 1:2 и перемешивали магнитной мешалкой около 10 минут.

Далее добавляли 10 мл  $\text{NH}_4\text{OH}$  и перемешивали 10 минут. После этого измеряли pH. Наш pH был равен 12, мы его довели до нейтральной среды, то есть 7.

После этого мы создали гидрофильную среду, для этого добавили олеиновую кислоту. В отдельную колбу налили олеиновую кислоту и гептан. Перед этим проверили чистоту гептана, для этого использовали рефрактометр и измерили угол оптического перелома гептана.

Далее две колбы нагревали в техническом глицерине при  $90^\circ\text{C}$  в течении 30 минут. После этого в колбу с наночастицами добавили олеиновую кислоту и нагревали еще в течении 30 минут. Далее при помощи IKA RV 10 basic выпарили лишнюю жидкость. И получили готовые наночастицы железа.

В синтезированных наночастицах были уникальные магнитные свойства, в том числе суперпарамагнитные поведения и высокая спин-спиновая релаксация воды (R2). Вдобавок они обладают повышенной

пероксидазной активностью, по сравнению с сферическим оксидом железа. Таким образом, это высокопродуктивный синтетический метод для покрытых полимерами наночастиц оксида железа ускорит их использование в приложениях из магнитных датчиков, приборов и наноконпозиций с магнитными и каталитическими свойствами.

Магнитные наночастицы на основе оксида железа были широко используемые в различных биомедицинских приложениях, таких как магнитное разделение, магнитно-резонансная томография, гипертермия, магнитно-управляемая доставка лекарств, восстановление тканей и молекулярная диагностика. Для большинства приложений полимерное покрытие необходимо для улучшения устойчивости наночастиц в водной среде, свойств биосовместимости и сопряженности. Как правило, наночастицы оксида железа покрытые олеиновой кислотой, были успешно использованы в качестве контрастного агента магнитно-резонансной томографии (МРТ), из-за их сильной способности расщеплять протоны воды в окружающие ткани, что приводит к снижению МРТ сигналов. Кроме того, покрытие олеиновой кислотой и гептаном может быть сшито и функционализировано аминогруппами для облегчения конъюгации нацеливания лигандов для МРТ и диагностики в лабораторных диагностических приложениях. Современные синтетические процедуры для наночастиц оксида железа покрытых олеиновой кислотой включают образование ядра оксида железа в присутствии олеиновой кислоты, в качестве стабилизатора и покрывающего агента в щелочном растворе. В этих условиях, качество и количество полимера модулируют зарождение, рост и размер новообразованного нанокристалла оксида железа. Общая характеристика большинства зарегистрированных на месте процедур синтеза наночастиц оксида железа, покрытых олеиновой кислотой, является образование наночастиц с сферическим ядром оксида железа. Исследовательские усилия были направлены на производство маленьких, однородных и высокодисперсных сферических нанокристаллов. Только недавно, была признана важность формы наночастиц, в частности одномерной (1-D) структуры, такие как наностержни и нанотрубки, потому что они проявляют уникальные свойства, которые отличают их от соответствующих нулевых аналогов (0-D) или нанокристаллов. Особенно в случае оксида железа, 1-D было обнаружено, что наностержни демонстрируют интересные магнитные свойства из-за их анизотропической формы, такие как высокая температура и большая коэрцитивная сила по намагниченности в сравнении с их 0-D аналогами. В частности, методы синтеза, которые получают водорастворимые и стабильные покрытые полимером



наностержни идеально подходят для исследований, направленных на развитие магнитных биосенсоров и магнитных устройств. По этим причинам мы предположили, что это также будет выгодно разрабатывать новый, легкий, воспроизводимый и дешевый метод синтеза наночастиц оксида железа для лабораторных приложений.[3]

Насколько мы понимаем, еще не сообщалось, какой эффект будет иметь более крупные наночастицы (от 100 до 500 нм) на чувствительность анализа магнитной релаксации. Предполагалось, что цель индуцирует самосборку большого количества наночастиц что приводит к большим кластерам, так что они выпадают в осадок и как следствие могут представить систему бесполезной. [4]

Соответственно, здесь мы раскрываем простой, высокопродуктивный, комнатно-температурный метод синтеза на водной основе, который дает дисперсные наностержни оксида железа покрытые олеиновой кислотой и гептаном. Наш метод синтеза отличается от ранее описанных методов для наночастиц оксида железа в том, что олеиновая кислота и гептан не присутствует во время начального процесса нуклеации. Вместо этого олеиновая кислота и гептан добавляются на более поздней стадии. Этот «поэтапный» процесс, в отличие от процесса на месте, позволяет формирование стабильных, дисперсных и высококристаллических суперпарамагнитных наностержней оксида железа с уникальным магнетическим свойством, такие как высокая температура блокировки и улучшенная релаксивность воды.[5]

Преимущества настоящего метода:

1) Простой, экономичный и зеленый химический синтез, который не требует энергичных экспериментальных условий.

2) Синтез не требует использования токсичных реагентов и, следовательно, они очень биосовместимы.

3) Хорошая растворимость и стабильность образующихся частиц в воде.

4) Развитые частицы очень магнитные. Потому что они могут быть использованы в очень низкой концентрации для биологических приложений.

5) Аминированные частицы могут быть конъюгированы с белками и другими биомолекулами для чувствительного применения.

6) Могут быть использованы другие полимеры, потенциально получая наночастицы других форм и размеров. В частности, биоразлагаемые или биосовместимые полимеры, а именно, битум, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота, среди прочих, могут быть использованы в методах.

К недостаткам этого метода относится узкий интервал варьирования среднего размера частиц, относительно низкая производительность. Сложно варьировать фазовый состав частиц или получать нанокapsулы в оболочках заданного состава. Поэтому совершенствование технологии водного метода синтеза с целью расширения возможностей метода и спектра получаемых материалов является актуальной задачей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1) Васильева Е.С., Спешилова А.Б. Получение, структура и свойства магнитных наночастиц и их применения для создания композиционных материалов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. СПб: СПбГПУ, 2006.-№4.-С. 109-113.

2) Особенности формирования и роста наночастиц на основе железа при окислении / Васильева Е.С., Толочко О.В., Мохаммад Ариф, Столярова Н.А., Блинов Л.Н. // «Высокие интеллектуальные технологии и генерация знаний в образовании и науке»: Материалы XII международной конференции.- СПб.: СПбГПУ.- 2005.- Т.1.-С.308-311.

3) Magnetic Properties of Oxide Coated Iron Nanopowders / Tolochko O., Lee D.-W., Vasilieva E., Kim D., Novikov E. // XIV International Conference Materials Engineering 2005: Book of Abstracts.- Kaunas: Technologija, 2005.-P.44-45.

4) The structure and magnetic properties of oxide coated iron nanoparticles /Tolochko O.V., Vasilieva E.S., Semenov V.G., Panchuk V.V., Lee D.W., Kim D., Choi C.J., Kim B.K. // Third Moscow International Symposium on Magnetism:Proceedings.- Moscow. MSU, 2005.- P. 145-148.

5) Попова Е.Н., Диденко А.Л., Светличный В.М., Юдин В.Е., Кайдаш Е.А., Васильева Е.С., Толочко О.В., Lee D.W., Kim D. Синтез и свойства пленок нанокомпозитов на основе полиимида с ферромагнитными наночастицами // Журнал прикладной химии.- 2006.- Т. 79, №8.- С. 1334-1336.

## **КАРБОРАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В КОНТРОЛИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ**

Большинство наиболее значимых химических процессов, реализуемых в промышленных масштабах, являются каталитическими. Причем в настоящее время для производства высокотехнологичных материалов и продуктов, в том числе полимеров широкого спектра применения, активно используются металлокомплексные катализаторы [1]. Значительные успехи, достигнутые в последние годы в области синтеза новых металлоорганических и металлокомплексных соединений, а также разработка на их основе эффективных каталитических систем и композиций, позволили реализовать в промышленности ряд важных технологических процессов, среди которых гидрирование, окисление, метатезис и другие. Традиционно особая роль отводится металлокомплексному катализу в процессах направленного синтеза полимеров с заданными характеристиками. В частности, использование металлсодержащих и металлоорганических соединений для регулирования радикальной полимеризации позволило существенно расширить возможности данного метода для получения гомо- и сополимеров с требуемыми свойствами [2]. Существенно продвинуться в решении этой важной задачи синтетической полимерной химии удалось благодаря разработке таких методов как комплексно-радикальная полимеризация с участием галогенидов металлов и металлоорганических соединений, координационно-радикальная полимеризация с использованием металлоценовых и постметаллоценовых катализаторов, а также полимеризация по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Последнее направление является приоритетным в активно развиваемой в настоящее время концепции контролируемой радикальной полимеризации (КРП). Полимеризация по механизму с переносом атома относится к каталитическим процессам, ключевым звеном которых является металлокомплексный катализатор [3]. В качестве катализаторов ATRP, как правило, используют производные переходных металлов, которые способны легко, и что особенно важно, обратимо изменять степень окисления. Среди них важное место занимают комплексы меди, железа и рутения,

наиболее часто применяемые в контролируемом синтезе полимеров. Существенным достоинством металлокомплексных катализаторов является потенциальная возможность управления их каталитической активностью как за счет атома металла, так и путем варьирования лигандного окружения, что позволяет проводить «точную настройку» катализатора для осуществления того или иного конкретного процесса [4]. Разработка новых эффективных катализаторов для контролируемого синтеза полимеров по 9 механизму с переносом атома, установление корреляций между их структурой и свойствами, а также формулирование теоретических представлений, позволяющих предсказать, какие из металлокомплексов будут наиболее эффективными катализаторами, являются актуальными задачами химии элементоорганических соединений как в фундаментальном отношении, так и в плане практического применения. Анализ многочисленных литературных данных, в том числе приведенных в тексте диссертационной работы, однозначно свидетельствует о том, что разработку новых наиболее перспективных катализаторов для контролируемого синтеза макромолекул следует осуществлять, ориентируясь на комплексы переходных металлов, содержащие в своем составе лиганды, обладающие высокой электронной плотностью. К соединениям такого типа относятся карборановые комплексы рутения, меди, железа и некоторых других переходных металлов, которые активно исследовались в стехиометрических и каталитических реакциях с участием органических и металлоорганических соединений, однако до начала наших работ практически не применялись в синтетической химии полимеров в качестве катализаторов. Комплексное исследование каталитической активности карборановых кластеров рутения и некоторых других металлов различного состава и строения в контролируемом синтезе полимеров по механизму с переносом атома, а также синтез новых металлокарборанов как перспективных катализаторов, и разработка на их основе эффективных каталитических систем и композиций для направленного получения функциональных гомо- и сополимеров с заданным составом, строением и молекулярномассовыми характеристиками.

Получен ряд новых карборановых комплексов рутения клозостроения с дифосфиновыми лигандами, способных эффективно катализировать протекание контролируемой радикальной полимеризации по механизму с переносом атома [5]. Выявлены корреляции между строением рутена-карборановых комплексов, их устойчивостью и электрохимическими свойствами, а также активностью в полимеризационных процессах, протекающих по

механизму ATRP. Проанализирована зависимость между природой хелатного фосфинового лиганда в клозо-рутенакарборанах, их стабильностью и активностью в радикальной полимеризации по механизму с переносом атома. На основе рутенакарборанов и аминов разработаны новые эффективные каталитические системы для контролируемой гомо- и сополимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить контролируемый синтез полимеров с высокими скоростями при использовании малых концентраций катализатора. Установлен механизм активирующего влияния аминов на процессы контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома, катализируемые рутенакарборанами. С использованием современных физических методов (РСА, ЭПР, ЯМР и др.) и квантовохимического моделирования изучено строение ряда промежуточных и конечных металакарборановых продуктов модельных реакций, протекающих в условиях радикальной полимеризации; предложены схемы элементарных стадий процессов инициирования и синтеза макромолекул с их участием. Установлены корреляции между результатами исследования металлсодержащих соединений методами времяпролетной МАЛДИ масс-спектрометрии и циклической вольтамперометрии. С использованием разработанных металлокомплексных каталитических систем получены функциональные сополимеры на основе метакриловых мономеров, потенциально применимые в качестве основы фоторезистивных композиций и универсальных присадок к гидроочищенным дизельным топливам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lamson, M. Synthesis of well-defined polyacrylonitrile by ICAR ATRP with low concentrations of catalyst / M. Lamson, M. Kopeć, H. Ding, M. Zhong, K. Matyjaszewski / J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2016. – V. 54. – № 13. – P. 1961–1968.
2. Konkolewicz, D. ICAR ATRP with ppm Cu catalyst in water / D. Konkolewicz, A.J.D. Magenau, S. E. Averick, A. Simakova, H. He, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2012. – V. 45. – № 11. – P. 4461–4468.
3. Mukumoto, K. Iron-Based ICAR ATRP of styrene with ppm amounts of FeIIIBr<sub>3</sub> and 1,1'-azobis(cyclohexanecarbonitrile) / K. Mukumoto, Y. Wang, K. Matyjaszewski // ACS acro Lett. – 2012. – V. 1. – № 5. – P. 599–602.
4. Zhang, Y. ATRP of methyl acrylate with metallic zinc, magnesium, and iron as reducing agents and supplemental activators / Y. Zhang, Y. Wang, K. Matyjaszewski // Macromolecules. – 2011. – V. 44. – № 4. – P. 683–685.
5. Agaguseynova M.M., Mikailova M.R., Formation of Ru nano-composites // IVUZ “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya” - 2018. - v. 61. - № 3. - p. 45-50

## СИНТЕЗ НИТРОЗОАМИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

Среди прочих металлов переходного ряда наиболее стабильные нитрозокомплексы образуют элементы 8 группы (Fe, Ru, Os). Интерес к этим соединениям, прежде всего, обусловлен наличием в их составе координированной группы NO. Нитрозокомплексы рутения содержат устойчивый к различным воздействиям фрагмент  $\{Ru(NO)\}^{3+}$ , степень окисления металла в котором принята равной +2.

Установлено, что NO выполняет важную роль в ключевых физиологических процессах, происходящих в организме человека. Нарушение метаболизма монооксида азота может приводить к возникновению и развитию различных заболеваний [1-2]. Изменение локальной концентрации NO в биологических системах может происходить за счет образования или распада нитрозокомплексов. В настоящее время нитрозокомплексы рутения активно исследуются в качестве веществ-поставщиков дополнительного количества NO в организме человека или веществ-поглотителей избыточного его количества. Нитрозоаминокомплексы рутения являются более эффективными и менее токсичными, чем нитрозосоединения других металлов [3-4]. Многие физиологические процессы происходят с участием фосфатосодержащих биомолекул, вероятно, для биохимических исследований была бы важна информация об образовании и устойчивости нитрозоаминокомплексов рутения с координированными фосфат-ионами.

Использования нитрозокомплексов рутения в качестве биологически активных соединений, внимание исследователей привлекает также способность этих комплексов к фотохимической изомеризации. В стабильном состоянии в нитрозокомплексах рутения NO координируется атомом азота. При облучении исходного комплекса лазерным излучением возможно образование двух долгоживущих метастабильных изомеров, в которых NO координируется либо атомом кислорода, либо одновременно атомом кислорода и атомом азота (бидентатная координация). Явление такой фотоизомеризации дает возможность использовать нитрозокомплексы в качестве молекулярных строительных блоков для синтеза полифункциональных соединений, которые помимо фотохромных

свойств, могут проявлять магнитные, особые оптические и др. свойства.

Создания таких материалов нитрозокомплексы рутения должны обладать определенными характеристиками, одна из которых – высокий уровень заселенности метастабильных состояний, образующихся при облучении образца лазерным излучением. Наибольшими значениями уровней заселенности таких метастабильных состояний на данный момент обладают тетрапиридиновые нитрозокомплексы рутения. Аналогичные данные для других пиридиновых комплексов нитрозорутения в литературе отсутствуют, что обусловлено недостаточностью данных о методах их синтеза, строении и свойствах [5].

Повышение эффективности этого технологического процесса невозможно без информации фундаментального характера о формах существования, образовании и превращениях нитрозокомплексов рутения в растворах серной и фосфорной кислот различной концентрации.

Синтез, установление строения и изучение свойств нитрозокомплексов рутения, содержащих координированные сульфат- и фосфат-ионы, молекулы аммиака и пиридина, а также исследование превращений этих комплексов в растворах серной и фосфорной кислот.

Были решены следующие задачи:

разработка методов синтеза сульфато- и фосфатоамминокомплексов нитрозорутения, а также нитрозокомплексов рутения пиридинового ряда;

определение состава, строения, химических и физико-химических характеристик полученных соединений;

исследование превращений нитрозотетрааминокомплексов рутения в растворах серной и фосфорной кислот различной концентрации;

исследование процессов термического разложения нитрозокомплексов рутения, содержащих координированные молекулы пиридина, сульфат- и фосфат-ионы.

В получении новой фундаментальной информации о комплексных формах рутения, присутствующих в сернокислых и фосфорнокислых растворах аммино- и пиридинокомплексов нитрозорутения.

При взаимодействии *транс*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]Cl<sub>2</sub> с концентрированной серной кислотой при нагревании происходит последовательное замещение координированных молекул NH<sub>3</sub>. Из реакционных растворов были выделены и структурно

охарактеризованы первые примеры сульфатоамминокомплексов нитрозорутения с различным числом молекул  $\text{NH}_3$  во внутренней сфере:  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)](\text{HSO}_4)\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)](\text{NO}_3)\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)][\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_4)](\text{HSO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_3\text{Cl}(\text{SO}_4)]_2\text{H}_2\text{O}$ .

Методом спектроскопии ЯМР, что на начальном этапе взаимодействия нитрозоаминокомплексов  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{OH})]^{2+}$  и  $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{Cl}]^{2+}$  с раствором ортофосфорной кислоты при нагревании образуются как *транс*-, так и *цис*-фосфаток комплексы нитрозорутения. В дальнейшем *цис*-фосфаток комплексы изомеризуются в соответствующие *транс*-изомеры.

Установлено, что реакция замещения молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на ион  $\text{H}_2\text{PO}_4$  в *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]_3^+$  в концентрированной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре  $\sim 95^\circ\text{C}$  за 4-5 часов протекает практически количественно. Проведена оценка константы скорости этого процесса при  $70^\circ\text{C}$  в разбавленных (1,5–5 М) растворах  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (кнабл.  $\sim 10^7$  л/моль·с).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Il'in M.A., Makhinya A.N., Baidina I.A., Tkachev S.V., Synthesis, crystal structure and acidic properties in aqueous solution of phosphate ammine complexes of ruthenium nitrosyl // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 413. – P. 90–96.
2. Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Шляпин Д.А., Барбашова П.С., Кочубей Д.И., Зайковский В.И., Рутений-углеродный нанокомпозит // Журн. структурн. химии. – 2009. – Т. 50, № 2 – С. 283 – 287.
3. Bottomley F., Reinvestigation of the crystal and molecular structures of pentaamminenitrosylruthenium trichloride hydrate and *trans*-tetra-amminehydroxynitrosylruthenium dichloride // J. Chem. Soc. Dalton. – 1974. – N. 15. – P. 1600-1605.
4. Емельянов В.А., Вировец А.В., Байдина И.А., Громилов С.А., Беяев А.В. Синтез и кристаллическая структура гидросульфата сульфата *транс*-нитрозоакватраамминте рутения (II),  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)(\text{HSO}_4)$  // Inorg. Химреагент Commun. 2001. Т. 4, №1. С.33-35. DOI: [10.1134/S0022476616060184](https://doi.org/10.1134/S0022476616060184)
5. Agaguseynova M.M.; Mikailova M.R., Formation of Ru nano-composites // IVUZ “Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya” - 2018. - v. 61. - № 3. - p. 45-50



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Анодные оксидные пленки (АОП) широко применяются в технологии полупроводников и твердотельных наноструктур [1]. Как известно, термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах позволяет прогнозировать роль различных компонентов электролитов в процессах роста АОП. Методика записи уравнений анодных реакций и применение метода термодинамического анализа химических реакций для электрохимических реакций была предложена Милешко Л.П. в 1989 году [2]. Впервые термодинамический анализ влияния легирующих добавок, содержащихся в танталовом аноде, был проведен Ю.П. Шишкиным [3]. Авторы [4] проводили выбор наиболее вероятной реакции анодного окисления силицидов Ti, Cr, Co, Ni и Zr по величине изменения стандартной энтальпии  $\Delta H_{298}^{\circ}$ . В классической электрохимии оценка возможности участия ионов в электродных реакциях производится по величине стандартного электродного потенциала (СЭП) [5]. Поскольку рассматриваемые ниже реакции протекают на межфазных границах, то применение классического подхода представляется неправомерным. В связи с этим, для термодинамической оценки осуществимости анодных реакций нами был принят обычный и более точный критерий – отрицательное значение изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} < 0,$$

где  $\Delta S_{298}^{\circ}$  – изменение стандартной энтропии. Целью настоящей работы является определение термодинамических функций реакций получения анодных оксидных пленок в нитратных электролитах на основе органических растворителей с добавками воды. Изменение термодинамических характеристик  $Y(\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{ и } S_{298}^{\circ})$  рассчитывалось по обобщенному уравнению :

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i \nu' Y'_i - \sum_{i=1}^i \nu Y_i,$$

где  $Y'_i$  – мольное значение термодинамической функции вещества, относящегося к продуктам реакции, а  $Y_i$  – соответствующее значение для вещества, относящегося к реагентам;  $\nu'_i$ ,  $\nu_i$  –

стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов и реагентов.

Таблица 1

Термодинамические функции реакций анодного окисления металлов и полупроводников в нитратных электролитах

№ n/n	Уравнение реакции	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
1	$\text{SiC} + \frac{4}{3}\text{NO}_3^- = \text{SiO}_2 + \frac{2}{3}\text{N}_2 + \text{CO}_2 + \frac{4}{3}\text{e}^-$	956,3	209,0	1019
2	$\text{Hf} + \text{NO}_3^- = \text{HfO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{e}^-$	910,1	91,91	937,5
3	$\text{Zr} + \text{NO}_3^- = \text{ZrO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{e}^-$	893,2	87,51	919,3
4	$\text{GaP} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	878,1	-7,095	876,0
5	$\text{Sc} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Sc}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	850,3	-9,496	847,5
6	$\text{Y} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	848,8	-7,996	846,4
7	$\text{Ho} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	836,8	-9,096	834,1
8	$\text{InP} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	814,2	-6,445	812,2
9	$\text{Gd} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	806,3	-5,796	804,6
10	$\text{La} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	793,8	-6,446	791,9
11	$\text{Ta} + \text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + \text{e}^-$	775,1	13,61	779,2
12	$\text{Si} + \frac{2}{3}\text{NO}_3^- = \text{SiO}_2 + \frac{1}{3}\text{N}_2 + \frac{2}{3}\text{e}^-$	763,9	10,59	767,1
13	$\text{Ti} + \text{NO}_3^- = \text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{e}^-$	731,6	95,43	760,1
14	$\text{Al} + \frac{1}{2}\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{1}{4}\text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{e}^-$	734,3	-16,09	729,5
15	$\text{Nb} + \text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Nb}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O} + \text{e}^-$	700,6	15,61	705,3

16	$\text{InSb} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	625,9	-25,62	618,3
17	$\text{GaAs} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	622,7	-23,92	615,5
18	$\text{InAs} + 2\text{NO}_3^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_5 + \text{N}_2 + \text{NO}_2^-$	557,4	-24,07	550,2
19	$\text{Mg} + \text{NO}_3^- = \text{MgO} + \text{NO}_2^-$	498,7	-13,26	494,7
20	$\text{Ge} + 2\text{NO}_3^- = \text{GeO}_2 + 2\text{NO}_2^-$	349,1	8,85	357,7

Как следует из табл. 1, реакционная способность анодируемых материалов по отношению к нитрат-аниону, убывает в ряду:  $\text{SiC} \rightarrow \text{Hf} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{GaP} \rightarrow \text{Sc} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{InP} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{InSb} \rightarrow \text{GaAs} \rightarrow \text{InAs} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ge}$ .

Таблица 2. – Термодинамические функций анодных реакций взаимодействия металлов и полупроводников с гидроксид-ионом

№ n/n	Уравнение реакции	$-\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/(К·моль)	$-\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
1	$\text{Hf} + 2\text{OH}^- = \text{HfO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	657,4	121,0	693,5
2	$\text{Zr} + 2\text{OH}^- = \text{ZrO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	640,5	116,6	675,3
3	$\text{Sc} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Sc}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	608,9	82,6	633,6
4	$\text{Y} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Y}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	607,4	84,10	632,5
5	$\text{Ho} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	595,4	83,0	620,2
6	$\text{Gd} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Gd}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	564,9	86,30	590,7
7	$\text{La} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{La}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	552,4	85,65	578,0
8	$\text{Ti} + 2\text{OH}^- = \text{TiO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	478,9	124,5	516,0
9	$\text{Al} + \frac{3}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 + \frac{3}{2}\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	492,9	76,01	515,6
10	$\text{Ta} + \frac{5}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Ta}_2\text{O}_5 + \frac{5}{2}\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	448,4	161,5	496,5
11	$\text{Si} + 2\text{OH}^- = \text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	442,1	133,4	481,9
12	$\text{SiC} + 4\text{OH}^- = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	312,7	454,6	448,3
13	$\text{Nb} + \frac{5}{2}\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Nb}_2\text{O}_5 + \frac{5}{2}\text{H}^+ + 5\text{e}^-$	373,9	163,5	422,6
14	$\text{Mg} + \text{OH}^- = \text{MgO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	371,5	47,0	385,5

15	$\text{GaP} + 4\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	268,1	258,2	345,1
16	$\text{InP} + 4\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{P}_2\text{O}_5 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	204,2	258,9	281,4
17	$\text{GaAs} + 3\text{OH}^- = \text{Ga}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	113,2	197,3	172,0
18	$\text{InSb} + 3\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	96,53	190,9	153,4
19	$\text{Ge} + 2\text{OH}^- = \text{GeO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	94,62	129,4	133,2
20	$\text{InAs} + 3\text{OH}^- = \frac{1}{2}\text{In}_2\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}^+ + 6\text{e}^-$	47,93	197,2	106,7

В данном случае, реакционная способность анодируемых материалов по отношению к гидроксид-иону уменьшается в ряду: Hf → Zr → Sc → Y → Ho → Gd → La → Ti → Al → Ta → Si → SiC → Nb → Mg → GaP → InP → GaAs → InSb → Ge → InAs.

Таким образом, установлены термодинамические закономерности анодного взаимодействия металлов и полупроводников с компонентами нитратных электролитов на основе органических растворителей, например, этиленгликоля с добавками воды, являющейся поставщиком гидроксид-ионов. Поставщиками нитрат-анионов могут являться электропроводящие добавки нитратов калия или аммония.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов С.А., Белов А.Н. Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники: учеб пособие. М.: Высшее образование, 2009.
2. Милешко Л.П., Никитенко В.А., Сорокин И.Н., Шауцуков А.Т. Влияние ионного легирования полупроводников на кинетику формирования и свойства анодных оксидных пленок // Тез. докл. всесоюзный конф. "Ионно-лучевая модификация материалов". Каунас: КПИ, 1989. С.7.
3. Шишкин Ю.П. Некоторые закономерности, связывающие физиико-химические и диэлектрические свойства веществ // Электронная техника. Сер.5. Радиодетали. 1972. Вып.2 (27). С. 63-69.
4. Strydom W.J., Lombaard J.C. and Pretorius R. Low temperature formation of insulating layers on silicides by anodic oxidation // Solid-State Electronics. 1987. V.30. № 9. P. 947- 951.
5. Харин А.Н., Катаева Н.А., Харина Л.Т. Курс химии. М: Высш. школа, 1983.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ КРЕМНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ**

В данной работе рассматриваются возможности совершенствования технологических процессов получения анодных пленок нанометровой толщины на основе диоксида кремния путем рационального выбора экологичных электролитов.

Анодные оксидные пленки кремния, карбида и нитрида кремния являются перспективными наноматериалами.

Экологизация всех технологических процессов представляется магистральным путем их совершенствования.

С этих позиций тема предпринятого исследования имеет важное значение как для электрохимической технологии, так и для нанoeлектроники.

Целью настоящей работы является разработка методологического подхода к экологизации процессов анодного окисления кремния и его соединений для целей микро- и нанoeлектроники.

Как известно [1] значения предельно допустимой концентрации (ПДК) ( $\text{мг/м}^3$ ) веществ в атмосферном воздухе уменьшаются в такой последовательности:  $\text{NH}_3$  (20),  $\text{CO}$  (20),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (10),  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (10),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (10),  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$  (10),  $\text{SO}_2$  (10), диэтиленгликоль (10),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10), спирт амиловый (10), пропиленгликоль (7),  $\text{C}$  (6),  $\text{S}$  (6), аммофос(6),  $\text{NaHCO}_3$  (5),  $\text{KNO}_3$  (5),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (5), этиленгликоль (5),  $\text{NaCl}$  (5),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2),  $\text{NO}_2$  (2),  $\text{HNO}_3$  (2),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{SO}_3$  (1),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1),  $\text{NaOH}$  (0,5), неорганические соединения,  $\text{As}$  (0,04/0,01),  $\text{P}$  (0,03).

Значения ПДК ( $\text{мг/л}$ ) ионов и веществ в воде рыбохозяйственных водоемов снижаются в ряду: серная кислота (100); карбонат натрия (5); лимонная кислота, щавелевая кислота (0,5); сульфаминовая кислота (0,3); хромовый ангидрид (0,02); ортофосфорная кислота (0,01); винная кислота (0,003).

Поэтому можно в первом приближении считать, что экологичность электролитов для электрохимического оксидирования понижается в следующем ряду: гидрокарбонатные, карбонатные, сульфатные, нитратные, фосфатные, нитритные, боратные. Для конкретного выбора состава электролита требуется также сопоставить

экспериментальные сведения о составе и количестве выделяющихся газообразных продуктов и свойствах анодных оксидных пленок (АОП) согласно их функциональному назначению.

Для получения легированных АОП кремния применяются электролиты на основе амилового спирта (АС), этиленгликоля (ЭГ) и тетрагидрофурурилового спирта (ТГФС) [2-5].

Сведения о свойствах АОП, выращенных в электролитах на основе АС, в известной нам литературе отсутствуют. ТГФС более токсичен, чем ЭГ, а у последнего меньшее значение ПДК в атмосферном воздухе, чем у пропиленгликоля. К недостатку употребления  $\text{HNO}_3$  как электропроводящей добавки в легирующих электролитах относится возможность возникновения в процессе приготовления электролитов взрывоопасного этиленгликольдинитрата. Из-за канцерогенного действия мышьяка и его соединений вместо  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  можно использовать алкиламмониевые соли арсоновых кислот, например бис-диэтиламмонийфенил arsonат  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , которые сравнительно малотоксичны.

Для увеличения степени обеспечения экологической безопасности перспективным считается употреблять в качестве компонентов электролитов для получения легированных АОП кремния малоопасных веществ, например, таких как соли аммония, в их числе - аммофоса в фосфатных электролитах [1].

При употреблении в качестве твердого диффузанта анодно-окисленных пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и термического  $\text{SiO}_2$  открывается возможность вскрывать контактные окна после диффузии без фоторезистивной маски за счет более высокой скорости травления ЛАОП, чем маскирующего покрытия. Это позволяет исключать одну фотолитографическую операцию при изготовлении диодных структур фотодиодных матриц.

При выборе состава электролита следует принимать во внимание значение критерия потенциальной экологической опасности электролита (КПЭОЭ), который определяется по выражению:

$$\text{КПЭОЭ} = \frac{C_1}{\text{ПДК}_1} + \frac{C_2}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{C_n}{\text{ПДК}_n},$$

где  $C_1, C_2, C_n$  - концентрация компонента в электролите, г/л;  
 $\text{ПДК}_1, \text{ПДК}_2, \text{ПДК}_n$  - предельно допустимая концентрация компонента в воде рыбохо-зяйственных водоемов, мг/л.

Очевидно, что электролиты с меньшими значениями КПЭОЭ, имеют более высокую степень обеспечения экологической безопасности (табл. 1).

Таблица 1

**Значения критерия потенциальной экологической  
опасности  $K_{ПЭОЭ}$   
составов электролитов для анодного окисления кремния**

№	Состав электролита	Материал анода	Концентрация комплнента, г/л	$K_{ПЭОЭ} \times 10^{-5}$
1	$HNO_3 + H_3AsO_4 +$ $C_2H_4(OH)_2$	Si	0,0056– 0,0070 0,00113– 0,02260 999,9933– 999,9704	0,040– 0,045
2	$HNO_3 + H_3PO_4 +$ $Er(NO_3)_3 +$ $+ C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00014– 0,00056 0,0000008 – 0,0100800 2,5 – 10,0 997,49986– 989,98936	0,041– 0,052
3	$HNO_3 + H_3BO_3 +$ $H_3AsO_4 +$ $+ C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00014– 0,00042 50 – 150 0,00000226– 0,00002260 949,999858– 849,999557	0,213– 0,559
4	$HNO_3 + H_3BO_3$ $Ho(NO_3)_3 +$ $+ C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00021– 0,00049 50 – 150 3– 6 946,99976– 843,99951	0,214– 0,560
5	$HNO_3 + H_3BO_3 +$ $C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00007– 0,00070 1–100 998,99993– 899,99930	39,964– 36,350
6	$HNO_3 + H_3PO_4 +$ $C_2H_4(OH)_2$	Si	0,000014– 0,000700 0,000000168 – 0,16800000 999,9999– 999,9762	40,000 – 40,016
7	$H_3AsO_4 + C_2H_4(OH)_2$	Si	0,00000452– 0,00452000 999,99999548 999,99548000	40,000 – 4,001
8	$H_3PO_4 + H_3AsO_4 +$ $C_2H_4(OH)_2$	Si	0,0084– 0,0252 ,0000226 – 0,0002260 999,991577– 999,974574	40,009 – 40,024

Дальнейшие исследования могут быть направлены на поиск составов электролитов, которые обеспечивали бы повышение степени обеспечения экологической безопасности технологических процессов анодирования кремния и его соединений и выявление новых возможностей создания полупроводниковых приборов и элементов интегральных микросхем с применением анодных оксидных пленок.

Таким образом, был рассмотрен базовый методологический подход к экологизации всех электрохимических технологических процессов и, в частности, для процессов получения анодных пленок диоксида кремния нанометровой толщины. Более подтвержденные рекомендации для выбора анодирующих растворов требуют данных о составе и количестве газов, выделяющихся при анодном окислении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Милешко Л.П. Физико-химические и экологические аспекты рационального выбора электролитов для анодного окисления металлов и полупроводников // Известия ТРТУ. 2002. № 6 (29). С. 160-163.
2. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Совместная диффузия мышьяка с фосфором или бором из анодных оксидных пленок в кремний // Физика и химия обработки материалов. 2004. №2. С. 84-86.
3. Милешко Л.П., Авдеев С.П. Влияние процесса анодного окисления кремния на параметры диффузии примесей бора и фосфора из легированных оксидных пленок // Известия вузов. Электроника. 2004. №5. С. 25-32.
4. Милешко Л.П., Варзарев Ю.Н. Анодное окисление пленок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на кремнии в боратных и фосфатных электролитах на основе этиленгликоля // Физика и химия обработки материалов. 2002. №3. С. 38-44.
5. Милешко Л.П. Анодное электролитическое легирование термических оксидных пленок // Физика и химия обработки материалов. 2002. №6. С. 55-59.



## **ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ДАТЧИКОВ АКТИВНОСТИ КАВИТАЦИИ ДЛЯ НЕОДНОРОДНЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ПОЛЕЙ**

**Введение.** Ультразвуковые колебания широко используются для интенсификации физико-химических процессов в жидкостях, например при диспергировании суспензий наночастиц [1]. Общеизвестно, что ключевым фактором при этом является кавитация – явление образования, пульсаций и захлопывания микропузырьков газа под действием переменного давления ультразвуковой частоты [2].

Датчики кавитации волноводного типа в настоящее время наиболее распространены и обладают наибольшим потенциалом. Для работы в неоднородных ультразвуковых полях они должны обладать высокой чувствительностью и хорошо улавливать изменения кавитационного поля в объеме жидкости [3].

**Методика и установка.** Общий вид использовавшейся установки представлен на рисунке 1. Рабочая емкость представляет собой ультразвуковую ванну (1), ко дну которой прикреплен пьезокерамический излучатель. В емкость опускается датчик кавитации (2), положение которого изменяется при помощи позиционирующего устройства (3). Датчик при помощи пьезопреобразователей преобразует энергию механических колебаний в электрический сигнал, поступающий на анализатор спектра (5) и кавитометр (4), который из всего спектра сигнала выделяет составляющие, обусловленные пульсацией и захлопыванием кавитационных пузырей. Данные с кавитометра поступают на компьютер (6), где в специальной программе в реальном времени можно наблюдать за изменениями показаний датчика. Постоянство температуры в реакторе обеспечивалось при помощи термостата (7).



Рисунок 1 – Установка для исследования датчиков

Ультразвуковая волна, распространяясь от дна ванны (которое является излучателем), отражается от границы раздела жидкость-газ и в результате наложения падающей и отраженной волн наблюдается стоячая волна. Так как в реальной системе происходит потери энергии и отсутствует полное отражение волны, то мы не можем наблюдать идеальную стоячую волну. Будет наблюдаться режим смешанных волн, поскольку всегда присутствует перенос энергии к местам поглощения и излучения. Несмотря на это в установке можно наблюдать чередующие минимумы и максимумы интенсивности. Доказано, что в областях с более высокой интенсивностью ультразвуковой волны захлопывание кавитационных пузырей происходит активнее.

Методика исследований будет заключаться в следующем. Датчик фиксируется у границы раздела жидкость-газ и опускается каждую секунду на 2 мм пока не достигнет дна. Это позволит получить картину распределения кавитационного поля в реакторе. Далее изменяется один из параметров конструкции датчика и опыт повторяется. Мы знаем, что реальное распределение кавитационного поля в ванне представляет собой чередующиеся минимумы и максимумы, расположенные на расстоянии половины длины волны излучателя. Изменяя различные параметры конструкции датчиков, мы сможем оценить, как влияют эти параметры на способность датчика выявлять описанные неравномерности кавитационного поля (под этим мы будем понимать разрешающую способность датчика).

**Результаты и обсуждение.** Выбор оптимального диаметра волновода является одной из важнейших задач при оптимизации конструкции датчиков. Теоретически увеличение диаметра волновода ведет к возрастанию чувствительности датчика. Это происходит потому, что вблизи большего волновода пульсирует и захлопывается большее количество кавитационных пузырьков. Следовательно, на датчик попадает большее количество ударных волн. С другой стороны, массивный волновод, внесенный в ультразвуковое поле может привести к его искажению. Для проверки данного предположения был сконструирован датчик кавитации со сменными волноводами, которые крепились к основной части при помощи резьбового соединения. Упрощенная модель такого датчика представлена на рис. 2.

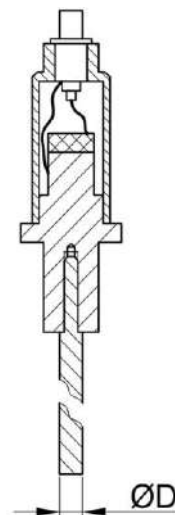


Рисунок 2 –  
Схема датчика со  
сменными  
волноводами

Зависимости активности кавитации от глубины погружения датчика для различных диаметров волновода представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3 тонкий волновод (2 мм) обеспечивает наилучшую разрешающую способность при наименьшей чувствительности, что полностью соответствует теоретическому предположению.

Датчик с таким волноводом отчетливо

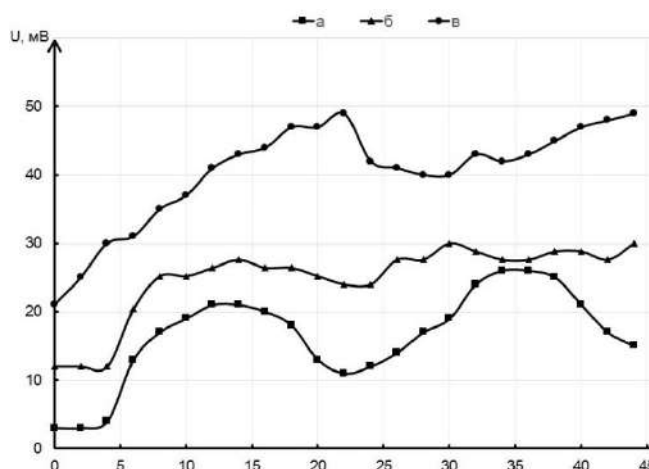


Рисунок 3 – Распределение кавитационного поля, снятое датчиком с диаметром волновода:  
а – 2 мм; б – 5 мм; в – 10 мм

выделил максимумы на уровне 13 и 35 мм, а также минимум на уровне 22 мм, чего не смог сделать датчик с волноводами диаметром 5 и 10 мм. Однако массивный волновод обеспечивает значительно большую чувствительность (более чем в 2 раза). Тем не менее можно порекомендовать использовать волновод с меньшим диаметром (2-4 мм), так как искажение ультразвукового поля в этом случае минимальны. Потерю в чувствительности можно компенсировать, например, использованием более толстого пьезопреобразователя.

Вторым важным аспектом в оптимизации конструкции волноводных датчиков является исключение влияния боковой поверхности волновода на результирующий сигнал. Датчик воспринимает механические колебания не только торцом волновода, но и его боковой поверхностью. Поэтому результирующий сигнал получается «размазанным» по объему ультразвуковой ванны (особенно при глубоком погружении датчика в жидкость). Конечно, вклад боковой поверхности на результирующий сигнал меньше чем вклад торца, но для увеличения разрешающей способности требуется избавиться от этой составляющей. Одним из способов решения данной проблемы является экранирование волновода. Для этого применялись термоусадочные резиновые трубки. Было предложено два способа экранирования. Первый заключается в плотном припаивании резиновой трубки к волноводу с помощью фена. Слой резины активно поглощает колебания, созданные кавитацией, поэтому вклад боковой поверхности уменьшается. Второй способ экранирования заключается в присутствии воздушной прослойки между металлическим волноводом и резиновым экраном.

Как видно из рис. 4 использование плотно прилегающего экрана ведет к потере чувствительности более чем в 6 раз по сравнению с неэкранированным датчиком, что ведет к нецелесообразности использования такого экрана.

Неэкранированный волновод обеспечивает наибольшую

чувствительность, однако недостаточно хорошо выделяет экстремумы кавитационного поля. Использование экрана с воздушной прослойкой между волноводом и экраном позволяет значительно увеличить разрешающую способность датчика, потеря чувствительности составляет около 30%. Использование такой конструкции наиболее оптимально, так как она совмещает в себе высокую разрешающую способность и достаточную чувствительность.

**Заключение.** На основе проведенных опытов можно дать следующие рекомендации по оптимизации конструкции датчиков

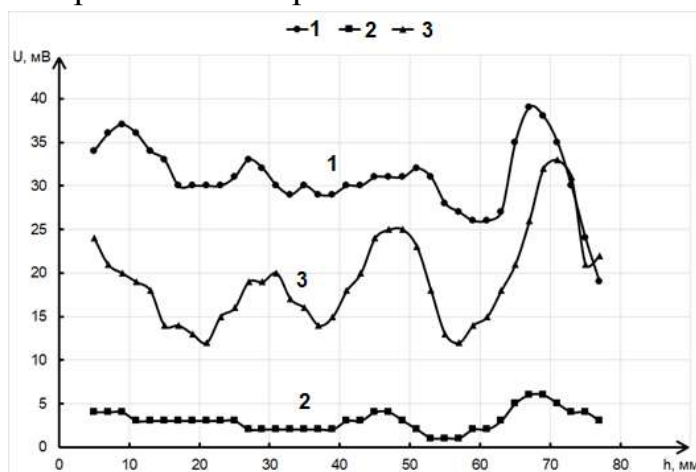


Рисунок 4 – Распределение кавитационного поля, снятое датчиком с различными видами экранирования: 1 – без экрана, 2 – припаянный экран, 3 – с воздушным зазором

кавитации для работы в неоднородных ультразвуковых полях. Использование волновода диаметром 2-4 мм позволяет существенно повысить разрешающую способность датчиков за счет минимальных искажений исходного ультразвукового поля. Для компенсации уменьшения чувствительности можно использовать более толстые пьезопреобразователи. Экранирование боковой поверхности волновода резиновым экраном с воздушным зазором между волноводом позволяет существенно повысить разрешающую способность, потеря чувствительности при этом относительно невысока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М.: Химия, 1983. – 192 С.
2. В.О. Абрамов и др. Мощный ультразвук в металлургии и машиностроении, под общ. ред. О. В. Абрамова и В. М. Приходько. Москва. Русавиа. 2006. 687 стр.
3. Daniel Sarno, Mark Hodnett, Lian Wang, Bajram Zeqiri. An objective comparison of commercially-available cavitation meters. Ultrasonics Sonochemistry. 34 (2017), P.354 – 364.

## ПОЛУЧЕНИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ BIMEVOX И НАНОПОРОШКОВ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Материалы с высокой кислородной проводимостью заслуживают внимания благодаря их возможному применению в качестве сенсоров, мембран, катализаторов, электродов и электролитов в электрохимических устройствах. BIMEVOX является многообещающим семейством материалов этого класса из-за его высокой кислородно-ионной проводимости (порядка  $10^{-3}$  См/см при 773 К) при умеренных температурах по сравнению с другими кислородно-ионными проводниками [1] и представляет интерес для создания композитных материалов.

Образцы семейства BIMEVOX состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  (BIFEVOX) и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  (BINBVOX), где  $x=0.3, 0.5$ , получены по стандартной керамической технологии. Аттестация образцов проведена при помощи рентгенофазового анализа (РФА).

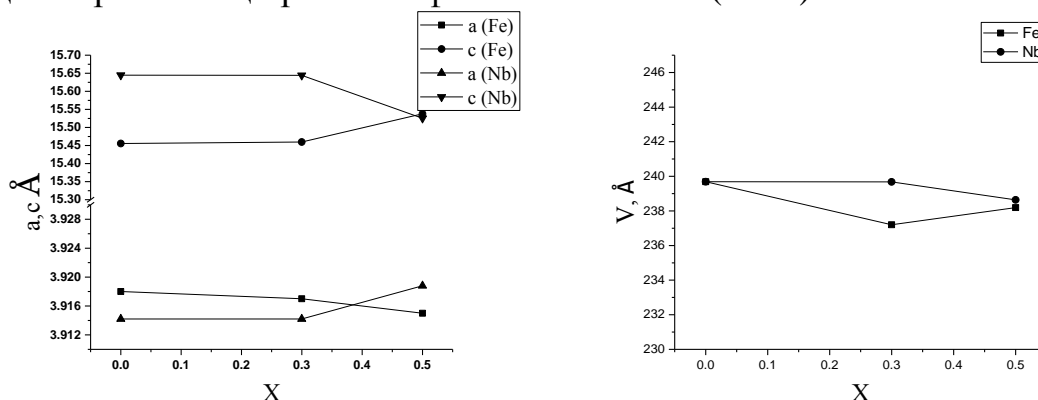


Рис.1. Кристаллографические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ ,  
где Me указан в скобках

Образцы кристаллизуются в тетрагональной установке с пространственной группой  $I4/mmm$ , т.е. отвечают высокотемпературной  $\gamma$ -модификации твердого раствора. Определены кристаллографические характеристики соединений (Рисунок 1).

Композитные материалы на основе замещенных ванадатов висмута BIFEVOX, BINBVOX получали путем механического смешения и дальнейшего отжига исходных компонентов в определенных массовых соотношениях. Нанопорошки оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  выступали в качестве второго компонента композита. Методом РФА проведена проверка химической совместимости компонентов композита и показано, что оксид висмута частично достраивает решетку BIMEVOX. Оксид железа не вступает во взаимодействие с BIMEVOX. В качестве дополнительного метода оценки фазового и элементного состава композитов была использована растровая электронная микроскопия (РЭМ) с возможностью энергодисперсионного микроанализа, подтвердившая результаты РФА.

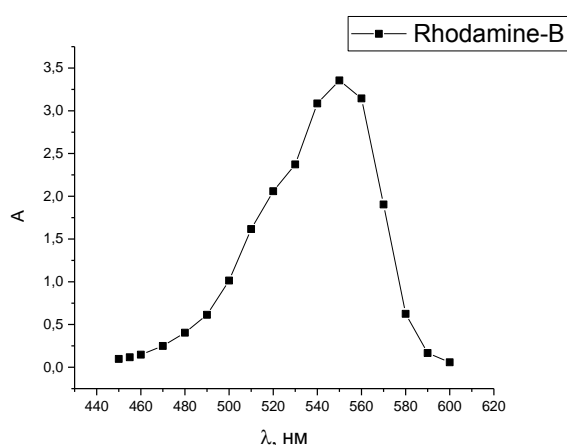


Рис. 2. Фрагмент спектра поглощения водного раствора RhB (~15 г/л): максимум приходится на 552 нм

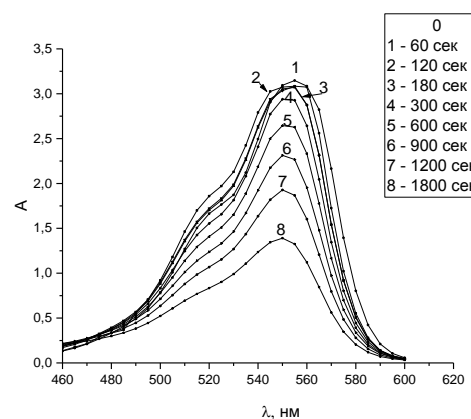


Рис. 3. Изменение спектра поглощения водного раствора RhB в ходе фотокаталитической реакции. Фотокатализатор:  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta} + 2.5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$

В качестве базовых характеристик полученных композитов исследованы их фотокаталитические и электрохимические свойства.

Как модель классического загрязнителя для исследования фотокаталитических характеристик выбран родамин-В(С). Фрагмент спектра поглощения водного раствора родамин-В с выбранной аналитической длиной волны 552 нм приведен на рисунке 2. Концентрацию родамин-В определяли фотометрическим методом. Из рисунка 3 видно, что во время эксперимента происходит снижение интенсивности линии родамин-В в ходе каталитической реакции без образования промежуточных соединений.

По результатам исследований были построены зависимости степени превращения родамина-В от времени и соответствующие кинетические кривые (Рисунок 4). Происходит модификация фотокаталитических свойств. Для композитов наблюдается обратный композиционный эффект.

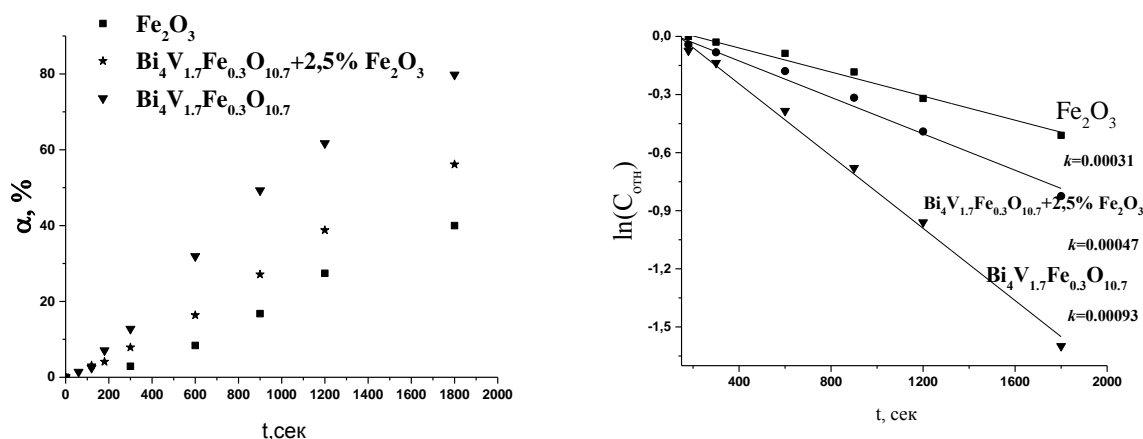


Рис. 4. Зависимость степени превращения RhB от времени воздействия излучения при использовании фотокатализаторов:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{10.7}$  с добавкой 2.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Оценены электрохимические характеристики твердых растворов и композитных материалов методом импедансной спектроскопии. Электропроводность измерена в зависимости от термодинамических параметров среды как функция температуры в диапазоне температур 1073-473 К в режиме охлаждения. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости матричных образцов (см. рисунок 5). Общий вид полученных зависимостей в Арениусовских координатах типичен для семейства BIMEVOX. Из полученных результатов следует, что композиты с концентрацией наноксидов  $x \leq 10\%$  имеют преимущественно увеличенную проводимость в сравнении с матричным соединением, что можно объяснить наличием композитного эффекта.



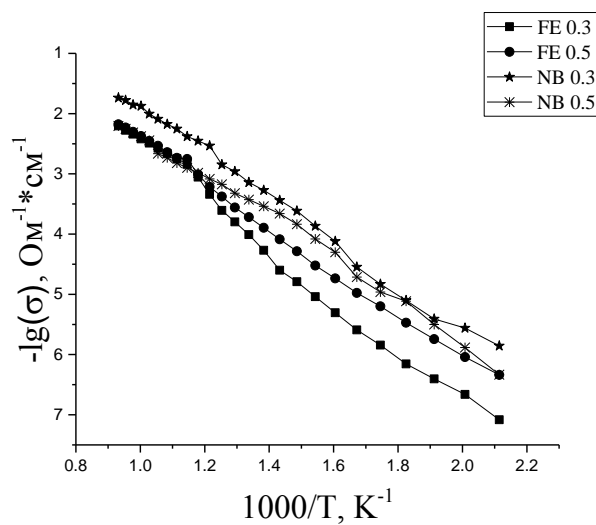


Рис. 5. Зависимость электропроводности образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  от температуры.

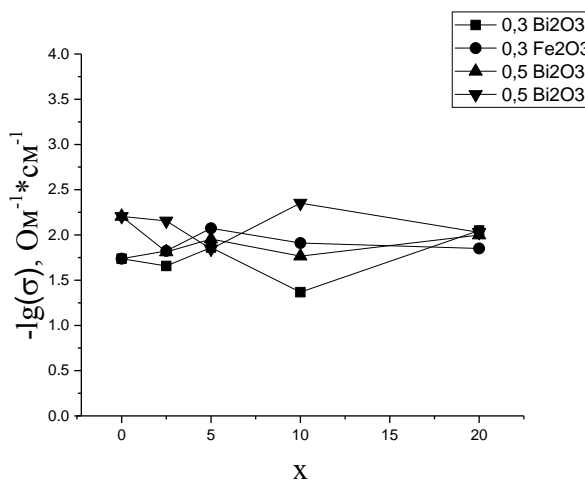


Рис.6. Концентрационные зависимости электропроводности композитов в сравнении с матричным соединением  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  при 1073 K

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Tripathy D., Pandey A. Structural and impedance studies of TiIV and NbV co-doped bismuth vanadate system // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 737. P. 136-143.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МИКРОФОТОГРАФИЙ ПОЛИАМИДНЫХ ПОРОШКОВ

В связи с реализацией технологической концепции цифровой фабрики активно развиваются аддитивные цифровые технологии, основанные на послойном наращивании структуры деталей, актуальным представляется разработка экспресс-методов анализа расходных материалов для 3D-печати.

В работе исследовался первичный и вторичный порошок на основе полиамида-12 марки PA2200 (рис.1), предназначенный для изготовления изделий методом селективного лазерного спекания (SLS).

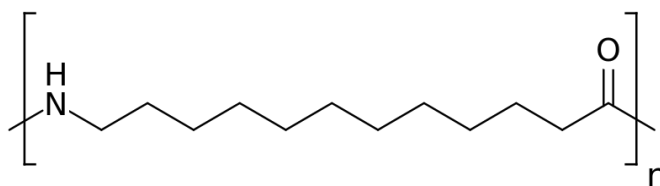


Рисунок 1 – Структурная формула полиаида-12

Цифровые изображения полимерных образцов получены в проходящем свете с использованием оптического микроскопа CarlZeissJena ERGAVAL, снабженного цифровой окулярной камерой MYscore 300 M фирмы Webbers. Оптическое увеличение - 100×, среда - воздух. Первичную обработку изображений осуществляли в программе ScoreFoto, прилагаемой к окулярной камере. Съемку проводили в режиме True color с разрешением 300 dpi (рис 2). Морфологический анализ выполняли с использованием программы ImageJ 1.45s и табличного процессора Excel [1].

Постобработка цифровых изображений состояла в ручном регулировании яркости и контрастности, выделении проекций частиц полимерного порошка (т.н. thresholding), фильтровании краевых объектов и объектов с «дырами».

Далее строилось графическое представление с заменых объектов эллипсами равной площади. Изображение с эллипсами позволяло наглядно отбраковывать неудачные кадры: перекрывающиеся эллипсы говорили о неверном отсеивании объектов [2].

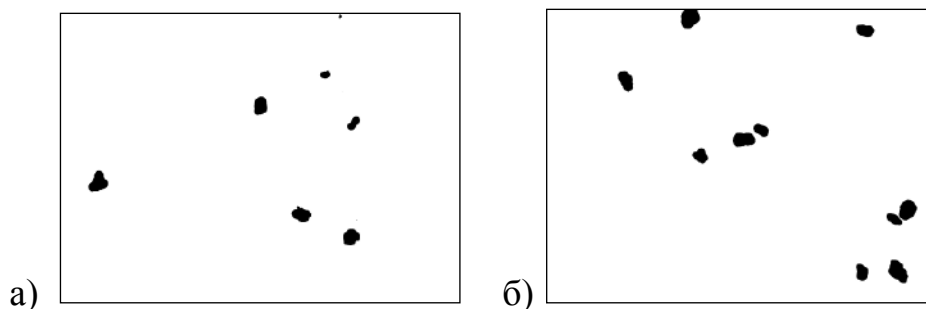


Рисунок 2 - Микрофотографии частиц первичного (а) и вторичного (б) порошков на основе полиамида-12

Дальнейшие расчеты проводились в среде табличного процесса Excel с установленным пакетом “Анализ данных”. Для визуального представления распределения статистических параметров данные отображались в виде гистограмм, где по оси абсцисс откладывались интервалы значений параметров, а по оси ординат - частота появления частиц, соответствующих значениям в выбранном интервале.

Сравнением рассчитанных в программе ImageJ параметров выявлено, что наиболее чувствительными к изменениям являются площадь частицы, диаметр Ферета (расстояние между двумя параллельными касательными к контуру частицы) и асимметричность (мера неправильности формы частицы). Анализируя гистограммы по этим параметрам, можно сделать вывод о заметных различиях между первичным и вторичным порошком: количество частиц размера, заявленного производителем, заметно снизилось, появилось большое количество частиц мелкой фракции и незначительное количество ассоциатов.

Для количественной оценки наиболее репрезентативных параметров, максимально чувствительных к изменениям для разных порошков, проведен корреляционный анализ с расчетом коэффициента корреляции (Пирсона) с помощью инструмента “Корреляция” пакета “Анализ данных”.

Результаты показаний корреляционной матрицы соответствуют визуальному анализу гистограмм и предоставляют количественную оценку исследуемых параметров (таблица).

У повторно используемого порошка выявлено увеличение доли мелкой фракции и доли частиц неправильной формы и незначительное появление ассоциатов зёрен порошка.

Анализ занимает примерно 30 минут, не требует специального оборудования и специализированного программного обеспечения, позволяет хранить результаты с возможностью повторного пересчёта и может быть рекомендован в качестве дополнительного экспресс-метода контроля качества расходных материалов для 3D-принтеров.

Таблица. Корреляционная матрица для выбранных параметров.

	Площадь1	Площадь2	Ассимет- ричность1	Ассимет- ричность2	Ферет1	Ферет2
Площадь1	1					
Площадь2	0,685	1				
Ассимет- ричность1	-0,273	-0,388	1			
Ассимет- ричность2	-0,539	-0,504	0,756	1		
Ферет1	0,513	0,117	-0,205	-0,377	1	
Ферет2	0,479	0,131	-0,181	-0,420	0,761	1

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хрипушин В.В., Мокшина Н.Я., Пахомова О.А. Оценка качества порошковых материалов для 3D-печати на основе полиамида-12 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т.84. № 5. С. 36-40. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-5-36-40.

2. Шутилин Ю.Ф., Щербакова М.С., Хрипушин В.В., Борисова И.А. Изучение характеристик порошков полимеров для 3D-печати // Вестник ВГУИТ. 2017. Т.79. № 4. С. 1-9. DOI: 10.20914/2310-1202-2017-4-1-2.

**СВОЙСТВА И ЗАКОНОМЕРНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
БЕНТОНИТА И СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ И  
НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ**

Теплофизические свойства полимеров определяют эксплуатационные условия использования полимерных материалов. Полиолефины имеют относительно низкие значения теплофизических свойств, в частности низкую температуру плавления, теплостойкость. Кроме того, в соответствии с возрастающими требованиями, большинство полимеров, включая полиолефины, должны обладать относительно высокой устойчивостью к воспламеняемости, что достигается, как правило, добавлением в их состав антипиренов непосредственно в процессе смешивания в режиме расплава. В этой связи, значительно повысился интерес к использованию экологически безопасных антипиреновых систем к числу, которых относятся полимерные нанокompозиты на основе слоистых силикатов [1,2]. Полимерно-глинистые нанокompозиты демонстрируют исключительное улучшение механических свойств, включая жесткость, прочность, стабильность размеров, значительное повышение термостабильности, а также характеристик самозатухания и огнестойкости [3]. Учитывая, что физико-механические свойства полимерных композитов зависят от их структуры и процессов, протекающих на межфазной границе, целью данной работы являлось исследовать закономерности изменения структуры и свойств нанокompозитов в зависимости от концентрации бентонита в смеси бентонит + ПЭВП/ПЭНП.

Объектом исследований являлись нанокompозиционные материалы, полученные на основе смеси промышленных образцов ПЭВП и ПЭНП в соотношении 50/50 и природного минерального наполнителя – бентонита. Нанокompозитные материалы на основе смеси ПЭВП и ПЭНП (50/50) и с разной концентрацией бентонита (1, 3, 5, 10, 20 и 30 % масс.) получали на лабораторных вальцах при температуре 150°C в пределах 8-10 минут. Далее при температуре прессования, равном 170°C формовали пластины из которых вырубали соответствующие образцы для проведения испытания.

Разрушающее напряжение, предел текучести при растяжении и относительное удлинение полученных композиций и исходного

полимера определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80. Дилатометрические исследования проводили на приборе ИИРТ-1 при нагрузке 5.3 кг и в температурном диапазоне от 180°C до комнатной температуры. Температуру плавления определяли на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия) системы Паулик-Паулик-Эрдей. Теплостойкость определяли по методу Вика (аппарат фирмы VEB Thüringer Industriewerk Rauenstein) в соответствии с ГОСТ 15088-83.

Для получения полной картины процесса кристаллизации, и влияния концентрации бентонита на температуру кристаллизации и плотность нанокompозитных материалов сначала представлялось интересным рассмотреть их теплофизические и физико-механические характеристики при различных концентрациях бентонита (таблица 1).

**Таблица-1.** Влияние концентрации бентонита на свойства нанокompозитов на основе смеси полиэтилена высокой и низкой плотности

№	Состав композита, %масс	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость, °C
1	ПЭВП/ ПЭНП	20.7	14.5	480	112
2	ПЭВП/ ПЭНП+1 Б	21.6	15.5	450	112
3	ПЭВП/ ПЭНП+3 Б	19.8	13.0	370	114
4	ПЭВП/ ПЭНП+5 Б	19.3	12.8	65	114
5	ПЭВП/ ПЭНП+10 Б	19.4	12.7	40	115
6	ПЭВП/ ПЭНП+20 Б	19.2	16.3	30	117
7	ПЭВП/ ПЭНП+30 Б	18.2	15.7	30	118

\* смесь ПЭВП и ПЭНП были взяты в соотношение 50/50, Б-бентонит

С ростом концентрации бентонита в композите наблюдается повышение теплостойкости нанокompозитов от 112 до 118°C. Повышение теплостойкости композитов связано с тем, что частицы наполнителя скапливаясь в аморфных областях увеличивают плотность всей композиции. В этом случае, определенном образом, происходит снижение подвижности «проходных» цепей, что напрямую влияет на повышение теплостойкости и температуры размягчения полимерных материалов. Подтверждением сказанному являются результаты исследования температуры плавления нанокompозитов. Согласно данным дериватографического анализа при концентрации бентонита свыше 10% масс. наблюдается некоторое возрастание температуры плавления композитных материалов, т.е. требуется больше тепловой энергии для термофлуктуационного разрушения надмолекулярной структуры композитов.

Для получения достаточно полной информации о физико-химических процессах, протекающих в структуре композитов в зависимости от температурного фактора, обратимся к результатам исследования изменения их фазового и агрегатного состояния по данным дилатометрических измерений. Полученные данные показали, что, 1 % масс. содержания бентонита в смеси ПЭНП / ПЭВП не оказывает никакого изменения на температуру начала процесса кристаллизации, и равняется 115 °С. Плотность при комнатной температуре тоже остается неизменной. Для композиционных материалов с концентрацией бентонита в диапазоне 3–30% масс. фазовый переход первого рода происходит при 110-113°С. Плотность соответствующий комнатной температуре для этих материалов закономерно увеличивается. Построенные на основе дилатометрических данных кривые зависимости изменения удельного объема от температуры показали, что с повышением количества бентонита в составе композитов удельный объем – расстояния между пачками макромолекул снижается и соответственным образом повышается плотность расплава. Методом пересечения верхних и нижних ветвей дилатометрических кривых были найдены приближенные значения температуры стеклования исследуемых нанокompозитных материалов. Температура стеклования исходного ПЭВП/ ПЭНП и его смесей с 1, 3, 5, 10, 20, 30 % масс. наполнителем соответствует к -73, -73, -73, -65, -58, -34, -34 °С. Методом вычисления  $V - V_z$  ( $V_z$  – занятой объем) был определен свободный объем ( $V_c$ ) рассматриваемых образцов. Установлено, что введение бентонита в состав полимерной смеси способствует снижению свободного удельного объема. Этот факт позволяет утверждать о том, что частицы наполнителя преимущественно встраиваются в свободный объем полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. De Oliveira, S.V., Araujo, E.M., Pereira, C.M.C., Leite, A.M.D. Polyethylene/bentonite clay nanocomposite with flame retardant properties // Polymeros-Ciencia e Tecnologia, volume 27, special issue 2017, pp. 91-98.
2. Ahmed, L., Zhang, B., Hatanaka, L.C., Mannan, M.S. Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study // Journal of loss prevention in the process industries, volume 55, 2018, pp. 381-391.
3. Kalgaonkar, R.A., Jog, J.P. 13- Polyolefin/clay nanocomposites // Edited by: P.J. Brown, K. Stevens, Nanofibers and nanotechnology in textiles. Woodhead Publishing Limited, 2007, pp. 351-385.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАУЧУКА**

Выпускаемые в настоящее время в промышленности крупнотоннажные полимеры и композиционные материалы на их основе в ряде случаев не соответствуют экстремальным требованиям условий эксплуатации. В последние десятилетия значительно возрос, и продолжает неуклонно расти практический интерес к производству и применению различных типов адгезионных композиций.

В современной технологии переработки полимеров ведущее место занимают различные методы модификации т.к. модификация в заранее заданном направлении различных полимерных материалов, выпускаемых в промышленном масштабе экономически более выгодно, чем синтез новых полимеров.

В современных технологиях переработки полимеров процессы модификации, позволяющие в заранее заданных направлениях изменять свойства полимеров и тем самым улучшать их физико-механические и эксплуатационные характеристики, занимают ведущее место. Простота, доступность и относительная дешевизна открывают широкие перспективы создания на их основе ценных композиционных материалов.

Введение реакционноспособных олигомеров или полимеров приводят к улучшению адгезии между полимерными фазами, препятствуют процессу их разделения и способствуют совмещению полимеров в межфазной зоне. Необходимость создания композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе промышленных крупнотоннажных полимеров, в том числе эластомеров, а также необходимость экономии полимерных материалов и рационального использования природного органического сырья-нефти, привели к поискам практически эффективных путей модификации полимеров в условиях традиционной переработки.

С целью изучения структуры химически модифицированного бутадиен-стирольного каучука эпихлоргидрином (ЭХГ) были изучены ИК- и ЯМР спектры.



В спектре наблюдается полосы, относящиеся к эпихлоргидрину и ослабленные полосы  $850 \delta \text{CH=}$  деформации скелета,  $970 \delta \text{CH=CH}_2$ , деформации скелета при  $750\text{--}670 \nu \text{C--Cl}$ .

При наличии в системе образовавшегося олигоэпихлоргидрина следовало ожидать небольшое увеличение поглощения в области  $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ , но этого не наблюдается. Поэтому можно предположить, что взаимодействие каучука с ЭХГ происходит по концевой хлор-группе с отрывом хлора ( $\text{HCl}$ ).

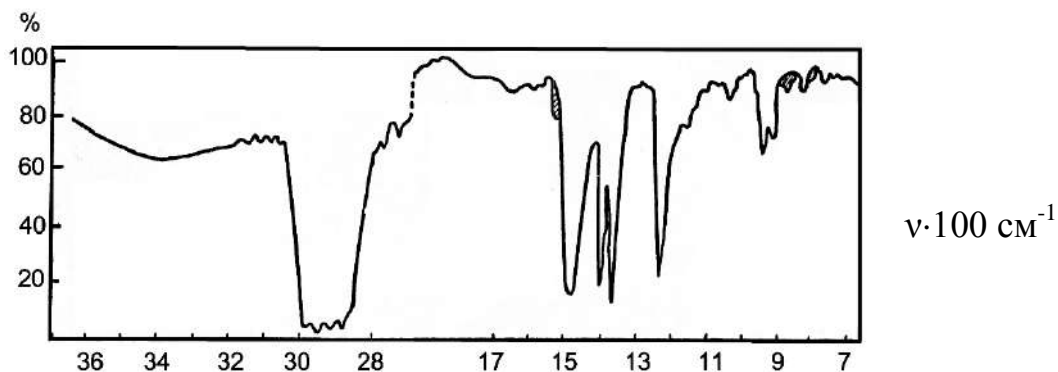


Рис.1. ИК-спектр химически модифицированного БСК (БСКХ)

На рис.2 приведен ЯМР-спектр  $^1\text{H}$  исходного БСК(1) и химически модифицированного БСК(2).

Представленный спектр указывает на наличие сигналов  $\sim 1,38$  м.д. в сильном поле принадлежащих метиленовым протонам полибутадиена. Эти сигналы свидетельствуют о том, что звенья полибутадиена находится в макромолекуле в виде блоков, включая  $\text{--CH}_2\text{--}$  групп находящихся в  $\alpha$ -положении к двойной связи полибутадиеновых звеньев.

В слабом поле в области  $\sim 2,05$  м.д сигналы отходящие от метиленовых протонов. Дублетный сигнал в слабом поле в области  $\sim 3,58$  м.д. относятся к протонам метиленовым группам  $\text{--CH}_2\text{Cl}$ .

Сравнение спектров БСК и БСКХ показывает отсутствие сигнала в области  $\sim 3,58$  м.д. (метиленовые протоны звена ЭХГ) у исходного БСК(1), что не позволяет считать полученный продукт механической смесью исходных полимеров.

Наличие этих сигналов позволяет предполагать образование химических связей между БСК и эпихлоргидрином и дает возможность сделать определенные выводы о характере строения модифицированного БСК.

Сополимеризацией бутадиен-стирольного каучука с эпихлоргидрином получены модифицированные производные этого каучука.

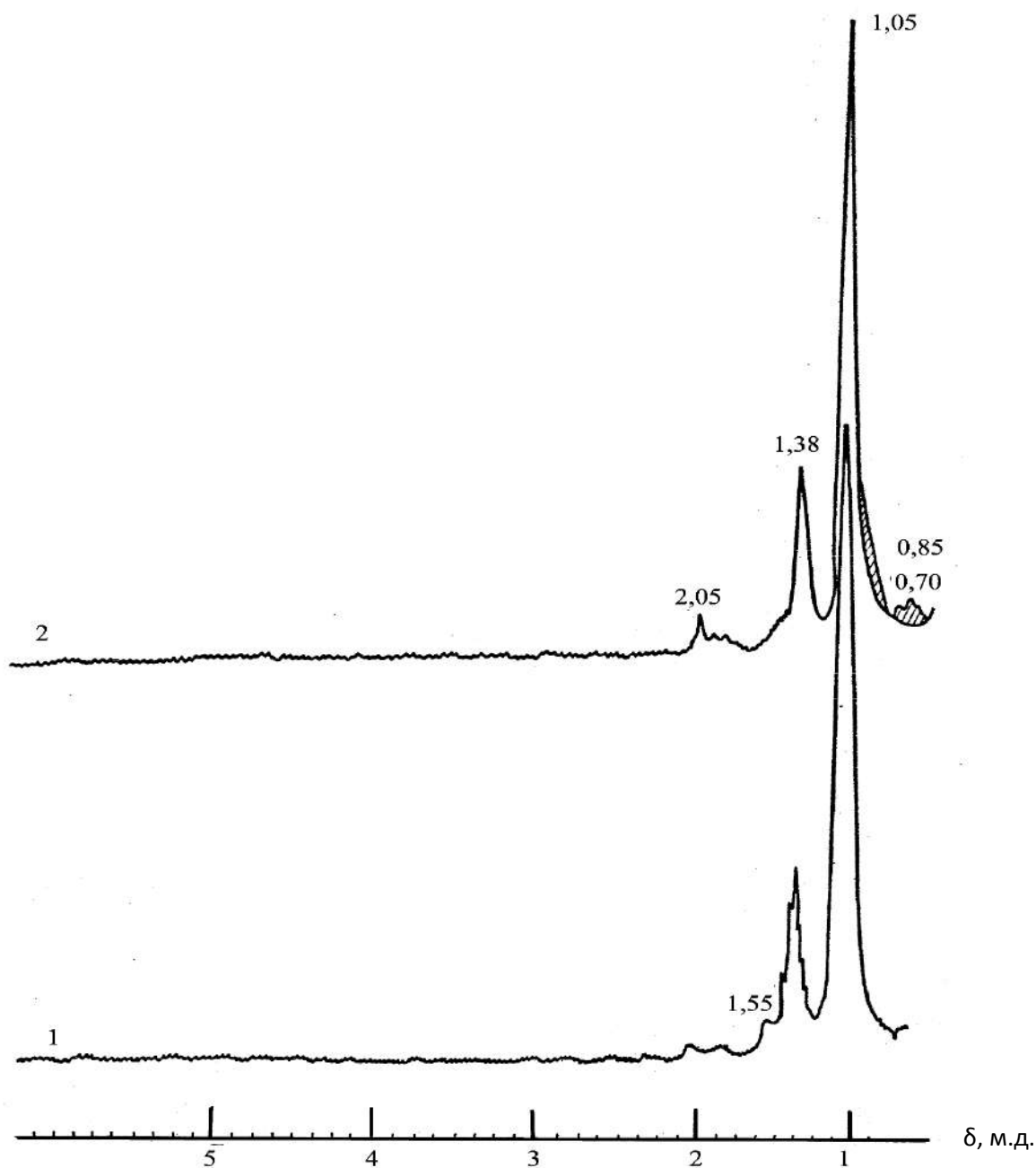


Рис.2. ЯМР-спектры исходного БСК (1) и БСК (2) химически модифицированного.

Содержание в макромолекуле БСКХ функциональной группы значительно улучшает совместимость БСК с другими синтетическими каучуками.

На основе проведенных исследований осуществлена модификация отходов производства бутадиен-стирольного каучука с дальнейшим его использованием в композиционных материалах

Содержание в макромолекуле модифицированного БСК такой активной группы, как хлор, в основной цепи и на конце

макромолекулы, улучшает ряд свойств исходного бутадиен-стирольного каучука, что, безусловно, должно сказаться на расширении традиционных областей его применения.

С целью изучения возможных областей применения модифицированного БСК были приготовлены резиновые смеси на основе БСКХ и осуществлена их вулканизация. Установлено, что у вулканизатов на основе химически модифицированного БСК увеличивается степень структурирования, улучшается сопротивление раздиру, бензо- и маслостойкость, адгезионная прочность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Онищенко З.В. Модификация эластомеров соединениями с эпоксидными, гидроксильными и аминогруппами. Тем.обзор. М.ЦНИИтэнефтехим, 1984.-72с.
2. Донцов А.А., Канаузова А.А., Литвинова Т.В. Каучук-олигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М.: Химия, 1986.-216с.
3. Мустафаева Р.Э. Получение и исследование резиновой смеси на основе изопренового и модифицированного бутадиен-стирольного каучуков. Каучук и резина. Москва 2015 №3, с.18-20

## **ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ БУТИЛКАУЧУКА И ПРИРОДНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Полимерные материалы играют большую роль, как в промышленности, так и в жизнедеятельности человека. Немалую часть занимают одноразовые латексные перчатки, производимые по маканой технологии, которые применяются в области медицины, на фармацевтических предприятиях, микроэлектронике, в быту и после однократного использования утилизируются захоронением на полигонах и пагубно влияют на окружающую среду. Решением данного вопроса может служить создание полимерных композиций для производства биodeградируемых перчаток, которые выполняют свои основные функции, и при этом способны разрушаться в окружающей среде после срока эксплуатации. В России биоразлагаемые перчатки не производятся, а основное производство такой продукции сосредоточено в Китае. Поэтому вопрос утилизации полимерных отходов является актуальной задачей.

При производстве перчаток используют различные виды латексов. Наиболее популярными являются перчатки из натурального, хлоропренового латекса, бутадиен-нитрильного латекса, а также из латекса бутилкаучука. В настоящей работе первым этапом создания маканых изделий являлось создание искусственных латексов. Получение искусственного латекса заключалось в предварительном приготовлении раствора полимера в циклогексане, эмульгировании в растворе поверхностно-активного вещества, с последующей отгонкой растворителя и образованием водной дисперсии полимера со средним диаметром латексных частиц 350-400 нм.

В качестве полимерной матрицы композиции был выбран бутилкаучук (БК). Его отличительная особенность – исключительно высокая газо- и паронепроницаемость, поэтому на основе БК изготавливают перчатки с высокой газонепроницаемостью, стойкие к разбавленным растворам кислот, щелочей и растворителям класса кетонов.[1].

Для придания биоразлагаемых свойств изделиям при получении латекса использовали в качестве эмульгатора – раствор казеината натрия. В латексную композицию вводили варьируемые

количества природного наполнителя - древесной муки - различных дисперсологических фракций.

Для создания перчаток был выбран способ коагулянтного отложения, заключающийся в том, что предварительно очищенные керамические глазированные формы плавно погружались в емкость с раствором коагулянта, извлекались из нее и затем формы погружались в емкость с латексной композицией. Образовавшийся латексный гель подвергался вулканизации, а впоследствии готовые изделия снимались с форм.

Важнейшей стадией при создании маканых изделий, влияющих на их качество, является выбор благоприятных технологических параметров: используемый коагулянт, режим маканий, время выдержки между маканиями, температура раствора коагулянта. Были получены образцы пленок с различным количеством наполнителя в диапазоне 2,5 – 25 м.ч. на 100 м.ч. полимера и при температуре раствора коагулянта от 20 до 80 °С. Таким образом, в результате проведенных исследований установлены наилучшие технологические режимы и рецепты для производства маканых изделий, содержащих природные биоразлагаемые наполнители.

Для оценки способности биodeградации полученных образцов пленок в работе использован метод определения степени разложения полимерных композитных материалов в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях.[2] На основании предварительных результатов исследования установлено, что увеличение количества природного наполнителя приводит в условиях компостирования к существенному снижению массы, значительному уменьшению толщины, прочности образцов полученных композиционных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аверко-Антонович Л.А. и др. Химия и технология синтетического каучука/ Л.А. Аверко-Антонович, Ю.О. Аверко-Антонович, И.М. Давлетбаева, П.А. Кирпичников. – М.: Химия, КолосС, 2008. – 357 с.
2. ГОСТ Р 57225-2016 (ИСО 20200:2015) Пластмассы. Определение степени разложения пластмасс в имитированных условиях компостирования при лабораторных испытаниях.

## **АДСОРБЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Процесс производственной деятельности человека играет исключительно важную роль в развитии экономики, но при этом неизбежно образование техногенных отходов, например, сточных вод, содержащих различные токсичные вещества. Высокой токсичностью обладают фенол и его производные, гербициды, нефтепродукты... Для очистки водной среды от указанных загрязнителей, с нашей точки зрения, наиболее целесообразно использовать сорбционный метод.

В последнее десятилетие появилась идея использования так называемых «адсорбентов нулевой стоимости», источниками получения которых являются отходы каких-либо процессов, например, отходы растениеводства [1]. Однако, для получения подобных активированному углю материалов из растительных отходов необходимо проводить их термическую обработку (пиролиз) в отсутствие кислорода или при его недостатке при температурах 500-1000°C. Для ограничения контакта исходных материалов с кислородом воздуха создают инертную атмосферу из газообразного азота в герметичной емкости. Этот метод, к сожалению, требует применения дорогостоящего газообразного азота, сложной и специальной аппаратуры, что значительно повышает себестоимость полученных материалов. С целью упрощения метода получения сорбентов из растительных отходов нами предложен способ, обеспечивающий ограничение контакта растительных отходов с кислородом воздуха в процессе пиролиза за счет того, что на поверхность растительного исходного сырья засыпали слой огне- и жаростойкого материала минерального происхождения, например разнофракционного песка на основе низкотемпературного тригонального кварца с преобладанием высокодисперсной фракции, бентонитоподобной глины и др. Термо- и жаростойкую емкость со смесью растительного и минерального материалов помещали в муфельную печь, пиролиз проводили в диапазоне температур 500-700°C. В настоящей работе в качестве исходного сырья использовали отходы сахарного тростника, который является главным источником

получения сахарозы во многих странах, в том числе во Вьетнаме [2]. Температура пиролиза 600°C.

Адсорбционная способность разработанных материалов в виде карбонизата (КБ) и химически активированного карбонизата (ХАК) к некоторым загрязнителям водной среды представлена в таблице 1. Эталонным образцом является коммерческий активированный уголь (КАУ) на основе кокосовой скорлупы.

*Табл. 1: Адсорбционная емкость разработанных материалов*

Образец	Адсорбционная емкость				
	Фенол (ммоль/г)	2,4-ДХФ (ммоль/г)	Глифосат (ммоль/г)	Керосин (г/г)	ДТ (г/г)
КБ	0,61	0,83	0,233	1,66	1,62
ХАК	2,24	2,45	0,245	1,66	1,62
КАУ	2,73	2,78	0,272	0,59	0,69

*2,4-ДХФ: 2,4-дихлорфенол; ДТ: дизельное топливо.*

На основе полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Для ароматических соединений: адсорбционная емкость карбонизата отходов сахарного тростника значительно меньше, чем у химически активированного карбонизата и коммерческого угля. Адсорбционная емкость образца ХАК незначительно уступает коммерческому углю КАУ. Для адсорбционной очистки воды от фенола и 2,4-ДХФ материал на основе продуктов пиролиза отходов сахарного тростника вполне может быть альтернативой для коммерческого активированного угля из скорлупы кокоса.

2. Для гербицида сплошного действия – глифосата: адсорбционная емкость карбонизата отходов сахарного тростника (КБ) незначительно меньше, чем остальных экспериментальных образцов. Использование данного материала наиболее экономически выгодно для адсорбционной очистки воды от остатков глифосата из водной среды (среди экспериментальных образцов).

3. Для нефтепродуктов (керосин и дизельное топливо): разработанные материалы на основе продуктов пиролиза отходов сахарного производства проявляют преимущества по сравнению с коммерческим активированным углем из скорлупы кокоса. Адсорбционная емкость образцов КБ и ХАК значительно выше, чем образца КАУ. При насыщении материалы из отходов сахарного тростника впитывают массу нефтепродуктов, превышающую их собственную массу в 1,62-1,67 раз. А масса поглощенных нефтепродуктов на коммерческом угле составляет 59-69%

собственной массы сорбента. Для ликвидации нефтяных разливов рекомендуем применять карбонизат отходов сахарного тростника.

**Благодарность:** Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, д.т.н., профессору Везенцеву А.И., доценту Перистой Л.Ф. (НИУ «БелГУ») и научному сотруднику, к.т.н. Соколовскому П.В. (Институт Органической Химии им. Н. Д. Зелинского, РАН) за всестороннюю помощь при выполнении настоящей работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фам Т. М. Разработка сорбентов из нетрадиционного сырья для очистки сточных вод: спец. 02.00.11 «Коллоидная химия»: автореф. дис. ... канд. тех. наук / Фам Тхань Минь. - Белгород, 2019. - 22 с.
2. Нгуен Динь Тьен, Везенцев А.И., Перистая Л.Ф., Михайлюкова М.О. Адсорбенты из отходов сахарного тростника, их применение для извлечения фенола и 2,4-дихлорфенола из водной среды. // Вестник технологического университета. № 7 (22). С. 61–65.



## **РЕГУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НАНОПОРОШКОВ Fe, Co, Ni ПРИМЕНЕНИЕМ В ХОДЕ ИХ СИНТЕЗА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

В настоящее время нанопорошки (НП) Fe, Co, Ni благодаря своим особым свойствам широко применяются в различных областях техники и промышленности. Например, НП Fe, Co, Ni используются для создания магнитных материалов нового поколения, электропроводящих покрытий, катализаторов, адсорбционных материалов, применяются в промышленности и т.д. [1-4]. Свойства НП Fe, Co, Ni главным образом зависят от их дисперсности. Применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в процессе получения НП металлов является эффективным способом для регулирования их дисперсности.

НП Fe, Co, Ni получали химико-металлургическим методом, заключающим в осаждении их гидроксидных соединений с последующим водородным восстановлением. В качестве прекурсоров для получения гидроксидов металлов использовали 10 % водные растворы нитратов. Осаждение проводили 10 % раствором щелочи NaOH в присутствии ПАВ, добавленных с целью регулирования дисперсности образцов. В качестве ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия  $C_{12}H_{25}NaO_4S$  (ДСН) 0,1 % и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты  $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2$  (ЭДТА) 0,3 %. Полученные осадки отмывали на центрифуге, сушили и восстанавливали водородом в течение 3 часов при температурах 400, 285, 280 °С для получения НП Fe, Co, Ni, соответственно.

Изучение свойства полученных образцов проведено методами рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной адсорбции азота БЭТ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результат РФА полученных образцов НП Fe, Co, Ni показывает, что все они содержат чистую металлическую фазу. На основе данных РФА было построено распределение кристаллитов НП металлов по размерам ОКР (область когерентного рассеяния) и рассчитаны их значения при различных условиях (рис. 1) [5]. Наименьшими размерами ОКР характеризуются образцы, полученные с использованием ДСН 0,1 % (30 нм для Co и 41 нм для Ni).

Кристаллиты НП Co и Ni, полученные при добавлении ЭДТА 0,3 % обладают наибольшим средним размером ОКР (36 нм для Co и 73 нм для Ni), при этом они имеют более узкое распределение.

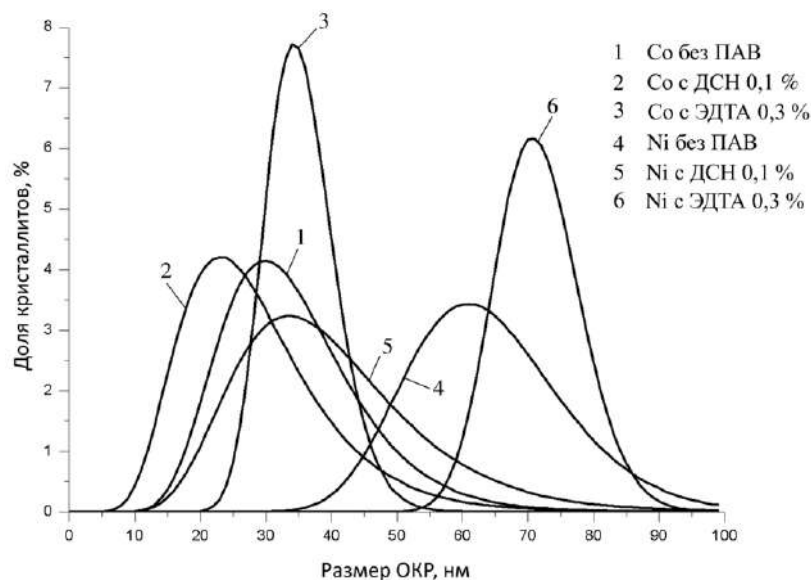


Рис. 1. Распределение кристаллитов НП Co и Ni по размерам ОКР при различных условиях

Результат измерения удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) образцов (таблица 1) показал, что для всех НП металлов, добавление ДСН 0,1 % приводит к уменьшению среднего размера полученных частиц, а в присутствии ЭДТА 0,3 % образуются более крупные наночастицы металлов.

Таблица 1. Величины удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) НП Fe, Co, Ni и среднего размера ( $D_{ср}$ ) их наночастиц, рассчитанного по данным  $S_{уд}$

Условия осаждения гидроксидов	$T_{во}$ сст, °C	Ме таллы	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$D_{ср}$ , нм (по $S_{уд}$ )
без ПАВ	40 0	Fe	7,3	105
с ДСН 0,1%			7,7	99
с ЭДТА 0,3%			5,8	131
без ПАВ	28 5	Co	6,0	112
с ДСН 0,1%			7,5	90
с ЭДТА 0,3%			4,7	143
без ПАВ	28 0	Ni	7,0	96
с ДСН 0,1%			8,4	80
с ЭДТА 0,3%			2,3	293

Сравнивая результаты, можно сделать вывод, что наиболее эффективно на величину  $S_{уд}$  НП металлов влияет ДСН. Использование ДСН 0,1 % приводит к увеличению  $S_{уд}$ , по сравнению с образцами без ПАВ, соответственно, средний размер полученных наночастиц при наличии ДСН уменьшается. При использовании ЭДТА 0,3 % наблюдается увеличение  $S_{уд}$  по сравнению с образцами без ПАВ, т.е. средний размер полученных наночастиц при этом увеличивается.

Из СЭМ-микрофотографий образцов (рис. 2) показано, что добавление ПАВ в исходную среду синтеза гидроксидных соединений заметно влияет на дисперсность полученных НП.

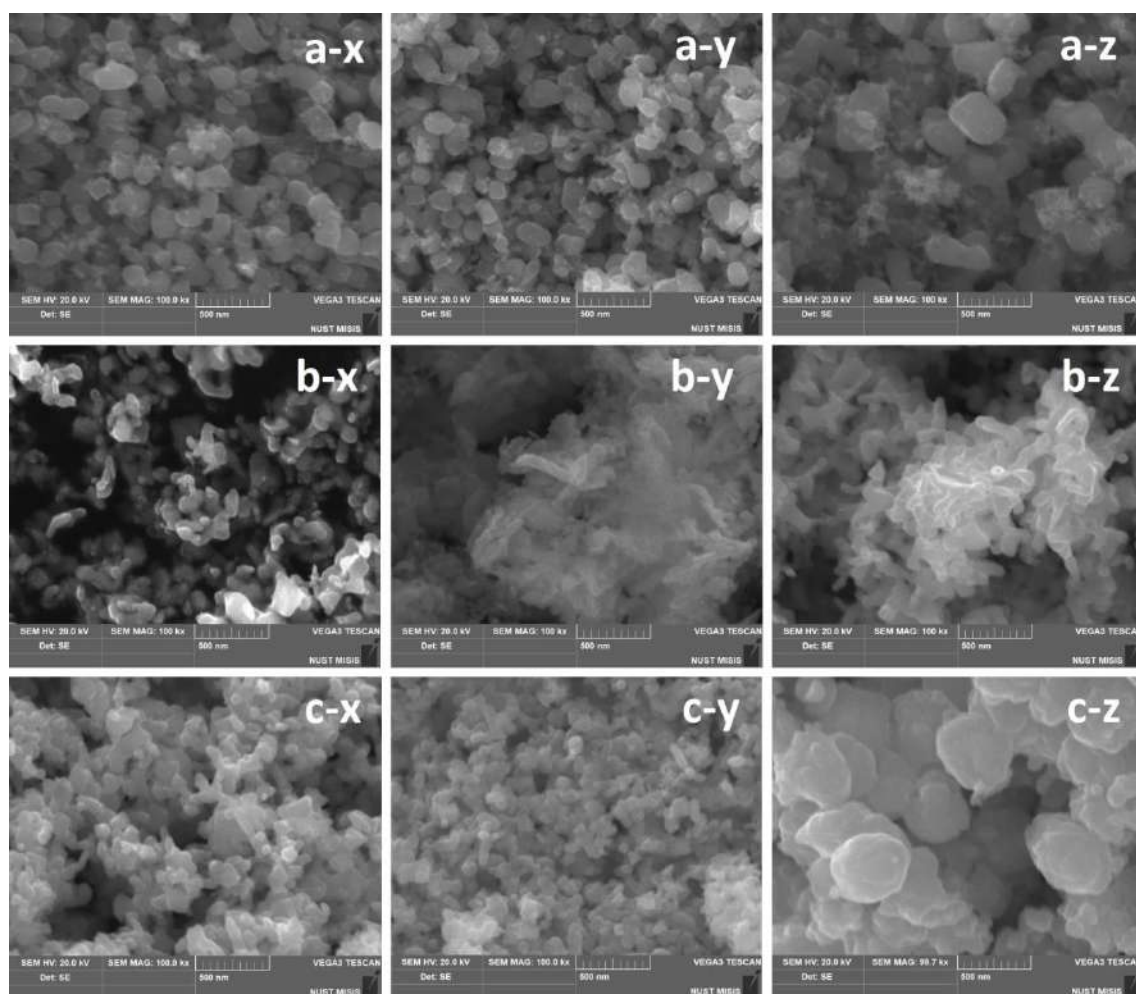


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии НП: Fe (a), Co (b), Ni (c) при различных условиях: без ПАВ (x), с 0,1 % ДСН (y), с 0,3 % ЭДТА (z)

Для всех НП Fe, Co, Ni, полученных при добавлении 0,1 % ДСН наблюдается уменьшение среднего размера частиц, а при использовании 0,3 % ЭДТА наблюдается обратное влияние, рост среднего размера частиц по сравнению с образцами без ПАВ. Эти

результаты согласуются с данными по измерению удельной поверхности полученных образцов.

Выводы:

- Показано, что использование ПАВ в исходную реакционную среду при осаждении гидроксидных прекурсоров позволяет регулировать дисперсность полученных частиц НП Fe, Co, Ni.

- Установлено, что добавление ДСН 0,1 % в исходные растворы осаждения приводит к уменьшению среднего размера частиц НП Fe, Co, Ni. Добавление ЭДТА 0,3 % приводит к значительному увеличению их среднего размера.

- Использование ЭДТА 0,3 % при осаждении гидроксидов металлов позволяет получить металлические НП с наиболее узким распределением кристаллитов по размерам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Chao'en Li, Lisa Wong, Lianguang Tang, Nicola Scarlett, Ken Chiang, Jim Patel, Nicholas Burke, Valérie Sage. Kinetic modelling of temperature-programmed reduction of cobalt oxide by hydrogen. *Applied Catalysis A: General*. 2017. V. 537. P. 1-11.

2 Левина В.В. Получение одно- и двухкомпонентных наноматериалов на основе железа, никеля, меди, кобальта методом химического диспергирования. Диссертация докт. техн. наук. М.: МИСиС. 2005. 329 с.

3 Zhu W., Dong X., Huang H., Qi M. Iron nanoparticles-based magnetorheological fluids: A balance between MR effect and sedimentation stability. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. V. 491. P. 165556-165561.

4 Jyoti Chaudhary, Giriraj Tailor, B L Yadav, Oshon Michael. Synthesis and biological function of Nickel and Copper nanoparticles. *Heliyon*. 2019. V. 5. I. 6. P. 1878-1882.

5 Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Ультрадисперсные среды. Метод рентгеновской дифрактометрии для исследования материалов. Учебное пособие. М.: МИСиС. 2007. 60 с.

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

На сегодняшний день высокая стоимость солнечного электричества (0,2–0,25 долл. /кВт·ч против 0,03–0,05 долл. США за 1 кВт·ч электроэнергии для бытовых нужд) не позволяет широко использовать энергию Солнца в качестве альтернативного источника (доля солнечной энергетики составляет менее 0,1 % от общей мировой энергетики). Основные пути повышения эффективности производства электроэнергии кремниевыми солнечными батареями – это снижение их стоимости и увеличение коэффициента полезного действия (КПД). Повышение КПД может быть достигнуто за счет покрытия поверхности Si-пластин структурно совершенными нитевидными нанокристаллами (ННК), обеспечивающими высокую оптическую эффективность поглощения света.

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза массивов ННК Si, пригодных для создания поверхностных светоулавливающих структур солнечных элементов (СЭ) с улучшенными фотовольтаическими характеристиками.

Для достижения целей работы на поверхности полированных монокристаллических пластин Si выращивались конусовидные (острийные) ННК с различными поперечными размерами и конусностью (отношением разности радиусов в основании ННК и у его вершины к длине кристалла). Массивы ННК Si формировались по схеме пар→капля жидкости→кристалл (ПЖК) при температуре в интервале 1000–1050 °С в потоке  $H_2$  с использованием  $SiCl_4$  на CZ-пластинах Si (111) с высокой степенью вертикальной ориентации и средней скоростью роста 1–2 мкм/мин (рис. 1). При этом молярное

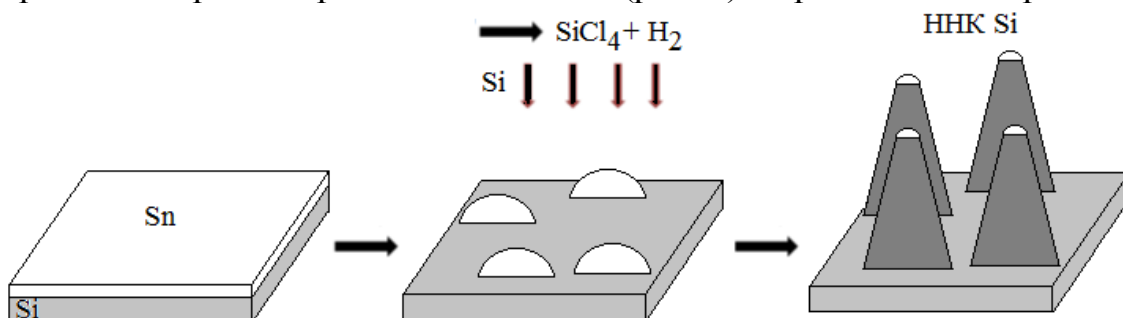


Рис.1. Схема реализации механизма ПЖК-роста ННК

отношение компонентов газовой фазы  $n=[MSiCl_4]/[H_2]$  устанавливалось в интервале  $0,01 < n < 0,025$ , а осаждение Si проводилось до полного израсходования катализатора [1]. В качестве катализатора роста ННК использовалось олово, являющееся изовалентной примесью в Si и не создающее эффективных центров рекомбинации неосновных носителей заряда.

При ПЖК-росте капля Sn образует жидкий сплав с Si при температуре выше температуры эвтектики двухкомпонентного сплава Sn-Si ( $\sim 232^\circ\text{C}$ ). Поскольку в результате химической реакции  $SiCl_4(g) + 2H_2(g) = Si(тв) + 4HCl(g)$  атомарный Si продолжает вводиться в каплю, сплав Sn-Si становится пересыщенным, и твердый кремний выпадает в осадок, образуя ННК.

Основной причиной образования конусных ННК является химическое взаимодействие Sn-катализатора с агрессивными компонентами газовой фазы, вследствие чего по мере роста ННК уменьшаются объем капли и радиус кристалла (рис. 2) [2]. На фазовой диаграмме Sn-Si эвтектическая точка близка к чистому металлическому компоненту, растворимость Si в капле мала, а само олово имеет невысокое поверхностное натяжение, что обеспечивает его интенсивное химическое испарение в процессе роста ННК.

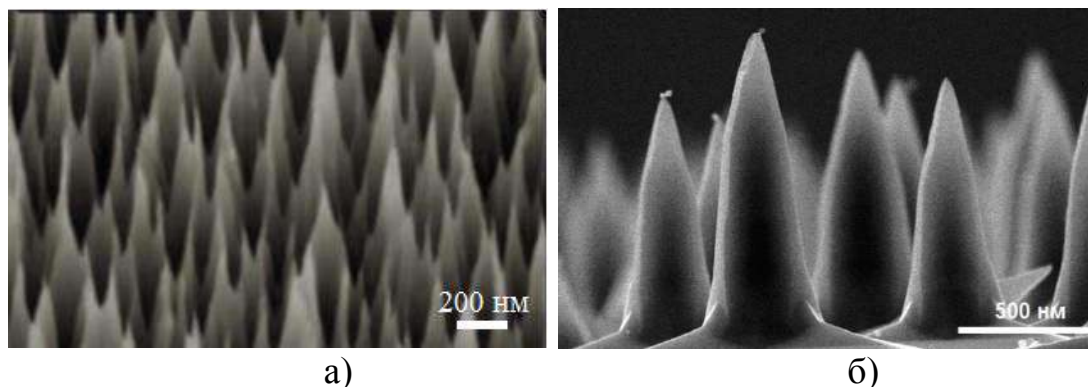


Рис. 2. Массивы острийных ННК Si разных диаметров (а, б)

На рис. 3 показана спектральная характеристика отражательной способности полученных массивов ННК Si и стандартных полированных Si-пластин (111). Полученные образцы ННК, имеющие диаметры у основания 650–750 нм (рис. 1 а), в интервале длин волн от 650 до 750 нм имеют показатель менее 0,1%, что является одним из наиболее низких значений данного показателя для известных из литературы образцов аналогичных материалов [10]. При этом установлено, что в видимой области спектра оптическое отражение зависит от размеров ННК: минимальное значение коэффициента отражения  $R_f$  (менее 0,1 %) достигается при диаметрах ННК у

основания 650–750 нм и длине  $\sim 1,5$  мкм, при диаметрах кристаллов 200–300 нм и менее  $R_f \approx 0,4$  %, а при поперечных размерах ННК в интервале 1–10 мкм  $R_f$  от размеров ННК практически не зависит. За пределами указанного спектрального диапазона, в частности в области ультрафиолетового излучения ( $\lambda=300\text{--}400$  нм) и в инфракрасной области спектра, коэффициент отражения несколько увеличивается, но все равно остается менее 2 %. Для сравнения на рис. 2 приведена зависимость  $R_f$  от  $\lambda$  для полированной пластины монокристаллического Si. Можно видеть, что у плоской Si-пластины средний показатель отражения составляет  $\sim 30$  %, что более чем в 300 раз превышает таковой для исследуемых образцов острых ННК.

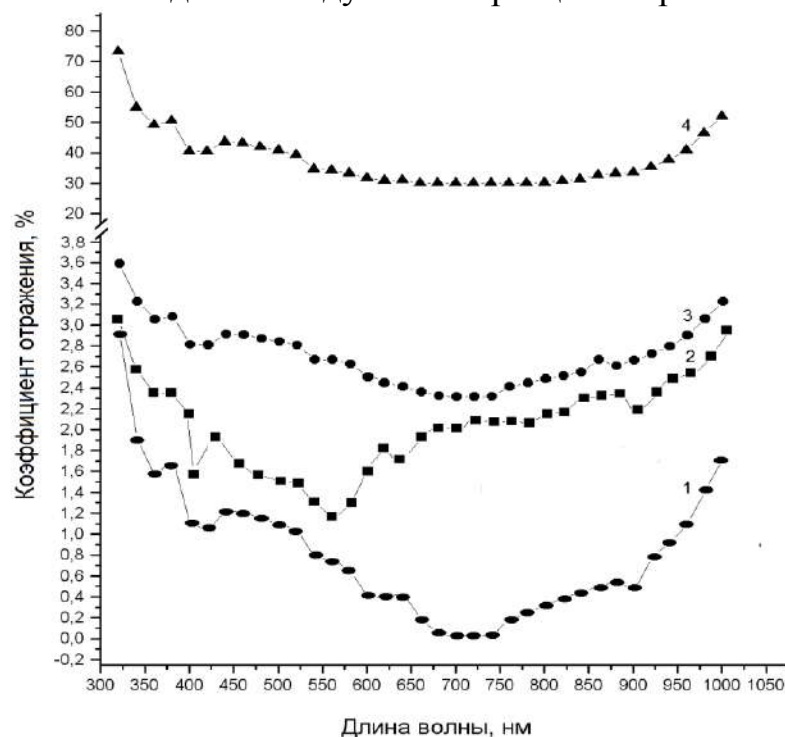


Рис. 3. Спектральная характеристика коэффициента отражения массивов ННК Si (1 - острые ННК с диаметрами 650–750 нм; 2 - острые ННК с диаметрами 200–300 нм, 3 - пирамидальные ННК с поперечным размером  $\sim 10$  мкм, 4 - полированные Si-пластины) для условий нормального падения лучей света

Структура поверхности из острых ННК, очевидно, действует как дополнительная световая ловушка и улучшает поглощение света в широком диапазоне длин волн и углов падения, увеличивая эффективную площадь поверхности захвата световой волны. Кроме того, массивы ННК увеличивают длину пути прохождения рассеянного света. При этом, светоулавливающий слой из острых ННК субмикрометровой толщины имеет градиентный показатель



преломления между показателем преломления Si и показателем преломления воздуха, расположенного над ним сверху, что в совокупности обеспечивает пониженную отражательную способность.

Помимо эффективного оптического поглощения уникальным преимуществом ННК в солнечных батареях является возможность создавать коаксиальные p-n переходы, как показано на рис. 4. Достоинство коаксиального p-n-перехода состоит в том, что благодаря коаксиальной конструкции возможно обеспечить путь транспорта возбужденных фотонами электронов до области пространственного заряда p-n-перехода в Si-микроструктуре значительно меньше оптической глубины поглощения света в кремнии (эффективная длина затухания света в Si составляет  $\sim 5$  мкм). Фотоэлементы солнечных батарей должны быть достаточной толщины, чтобы поглотить весь падающий свет, а, с другой стороны, они должны быть тонкими, чтобы минимизировать рекомбинационные потери на пути транспорта, например, электронов. Видим, что данные взаимоисключающие требования к СЭ легко удовлетворяются в конструкции коаксиального p-n-перехода.

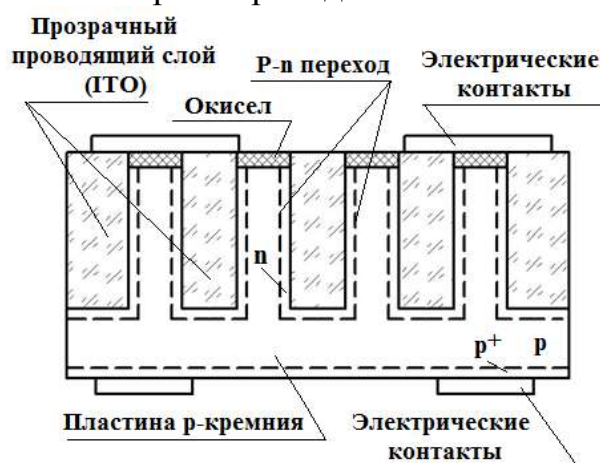


Рис. 4. Структура кремниевого фотопреобразователя, модифицированного ННК

Список литературы:

1. Патент РФ №2653026 Способ выращивания острийных нитевидных кристаллов кремния / В.А.Небольсин, А.И.Дунаев, А.Ф.Татаренков, А.С. Самофалова. Зарегистр. в ФИПС 04.05.2018 г.
2. Небольсин В.А., Корнеева А.Н., Сушко Т.И., Щетинин А.А. О механизме роста нитевидных кристаллов пар-жидкость-кристалл // Вестник ВГТУ, 2000. №1-7. С.65-69.



## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД**

В Украине есть острая потребность в меди, которая используется очень широко в электротехнической промышленности и других отраслях. В то же время в Украине неизвестны разведанные месторождения медных руд. Перспективные и прогнозные ресурсы медных руд оценены: в Волынском регионе, на Донбассе и в Днепровско-донецкой впадине в пределах Украинского щита в Средне-Приднепровском и Волынском регионах. Общие ресурсы руд Волынского района со средним содержанием меди 1,0 % оцениваются в 28 млн.т металла. Все изложенное свидетельствует о недостатке залежей медных руд в Украине. Ежегодные потребности Украины в этом металле составляют приблизительно 120—140 тысяч тонн, двадцать процентов из которых обеспечиваются собственным медным утилем, а остальные потребности в виде черновой меди приходится завозить из соседних России и Польши.

В Украине минерально-сырьевая база цветной металлургии недостаточна, и много предприятий этой отрасли работают на привозном сырье или переплавляют утиль цветных металлов. При размещении этих предприятий также учитываются потребительский, транспортный и экологический факторы. Цветная металлургия является загрязнителем окружающей среды и главным источником поступления тяжелых металлов.

Специфика твердых отходов производства заключается в том, что в малых количествах они не оказывают заметного влияния на окружающую среду, а в больших концентрациях становятся экологическим бедствием. Проблема утилизации отходов промышленного и бытового происхождения приобретает в данное время все более острый характер в связи с тем, что объемы генерирования отходов постоянно возрастают, тогда как темпы их переработки несравненно малы. В результате к настоящему времени накоплены сотни миллионов тонн разных твердых отходов, которые необходимо перерабатывать и обезвреживать. Масштабы ежегодного продуцирования и накопления твердых отходов требуют создания мощных перерабатывающих установок производительностью, измеренной миллионами тонн в год с их промышленным освоением.

Это целесообразно осуществлять на базе уже имеющихся проектов, освоенных передовыми странами. Специфика твердых отходов производства заключается в том, что в малых количествах они не оказывают заметного влияния на окружающую среду, а в больших сосредоточениях становятся экологическим бедствием.

В то же время источником пополнения ресурсов утиля цветных металлов частично может стать производство плат и гальваники, где медь используется в качестве проводникового материала и стравливается в процессе подготовки поверхности к использованию (нанесение рисунка и стравливание).

Обследования показали, что предприятиями, которые занимаются изготовлением печатных плат сбрасывается в сточные воды целый спектр металлов – медь, железо, никель, хром и т.д. Так при годовой односменной работе линии травления печатных плат производительностью  $14 \text{ м}^2/\text{час}$  будет изготовлено почти  $28000 \text{ м}^2$  заготовок, а количество выделенного металла (меди) составит приблизительно 14 тн, что при цене 85 грн/кг составит  $14000 \text{ кг} \cdot 85 \text{ грн/кг} = 1190000 \text{ грн}$ . Или в долларовом эквиваленте \$44000.

Этот металл может быть повторно использован при использовании решений электрохимической регенерации травильных растворов одновременно с основным процессом. Так количество металла, которое будет стравливаться при возобновлении промышленного производства плат может составить (при односменной работе и количестве линий в работе 350 шт)  $14000 \text{ кг} \cdot 350 = 4900000 \text{ кг} = 4900 \text{ тн}$ .

Негативной стороной производства печатных плат может стать образование шламов. Для примера рассмотрим состояние с образованием шламов при работе линий травления печатных плат. При производительности линии травления  $14 \text{ м}^2/\text{ч}$  количество шламов за 8 ч работы достигнет величины более 110 кг, что при месячной односменной работе составит 2400-2500 кг.

Современные предприятия, которые в лучшее для производства время, вырабатывали приблизительно  $4 \cdot 10^3 \text{ м}^2$  плат, накопили на своей территории по 1000-3000 тонн и более в виде шламов, которые сохраняются в емкостях, полиэтиленовых мешках и попадают под действие атмосферных осадков. В процессе действия на них атмосферных осадков соли вымываются и переходят в грунт, поверхностные воды, загрязняя окружающую среду и повышая уровень экологической опасности. Поэтому электрохимическая регенерация растворов является основой для получения медного сырья и повышения экологической безопасности территорий производства плат.

Учитывая факт создания оборудования, которое представляется экологически безопасным и энергосберегающим, мы имеем возможность оценить, как обеспечиваются экономические показатели

созданного на основе данного исследования оборудование. При этом мы должны учитывать конкретные параметры установок, которые создают возможность повторного использования водных растворов без сброса на очистные сооружения, как предприятия, так и города.

При определении экономической целесообразности мы должны выходить из критерия уменьшения нанесения вреда окружающей среде. Расчет экономической эффективности от внедрения нового оборудования проводился на годовую программу производства заготовок и в долларовом эквиваленте составил **\$63000**. Внедрение новой технологии очистки сточных вод только одной установкой, кроме экономического эффекта, улучшит состояние окружающей среды и даст возможность реализации экологически безопасного процесса утилизации меди.

При оценке опасности для окружающей среды шлама-отходов производства плат и гальваники учитывают миграционную способность химических веществ в поверхностные и подземные воды, накопление в почве и растениях, которые выражают через растворимость химических соединений в воде. Токсичность отходов характеризуется предельно допустимой концентрацией (ПДК) веществ в почве и их содержание в общей массе шлама. Индекс опасности отдельного химического вещества определяется по формуле:

$$K_i = \frac{ПДК_i}{(S + C_{\text{в}})_i}, \quad (1)$$

где,  $K_i$  - индекс опасности;  $ПДК_i$  - предельно допустимая концентрация в почве опасного химического вещества, которое содержится в отходах, мг/кг почвы;  $S$  - коэффициент растворимости химического вещества в воде;  $C_{\text{в}}$  - содержание химического вещества в общей массе отходов, мг/кг;

$i$  - порядковый номер данного вещества.

Результаты расчета суммарного индекса опасности шлама до удаления медных соединений на одном из предприятий Украины представлены в табл.1.

Таблица 1.

Результаты расчета суммарного индекса опасности шлама

Группа веществ	$ПДК_i$ мг/кг	$(S + C_{\text{в}})_i$ мг/кг	$K_i$
Соединения меди	3	73,98	0,040
		21,15	0,141

После удаления медных соединений из сточных вод (не преобразованных в шламы) суммарный индекс опасности становится практически таким, который не несет опасности (см. табл.2).

Таблица 2.

Результаты расчета суммарного индекса опасности шлама производства плат и гальваники после внедрения мероприятий удаления меди

Группа веществ	$ПДК_i$ , мг/кг	$(S + C_B)_i$ , мг/кг	$K_i$
Соединения меди	3	0,01	300,0
		0,03	100,0

**Выводы.** Проблема повышения экологической безопасности территорий, поддающихся техногенной нагрузке в процессе производства плат и гальваники, требует комплексного подхода для ее решения, которое заключается как в превентивном, так и в комплексе предохранительных ликвидационных мер.

То есть предприятиями должны разрабатываться комплексы мероприятий по обращению с отходами, среди которых могут быть наиболее экологически безопасными и экономически эффективными повторное использование отдельных составляющих, а также использование шламов, с получением строительных материалов, удобрения сельскохозяйственных угодий, под жестким контролем соответствующих экологических служб предприятий и государственных органов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гірничий Закон України від 6.10.1999 №1127-XIV // Відомості Верховної Ради України (ВВР), 1999, № 50, ст.433 [Электронный ресурс] // Верховна Рада України-1994-2018-Режим доступа <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/1127-14> - дата доступа 28.03.2018
2. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / В. С. Білецький [і др.]. за ред. В. С. Білецького. — Донецьк : Східний видавничий дім, 2004—2013.
3. Кольорова металургія України. / І.Ф. Червоний [і др.]. за ред І.Ф. Червоного Т. 1, ч. 1: монографія. – Запоріжжя: ЗДІА, 2014.- 380 с.
4. Нестер А.А. Монографія. Очистка стічних вод виробництва друкованих плат / А.А. Нестер. Видавництво Хмельницького національного університету, 2016. 219 с.
5. Вредные химические вещества: Неорганические соединения элементов I - IV групп: Справочник / В.А.Филов. под общей ред. В.А.Филова. - Л.: "Химия", Ленинградское отделение. - 1988. - 512 с.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ ВАНАДИЕМ И ВИСМУТОМ

Соединения со структурой шеелита, отвечающие общей формуле  $ABO_4$  и обладающие разнообразными функциональными характеристиками являются актуальными объектами фундаментальных и прикладных исследований. Одним из механизмов регуляции разнообразных химико-физических свойств является образование катионных вакансий при введении гетеровалентных ионов в А и В подрешетку. При этом варьирование концентраций ионов - допантов позволяет проследить закономерность состава-структура-свойства. Данная работа посвящена исследованию замещенных висмутом и ванадием молибдатов  $CaMoO_4$  и  $SrMoO_4$ , содержащих различное количество допантов и катионных вакансий.

Внедрение трехвалентного иона в катионную подрешетку сложного оксида  $ABO_4$  возможно при образовании кислородно-избыточных фаз типа  $A_{1-x}Me^{+3}_xBO^{4+}_{x/2}$  [1-2]; или путем формирования катион-дефицитных фаз  $A^{+2}_{1-3x}Me^{+3}_{2x\Box_x}MoO_4$  [3]. При этом катионные вакансии, характер их упорядочения и влияние на искаженность структуры становятся важным фактором в регулировании физико-химических свойств веществ. Поэтому объектами данной работы стали именно катион-дефицитные фазы состава  $Ca_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$  и  $Sr_{1-1.5x}Bi_{x\Box_{0.5x}}MoO_4$ . Другим путем компенсации избыточного заряда трехвалентного металла является введение однозарядного элемента в подрешетку А или пятизарядного элемента в подрешетку В. И если первый случай довольно хорошо исследован [4], то работ, посвященных второму механизму, крайне мало. Например, для  $Me^{+3} = Bi$  описана только серия  $Ca_{1-y}Bi_yMo_{1-y}V_yO_4$ . Данная работа направлена на восполнение нехватки подобной информации, в частности, о возможности совмещения данных механизмов (с образованием вакансий и через введение пятизарядного иона). Как итог, в настоящей работе синтезированы и исследованы составы:  $Ca_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$  ( $x=0.2125$ );  $Sr_{1-1.5x}Bi_{x\Box_{0.5x}}MoO_4$  ( $x\leq 0.5$ ,  $\Delta x=0.05$ );  $Ca_{1-y-1.5x}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$  ( $x\leq 0.4$ ,  $\Delta x=0.1$ ,  $y\leq 0.3$ ,  $\Delta y=0.1$ );  $Sr_{1-y-1.5x}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$  ( $x\leq 0.4$ ,  $\Delta x=0.1$ ,  $y\leq 0.3$ ,  $\Delta y=0.1$ );

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии в три стадии, температуру повышали ступенчато в диапазоне 823–923 К через каждые 50 К и выдерживали на каждой стадии 10 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания, фазовый состав контролировали методом РФА (с использованием дифрактометра BrukerAdvance D8, ЦКП «Урал-М», ИМЕТ УрО РАН). Типичные рентгенограммы представлены на рисунке 1. Определены концентрационные границы областей гомогенности и границы существования полиморфных модификаций. Рассчитаны параметры элементарной ячейки (см. таблица 1).

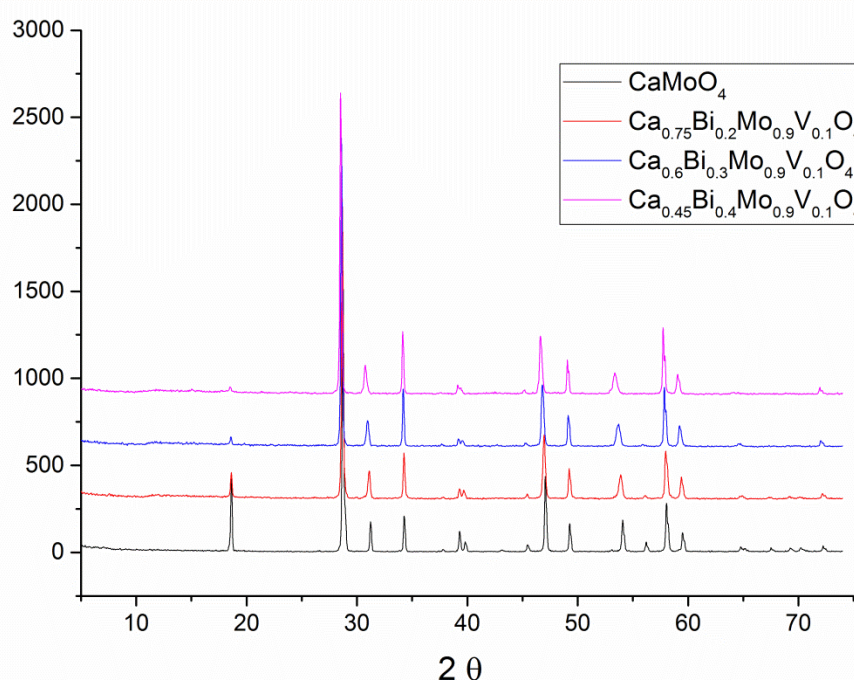


Рис.1. Примеры дифрактограмм образцов серии  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и матричного соединения  $\text{CaMoO}_4$ .

Впервые обнаружено сверхструктурное упорядочение в серии сложных оксидов состава  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  для  $x \geq 0.175$ . Видно, что введение иона висмута стимулирует рост параметров элементарной ячейки не смотря на введение катионных вакансий, а введение ванадия приводит к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек для серий  $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{MoO}_4$  и  $\text{Ca}_{1-1.5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ .

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{Ca}_{0.925}\text{Bi}_{0.05}\text{MoO}_4$	5.230	5.230	11.448	313.14
$\text{Ca}_{0.85}\text{Bi}_{0.1}\text{MoO}_4$	5.235	5.235	11.461	314.15
$\text{Ca}_{0.70}\text{Bi}_{0.2}\text{MoO}_4$	5.245	5.245	11.495	316.28
$\text{Ca}_{0.55}\text{Bi}_{0.3}\text{MoO}_4$	5.253	5.253	11.554	318.80
$\text{Ca}_{0.475}\text{Bi}_{0.35}\text{MoO}_4$	5.254*	5.254*	11.637	321.34*
$\text{Ca}_{0.4}\text{Bi}_{0.4}\text{MoO}_4$	5.257*	5.257*	11.697	323.70*
$\text{Ca}_{0.75}\text{Bi}_{0.2}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.233	5.233	11.474	314.20
$\text{Ca}_{0.6}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.237	5.237	11.535	316.29
$\text{Ca}_{0.45}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_4$	5.245	5.245	11.611	319.40
$\text{Ca}_{0.65}\text{Bi}_{0.3}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.223	5.223	11.252	314.44
$\text{Ca}_{0.5}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{O}_4$	5.227	5.227	11.553	315.71
$\text{Ca}_{0.55}\text{Bi}_{0.4}\text{Mo}_{0.7}\text{V}_{0.3}\text{O}_4$	5.211	5.211	11.593	314.69

\*Фазы со сверхструктурным упорядочением; для корректного сравнения параметры  $a, b$  и  $V$  умножены на  $1/\sqrt{5}$  и  $1/5$  соответственно.

Проведен денситометрический анализ образцов, показано соответствие теоретической рентгеновской и экспериментально определенной плотности. Электропроводность исследована методом импедансной спектроскопии, рассчитана диэлектрическая проницаемость образцов и тангенс угла диэлектрических потерь. С ростом концентрации допантов наблюдается модификация электропроводящих свойств сложных оксидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Esaka T., Mina-ai T., Iwahara H. Oxide ion conduction in the solid solution based on the scheelite-type oxide  $\text{PbWO}_4$  // Solid State Ionics. 1992. V.57. №3–4. P. 319–325.
2. Cheng J., Liu C., Cao W., Qi M., Shao G. Synthesis and electrical properties of scheelite  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MoO}_{4+d}$  solid electrolyte ceramics // Mat. Res. Bull. 2011. V. 46. № 2. P.185–189.
3. J.A.W. Sleight, K. Aykan New von stoichiometric molybdate, tungstate, and vanadate catalysts with the scheelite-type Structure // Solid State Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 231–236.
4. Cavalli E. Meschini C., Toncelli A., Tonelli M., Bettinelli M. Optical spectroscopy of  $\text{Tm}^{3+}$  doped in  $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$  crystals // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58 P.587–595

## **ПОВЕРХНОСТНО СОРБИРУЮЩИЕ ОРГАНО- НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОРБЕНТЫ СО СВОЙСТВАМИ ИСКУССТВЕННЫХ РЕЦЕПТОРОВ ДЛЯ ЭФФЕРЕНТНОЙ ТЕРАПИИ**

Молекулярный импринтинг – хорошо известный и интенсивно развивающийся метод создания синтетических рецепторов, в основе которого лежит сополимеризация мономеров в присутствии целевой биологически активной молекулы, выполняющей роль шаблона или темплата (*template* – шаблон). После удаления темплата в готовой полимерной сетке сохраняются полости комплементарные по размеру, форме и точкам функционального взаимодействия к целевой молекуле. В результате молекулярно импринтированные полимеры (МИПы) способны к многократному аффинноподобному связыванию с целевой молекулой.

Создание импринтированных полимеров является актуальной задачей в области разработки новых высокоселективных гемосорбентов для лечения многих заболеваний. Также немаловажной является необходимость в повышении биосовместимости гемосорбентов, так как контакт крови с антителами животных, используемых в иммуносорбентах в качестве аффинных лигандов, является небезопасным для человека.

Исследование зарубежных литературных источников показало, что основным подходом к импринтингу является сополимеризация в блоке.

Как правило, синтез осуществлялся при использовании неполярных растворителей, таких как хлороформ и толуол и несмотря на простоту метода, у блочных импринтированных полимеров есть ряд весьма существенных недостатков. В частности, при их дроблении получают фракции частиц в широком диапазоне размеров и неравномерной геометрией поверхности частиц. Это ведет к потере массы полимеров, понижению специфичной емкости сорбции, ухудшению кинетических параметров сорбции и разрешающей эффективности сорбционной колонки. Также значительным фактором



в потере специфичной емкости может быть неконтролируемое распределение темплатов в массе сомономеров и его необратимое связывание в сильно зашитых областях полимерного блока, а также деформация импринт-сайтов в результате использования сильных органических растворителей в качестве порообразователей.

Улучшение размерных и топографических характеристик может достигаться на гранульных МИПах, получаемых методами суспензионной или эмульсионной сополимеризации. Особый интерес вызывают поверхностно импринтированные полимерные сорбенты типа «оболочка-ядро», в которых «ядро» может быть образовано как полимерными наносферами, так и неорганическими наночастицами [1].

Синтез наночастиц металлов и неметаллов, диспергированных в полимерных матрицах, представляет большой интерес в плане создания материалов с уникальными каталитическими, токопроводящими, магнитными, оптическими и биологическими свойствами. До настоящего времени основное внимание уделялось лишь изучению процессов стабилизации наночастиц преимущественно синтетическими полимерами в водных растворах и морфологии образующихся нанокомпозитов. Однако фундаментальный вопрос о природе взаимодействий биополимеров с поверхностью наночастиц металлов и неметаллов остается открытым. В связи с бурным развитием биологической нанотехнологии комплексы наночастиц с биополимерами представляют интерес как лекарственные средства, как системы для целевого транспорта лекарств, а также в тканевой инженерии и регенеративной медицине.

Такой подход позволяет не только создавать системы с более высокой специфичной емкостью к целевому шаблону и кинетической селективностью сорбции, но также может значительно улучшить физико-химические и биологические свойства гибридных сорбентов, благодаря природе наночастиц.

В нашей работе для создания поверхностно импринтированных гибридных сорбентов в качестве биогенной наночастицы впервые исследован селен (Se). Этот жизненно важный микроэлемент входит в состав многих ферментов, выступающих в роли антиоксидантов, присутствует в организме в лимфоцитах и артериальных стенках и

выполняет функцию антиоксиданта с иммунозащитными и противоопухолевыми свойствами, блокирует синтез липидных гидропероксидаз и ЛПНП. С этой точки зрения, в гибридной органо-неорганической полимерной матрице Se может создать в дополнение к импринт-сайтам сорбционные центры со специфичным сродством к атерогенным ЛПНП и быть наиболее конкурентной альтернативой антителам животных, используемых в иммуноаффинных сорбентах. Также в работе использовали и наночастицы висмута (НЧ-Bi), он и его соединения проявляют высокую антибактериальную активность [2]. Кроме того, Bi относят к «зеленым» элементам, так как он значительно менее цитотоксичен в сравнении с другими металлами. Отсутствие цитотоксичности НЧ-Bi также показано на эпителиальных клетках и клетках крови человека [3].

С целью создания новых гемосорбентов для эфферентной терапии разработан метод синтеза гранульных гибридных органо-неорганических полимеров типа «оболочка-ядро» в эмульсиях Пикеринга с применением стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц Se или стабилизированных комплексом ПВП и  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД) НЧ-Bi качестве эмульгатора [4]. На первом этапе формировалась простая эмульсия Пикеринга при введении смеси сомономеров в водный коллоидный раствор Se/ПВП или Bi/ПВП- $\beta$ -ЦД. В эмульсионной среде композитные наночастицы Se/ПВП или Bi/ПВП- $\beta$ -ЦД одновременно выполняли роль стабилизатора фаз и «ядра», на котором сополимеризовались 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ) с формированием поверхностно сорбирующего слоя («оболочка»). Двойная эмульсия Пикеринга формировалась при введении в простую эмульсию бутанола в качестве поробразователя в момент, когда реакция сополимеризации ГЭМА с ДМЭГ в водных каплях уже была инициирована.

На основании предложенного метода синтеза сорбентов можно вводить соответствующие темплаты. Например, при введении темплатов холестерина в сорбент с Se/ПВП мы получаем сорбент для селективной сорбции холестерина, а при введении глюкозы – сорбент для селективной сорбции глюкозы. При введении в сорбент, содержащий Bi/ПВП- $\beta$ -ЦД, молекул белка, можно получить сорбент

для его селективной сорбции. Это актуально для создания материалов для сорбционных методов лечения вторичных раневых инфекций и широко востребовано [5].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта № 18-03-00835).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Poma, A. Advances in the manufacture of MIP nanoparticles / A. Poma, A.P.F. Turner, S.A. Piletsky // Trends In Biotechnology. – 2010. – V. 28, № 12. – P. 629-637.
- 2 Wang R. Insights into rapid photodynamic inactivation mechanism of Staphylococcus aureus via rational design of multifunctional nitrogen-rich carbon-coated bismuth/cobalt nanoparticles / R. Wang, B. Zhang, Z. Liang et al. // Appl. Catal. B: Environmental. – 2019. – V. 241, № 1. – P. 167-177.
- 3 Hernandez-Delgadillo, R. Cytotoxic Effect of Lipophilic Bismuth Dimercaptopropanol Nanoparticles on Epithelial Cells / R. Hernandez-Delgadillo, A.R. Badireddy, J.J. Martínez-Sanmiguel et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2016. – V. 16, № 1. – P. 203-209.
- 4 Polyakova, I. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol / I. Polyakova, L. Borovikova, A. Osipenko et al. // Reactive and Functional Polymers. – 2016. – V. 109. – P. 88-98.
- 5 Pawar, V. Cefuroxime conjugated chitosan hydrogel for treatment of wound infections / V. Pawar, M. Dhanka, R. Srivastava // Colloid. and Surf. B: Biointerf. – 2019. – V. 173. – P. 776-787.

А.С. Панюта  
(СПбПУ, г. Санкт-Петербург)  
И.С. Гаркушина, Л.Н. Боровикова  
(ИВС РАН, г. Санкт-Петербург)  
О.А. Писарев  
(ИВС РАН, СПбПУ, г. Санкт-Петербург)

## **ГРАНУЛЬНЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ Se- СОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БОРНОЙ КИСЛОТОЙ**

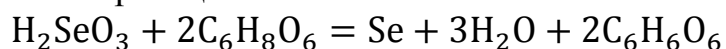
В настоящее время одним из самых распространенных заболеваний является сахарный диабет (СД), ежегодно по причине которого умирают более сотни тысяч больных [1]. СД подразделяется на два типа. СД 1 типа связан с дефицитом инсулина из-за гибели бета-клеток, результатом которого является избыточное количество глюкозы в крови. СД 2 типа связан с нарушением углеводного обмена, вызванным преимущественной инсулинорезистентностью и относительной инсулиновой недостаточностью. При лечении СД 2 типа необходимо регулировать гликемию в крови. В связи с этим актуальной задачей является разработка гемосорбентов, способных высокоселективно поглощать глюкозу из плазмы крови и выводить ее из организма человека.

Кроме того, при данной эндокринной патологии наблюдается накопление различных продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ). В работе [2] было доказано, что использование Se при терапии СД 1 типа приводит к восстановлению системы ПОЛ – антиоксидантная активность (АОА). Следовательно, использование наночастиц Se при одновременном высокоселективном удалении молекул глюкозы из плазмы крови будет способствовать восстановлению уровня гликемии и системы ПОЛ – АОА при терапии СД 2 типа.

Известна способность борной кислоты образовывать боратные комплексы (боратные эфиры) с полигидроксилсодержащими соединениями, имеющими две соседние гидроксильные группы в цис-положении [3,4]. Используя данную способность борной кислоты, можно создавать в полимерной матрице сайты связывания, обладающие аффинным сродством по отношению к глюкозе.

Целью работы являлась разработка метода синтеза гранульных сорбентов, содержащих наночастицы Se в полимерной матрице, модифицированной борной кислотой.

Наночастицы Se, стабилизированные поливинилпирролидоном, были получены предварительно согласно окислительно-восстановительной реакции:



Синтез Se-содержащих полимерных сорбентов осуществлялся методом свободной радикальной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ДМЭГ) в присутствии наночастиц Se. Концентрация сомономеров в полимеризационной смеси составляла 30 мас%, соотношение сомономеров ГЭМА / ДМЭГ составляло 80 мол% / 20 мол% для всех синтезированных сорбентов. В качестве инициаторной системы были использованы персульфат аммония и аскорбиновая кислота. Синтез осуществлялся при постоянном перемешивании (200 об/мин) при 37°C в течение 1 часа.

Аффинные сорбенты (афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ) были синтезированы при введении в полимеризационную смесь различных количеств борной кислоты (4, 6, 8 мол%). Аффинность по отношению к глюкозе создавалась молекулами борной кислоты путем образования боратного комплекса с гидроксильной группой глюкозы в цис-положении [3,4]. Контрольный сорбент (Se-ГЭМА-ДМЭГ) был синтезирован аналогично, но без присутствия борной кислоты в полимеризационной смеси.

Состав и физико-химические свойства синтезированных сорбентов представлены в табл. 1. Было показано, что введение 4 мол% и 6 мол% борной кислоты практически не влияло на выход сополимера. В то время как введение 8 мол% приводило к значительному увеличению выхода. При этом в ряду аффинных сорбентов с увеличением концентрации борной кислоты в полимеризационной смеси выход сорбентов увеличивался.

Для изучения физико-химических свойств гранульных сорбентов использовали фракцию 160-315 мкм, поскольку именно этот диапазон размеров позволяет обеспечивать хорошую протекаемость препаративных гемосорбционных колонок при низком давлении. Наблюдаемый незначительный рост  $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$  сорбентов афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-6 и афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-8, по всей видимости, обусловлен наличием свободных гидроксильных групп у синтезированного боратного комплекса «борная кислота – ГЭМА» в полимерной матрице. При этом, снижение  $K_{\text{наб}}^{\text{H}_2\text{O}}$  сорбента афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-4 по сравнению с Se-ГЭМА-ДМЭГ обусловлено участием борной кислоты в процессе полимеризации в качестве дополнительного сшивающего агента с образованием боратного

комплекса с гидроксильными группами ГЭМА в полимерной матрице, тем самым уменьшая количество свободных гидроксильных групп для взаимодействия с молекулами воды. Кроме того, участие борной кислоты в процессе полимеризации в качестве сшивающего агента также способствовало снижению  $\varepsilon$  у аффинных сорбентов по сравнению с Se-ГЭМА-ДМЭГ.

Таблица 1. Состав и физико-химические свойства синтезированных сорбентов

Сорбент	Борная кислота, мол%	Выход, %	$K_{наб}^{H_2O}$	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$\varepsilon$ , %
Se-ГЭМА-ДМЭГ	-	85	2.2	0.487	1.081	55
афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-4	4	84	1.6	0.503	1.063	53
афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-6	6	85	2.5	0.488	1.042	53
афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-8	8	90	2.5	0.620	1.041	40

На рисунке 1 представлена диаграмма выхода гранульных сорбентов по фракциям в зависимости от диаметра гранул. Наибольший вклад в выход синтезированных сорбентов вносила фракция с диаметром частиц  $> 630$  мкм. Было показано, что при введении 4 мол% борной кислоты в полимеризационную смесь процент фракции диапазона 160-315 мкм значительно увеличился по сравнению как с Se-ГЭМА-ДМЭГ, так и с афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-6 и с афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-8.

Таким образом, разработан метод синтеза гранульных органо-неорганических Se-содержащих сорбентов. Показано, что введение 8 мол% борной кислоты приводило к значительному увеличению выхода синтезированного сорбента. Установлено участие борной кислоты в качестве дополнительного сшивающего агента с образованием боратного комплекса с гидроксильными группами ГЭМА в полимерной матрице. Показано, что при введении 4 мол% борной кислоты в полимеризационную смесь процент фракции диапазона 160-315 мкм, необходимой для обеспечения хорошей протеканности препаративных гемосорбционных колонок при низком давлении, значительно увеличился.

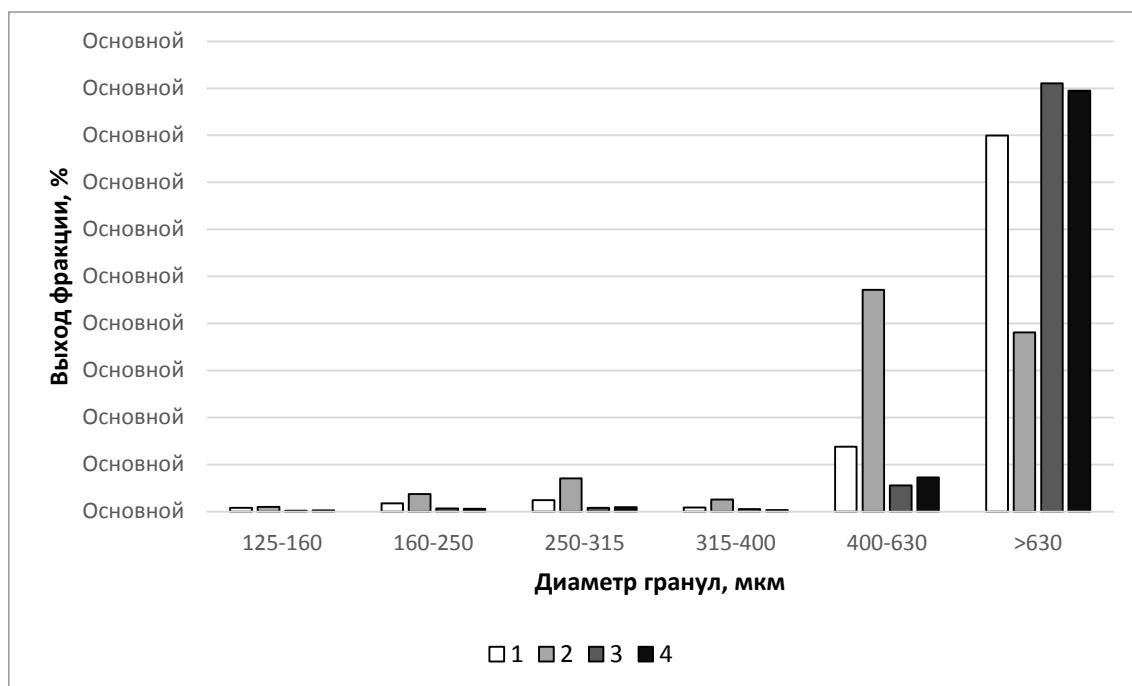


Рис. 1. Выход фракций гранульных сорбентов (1 - Se-ГЭМА-ДМЭГ; 2 - афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-4; 3 - афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-6; 4 - афф-Se-ГЭМА-ДМЭГ-8)

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Вёрткин, А.Л. Сахарный диабет. Руководство для практических врачей / А.Л. Вёрткин. М.: Эксмо, 2015.
- 2 Петрова, С.Е. Эффективность препаратов селена в терапии сахарного диабета 1 типа / С.Е. Петрова. Иркутск: Сиб. мед. журн., 2005.
- 3 Грандберг, И.И. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов, обучающихся / И.И. Грандберг. М.: Дрофа, 2001.
- 4 Шарков, В.И. Химия гемицеллюлоз / В.И. Шарков, Н.И. Куйбина. М.: Лесная пром-сть, 1972.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НАНОЧАСТИЦ ZnO С АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ PH

Благодаря уникальным свойствам наночастицы оксидов металлов имеют большие перспективы для биомедицинских применений. В частности, наночастицы оксида цинка (ZnO) могут быть составляющими косметических мазей [1], антимикробных препаратов [2] и биосенсоров [3]. Поэтому в рамках биологических приложений изучение взаимодействия наночастиц с биомолекулами является очень актуальной задачей.

Для моделирования биологической среды специалисты на первом этапе исследования используют аминокислоты, имеющие аминогруппу и 3D структуру белка. Знания о природе связывания поверхности частиц с отдельными сегментами белка вносят значительный вклад в создание систем управления поведением материалов в биологической матрице. В настоящее время показано, что на механизм и степень адсорбции низкомолекулярных аминокислот оказывает большое влияние значение pH, состав среды, наличие электролитов [4]. Не смотря на опубликованные данные по адсорбции аминокислот на наночастицах Cu, SiO<sub>2</sub>, Au, TiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, до сих пор отсутствуют работы по влиянию размера наночастиц ZnO на адсорбцию аминокислот в широком интервале pH. В настоящей работе мы определяли влияние pH на степень адсорбции и агрегационные свойства наночастиц в растворе аминокислотной кислоты.

В работе исследовали плазмохимические наночастицы ZnO с разным размером, обозначенные как ZnO-100 и ZnO-200, закупленные, соответственно, в Plasmotherm и Эмпилс (Россия). В качестве источника аминогрупп использовали аминокислотную кислоту (глицин, NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH, ГОСТ РФ 5860-75).

Морфологию наночастиц и их агрегатов исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100F (Jeol, Япония). Удельную поверхность нанопорошков определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью SorbiPrep (МЕТА, Россия) по БЭТ-теории.



Полученную площадь использовали для вычисления среднеповерхностного размера частиц  $d$ , допуская, что все частицы одного диаметра и их форма сферическая.

Суспензии наночастиц с концентрацией 0,02 г/мл готовили путем добавления навески наночастиц (весы AGN-200, Axis, Польша,  $\pm 0,0001$  г) к 1 М водному раствору глицина и перемешивали с помощью магнитной мешалки (марка HeidolphMRHei-Тес, 700 об/мин) в течение 45 минут. В суспензии после выдерживания методом динамического рассеяния света определяли средний размер и  $\xi$ -потенциал частиц с помощью анализатора Malvern ZetaSizer (Malvern, США), и отбирали аликвоту (2,5 мл) для дальнейшего определения коэффициента адсорбции методом ИК спектроскопии. Растворы готовили на основе дистиллированной воды ( $\text{pH}=6,11\pm 0,2$ , проводимость 0,2 мкС, дистиллятор D-30938, Gesellschaft Labortechnik mbH) при  $22\pm 2^\circ\text{C}$ . pH растворов (4, 6, 7, 8 и 10) доводили с помощью кислотно-основного титрования 0,1 М растворами NaOH и  $\text{HNO}_3$ . Значение pH контролировали с помощью pH-метра «Эксперт-001» (ООО «Электроникс-Эксперт», Россия).

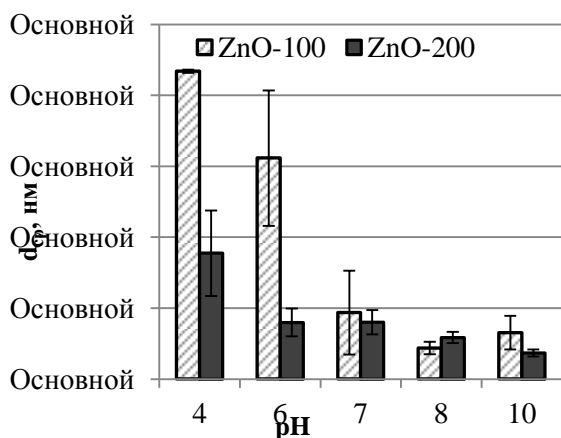
Аликвоту суспензии разделяли на центрифуге HETTICH EBA 20 (Германия, 60 мин, 5500 об/мин). В центрифугате, нанесенном на подложку в виде слоя толщиной 0,005...0,1 мм, определяли ИК-спектры с помощью ИК-Фурье спектрометра Thermo Nicolet 380 при  $4000\text{...}400\text{ см}^{-1}$ . Для расчета коэффициента адсорбции глицина использовали высоту пика, характерного для аминогрупп при  $1330,71\text{ см}^{-1}$ . Коэффициент адсорбции ( $\text{Ads}$ ,  $\text{М/м}^2$ ) кислоты на поверхности частиц рассчитывали, как число молей адсорбированной кислоты в единице объема с единицы поверхности [5].

Результаты исследования показали, что наночастицы ZnO-100 и ZnO-200 имели удельную поверхность (средний размер), соответственно,  $5,1\text{ м}^2/\text{г}$  (209 нм) и  $6,1\text{ м}^2/\text{г}$  (178 нм), а согласно данным ПЭМ размер частиц / агрегатов составлял, соответственно, 105 нм / 3,2 мкм и 234 нм / 9,5 мкм.

Экспериментально показано, что добавление глицина способствует дезагрегации наночастиц: например, при  $\text{pH}=7$  размер агрегатов уменьшается в 1.8 и 2.9 раз (рис.1), соответственно, для ZnO-100 и ZnO-200, при этом абсолютное значение  $\xi$ -потенциала исследуемых частиц возросло в 1.9 и 1.7 раз (рис.2), соответственно.

Изменение кислотно-основных условий позволило установить, что для обоих порошков с увеличением pH уменьшается степень агрегации: например, в ряду pH 4...7...10 величина  $d_{\text{ср}}$  ZnO-200 составляет 867...187...130 нм (рис.1). При этом максимальное

влияние pH на размер и заряд частиц установлено для обоих порошков в кислой среде: при pH=6...7 для ZnO-200, а для ZnO-100 – при переходе pH от 4 до 6. Очевидно, что при избытке ионов OH<sup>-</sup> для обоих образцов влияние pH на степень агрегации и заряд частиц не значительно. В целом, в суспензии 1М раствора глицина при pH=8 удалось достичь минимального среднего размера агрегатов 87.4 и 117.34 нм (рис.1), а также заряда -31.73 и -33.27 мВ (рис.2) для частиц ZnO-100 и ZnO-200, соответственно.



Ри. 1. Влияние pH на средний размер ( $d_{cp}$ , нм) наночастиц.

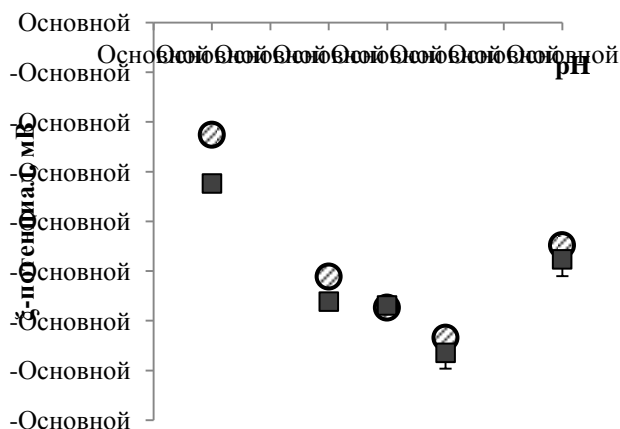


Рис. 2. Влияние pH на  $\xi$ -потенциал, мВ наночастиц.

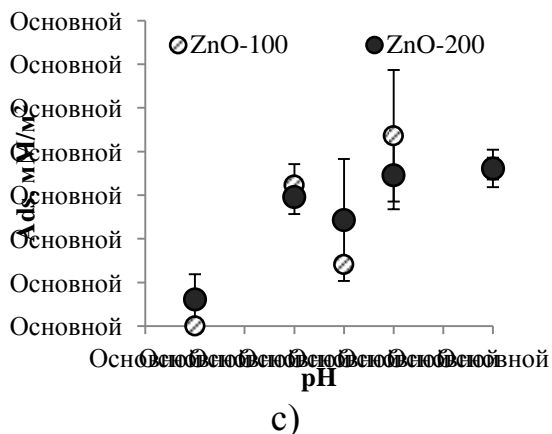


Рис.3. Влияние pH на коэффициент абсорбции глицина ( $Ads$ ,  $mM/m^2$ ) наночастиц.

Данные о влиянии pH на дисперсионные свойства частиц согласуются с анализом их адсорбционных свойств. Показано, что со сдвигом pH в правую сторону коэффициент адсорбции увеличивается, при этом адсорбция глицина протекает наиболее эффективно в области оснований. Например, в ряду pH 4...6...8

величина Ads для ZnO-200 равна 0,61...2,96...3,46 мМ/м<sup>2</sup> (рис.3). Также показано, что изменение размера частиц не сильно изменило их адсорбционные свойства. Например, при уменьшении размера от 200 до 100 нм при pH=8 величина Ads уменьшилась от 4,4 до 3,5 мМ/м<sup>2</sup> (рис.3), но данное изменение находится в пределах ошибки. Поэтому можно предположить, что частицы ZnO-100 и ZnO-200 адсорбируют глицин при выбранных условиях с одной эффективностью, что можно связать с тем, что даже при увеличении среднего размера частиц в 2 раза, оба порошка обладают примерно одинаковой удельной поверхностью, согласно данным метода БЭТ.

*Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00438.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Khatami, M., Alijani, H.Q., Heli, H., Sharifi, I. Rectangular shaped zinc oxide nanoparticles: green synthesis by Stevia and its biomedical efficiency / Ceramic International. – 2018. – Vol.14. – P.15596–15602.
2. Raghunath, A., Perumal, E. Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future / International Journal of Antimicrobial Agents. – 2017. – Vol.49. – P.137–152.
3. De Crozals, G., Bonnet, R., Farre, C., Chaix, C. Nanoparticles with multiple properties for biomedical applications: A strategic guide / Nano Today. – 2016. – Vol.11. – P.435–463.
4. Costa, D., Savio, L., Pradier, C-M. Adsorption of amino acids and peptides on metal and oxide surfaces in water environment: a synthetic and prospective review / Physical Chemistry. Part B. – 2016. – Vol.120. – No.29. – P.7039-7052.
5. Papina, J., Godymchuk, A., Kutukov, A., Kuznetsov, D., & Baisalova, G. Amino acids adsorption in differently aged and concentrated aqueous suspensions of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles / Journal of Physics: Conference Series – 2019. – 1145(012022).

## **ЖЕЛЕЗО- И ЦИНК-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ**

В последние годы большое внимание уделяется вторичному использованию отходов различных производств. Это открывает перспективы сокращения воздействия на окружающую среду и замены частично или полностью используемых товарных веществ при производстве различных продуктов.

Одними из перспективных для вторичного использования являются отходы водоподготовки, среди которых можно выделить осадки станций обезжелезивания, так как они характеризуются постоянством элементного состава, обычно не содержат высокотоксичных веществ.

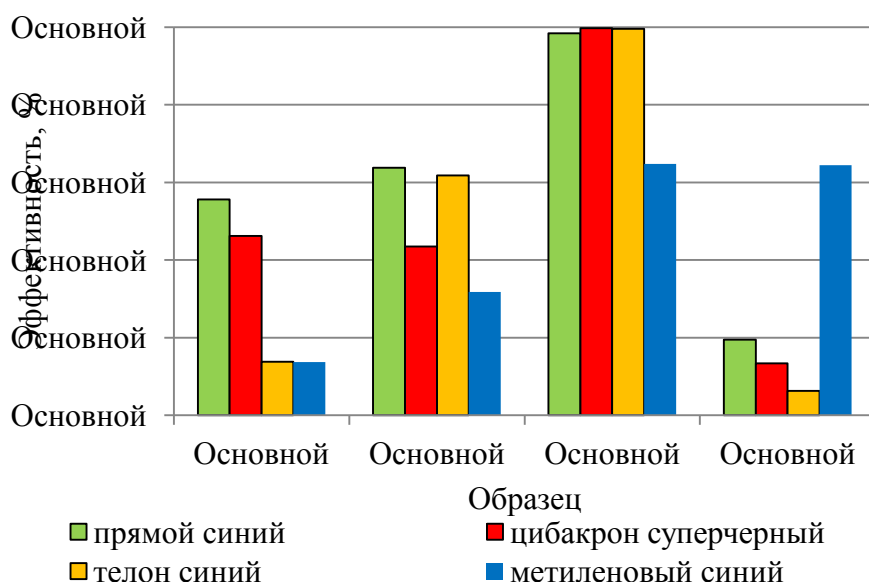
Среди различных направлений использования железосодержащих отходов станций обезжелезивания перспективным может рассматриваться получение из них каталитических материалов, например, для фотокаталитической очистки сточных вод от растворенных органических веществ либо катализаторов химического синтеза.

Ранее было исследовано получение наноразмерных оксидов железа [1, 2] и оценены их фотокаталитические свойства [1]. Известно, что одним из эффективных фотокатализаторов является оксид цинка [3]. Поэтому получение комплексного железо- и цинк-содержащих фотокатализаторов представляет определенный интерес.

Прекурсоры железа для синтеза получали растворением железосодержащих осадков азотной кислотой [4]. В качестве прекурсоров цинка использовался нитрат цинка. Расход реагентов брали из расчета получения 1:1 оксидов железа и цинка.

Рентгенофазовый анализ показал, что в результате синтеза в образце с глицином преимущественно образуются оксид цинка и феррит цинка. Для образца, с использованием лимонной кислоты обнаружено практически равномерное содержание оксида цинка, магнетита и феррита цинка. Образцы, синтезированные с помощью мочевины (второй образец для сравнения был синтезирован с использованием химически чистого нитрата железа) в своём составе содержат преимущественно магнетит и феррит цинка. Как и в случае синтеза оксидов железа [2] при использовании мочевины в данных образцах на спектрах РФА наблюдается достаточно интенсивный фон.

Полученные образцы были использованы для фотокаталитической деструкции красителей различной природы (рисунок): прямой синий, цибакрон суперчерный, телон синий, метиленовый синий.



1 – без катализатора; 2 – образец с глицином; 3 – образец с карбамидом; 4 – образец с лимонной кислотой  
Рисунок – Эффективность деструкции различных типов красителей

Из представленных данных на рисунке видно, что различные типы красителей по-разному поддаются фотодеструкции (образец 1) благодаря своей химической структуре. В случае образца 2 наблюдалось небольшое увеличение деструкции для красителей, однако введение данного образца не повлияло на деструкцию красителя цибакрон суперчерный. Образец 3 показал хорошие результаты фотокаталитической деструкции для всех типов красителей, а для некоторых практически 100% эффективность. Образец 4 показал положительные результаты только для красителя метиленового синего.

Анализируя расчеты константы скорости реакции [5] следует, что при дозе 100 мг/л она возрастает в 8 раз по сравнению с обработкой только ультрафиолетом, а максимум наблюдается при дозе 300 мг/л – в 20 раз выше. Дальнейшее увеличение дозы катализатора до 400 мг/л приводит к уменьшению константы скорости реакции на 18% в сравнении с максимумом.

По такой же методике был синтезирован катализатор из чистого нитрата железа и цинка (восстановитель карбамид) и был проведен

эксперимент по деструкции в таких же условиях. Эффективность деструкции в течении 45 минут составила – 84,7%, в тех же условиях у катализатора, полученного из железосодержащих отходов эффективность составила – 98,7%. Возможно такое увеличение связано с наличием в отходах нескольких процентов марганца, а также ионов калия и некоторых других, которые могут несколько повышать каталитическую активность целевого катализатора.

Основываясь на результатах проведенных исследований можно сделать следующие выводы: наибольшую эффективность очистки дают образцы, полученные с использованием карбамида в качестве восстановителя; наличие в образце феррита цинка значительно увеличивает фотокаталитическую активность катализатора в сравнении с использованием только железосодержащего образца; образец, полученный из отходов станций обезжелезивания, дает несколько большую эффективность деструкции красителей в сравнении с образцом, полученным с использованием чистого нитрата железа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Romanovskii V. I. Modified Anthracites for Deironing of Underground Water / V. I. Romanovskii, A. A. Khort // *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2017, Vol. 39, Issue 5, pp. 299–304.
2. Романовский В.И. Железосодержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко, Е.В. Романовская // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*, 2019. – № 4. – С. 18–22.
3. Ahmed, M.N. Photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO / M. N. Ahmed, K. B. Chandrasekhar, A. A. Jahagirdar, H. Nagabhushana, B. M. Nagabhushana // *Applied Nanoscience Journal*. – 2015. – Vol. 5, iss. 8. – P. 961–968.
4. Романовский, В.И. Получение каталитических материалов для водоподготовки и очистки сточных вод из отходов станций обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, П.А. Клебеко, Е.В. Крышилович // *Вода magazine*. – 2017. – №6(118). – С. 12–15.
5. Романовский В.И. Железо-цинк-содержащие фотокатализаторы из осадков очистки промывных вод фильтров обезжелезивания / В.И. Романовский, Д.М. Куличик, М.В. Пилипенко // *Водоочистка*. – 2019. – №4(178). – С. 71–77.

С.В. Плегунова  
(СибГИУ, Новокузнецк, Россия)  
А.Ю. Годымчук  
(НИТУ «МИСиС», Москва, Россия)  
А.В. Куровский  
(ТГУ, Томск, Россия)

## АГРЕГАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Наночастицы ZnO являются перспективным материалом для производства косметики, красок, газовых сенсоров, био-датчиков, оптических и электрических устройств, материалов для дисплеев, солнечных батарей, антибактериальных препаратов и доставки лекарственных препаратов [1,2]. В результате большой спрос на товары, содержащие наночастицы, привел к возможностям выделения наночастиц в окружающую среду, включая поверхностные воды [3] и, соответственно, к потенциальной угрозе для живых организмов.

Одним из ключевых параметров, определяющих токсичность, является степень агрегации наночастиц в водной системе [4], при этом данные о влиянии гуминовых кислот и другого органического вещества на свойства наночастиц позволяют прогнозировать токсичность загрязнителей [5]. Поэтому целью настоящей работы было получение первичных результатов по влиянию размера наночастиц на их агрегацию в растворе гуминовых кислот.

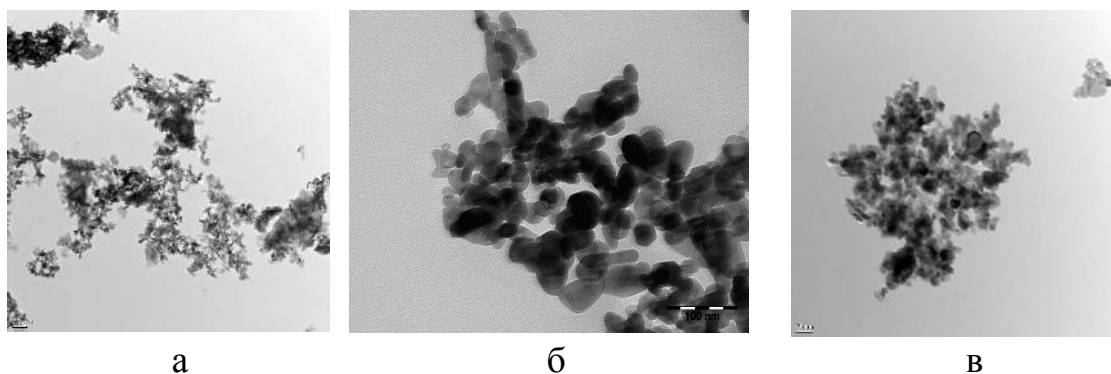


Рис. 1. ПЭМ-изображение наночастиц: а) ZnO-14 (метка 200 нм), б) ZnO-20 (метка 100 нм), в) ZnO-25 (метка 50 нм).

В работе исследовали наночастицы ZnO производства PlasmaChem, Германия (ZnO-14 и ZnO-25) и NanoAmor, США (ZnO-20). Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ, JEM 2100F, Jeol, Япония) частицы ZnO-14, ZnO-20 и ZnO-25 имели средний размер агрегатов  $53 \pm 12$  нм (рис.1а)  $120 \pm 55$  нм (рис.1б) и  $93 \pm 25$  нм (рис.1в), соответственно.

В качестве источника гуминовых кислот использовали «Гумостим» – торфяной гуминовый препарат, полученный перекисно-аммиачным гидролизом низинного осокового торфа месторождения «Темное» Томской области в Сибирском НИИ сельского хозяйства и торфа (Патент РФ 2213452). Он характеризуется следующими показателями: pH – 6,3, содержание гуминовых кислот –  $40,8 \pm 4,1$  мг/л, фульвокислот –  $4,14 \pm 0,41$  мг/л, фенольных соединений – 0,09 мг/л.

В работе готовили 50 мл суспензии с концентрацией частиц 50 мг/л на основе 0,01 М водного буферного раствора HEPES с pH=7,4. И добавляли гумостим в концентрации 1 мг/л. Готовую суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 55 Вт) в течение 5 минут.

Для исследования свойств наночастиц использовали лазерный дифрактометр SALD 7001 (Shimadzu, Япония, лазер 375 нм). В эксперименте приготовленную суспензию наночастиц ZnO добавляли в пробоотборник прибора, заполненный 200 мл раствора HEPES с заданной концентрацией гумостима. Измерения проводили при ультразвуковом воздействии (40 Вт) и постоянном лопастном перемешивании в течение 30 мин. Результатом измерения являлось численное распределение частиц по размерам, из которого рассчитывали средний размер агрегатов.

Согласно полученным экспериментальным данным, в среде HEPES наночастицы ZnO-14, ZnO-20 и ZnO-25 образуют агрегаты с распределением 132...1562 (рис.2а), 162...1732 (рис.3а) и 199...1920 нм (рис. 4а), соответственно. Средний размер частиц ZnO-14...ZnO-20...ZnO-25 в HEPES составляет  $244 \pm 10$ ...  $271 \pm 10$ ...  $333 \pm 10$  нм.

Гумостим в суспензии не влияет на интервал распределения частиц ZnO, но его добавление влияет на форму распределения. Для наночастиц ZnO-14 распределение становится мономодальным (рис.2б), а для остальных – показано увеличение моды не менее, чем на 6%. При этом показано, что в присутствии гумостима пик распределения смещается вправо: например, модальный размер для ZnO-20 увеличивается от 271 до 369 нм при добавлении гумостима (рис. 3б).



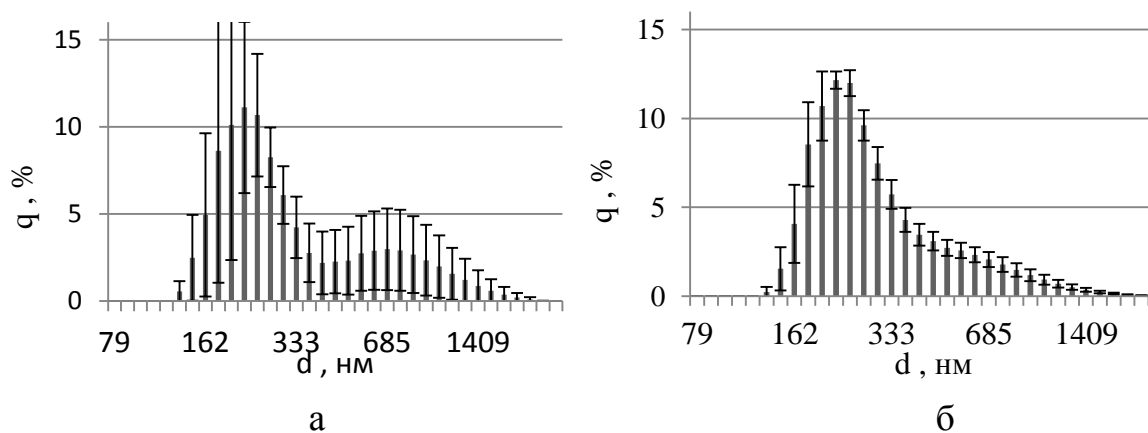


Рис. 2. Распределение частиц по размерам ZnO-14 в растворе НЕРЕС без (а) и с добавлением гумостима (б).

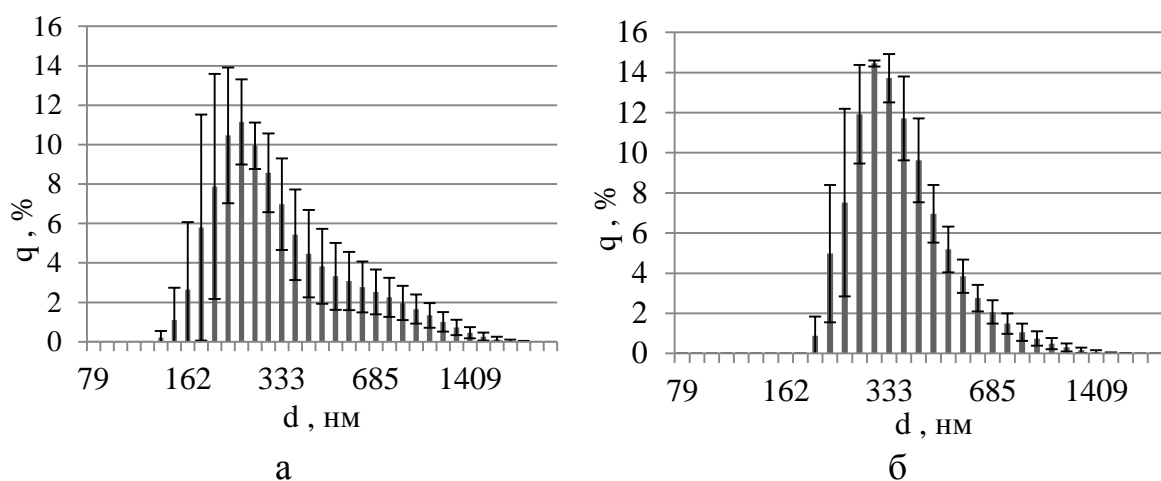


Рис. 3. Распределение частиц по размерам ZnO-20 в растворе НЕРЕС без (а) и с добавлением гумостима (б).

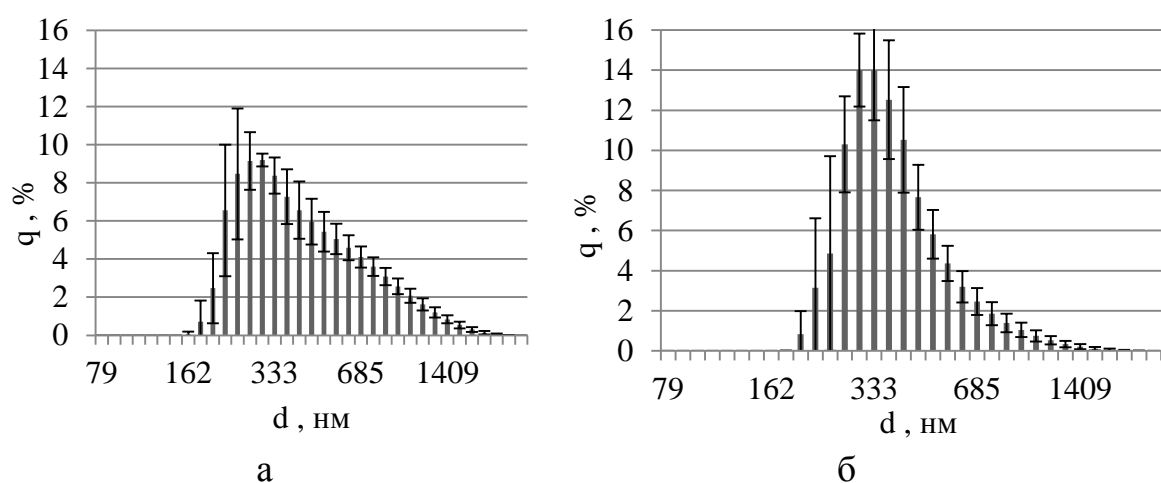


Рис. 4. Распределение частиц по размерам ZnO-25 в растворе НЕРЕС без (а) и с добавлением гумостима (б).

Обнаружено, что при увеличении размера исследуемых частиц в суспензии с добавлением гумостима основной пик распределения сдвигается в сторону большего размера агрегатов, хотя высота пика принципиально не меняется (рис.2б, 3б и 4б). Так, основной пик на кривой распределения для ZnO-14...ZnO-20...ZnO-25 составляет 271 (12%) ... 369 (14%) ... 409 (14%) нм, соответственно. При этом увеличение размера от 14 до 25 нм приводит к увеличению среднего размера агрегатов, который составляет  $271 \pm 10$  и  $409 \pm 10$  нм, соответственно.

Таким образом, на примере промышленных наночастиц ZnO с размерами 14, 20 и 25 нм показано, что при попадании в водные среды с добавлением гумостима в концентрации 1 мг/л, для них характерно образование агрегатов, распределение которых носит мономодальный характер с модой  $\approx 349$  нм (14-16%). Установлено, что средний размер которых не зависят от размера частиц. Установлено, что в присутствии гуматов образуются суспензии с более выраженным мономодальным распределением частиц по размерам с модальным размером.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and application // Journal of Physics Condensed Matter. – 2004. – Vol.16. – P. 829-858.
- 2 Sabir S., Arshad M., Chaudhari S.K. Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: synthesis and applications // The Scientific World Journal. – 2014. – Vol.2014. – ID 925494.
- 3 Turan N. B., Erkan H. S., Engin G. O., Bilgili M. S. Nanoparticles in the aquatic environment: Usage, properties, transformation and toxicity – A review // Process Safety and Environmental Protection. – 2019. – Vol.130. – P.238-249.
- 4 Römer I., White T. A., Baalousha M., Chipman K., Viant M.R., Leada J.R. Aggregation and dispersion of silver nanoparticles in exposure media for aquatic toxicity tests // Journal of Chromatography A. – 2011. – Vol. 1218. – P. 4226–4233.
- 5 Kansara K., Paruthi A., Misra S.K., Karakoti A.S., Kumar A. Montmorillonite clay and humic acid modulate the behavior of copper oxide nanoparticles in aqueous environment and induces developmental defects in zebrafish embryo // Environmental Pollution. – 2019. – Vol. 255. – P. 113-133

## КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ОКСО-ПОРФИРИНА И 5,10,15,20- ТЕТРАФЕНИЛ-21-ТИА-ПОРФИРИНА

Тетрапиррольные макроциклы широко распространены в природе и играют огромную биологическую роль. Успешное решение задач фундаментальных исследований, а также практического применения соединений данного класса напрямую зависит от оптимизации методов синтеза порфиринов и возможности химической модификации как периферии макроцикла [1, 2], так и замены внутрициклических атомов азота другими донорными атомами: О, С, S, Se и Te [3]. Такие замещения оказывают большое влияние на электронную структуру макроцикла и приводят к соединениям с интересными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов.

Методом спектрофотометрического титрования изучено влияние эффектов гетероатоменного замещения внутренних атомов азота на основность 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиапорфирина (HSP) и 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксопорфирина (HOP) в сравнении с его структурным аналогом –тетрафенилпорфином ( $H_2TPP$ ) в системе хлорная кислота ( $HClO_4$ ) – ацетонитрил ( $CH_3CN$ ) при 298K.

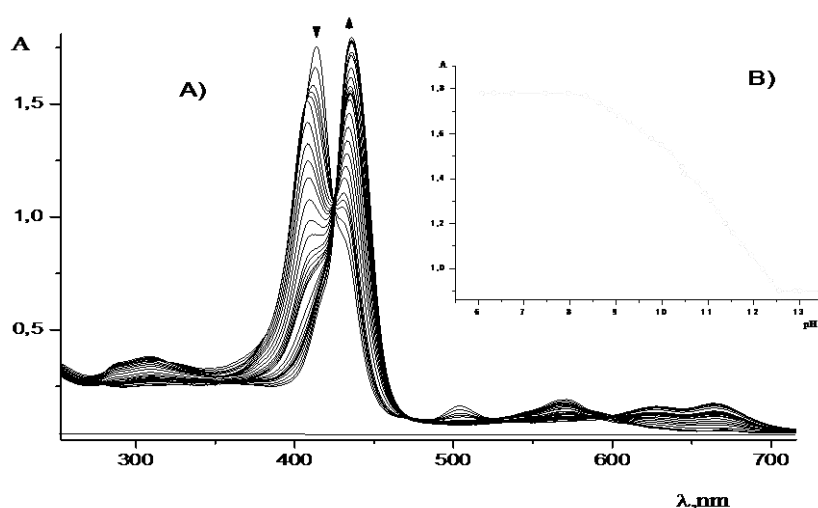


Рис. (А) Изменения электронных спектров поглощения (ЭСП) лиганда) ( $C_{порф} = 7.96 \cdot 10^5$  моль/л) в системе  $CH_3CN-HClO_4$  (0 -  $5.86 \cdot 10^{-4}$  моль/л), рабочая длина волны  $\lambda$  436 нм; (В) кривая титрования.

Установлено, что с увеличением концентрации  $\text{HClO}_4$  в системе: порфирин -  $\text{HClO}_4$  -  $\text{CH}_3\text{CN}$  (для всех изученных порфиринов) образовывалось два семейства изосбестических точек, что обусловлено наличием двух индивидуальных равновесий между парами светопоглощающих центров  $\text{HP}/\text{H}_2\text{P}^+$  и  $\text{H}_2\text{P}^+/\text{H}_3\text{P}^{2+}$ . Снижение основности в ряду порфиринов:  $\text{HOP} > \text{H}_2\text{TPP} > \text{HSP}$  (табл. 1), очевидно, обусловлено снижением электроотрицательности при переходе от атома кислорода к атому серы и делокализацией электронной плотности в макроциклической системе.

Таблица 1. Показатели констант основной ионизации и спектральные характеристики молекулярных и протонированных форм порфиринов исследуемых в системе  $\text{AN-HClO}_4$ , 298K\*.

Порфирин	$\lambda(\lg\epsilon)^*$					$pK_1$	$pK_2$	$\Sigma pK^{**}$
$\text{H}_2\text{TPP}$	413(5.02)	512(3.56)	546(3.12)	589(2.92)	646(2.96)	-	-	18.67[4]
$\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$	441(5.04)	-	-	-	661(4.17)			19.8[5]
HSP	423(5.56)	510(4.49)	544 <sub>sh</sub> (3.90)	616(3.63)	676(3.83)	8.76	7.48	16.24
$\text{H}_2\text{SP}^+$	430(5.29)	459(5.60)	-	-	708(4.20)			
$\text{H}_3\text{SP}^{2+}$	395 <sub>sh</sub> (5.34)	460(5.11)	-	-	710(5.39)			
HOP	311 <sub>sh</sub> (3.66)	414(4.34)	504(3.31)	569(3.16)	669(2.73)			20.86
$\text{H}_2\text{OP}^+$	411 <sub>sh</sub> (4.09)	435(4.29)	572(3.14)	628(3.12)	665(3.05)			
$\text{H}_3\text{OP}^{2+}$	-	436 (4.35)	-	627(3.23)	664(3.19)			

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-03-00214 А) с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Maria da G.H. Vicente and Kevin M. Smith. Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles. *Current Organic Synthesis*, **11(1)**, 3 - 28 2014
2. Syrbu, S.A.; Ageeva, T.A.; Kolodina, E.A.; Semeykin, A.S.; Koifman, O.I. Strategies for the synthesis of porphyrin monomers. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **10(4-6)**, 885 (2006)
3. Latos-Gra'zy'nski, L. In: *The Porphyrin Handbook*; Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R., Eds.; Academic Press: New York. **2**, 361 (2000)
4. Pukhovskaya, S.G.; Ivanova, Yu.B.; Nam, D.T.; Vashurin, A.S. *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, **88(10)**, 1670-1676 (2014)

5. Andrianov, V. G.; Malkova, O.V. Acid-Base Properties of Porphyrins in Non-Aqueous Solution, *Macroheterocycles*. 2, 130–138 (2009)

## **ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЕ МИКРОВЕСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОЛЕТУЧИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКИХ ТОПЛИВАХ**

Пьезоэлектрический кварцевый резонатор (ПКР) реагирует на изменение концентраций и состава газовых сред различной природы. Принцип действия сенсора на основе пьезорезонатора заключается в преобразовании аналитического сигнала, возникающего в результате взаимодействия исследуемой пробы с реагентом в околоэлектродном пространстве или на его поверхности, в физический сигнал (частота колебаний,  $F$ , Гц).

ПКР работает по принципу микровзвешивания на основе прямого и обратного пьезоэлектрического эффектов. ПКР нашли широкое применение для детектирования паров летучих соединений в воздухе [1]. Управление селективностью датчиков осуществляется нанесением пленок сорбентов на электроды ПКР. Пьезокварцевый резонатор, электроды которого модифицированы нанесением сорбента – селективного и чувствительного в парам летучих веществ, – называется химическим сенсором.

Летучие фракции переработки нефти (бензины, керосин, лигроин) представляют собой сложную смесь легколетучих углеводородов (алканов разветвленного и линейного строения, алкенов, нафтен, аренов) различной полярности [2]. Современные авиационные и автомобильные бензины представляют собой смеси компонентов, полученных прямой перегонкой, крекингом, риформингом, алкилированием и другими процессами переработки нефтяного сырья. Все компоненты бензинов, полученные на основе переработки нефти, состоят из смеси индивидуальных углеводородов различных классов с числом углеродных атомов  $C_4$ – $C_{12}$ . Например, в бензине каталитического крекинга методом газовой хроматографии на высокоэффективных капиллярных колонках идентифицировано около 250, в реактивных топливах – более 100 летучих компонентов (предельных, непредельных, моно- и бициклических, ароматических углеводородов) [3].

Для оценки фракционного состава топлив рекомендовать высокоселективный и универсальный сорбент-модификатор для электродов ПКР невозможно. Задача распознавания легколетучей фракции топлив может быть решена с применением пьезокварцевых

микровесов на основе массива сенсоров, содержащего, по меньшей мере, 6 пленок сорбентов различных групп полярности.

Цель исследования – формирование массива пьезосенсоров на основе ПКР с модифицированными электродами для определения смеси углеводородов в нефтепродуктах.

Для реализации цели решались следующие задачи:

- подбор из базы данных селективных покрытий электродов ПКР, по-разному сорбирующих легколетучие вещества (ЛЛВ) нефтепродуктов;
- адаптация сформированного массива сенсоров к парам ЛЛВ.

Эксперимент осуществляли на модельной моносенсорной установке, блок-схема которой представлена на рисунке 1. Моносенсорная установка применяется для проведения всех модельных и поисковых экспериментов.



В качестве сорбентов модификаторов электродов ПКР изучены стандартные хроматографические фазы различной полярности: полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен-(21)-сорбитан-моноолеат (Tween-40), октилполиэтоксифенол, Triton X-100 (ТХ-100), и специфические сорбенты: дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18К6), ди-β,β'-цианэтокси-диэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ), триоктилфосфиноксид (ТОФО) в смеси с ПС [4].

Пробоподготовку и отбор равновесной газовой фазы (РГФ) осуществляли следующим образом: отобранную среднюю пробу нефтепродукта помещали в герметичный бюкс, выдерживали 15 мин. После насыщения газовой фазы парами смеси углеводородов через мягкую мембрану отбирали шприцем постоянный объем ( $2 \text{ см}^3$ ) РГФ и быстро инжектировали в ячейку детектирования со скоростью  $1 \text{ см}^3/\text{с}$ . Фиксировали отклики всех сенсоров в массиве ( $\Delta F_i$ ) в течение не менее 60 с в виде выходных кривых с дискретностью точек опроса 5 с.

Изучена сорбция смеси ЛЛВ, составляющих летучую фракцию

нефтепродуктов на тонких пленках сорбентов – модификаторов электродов ПКР. Выбранные 6 оптимальных пленок-модификаторов – ПЭГА, Tween-40, ДЦГ-18K6, ТХ-100, ТОФО, ДЦЭДЭЭ имеют стабильный и воспроизводимый сигнал.

Сформированный массив сенсоров адаптирован к легколетучей фракции бензина марки АИ-92, АИ-95 и дизельного топлива (ДТ). По результатам 3-х параллельных измерений рассчитали средние значения изменения частоты колебания ПКР и построили хроночастотограммы – выходные кривые изменения откликов выбранных сенсоров в парах нефтепродуктов во времени (рисунок 2).

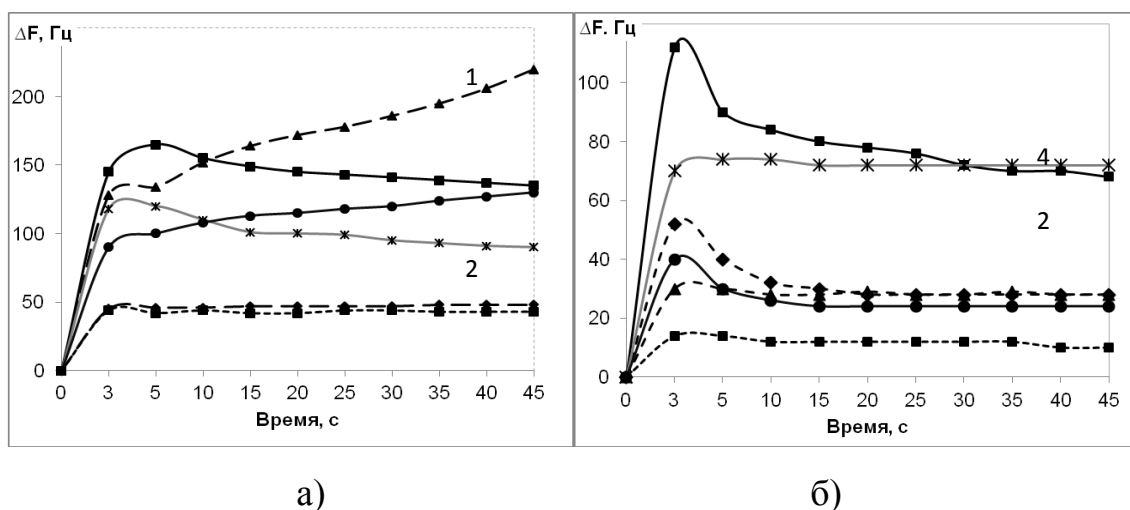


Рисунок 2 – Хроночастотограммы сигналов сенсоров на основе ДЦЭДЭЭ (1), ТОФО (2), ТХ-100 (3), Tween (4), ПЭГА (5) и 18K6 (6) в парах бензина АИ-95 (а) и ДТ (б)

Сорбция ЛЛВ, составляющих летучую фракцию бензина на разных пленках сорбентов проходит по-разному, например, для сенсоров на основе ТОФО и Tween характерна самопроизвольная десорбция веществ в ячейке детектирования после достижения максимального сигнала, сенсоры на основе ДЦЭДЭЭ и ТХ-100 отличаются накопительной сорбцией ЛЛВ. В парах дизельного топлива практически для всех сенсоров характерна самопроизвольная десорбция.

По результатам сорбции ЛЛВ различных топлив на тонких пленках сорбентов получены круговые диаграммы – «визуальные отпечатки» максимальных откликов  $\Delta F^{\max}$  сенсоров в парах аналитов (рисунок 3). Геометрия «визуальных отпечатков» отличается, что свидетельствует о различии химического состава летучих компонентов нефтепродуктов.



Для бензинов с высоким октановым числом (АИ-95) наблюдаются максимальные отклики сенсора на основе сложного эфира ДЦЭДЭЭ, для которого характерно сродство к ароматическим углеводородам. В бензиновой фракции АИ-92 уменьшается суммарный отклик массива сенсоров и, в частности, на сенсоре с сорбентом ДЦЭДЭЭ. При переходе от высших фракций к низшим содержание ароматических легколетучих углеводородов уменьшается, а содержание алифатических и циклоалканов увеличивается.

Рисунок 3 – «Визуальные отпечатки» максимальных откликов массива сенсоров в парах бензина АИ-95 (а), бензина АИ-92 (б) и ДТ

## ЛИТЕРАТУРА

2 Топливо: виды, марки, основные показатели качества.  
<http://www.znaytovar.ru/s/Topливо:-vidy-marki-osnovnye.html>.

4 Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО «СенТех», 2009.– 252 с.

А.В. Поздин<sup>1</sup>, Д.Д. Смирнова<sup>1</sup>, Л.Н. Маскаева<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 19

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России. 620137, Екатеринбург, ул. Мира, 22)

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ PbSe–CdSe

Целенаправленный синтез пленок твердых растворов замещения (ТРЗ) в системе PbSe–CdSe позволит создать фоточувствительные материалы с регулируемым диапазоном спектральной чувствительности в интервале длин волн (0,4–5,0 мкм). Согласно высокотемпературной фазовой диаграмме состояния системы PbSe–CdSe при температуре 353 К растворимость CdSe в PbSe не превышает  $\sim 10^{-4}$  мол. %, при 653 К составляет  $\sim 5$  мол. %. Условия изоморфного замещения Pb атомами Cd в решетке PbSe неблагоприятны: разница ионных радиусов металлов выше 23,7 %, различны их кристаллические структуры [1]. PbSe и CdSe, имея кубическую структуру, принадлежат к различным структурным типам: B1 – PbSe (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и B3 – CdSe (пр. гр.  $F4\bar{3}m$ ).

Гидрохимическое осаждение позволяет получать пересыщенные ТРЗ при  $T < 373$  К  $Cd_{1-x}Pb_xS$ ,  $Pb_{1-x}Cu_xS_{1-\delta}$  [1]. Это позволяет надеяться на получение в системе PbSe–CdSe пленок твердых растворов  $Cd_xPb_{1-x}Se$  с содержанием кадмия с равновесной фазовой диаграммой.

Настоящая работа посвящена термодинамическому анализу ионных равновесий в системе “ $Pb(CH_3COO)_2 - CdCl_2 - Na_3C_6H_5O_7 - NH_4OH_4 - Na_2SeSO_3$ ” и определению потенциальной области образования твердых растворов замещения  $Cd_xPb_{1-x}Se$ .

Для выявления условий гидрохимического синтеза твердых растворов в системе PbSe–CdSe расчетным путем предварительно находилась концентрационная область совместного образования селенидов свинца и кадмия. С этой целью был проведен анализ ионных равновесий в многокомпонентной системе, содержащей ацетат свинца, хлорид кадмия, цитрат натрия, водный раствор аммиака, селеносульфат натрия.

Положение области совместного осаждения PbSe и CdSe рассчитывали, исходя из начальных условий одновременного образования в реакционной смеси твердых фаз индивидуальных селенидов свинца и кадмия по реакции [1]:



В качестве критерия образования твердой фазы селенида металла с учетом создания необходимого пересыщения  $\Delta_{кр}$ , обеспечивающего образование зародышей критического размера, использовали соотношение:

$$ПР_{MeSe} \cdot \Delta_{кр} = ПИ = [Me^{2+}][Se^{2-}], \quad (2)$$

где ПР – произведение растворимости соответствующего селенида металла; ПИ – ионное произведение, т.е. произведение концентраций свободных ионов металла  $[Me^{2+}]$  и селенид-ионов  $[Se^{2-}]$ .

Долю незакомплексованных ионов кадмия и свинца ( $\alpha_{Me^{2+}}$ ), способных вступать в химическую реакцию с ионами селена, оценивали, используя подход, предложенный в [1], по выражению:

$$\alpha_{Me^{2+}} = \frac{[Me^{2+}]}{C_{Me}} = \frac{1}{1 + \frac{[L_1]}{k_1} + \frac{[L_1]^2}{k_{1,2}} + \dots + \frac{[L_1]^n}{k_{1,2\dots n}}}, \quad (3)$$

где  $[Me^{2+}]$  – концентрация свободных ионов металла;  $C_{Me}$  – суммарная аналитическая концентрация ионов металла в растворе;  $L$  – концентрация лиганда;  $k_1, k_{1,2}, k_{1,2\dots n}$  – константы нестойкости комплексных форм металла.

Основными комплексообразующими агентами, препятствующими быстрому выделению свинца в осадок в рассматриваемой системе являлись цитрат- и гидроксид-ионы, образующие комплексы со следующими показателями констант нестойкости [2]: одноядерный цитратный комплекс  $PbCit^-$  ( $pK_1 = 6.5$ ), смешанный гидроксоцитратный комплекс  $Pb(OH)Cit^{2-}$  ( $pK_2 = 13.7$ ) и гидроксокомплексы:  $PbOH^+$  ( $pK_3 = 6.9$ ),  $Pb(OH)_2$  ( $pK_4 = 10.8$ ),  $Pb(OH)_3^-$  ( $pK_5 = 13.3$ ),  $Pb(OH)_4^{2-}$  ( $pK_6 = 16.3$ ).

Расчеты ионных равновесий показывают, что в интервале  $pH = 8,0-11,5$  в системе преобладают цитратные комплексы свинца, а при  $pH > 11,5$  свинец находится преимущественно в составе гидроксокомплексов  $Pb(OH)_3^-$ ,  $Pb(OH)_4^{2-}$ .

Кадмий в реакционной ванне образует аммиачные, цитратные и гидроксокомплексы со следующими показателями констант нестойкости [2]:  $CdNH_3^{2+}$  ( $pK_1 = 2.51$ ),  $Cd(NH_3)_2^{2+}$  ( $pK_2 = 4.47$ ),  $Cd(NH_3)_3^{2+}$  ( $pK_3 = 5.77$ ),  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  ( $pK_4 = 6.56$ ),  $Cd(NH_3)_5^{2+}$  ( $pK_5 = 6.26$ ),  $Cd(NH_3)_6^{2+}$  ( $pK_6 = 4.56$ ), одноядерный цитратный комплекс  $CdCit^-$  ( $pK_7 = 5.36$ ), смешанный гидроксоцитратный комплекс  $Cd(OH)Cit^{2-}$  ( $pK_8 = 9.3$ ) и гидроксокомплексы кадмия:  $CdOH^+$  ( $pK_9 = 3.92$ ),  $Cd(OH)_2$  ( $pK_{10} = 7.65$ ),  $Cd(OH)_3^-$  ( $pK_{11} = 8.7$ ),  $Cd(OH)_4^{2-}$  ( $pK_{12} = 8.65$ ).

Результаты расчета показали, что наиболее весомый вклад в общую концентрацию кадмия в представленной реакционной смеси вносит комплекс  $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cit}^{2-}$ , доля которого при  $\text{pH} = 11-13$  в растворе близка к 1, доля гидроксокомплексов невелика ( $< 0.3$ ).

Для нахождения минимально необходимых концентраций солей металлов для образования селенидов свинца и кадмия селеносульфатом натрия от  $\text{pH}$ , определяющих граничные условия осаждения [1], использовали выражение:

$$\text{pC}_\text{H} = \text{pPP}_{\text{MeSe}} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{2+}} - (\text{pk}_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} + \frac{1}{2}\text{pK}_\text{c} - \text{pH} + \frac{1}{2}\text{p}[\text{SeSO}_3^{2-}]_\text{H} - \frac{1}{2}\text{p}\beta_\text{se}) - \frac{0.86 \cdot \sigma \cdot V_\text{M}}{R \cdot T \cdot r_\text{кр}}, \quad (4)$$

где  $\text{p}$  – показатель (отрицательный десятичный логарифм);  $\text{C}_\text{H}$  – минимально необходимая для образования твердой фазы концентрация соли металла;  $\text{PP}_{\text{MeSe}}$  – произведение растворимости селенида металла,  $\text{pPP}_{\text{CdSe}} = 34.77$ ,  $\text{pPP}_{\text{PbSe}} = 38$  [2];  $k_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2}$  – константа ионизации селеноводорода,  $\text{pk}_{\text{H}_2\text{Se}}^{1,2} = 14.89$  [2];  $\text{K}_\text{c}$  – константа гидролитического разложения селеносульфата натрия,  $\text{pK}_\text{c} = 25.33$  [2];  $[\text{SeSO}_3^{2-}]_\text{H}$  – начальная концентрация селеносульфата натрия,  $[\text{SeSO}_3^{2-}]_\text{H} = 0.06$  моль/л;  $\sigma$  – удельная поверхностная энергия селенида металла,  $\sigma = 1,0$  Дж/м<sup>2</sup>;  $V_\text{M}$  – мольный объем синтезируемой фазы,  $V_\text{M}^{\text{PbSe}} = 34,6 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль,  $V_\text{M}^{\text{CdSe}} = 32,94 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль;  $r_\text{кр}$  – радиус зародыша критического размера,  $r_\text{кр} = 3.5 \cdot 10^{-9}$  м;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $T$  – температура процесса, 298 К.

Уравнение (4) достаточно полно описывает граничные условия образования твердой фазы селенида металла при взаимодействии его соли с селеносульфатом натрия.

Помимо основной реакции получения твердой фазы  $\text{MeSe}$  может протекать побочная реакция образования примесной фазы – гидроксида металла. Для оценки возможности образования  $\text{Me}(\text{OH})_2$  был проведён расчет минимальной концентрации соли металла, необходимой для образования гидроксида металла по выражению:

$$\text{pC}_\text{H} = \text{pPP}_{\text{Me}(\text{OH})_2} - \text{p}\alpha_{\text{Me}^{2+}} - 2\text{pK}_\text{W} + 2\text{pH}, \quad (5)$$

где  $\text{C}_\text{H}$  – минимальная концентрация соли металла, необходимая для образования твердой фазы  $\text{Me}(\text{OH})_2$ ;  $\text{pPP}_{\text{Me}(\text{OH})_2}$  – показатель произведения растворимости гидроксида металла,  $\text{pPP}_{\text{Cd}(\text{OH})_2} = 13,66$  [2],  $\text{pPP}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = 15,5$  [2];  $\text{K}_\text{W}$  – ионное произведение воды.

Результаты расчетов в трехмерных координатах «показатель начальной концентрации соли металла – концентрация вводимого

лиганда – рН раствора» приведены на рис. 1, где показаны области образования твердых фаз PbSe и CdSe.

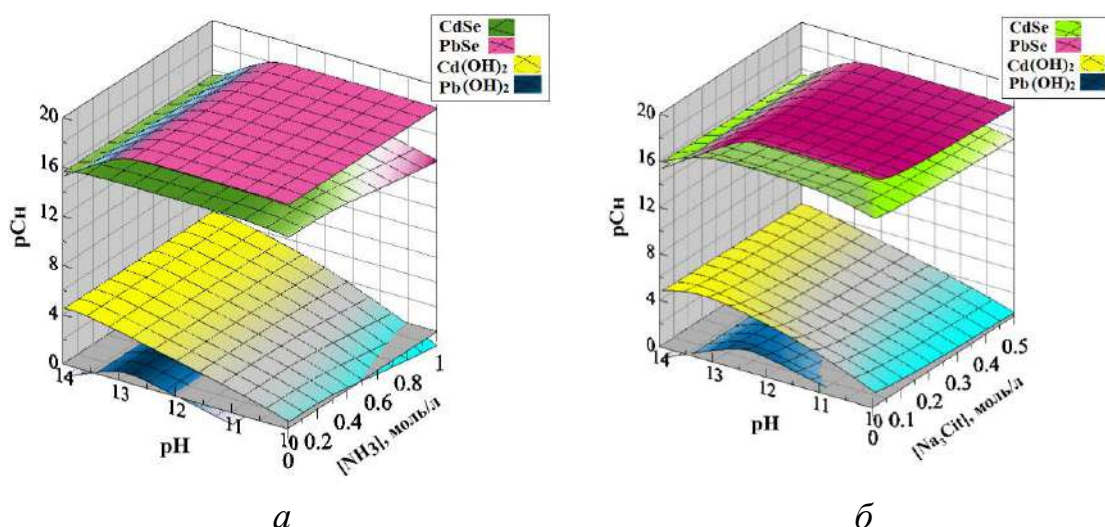


Рисунок 1 – Граничные условия образования твердых фаз PbSe, CdSe, Cd(OH)<sub>2</sub> и Pb(OH)<sub>2</sub> в системе «PbAc<sub>2</sub>–CdCl<sub>2</sub>–Na<sub>3</sub>Cit–NH<sub>4</sub>OH–Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>» от рН среды и концентраций NH<sub>4</sub> (а) и Na<sub>3</sub>Cit (б)

Концентрационные области, заключенные между поверхностями, отвечающими образованию PbSe и CdSe (верхние) соответствуют прогнозируемому образованию одной твердой фазы селенида свинца. В условиях, ограниченных плоскостями, характеризующими формирование CdSe и примесных фаз Cd(OH)<sub>2</sub> и Pb(OH)<sub>2</sub> (нижние плоскости), возможно одновременное образование селенидов свинца и кадмия. В области рН и концентраций лиганда, ограниченной поверхностью, принадлежащей гидроксидам кадмия и свинца, происходит совместное осаждение твердых селенидных PbSe и CdSe и гидроксидных Cd(OH)<sub>2</sub> и Pb(OH)<sub>2</sub> фаз.

Из представленных результатов видно, что совместное образование обсуждаемых селенидов в исследуемой системе «PbAc<sub>2</sub>–CdCl<sub>2</sub>–Na<sub>3</sub>Cit–NH<sub>4</sub>OH–Na<sub>2</sub>SeSO<sub>3</sub>» возможно в относительно широком диапазоне рН = 10–14. Найденная область совместного образования селенидов металлов будет использована для выбора концентраций компонентов реакционной смеси для рабочей рецептуры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 218 с.
2. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. 448 с.

## **РАЗРАБОТКА И РАСШИРЕНИЕ АССОРТИМЕНТА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Использование ингибиторов - один из важнейших и широко применяемых методов защиты металлов от коррозии в самых различных отраслях промышленности /1/.

В настоящее время дефицит ингибиторов коррозии покрывается за счет импортных материалов, которые, как правило, характеризуются высокой стоимостью. Наибольшей популярностью среди них пользуются углеводородорастворимые амидоимидазолиновые ингибиторы коррозии / 2-3 /, применяющиеся в нефтепереработке.

Разработка отечественных многофункциональных ингибиторов коррозии широкого спектра действия, как в отношении ассортимента защищаемых металлов, так и коррозионных сред, получение которых основано на использовании вторичных продуктов производств, с проведения различных реакций и условий синтеза, позволит применить одноступенчатую технологию их производства. В результате предлагаемой технологии уменьшится себестоимость продукции за счет рационального использования оборудования и ассортимента доступного вторичного сырья. Реализация этого подхода сократит существующий дефицит ингибирующих материалов, повысит их конкурентоспособность и решит вопросы импортозамещения и экономии валютных средств.

В качестве объектов исследования для получения ингибиторов коррозии нами выбраны аддукты мочевины и меламина, отходы производства – доступное и вторичное сырье технологических процессов масложирового и капролактамного производства, отходов потребления – переработанные и модифицированные вторичные ПЭТ-бутылки, т.е. ВПЭТФ, а также модифицированный вторичный полиэтилен.

Используя выбранные реагенты нами получены амидоаминоимидазолиновые ингибиторы коррозии с улучшенными эксплуатационными свойствами за счёт дополнительного применения вторичных полимеров.

Для изучения природы коррозионных процессов, протекающих на поверхности исследуемых электродов в присутствии разработанных амидоамино- имидазолиновых ингибиторов, наиболее быстрыми и информативными могут быть электрохимические методы.

Электрохимическое исследование при оценке эффективности разработанных ингибиторов коррозии снятием поляризационных кривых (ПК) потенциодинамическим методом проводилось для быстрого определения защитных свойств амидоаминов и имидазолинов по отношению к углеродистой стали 20, характеризующихся значениями основных коррозионных параметров. Экспрессность выбранного метода и высокая воспроизводимость результатов позволяют изучить механизм защитного действия ингибиторов коррозии, а также оценить ингибирующую способность исследуемых композиций, используя знания об их адсорбционной активности.

Нами были получены анодные поляризационные кривые, снятые на образцах стали 20 с пленкой аминоамидов и имидазолинов, сформированной в растворах в изопропиловом спирте, а также иллюстрации поведения стального электрода в отсутствие ингибитора

В связи с тем, что коррозионный процесс всегда протекает в водной фазе даже в условиях углеводородсодержащих сред (зона конденсации), поляризация электродов осуществлялась в водной среде. Выбор изопропилового спирта как растворителя обусловлен, прежде всего, унифицированными условиями с точки зрения растворимости синтезированных продуктов и адекватного воспроизведения их поведения в коррозионном процессе. По виду поляризационных кривых, в определенном интервале потенциалов скорость катодной реакции, равно как и анодной, лимитируется электрохимическим актом. Это подтверждается линейным характером зависимости потенциала электрода от логарифма плотности.

Анализируя зависимости, следует отметить, что именно скорость анодного процесса существенно зависит от физико-химических и механических свойств сформированной пленки.

Проведенные исследования способствуют обоснованному выбору исходных вторичных реагентов базируясь на их химическую структуру и состав с учетом синтеза амидоамино- имидазолиновых ингибиторов коррозии металлов.

Экспериментальные результаты коррозионных испытаний синтезированных продуктов позволили установления механизма их

защитного действия и определения зависимости ингибирующей способности от расчетных параметров молекул ингибиторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ингибиторы коррозии. Том 1. Основы теории и практики применения / Д.Л. Рахманкулов [и др.]. - Уфа : Реактив, 1997. - 296 с.
2. Altsybeeva A.I., Burlov V.V., Kuzinova T.M. et al. Amide-imidazoline Corrosion Inhibitors: Peculiarities of Behavior in Water-Petroleum Environments // Proc. of 10th Europ. Symp. on Corrosion Inhibitors. Ann. Univ. Ferrara, N. S. - 2005. - V.2. - P. 551-558.
3. Шитикова, Е.А. Амино- и амидосодержащие ингибиторы коррозии стали Ст3 в углекислотных и сероводородных средах / Е.А. Шитикова [и др.] // Материалы IV Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2008». - Воронеж, 2008. - С. 158-161.



## **НИЗКОЧАСТОТНЫЙ ГЕНЕРАТОР ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ ДЛЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ ИМПУЛЬСНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

В связи с развитием микро- и нано- электроники, развитии приборостроения и производства нового оборудования и инструментов, повышаются требования к материалам, используемым в ходе производства, что приводит к разработке новых методов обработки материалов. Одним из важных направлений в обработке материалов, являются плазменные методы обработки материалов, позволяющие достигать заданных параметров обрабатываемых материалов и снизить затраты на производство различного оборудования для конкретного типа обработки.

Особенностью плазменной модификации является универсальность относительно обрабатываемого материала и улучшением свойств материала, такие как прочность, стойкость коррозии и т.д.

Под модификацией поверхности понимается изменение химического состава и структуры поверхностных слоёв материала или сформированных ранее тонких пленок на поверхности материала, делается это с целью повысить долговечность и надежность обрабатываемых изделий, создание поверхностных слоёв с новыми функциональными параметрами, изменение потребительских характеристик. Изменение характеристик материала определяется комбинациями параметров технологического процесса. Это в первую очередь степень вакуума, электрические параметры плазмы и состав среды, в котором зажигается плазма. Одним из методов, является метод плазменной модификации в плазме тлеющего разряда. Этот метод позволяет повысить производительность модификации и качество обрабатываемых поверхностей.

В первую очередь данный метод в сравнении со стандартным термическим методом плазменной модификации имеет следующие преимущества:

- возможность получения слоёв заданного фазового состава и строения;

- возможность проведения управляемых процессов;
- значительно меньшее время на обработку в связи с отсутствием промежуточных технологических операций по активации поверхности обрабатываемых изделий, уменьшенного времени на нагрев и охлаждение изделий;
- процесс экономичен за счёт меньшего расхода газа и электроэнергии;
- процесс не токсичен;

Для проведения процесса требуется специально оборудование. Оборудование должно содержать следующие функциональные системы: электродную (катод и анод), электропитание, системы напуска и откачки газа, система контроля и измерения температуры и давления, и устройства генерации азота и водорода.



Рисунок 1 – Структурная схема оборудования

Для процесса модификации был разработан генератор с программным управлением, импульсной нагрузкой в 2 А и выходным напряжением от 600 В до 1200 В. В ходе экспериментов было установлено что для процесса не требуется частоты выше 20 кГц, в связи с чем генератор разрабатывался низкочастотным.

НЧ генератор – источник импульсного типа, имеющий высокий КПД, небольшие размеры и защиту от короткого замыкания. Генератор имеет программное управление, которое позволяет, как удобно управлять процессом, так и автоматизировать его. Программное управление реализовано на микроконтроллере

семейства STM32. Мостовая схема НЧ генератора выполнена на IGBT транзисторах. Управление драйвером оптопар осуществляется микросхемой IR2113. Управление токами и напряжением осуществляется с помощью Pис контроллеров. ШИМ контроллер реализован микросхемой TL494. Данный генератор позволяет выдерживать требуемые электрические характеристики тлеющего разряда и легко регулировать их. Так как основное влияние на процесс модификации осуществляют именно электрические характеристики, управление данными характеристиками позволит получить модифицированные материалы высокого качества.

Проведенные испытания разработанной конструкции генератора показали на возможность его длительной работы (применительно к задачам плазменного модифицирования поверхности токопроводящих материалов) и воспроизводимость режимов плазменной обработки от цикла к циклу технологической операции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вакуумная ионно-плазменная обработка: учебное пособие / А.А. Ильин, В.В. Плихунов – М. : Альфа-М : ИНФРА-М, 2018. – 160 с.
2. Плазменные упрочняющие технологии / Ю.Н. Тюрин, М.Л. Жадкевич – К.: “Науковая думка”, 2008. – 320 с.
3. Интенсификация процессов формирования твердотельных структур сконцентрированными потоками энергии: монография / А. П. Достанко [и др.] под общ ред. А.П. Достанко и Н.К. Толочко – Минск 2005 – 862 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА ТИТАНА МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В статье была разработана технология нанесения пленок нитрида титана (TiN) методом реактивного магнетронного распыления. Определен спектр отражения полученных покрытий. Определен технологический режим, при котором длина волны фотонной запрещенной зоны соответствует золотому цвету.

Цель работы – получение технологического режима нанесения плёнок нитрида титана (TiN) золотого цвета для дальнейшего использования их в качестве теплозащитных покрытий и декоративной сфере. Нитрид титана (TiN) является перспективным материалом, который обладает уникальным сочетанием твердости, износостойкости, прочности, инертности к биоматериалам и эстетической превосходности. В микро- и нанoeлектронике их применяют в качестве защитных покрытий, диффузионных барьеров, омических контактов [1].

Эксперименты проводились на лабораторной установке «Лунтик» (рисунок 1 а), предназначенной для исследовательских работ в области нанесения тонких плёнок методом магнетронного распыления и термического испарения.

Рабочий объем камеры, изготовленной в виде шестерика из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, составлял 0.049 м<sup>3</sup>. Для получения плёнок нитрида титана был использован магнетрон с титановой мишенью (85 мм) BT1-0. Нанесение покрытий осуществлялось предметные стекла прямоугольной формы. Измерения спектра отражения и определение фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) проводились на спектрофотометре Epsilon (рисунок 1 б).

В экспериментах величина потока инертного газа аргона  $n_{Ar}$  составляла 50 см<sup>3</sup>/мин. Величина потока реактивного газа азота  $n_{N_2}$  изменялась от 50 до 60 см<sup>3</sup>/мин. Время нанесения  $t$  покрытий варьировалось от 10 до 90 с. Предварительно был нанесён титановый подслой для повышения адгезионных свойств и получения требуемой стехиометрии.



а)



б)

Рисунок 1 – Использованное оборудование

а – лабораторная установка «Лунтик»; б – спектрофотометр Epsilon

Таблица 1 – Режимы нанесения плёнок нитрида титана

№	1	2		3	4	5	6
$t, \text{с}$	30	30		90	60	90	10
$n_{N_2}, \text{см}^3/\text{мин}$	50	50		50	60	60	60
$\Phi_{33}, \text{нм}$	530-550	480-500		500-520	450-470	460-480	560-580

Пленка золотистого цвета (575 нм) получилась при следующих параметрах: поток аргона (Ar) – 50 см<sup>3</sup>/мин; поток азота (N<sub>2</sub>) – 50 см<sup>3</sup>/мин; время нанесения – 10 сек; мощность, подаваемая на магнетрон – 1 кВт; режим тока – импульсный (100 ГГц); рабочее давление в камере –  $2.6 \cdot 10^{-2}$  мбар.

Выбор режима основан на результатах измерений фотонной запрещенной зоны. Выяснено, что качество пленки зависит от времени нанесения, соотношения потока аргона (Ar) и азота (N<sub>2</sub>). Во избежание появления окислов на пленке, напуск атмосферы рекомендуется проводить после остывания подложки в камере в течение 5 мин [2]. В дальнейшем планируется использовать полученный материал в многослойных структурах в качестве теплозащитных покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сотников Д.А., Колесник Л.Л. Разработка технологии нанесения пленок нитрида титана. Вакуумная техника и технология. Материалы Девятой Российской студенческой научно-технической конференции. 2019. С. 188-189.
2. Didden A., Battjes H., Machunze R. Titanium nitride: A new Ohmic contact material for n-type CdS // Journal of Applied Physics. 2011. №110. G. 150-154.

Д. А. Сотников – магистрант,  
Е. Н. Галаганова – аспирант,  
Д. О. Мезенцев, Якупов Э.С. – студенты  
(МГТУ им. Н.Э.Баумана, г. Москва)

## **МОДЕРНИЗАЦИЯ МАГНЕТРОННОЙ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЧИСТОТЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Разработаны модели фланцев и заслонок для модернизации магнетронных распылительных систем. Сформированы проблемы использования магнетронной распылительной системы.

Установка напыления тонких пленок «Лунтик» (рисунок 1) предназначена для проведения исследовательских работ в области осаждения тонких пленок методом магнетронного и термического распыления.

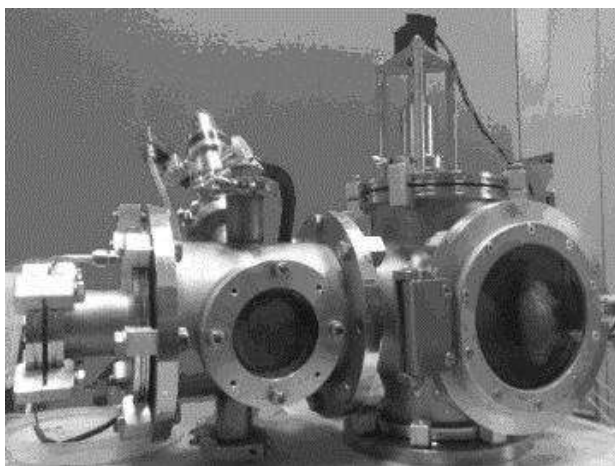
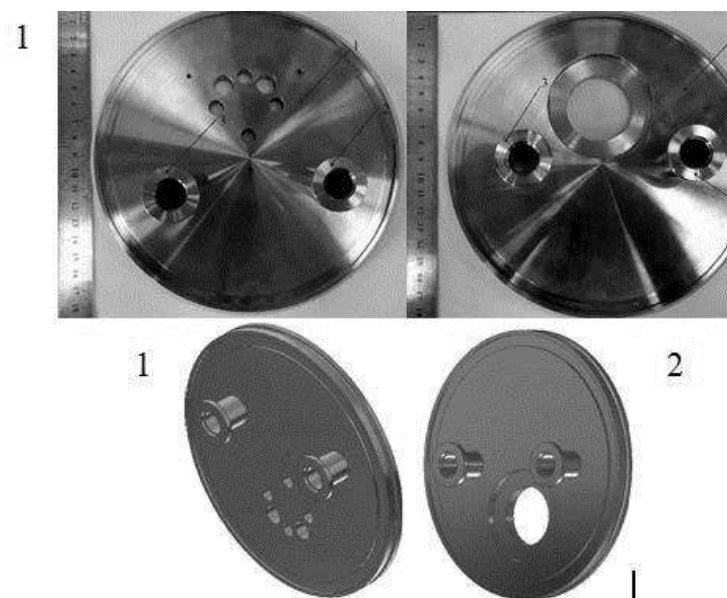


Рисунок 1 – Внешний вид установки «Лунтик»

Установка обеспечивает напыление пленок Ti, Cu, C, а также их нитридов (при соответствующем выборе технологических режимов) и включает в себя следующие узлы:

- рабочую камеру, в которой осуществляется напыление пленок;
- источники испаряемых или распыляемых материалов (две магнетронные распылительные системы и источник термического распыления)
- откачную систему, обеспечивающую получение необходимого вакуума (состоит из вакуумных насосов, клапанов, задвижки, фланцев, средств измерения вакуума);
- газораспределительную систему, обеспечивающую создание газовых потоков;
- ввод вращения с шаговым двигателем и энкодером, обеспечивающий вращение подложкодержателя внутри камеры, а также размещение образцов в области действия технологических источников.

Для возможности тренировки мишени любого из двух магнетронов, а также для защиты мишеней от загрязнений другими источниками, требовалась установка двух заслонок на каждый из магнетронов. Были спроектированы в среде Autodesk Inventor Professional 2018 два фланца для установки вводов вращения с заслонками (рисунок 2), а также модели заслонок [1].



1 - Фланец ISO 160; 2 - патрубок KF16 для установки ввода вращения с заслонкой; 3 - патрубок KF16 для рабочего газа

Рисунок 2 – Внешний вид и модели спроектированных фланцев

Разработаны конструкции фланцев, позволяющие подвод газа непосредственно в зону распыления и установку ввода вращения с заслонками. Благодаря установке заслонок, в процессе очищения мишеней магнетронов перед нанесением тонкопленочных покрытий не происходит загрязнение образцов, установленных на подложкодержателе внутри вакуумной камеры. Заслонки также защищают мишени от загрязнений атомами веществ, испаряемых во время нанесения покрытий методом термического испарения. Обеспечен подвод рабочего и реактивного газов непосредственно в зону распыления, что положительно влияет на концентрацию газов смеси в зоне распыления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каракулов Р., Одинокое В., Панин В. Установка магнетронного распыления «МАГНА ТМ7» в технологии создания тонкопленочных ГИС СВЧ// Оборудование для нанотехнологий. 2017. №72. С80-86.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ Ga – MoO<sub>3</sub>**

Нанонаука занимается фундаментальными исследованиями свойств наноматериалов и явлений в нанометровом масштабе. Ее развитие за последнее десятилетие связано в основном с разработкой новых методик создания, исследования, описания и модификации наноструктур.

Уникальные физические свойства наночастиц, возникающие за счет поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований.

Наночастицы состоят из объединений нескольких и примерно до 10 атомов, поэтому их свойства отличаются от свойств тех же атомов, связанных в объемном веществе. Наночастицами обычно считаются образования из связанных атомов или молекул с размерами < 100 нанометров. Размеры наночастиц, меньшие, чем критические длины, характеризующие многие физические явления, и придают наночастицам уникальные свойства, делая их такими интересными для различных приложений.

Галлий, оксид молибдена (VI) и материалы на их основе благодаря комплексу положительных свойств широко применяются в различных областях науки, техники, промышленности и, как следствие, привлекают внимание исследователей различного профиля. [1–5]. Практическая ценность, а также отсутствие информации о систематических исследованиях влияния размерных эффектов на термостимулированные процессы в гетерогенных системах галлий–оксид молибдена (VI) обуславливают необходимость комплексного изучения свойств индивидуальных и двухслойных наноразмерных слоев оксида молибдена (VI) и галлия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ( $2 \cdot 10^{-3}$  Па) путем нанесения тонких слоев Ga (2-96 нм) и MoO<sub>3</sub> (7-62 нм) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Двухслойные системы Ga-MoO<sub>3</sub> готовили путем последовательного нанесения слоев MoO<sub>3</sub> на слой Ga. Подложками служили, предварительно очищенные стекла от фотопластинок (ГОСТ 9284 – 59) [2-5]. Образцы подвергали термической обработке в муфельной печи «МИМП-3П» при



температуре 473 К. Регистрацию эффектов до и после обработки осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами. Измерения фотоЭДС ( $U_{\text{ф}}$ ) проводили в вакууме. Контактную разность потенциалов (КРП) между пленками галлия, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины измеряли, используя модифицированный метод Кельвина [3].

При исследовании оптических свойств наноразмерных пленок  $\text{MoO}_3$ , Ga и двухслойных систем Ga- $\text{MoO}_3$  проведенных в настоящей работе было установлено, что на спектрах поглощения систем Ga- $\text{MoO}_3$  проявляются полосы поглощения индивидуальных пленок  $\text{MoO}_3$  и Ga. На рис. 1 приведены представительные спектры поглощения систем Ga- $\text{MoO}_3$  с различной толщиной подслоев до термической обработки.

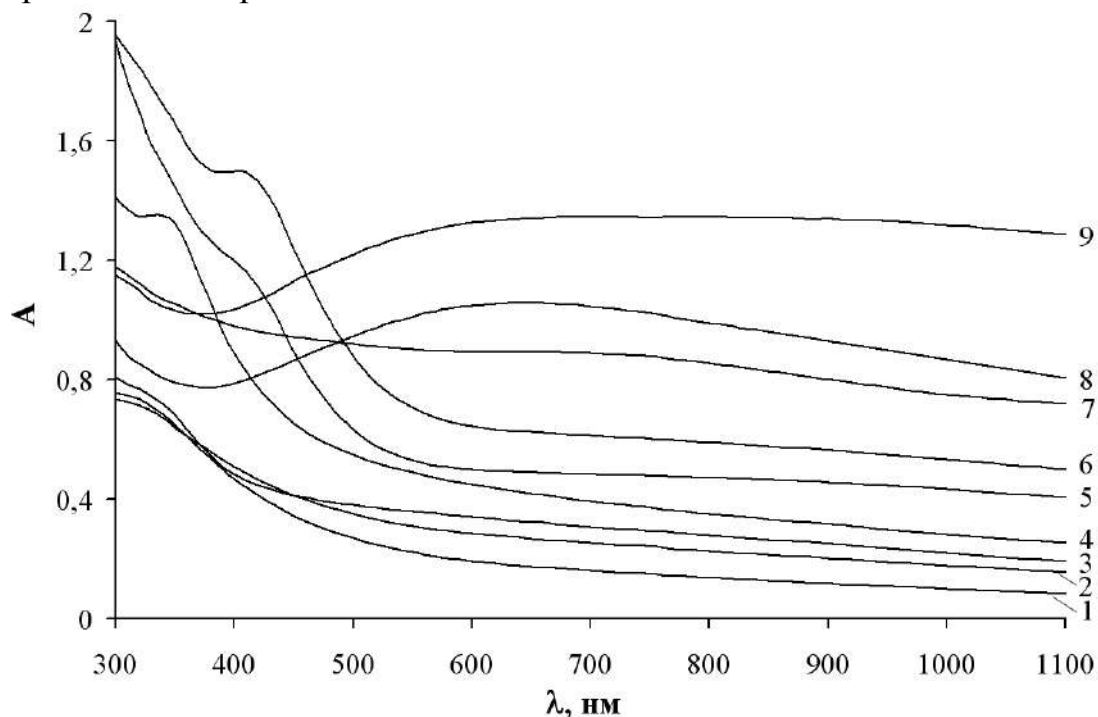


Рисунок 1 – Спектры поглощения систем Ga -  $\text{MoO}_3$  толщиной:

- 1)  $d(\text{Ga}) = 2$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 7$  нм; 2)  $d(\text{Ga}) = 2$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 44$  нм;
- 3)  $d(\text{Ga}) = 6$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 19$  нм; 4)  $d(\text{Ga}) = 12$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 21$  нм;
- 5)  $d(\text{Ga}) = 17$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 61$  нм; 6)  $d(\text{Ga}) = 20$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 51$  нм;
- 7)  $d(\text{Ga}) = 52$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 14$  нм; 8)  $d(\text{Ga}) = 65$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 21$  нм;
- 9)  $d(\text{Ga}) = 96$  нм,  $d(\text{MoO}_3) = 38$  нм.

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками галлия и оксида молибдена (VI) в процессе приготовления систем Ga- $\text{MoO}_3$  были сопоставлены экспериментальные спектры

поглощения систем с рассчитанными, полученными суммированием при каждой длине волны значений оптической плотности индивидуальных пленок  $\text{MoO}_3$  и Ga аналогичной толщины. Рассчитанные и экспериментальные спектры поглощения всех исследованных систем Ga - $\text{MoO}_3$  не совпадают.

В процессе термической обработки оптическая плотность пленок  $\text{MoO}_3$  ( $d = 7\text{-}62$  нм) в коротковолновой области спектра ( $\lambda = 300\text{-}500$  нм с максимумом  $\lambda = 350$  нм) уменьшается и, как следствие, наблюдается смещение края полосы собственного поглощения в коротковолновую область спектра, а в длинноволновой области спектра ( $\lambda = 500\text{-}1100$  нм с максимумом  $\lambda = 870$  нм) возрастает [4]. При термической обработке пленок Ga ( $d = 2\text{-}96$  нм) наблюдается уменьшение значений оптической плотности образца в интервале  $\lambda = 190\text{-}1100$  нм и формирование спектра поглощения нового вещества – оксида галлия (III) [5].

Для выяснения характера влияния пленок галлия на термические превращения в пленках оксида молибдена (VI) в процессе термической обработки систем Ga- $\text{MoO}_3$  были рассчитаны, построены и сопоставлены кинетические зависимости степени превращения  $\alpha = f(\tau)$  (где  $\tau$  – время термической обработки) пленок  $\text{MoO}_3$  и галлия разной толщины, нанесенных на стеклянные подложки, при различных температурах термообработки. Для расчета значений оптической плотности пленок  $\text{MoO}_3$  из экспериментальных спектров поглощения систем Ga- $\text{MoO}_3$  вычитали спектры поглощения индивидуальных пленок галлия до и в процессе термообработки систем Ga- $\text{MoO}_3$  и пленок галлия при разных температурах.

Установлено, что при увеличении толщины пленок  $\text{MoO}_3$  в системах Ga- $\text{MoO}_3$  при постоянной температуре термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур уменьшается.

Полученные в настоящей работе результаты исследований свидетельствуют о контактной природе эффектов изменения пленками галлия скорости термического превращения пленок  $\text{MoO}_3$ . Для выяснения причин, вызывающих наблюдаемые изменения металлом оптических свойств  $\text{MoO}_3$ , в разных спектральных областях, были измерены величина и знак  $U_{\text{ф}}$  для систем Ga- $\text{MoO}_3$ , КРП между  $\text{MoO}_3$ , Ga и электродом сравнения из платины в условиях атмосферы ( $P = 1 \cdot 10^5$  Па) и высокого вакуума ( $P = 1 \cdot 10^{-5}$  Па) (табл.1).

Из таблицы 1 видно, что значения КРП между оксидом молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при понижении давления в измерительной ячейке уменьшаются. Наблюдаемое

отличие в значениях работ выхода Ga и MoO<sub>3</sub> (табл. 1) свидетельствует о возможности при формировании плотного контакта и установлении в системе Ga-MoO<sub>3</sub> состояния термодинамического равновесия результирующего потока электронов из галлия в оксид молибдена (VI).

Таблица 1 – Контактная разность потенциалов между пленками галлия, оксида молибдена (VI) и электродом сравнения из платины при  $T = 293 \text{ K}$

Образец	КРП, В	
	$P = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$P = 1 \cdot 10^{-5} \text{ Па}$
Пленка MoO <sub>3</sub>	+0,71	+0,70
Пленка Ga	+1,20	+1,20

Пленка галлия толщиной ( $d = 74 \text{ нм}$ ) получена путем термического испарения в вакууме  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ .

Пленка оксида молибдена (VI) толщиной ( $d = 90 \text{ нм}$ ) получена путем термического испарения в вакууме  $2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ .

В результате измерений  $U_{\text{ф}}$  для систем Ga-MoO<sub>3</sub> в диапазоне  $\lambda = 300\text{--}1100 \text{ нм}$  было установлено, что в процессе облучения светом формируется  $U_{\text{ф}}$  положительного знака со стороны слоя MoO<sub>3</sub>. Из анализа результатов измерений  $U_{\text{ф}}$  и КРП (табл.) было установлено, что при создании контакта оксида молибдена (VI) с пленкой галлия в результате электронных переходов со стороны MoO<sub>3</sub> образуется обогащенный электронами антизапорный слой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. / Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
2. Суrowой Э.П., Бугерко Л.Н., Суrowая В.Э. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565–1571.
3. Суrowая В.Э., Бугерко Л.Н., Суrowой Э.П. Определение работы выхода наноразмерных пленок висмута и оксида висмута (III) // Изв. Вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 7/2. С. 173–178.
4. Суrowой Э.П., Борисова Н.В. Термические превращения в наноразмерных слоях MoO<sub>3</sub> // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120–2125.
5. Суrowой Э.П., Сухорукова А.А., Бин С.В. Закономерности формирования наноразмерных систем галлий-оксид галлия // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1287–1292.

О.Е. Тарасенко, магистрант 1 курса  
Э.Л. Сысоева, студент 3 курса  
Р.И. Ташниязов, студент 1 курса  
направления «Химическая технология»  
Е.В. Третьяченко, доц., к-д хим. наук  
М.А. Викулова, доц., к-д хим. наук  
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., г. Саратов)

## **СИНТЕЗ ГОЛЛАНДИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ТИТАНАТОВ КАЛИЯ АЛЮМИНИЯ**

Микропористые оксиды играют значительную роль в развитии науки и техники. Оксиды со структурой голландита являются одними из важных представителей микропористых соединений. Они описываются формулой  $A_xMO_2$  и имеют частично заполненные d-состояния в каркасе. Для них характерны следующие особенности структуры: (1) в этом типе оксидов структурная единица – октаэдры  $MO_6$  соединяются по краям и углам, образуя характерный квадратный туннель, параллельный единственной оси, при этом размер туннеля сильно зависит от размера катионов М; (2) катионы А занимают межузельные пустоты и окружены восемью атомами кислорода; (3) катионы А часто являются нестехиометрическими, что приводит к смешанному валентному состоянию катионов М; и (4) различные свойства катионов А и М, особенно переменная валентность и подвижность катиона туннеля, делают подобные оксиды многофункциональными материалами.

Известные на данный момент методы синтеза материалов со структурой голландита отличаются сложностью исполнения, труднодоступностью реагентов и низким варьированием состава [1-3].

В связи с этим поиск новых методов синтеза голландитоподобных твердых растворов является перспективной и востребованной задачей.

Указанные соединения можно синтезировать на основе полититаната калия (ПТК), обладающего слоистой и развитой структурой, позволяющей осуществлять его модифицирование различными способами и получать продукты заданного состава и структуры. Технология включает два этапа. Первый представляет собой химическое модифицирование по технологически простой и доступной растворной методике. Второй – кальцинирование при относительно низких температурах. Особенность и преимущество предлагаемой технологии обусловлена наличием этапа

модифицирования ПТК в водных растворах солей различных металлов на первом этапе, что позволяет получать конечные продукты различного состава с варьируемым содержанием структурообразующего металла за счет изменения рН и концентрации модифицирующего раствора.

Целью данной работы является отработка методики синтеза голландитоподобных твердых растворов на основе сложных титанатов калия алюминия.

Модифицирование полтитаната калия проведено в водных растворах сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  при концентрации 0,01 моль соли/10 г ПТК и значениях  $\text{pH} = 7,0$  и  $\text{pH} = 10,4$ . Выбор величин водородного показателя обусловлен расчетом рН начала образования гидроксида алюминия через произведение растворимости (ПР) (табл. 1).

Таблица 1. рН начала образования гидроксида алюминия в зависимости от типа диссоциации  $\text{Al}(\text{OH})_3$

Соединение	ПР	рН
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{AlOH}^{2+}, 2\text{OH}^-)$	$10^{-23}$	7,0
$\text{Al}(\text{OH})_3 (\text{H}^+, \text{AlO}_2^-)$	$1,6 \cdot 10^{-13}$	10,4

Алюминий, обладая амфотерными свойствами, может диссоциировать по типу основания и по типу кислоты, что объясняет несколько значений ПР и рН.

Система суспензия ПТК – водный раствор сульфата алюминия со скорректированным рН выдержана при постоянном перемешивании в течение 4 часов. Затем дважды промыта дистиллированной водой методом декантации. Продукт высушен при температуре 60 °С и отожжен при температуре 900 °С.

Фазовый состав полученных продуктов исследован методом рентгеновской фазовой дифракции на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific (Швейцария). Рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунке 1.

Видно, полученные системы являются гетерофазными, включающими, помимо алюминий-содержащего голландита, еще кристаллическую фазу анатаза и гексатитаната калия, что объясняется условиями синтеза. Недостаток ионов алюминия и калия в растворе приводит к формированию  $\text{TiO}_2$ . При избыточной концентрации ионов  $\text{K}^+$  в модифицирующем растворе ( $\text{pH} = 10,4$  получено добавлением раствора  $\text{KOH}$ ) образуется отдельная  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . Необходимо отметить, что в модифицирующем растворе после взаимодействия с ПТК при  $\text{pH} = 7,0$  ионы алюминия по реакции с

алюминоном не обнаруживаются. А при в растворе с рН = 10,4 остаточная концентрация алюминия, измеренная спектрофотометрическим методом, составляет  $7,51 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Скорректируя рН, можно добиться получения однофазной системы.

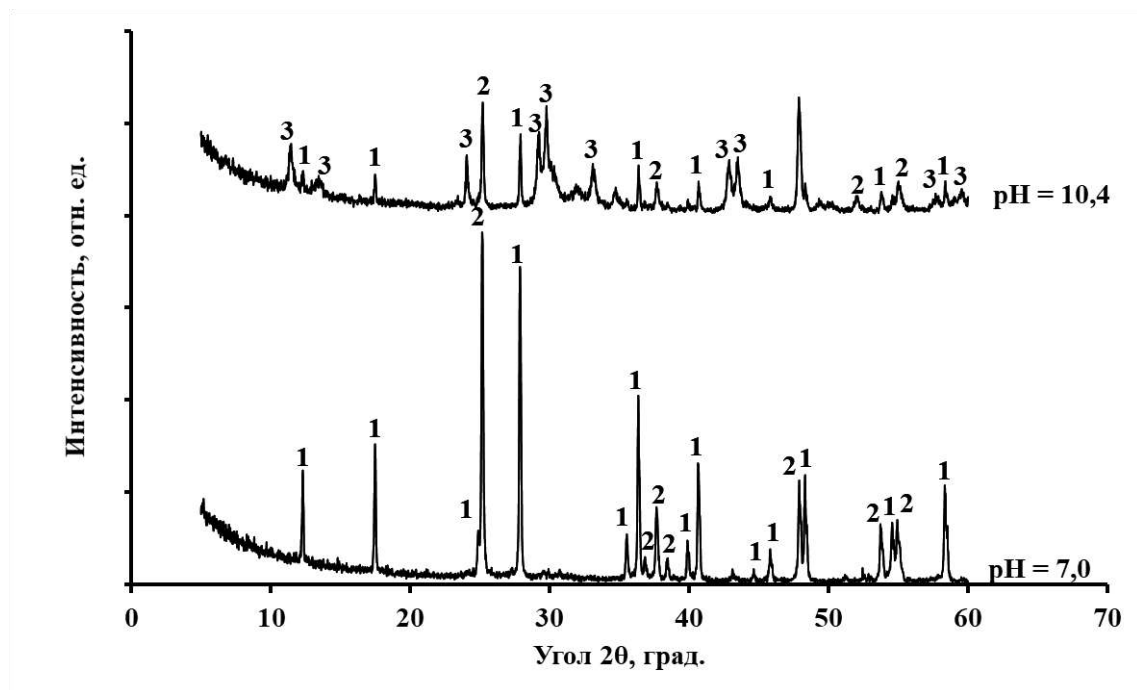


Рисунок 1 – рентгеновские дифрактограммы голландитоподобных твердых растворов на основе полтитанатов калия, модифицированных алюминием при рН = 7,0 и рН = 10,4

(1 –  $K_{1.5}(Al_{1.5}Ti_{6.5})O_{16}$ ; 2 –  $TiO_2$  (анатаз); 3 –  $K_2Ti_6O_{13}$ )

Таким образом, полтитанат калия представляет собой хороший прекурсор для получения гомо- и гетерофазной керамики различного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Grote R. et al. Radiation tolerant ceramics for nuclear waste immobilization: Structure and stability of cesium containing hollandite of the form  $(Ba, Cs)_{1.33}(Zn, Ti)_8O_{16}$  and  $(Ba, Cs)_{1.33}(Ga, Ti)_8O_{16}$  // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – V. 518. – P. 166-176.
2. Grote R. et al. Compositional control of tunnel features in hollandite-based ceramics: structure and stability of  $(Ba, Cs)_{1.33}(Zn, Ti)_8O_{16}$  // Journal of materials science. – 2019. – V. 54. – №. 2. – P. 1112-1125.
3. Aubin-Chevaldonnet V. et al. Preparation and characterization of  $(Ba, Cs)(M, Ti)_8O_{16}$  ( $M = Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Sc^{3+}, Mg^{2+}$ ) hollandite ceramics developed for radioactive cesium immobilization // Journal of nuclear materials. – 2007. – V. 366. – №. 1-2. – P. 137-160.

Владимир В. Ткач<sup>\*1,2</sup>, Марта В. Кушнир<sup>1</sup>, Силвио С. Де Оливейра<sup>2</sup>,  
Лусинда В. Дуж Рейш<sup>3</sup>, Яна Г. Иванушко<sup>4</sup>, Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>, Ольга  
В. Луганская<sup>5</sup>, Жолт А. Кормош<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Университет Траз-уж-Монтиш и Алту-Доуру, Португалия

<sup>4</sup>Буковинский государственный медицинский университет, Украина

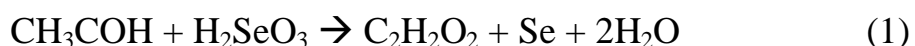
<sup>5</sup>Запорожский национальный университет, Украина

<sup>6</sup>Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк,  
Украина)

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДА В ГЛИОКСАЛЬ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СКВАРАИНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Глиоксаль [1] является важным веществом, употребляемым в фармацевтической промышленности и в органическом синтезе. Помимо этого, его также широко применяют в текстильной промышленности и при производстве косметических средств. Таким образом, разработка новых экономически выгодных и экологически безопасных методов его получения – актуальное задание.

В промышленности глиоксаль получают окислением ацетилен в специфических условиях, либо этиленгликоля. Существует также эффективный лабораторный и мелкопромышленный метод получения глиоксаля из уксусного альдегида с использованием селенистой кислоты по уравнению (1):

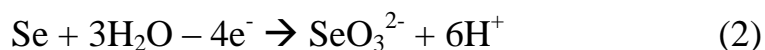


Однако, несмотря на эффективность, метод в существующем виде неприменим в крупнотоннажном производстве, ввиду использования дорогих и ядовитых соединений селена. Эта проблема легко решается путем внедрения вместо исходного химического процесса его электрохимического аналога.

В данной работе проведен теоретический анализ возможности электрохимического получения глиоксаля из ацетальдегида с помощью электрода, модифицированного сквараиновым красителем, в матрице которого содержится селенит. Сквараиновые красители уже широко применяются в превращении энергии, катализе и электроанализе, ввиду легкости в модификации. [3 – 4] – как самостоятельно, так и вместе с проводящими полимерами. Ион

селенита может быть внедрен в структуру красителя посредством циклической вольтамперометрии (ЦВА) в присутствии селенистой кислоты либо селенита натрия.

Таким образом, электрохимический процесс будет реализован по реакциям (1 – 2). На электрохимической стадии (2) селен окисляется до селенита по реакции:



что минимизирует использование селена в процессе и, соответственно, контакт персонала производства с токсичными соединениями селена.

В случае проведения процесса в гальваностатическом режиме, поведение в электрокаталитическом процессе опишется математической моделью трех балансовых уравнений. Анализ модели подтверждает устойчивость стационарного состояния в данной системе и, соответственно, легкость образования стационарного режима. С другой стороны, в системе также возможны электрохимические колебания, причиной которых является циклическое изменение ёмкости двойного электрического слоя (ДЭС) как на химической, так и на электрохимической стадии.

Таким образом, замена химического процесса получения глиоксаля из уксусного альдегида путем окисления селенистой кислотой на электрохимический аналог делает процесс синтеза глиоксаля более эффективным как с точки зрения экономики, так и с точки зрения экологической безопасности процесса и охраны труда, вследствие использования более дешевых материалов и методов и включения рекуперации активной формы селена.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. J. Liu, X. Li, Y. Yang et al., *Atmos. Meas. Tech.*, 12(2019), 4439
2. E. Nebe. US Patent US3429929A (1967)
3. D. Lynch, *Metals*, 5(2015), 1349
4. S. Galliano, V. Novelli, N Barbero *et al.*, *Energies*, 9(2016), 486



Владимир В. Ткач<sup>\*1,2</sup>, Марта В. Кушнир<sup>1</sup>, Силвио С. Де Оливейра<sup>2</sup>,  
Лусинда В. Дуж Рейш<sup>3</sup>, Яна Г. Иванушко<sup>4</sup>, Светлана М. Луканева<sup>1</sup>,  
Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>, Ольга В. Луганская<sup>5</sup>, Жолт А. Кормош<sup>6</sup>  
(<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина  
<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия  
<sup>3</sup>Университет Траз-уж-Монтиш и Алту-Доуру, Португалия  
<sup>4</sup>Буковинский государственный медицинский университет, Украина  
<sup>5</sup>Запорожский национальный университет, Украина  
<sup>6</sup>Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк,  
Украина)

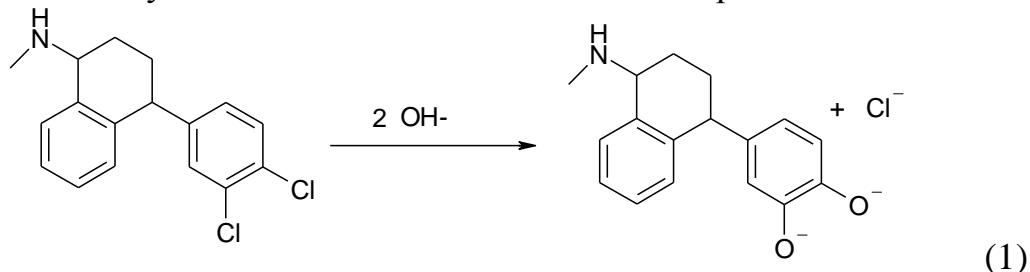
## **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕПАРАТА СЕРТРАЛИН НА КОМПОЗИТЕ СКВАРАИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ С ОКСИГИДРООКИСЬЮ КОБАЛЬТА**

Сертралин [1] – один из наиболее используемых препаратов для лечения различных депрессивных расстройств, включая посттравматический стресс. Механизм его действия включает повышение концентрации серотонина, что стимулирует деятельность мозга. С другой стороны, побочными действиями сертралина в случае его длительного либо чрезмерного приема являются потеря аппетита, повышенное потоотделение, бессонница и возбуждение. Кроме этого, прием сертралина делает клеточные мембраны менее восприимчивыми к аналогам серотонина, что приводит к распространению симптомов рака [2]. Таким образом, задача разработки эффективного (быстрого и чувствительного) метода определения концентрации сертралина действительно актуальна, и электрохимические методы являются вполне интересным ее решением.

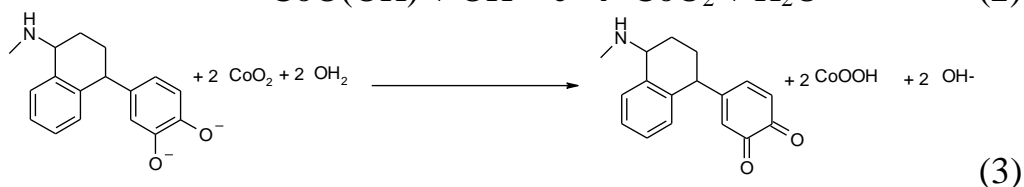
Среди других методов определения концентрации электрохимические методы имеют преимущество в простоте конструкции, быстрой реакции, хорошей селективности и недорогостоящих материалах. Однако, ввиду высокого перенапряжения и сложности регенерации исходных электродов, их принято модифицировать (химически либо электрохимически) различными материалами, которые соответствуют электрохимическому поведению конкретного аналита [3]. Одним из таких материалов может быть и оксигидроокись кобальта в композите со сквараиновыми красителями.

В данной работе рассматривается теоретическая возможность применения оксигидроокиси кобальта в качестве модификатора

электрода при определении концентрации сертралина. Оксигидроокись кобальта используется в нейтральных и щелочных растворах. В таком случае, на первой стадии происходит гидролиз препарата с получением аниона замещенного  $\alpha$ -гидрохинона



Последний взаимодействует с модификатором электрода по реакциям (2 – 3):



Таким образом, поведение электроаналитической системы опишется с помощью модели трёх балансовых уравнений (4):

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \\ \frac{dc^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_1 - r_3) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_2 - r_3) \end{cases} \quad (4)$$

Из анализа модели можно сделать вывод о том, что оксигидроокись кобальта является эффективным модификатором электрода для определения концентрации сертралина в фармацевтических образцах и биологических жидкостях в нейтральной и щелочной среде. При этом, ввиду образования и разрушения ионных соединений как при электрохимических, так и химических стадиях, автоколебательное поведение более вероятно, чем в аналогичном процессе определения концентрации пирепроксифена [4 - 5].

Таким образом, оксигидроокись кобальта может быть использована для определения концентрации сертралина электрохимическим методом. Линейная зависимость электрохимического параметра от концентрации лекарственного средства поддерживается в широком диапазоне концентраций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Dermiş, H. Cay, *Pharmazie*, 65(2010), 182
2. Y. Shoja, A. Rafati, J. Ghodsi, *Electrochim. Acta*, 203(2016), 281
3. S. Z. Mohammadi, H. Beitollahi, T. Rohani *et al.*, *J. Serb. Chem. Soc.*, 84(2019), 1
4. V.V. Tkach, Ya. G. Ivanushko, S.M. Lukanova *et al.*, *Appl. J. Env. Eng. Sci.*, 3(2017), 90
5. V.V. Tkach, S.C. de Oliveira, R. Ojani *et al.*, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 8(2016), 358.

Владимир В. Ткач<sup>\*1,2</sup>, Марта В. Кушнир<sup>1</sup>, Силвио С. Де Оливейра<sup>2</sup>,  
Лусинда В. Дуж Рейш<sup>3</sup>, Яна Г. Иванушко<sup>4</sup>, Светлана М. Луканева<sup>1</sup>,  
Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>, Ольга В. Луганская<sup>5</sup>, Жолт А. Кормош<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Университет Траз-уж-Монтиш и Алту-Доуру, Португалия

<sup>4</sup>Буковинский государственный медицинский университет, Украина

<sup>5</sup>Запорожский национальный университет, Украина

<sup>6</sup>Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк,  
Украина)

\*E-mail: [nightwatcher2401@gmail.com](mailto:nightwatcher2401@gmail.com)

## **МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПИРРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. ПРОСТЕЙШИЙ СЛУЧАЙ**

Переокисленный полипиррол – форма полипиррола, образованная вследствие необратимого электрохимического окисления нейтрального сопряженного полипиррола [1 – 2]. Реакция происходит при электроокислении полипиррола при потенциале от 1,2 до 1,6 В, в зависимости от pH. При этом образуется полимер, свойства которого будут сильно отличаться от обычного полипиррола.

Несмотря на то, что сопряженная система в переокисленном полипирроле меняет свою конфигурацию, переокисленный полимер приобретает новые полезные свойства, нехарактерные для обычного полипиррола. К примеру, переокисленный полипиррол вступает с ионами переходных металлов в реакции комплексообразования. Подобные комплексы становятся более проводимыми, чем переокисленный полипиррол и, соответственно, могут быть использованы в сенсорике, нанотехнологии и при защите от коррозии [3].

Однако, вследствие изменений ионной конфигурации двойного электрического слоя (ДЭС), система предрасполагает к появлению электрохимических неустойчивостей, характерных для аналогичных систем с синтезом и переокислением (включая «политиофеновый парадокс») проводящих полимеров [3]. Поэтому теоретическое описание поведения данной системы является необходимым для более эффективного практического использования синтеза.

Целью данной работы является теоретический анализ системы с переокислением полипиррола в присутствии иона переходного металла, образующего комплексное соединение с переокисленным полипирролом. В зависимости от природы металла и его поведения в присутствии переокисленного полипиррола при потенциале его образования, существует несколько сценариев поведения.

В простейшем случае, когда металл, образующий комплексное соединение с проводящим полимером, не изменяет валентности при потенциале переокисления полипиррола, поведение системы описывается бивариантной системой балансовых дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dz}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{z}{\delta} (z_0 - z) - r_2 \right) \\ \frac{dp}{dt} = \frac{1}{P} (r_1 - r_2) \end{cases} \quad (1)$$

Анализ данной модели показывает, что автоколебательное поведение при переокислении в присутствии иона переходного металла более вероятно, нежели при переокислении при его отсутствии, ввиду изменения ионной силы и емкости ДЭС. С другой стороны, стационарный режим в данной системе образуется легко. Таким образом, линейная зависимость между значением плотности тока, проходящего через систему в потенциостатическом режиме и концентрацией иона металла наблюдается в широком диапазоне значений параметров, что предполагает использование данной системы в сенсорики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hrichi, L. Monser, N. Adhoum, Int. J. Electrochem, 2019(2019), ID: 5394235
2. O. Koyun, H. Gursu, S. Gorduk, Y. Sahin, Int. J. Electrochem. Sci., 12(2017), 6438
3. V.V. Tkach, I. L. Kukovska, S. M. Lukanova *et al.*, Anal. Bioanal. Electrochem., 10(2018), 587

Владимир В. Ткач<sup>\*1,2</sup>, Марта В. Кушнир<sup>1</sup>, Силвио С. Де Оливейра<sup>2</sup>,  
Лусинда В. Дуж Рейш<sup>3</sup>, Яна Г. Иванушко<sup>4</sup>, Светлана М. Луканева<sup>1</sup>,  
Петр И. Ягодинец<sup>1</sup>, Ольга В. Луганская<sup>5</sup>, Жолт А. Кормош<sup>6</sup>

(<sup>1</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, Украина

<sup>2</sup>Федеральный университет штата Мату-Гроссу-ду-Сул, Бразилия

<sup>3</sup>Университет Траз-уж-Монтиш и Алту-Доуру, Португалия

<sup>4</sup>Буковинский государственный медицинский университет, Украина

<sup>5</sup>Запорожский национальный университет, Украина

<sup>6</sup>Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки, Луцк,  
Украина)

\*E-mail: [nightwatcher2401@gmail.com](mailto:nightwatcher2401@gmail.com)

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕПАРАТА ОЛАНЗАПИН НА КОМПОЗИТЕ ОКСИГИДРООКИСИ КОБАЛЬТА СО СКВАРАИНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ

Оланзапин (Рис. 1) является одним из наиболее используемых в медицинской практике антипсихотическим средством бензодиазепинового ряда [1]. Структурно и по действию он схож с клозапином и широко применяется для лечения шизофрении и биполярного эффективного расстройства (также известного как МДП). Впервые получен в 1982 году компанией Eli Lilly and Company.

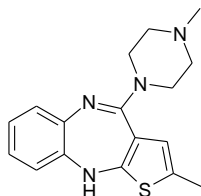


Рисунок 1. Оланзапин

Терапевтические дозы препарата составляют от 5 до 20 мг/сут. Суточная доза подбирается индивидуально в зависимости от клинического состояния больного. В случае превышения дозы проявляются побочные эффекты – такие как сонливость, увеличение массы тела, головокружение, повышение аппетита, сухость во рту, запоры. При этом при длительном употреблении эффект сонливости и седации может длиться месяцы, что препятствует качеству социализации больного [2]. Таким образом, разработка эффективного метода определения концентрации оланзапина как в фармацевтической форме, так и в биологических жидкостях –

действительно актуальная задача [3], и использование электроаналитических методов – эффективное ее решение.

В работе [4] нами была рассмотрена теоретически возможность электрохимического определения бензодиазепинов как класса препаратов. В основе электроаналитического процесса лежало восстановление семичленного гетероцикла в кислой среде. В случае же оланзапина, который содержит также сконденсированный гетероцикл тиафена, а также пиперазиновый фрагмент, возможно определение как на катоде, так и на аноде, при этом рекомендуется последнее. В таком случае, в качестве модификатора электрода можно использовать оксигидроокись трехвалентного кобальта в виде наночастиц, стабилизированных сквараиновым красителем.

При этом, в зависимости от потенциала анода можно применить как окислительно-восстановительную пару  $\text{CoO}(\text{OH}) - \text{CoO}$ , так и ОВП  $\text{CoO}(\text{OH}) - \text{CoO}_2$ . К тому же электроаналитическая система будет вести себя по-разному в плане устойчивости стационарного режима, а также проявления автоколебательной и монотонной неустойчивости. Таким образом, целью данной работы было теоретическое описание поведения системы с электроаналитическим определением оланзапина на электроде, модифицированном композитом сквараиновый краситель – оксигидроокись кобальта.

Для системы с электрохимическим определением оланзапина на композите, в котором оксигидроокись кобальта действует как активное вещество, а сквараиновый краситель – как медиатор, разработано и проанализировано две математические модели, каждая из которых описывает случаи, в которых оксигидроокись кобальта может быть окислителем и восстановителем соответственно.

Анализ моделей показывает, что в обоих случаях линейная зависимость между концентрацией препарата и электрохимическим параметром соблюдается в широком диапазоне значений концентрации препарата, поскольку стационарный режим стабилизируется очень легко.

С другой стороны, электрохимические колебания в системе также возможны в обоих случаях. При этом, ввиду влияния превращений ионных соединений на структуру ДЭС, автоколебания более вероятны, чем в простейшем случае для определения неионогенного аналита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. Narasimhan, T. Bruce, P. Masand, Neuropsych. Dis. Treatm., 5(2007), 579
2. N. Keyal, G. S. Shrestha, M.N. Marhatta Int. J. Crit. Illn. Inj. Sci., 7(2017), 69
3. M. Albayrak, Y. Kadioglu, M. E. Yaman *et al.*, Biomed. Chromatogr., 33(2019), 1
4. V.V. Tkach, S.C. de Oliveira, R. Ojani *et al.*, Ver. Colomb. Cien. Quím. Farm., 45(2016), 362



Турабджанов С.М., Понамарёва Т.В.,  
Назирова З.Ш., Тураева Д.Ш., Рахимова Л.С.

Ташкентский государственный технический университет им. И.Каримова

## **ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛУЧЕННЫМ КАТИОНИТОМ**

Разработке технологических процессов очистки сточных вод и созданию сорбентов посвящено много исследований и публикаций, однако, сохраняется острая необходимость в получении новых, дешевых и эффективных материалов для очистки и деминерализации промышленных сточных вод [1].

Среди материалов, используемых в процессе очистки сточных вод, следует выделить сорбенты, полученные различными методами. Учеными в работе [2] получен тройной сополимер методом поликонденсации в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора. Ионообменник селективный по отношению к ионам железа, меди и никеля. Значения коэффициента распределения свидетельствуют о возможности извлечения ртути из разбавленных растворов в широком интервале кислотности кобальта, цинка, кадмия и свинца. Авторами [3] исследовано использование Amberlite IR-120, сильнокислотной катионообменной смолы, для извлечения примеси  $\text{Ca}^{2+}$  из насыщенных растворов борной кислоты. Определены оптимальные рабочие условия  $\text{pH}=1,5$ , отношение смола/раствор 6,174 г/250 мл, температура 303 К, время контакта 20 мин.; при этих условиях максимальное извлечение  $\text{Ca}^{2+}$  составило 99%. В работе [4] с целью уменьшения ущерба как окружающей среды, так и сырьевой базе страны предлагается природный минерал - брусит в качестве высокоэффективного сорбента.

Современный анализ литературных источников показывает, что поиск и изучение новых сорбентов, а также совершенствование существующих технологий путем внедрения сорбционных процессов, способных обеспечить повышение эффекта очистки природных и техногенных вод от ионов тяжелых металлов приобретает актуальность.

Целью данной работы было исследование сорбции ионов тяжелых металлов полученным катионитом на основе доступных материалов [5].

Исследование сорбционной и избирательной способности катионита проводили в зависимости от pH среды и ионной формы ионита из 0,1 н растворов NiSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CoCl<sub>2</sub>. Из данных таблицы видно, что катионит обладает некоторой сорбционной способностью к ионами меди, никеля, кобальта особенно в Na-форме.

Таблица 1 – Сорбция ионов некоторых металлов полученным катионитом

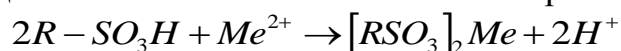
Форма ионита	рН		С <sub>исх</sub> , мл	С <sub>рав</sub> , мл	СОЕ, мг-экв/г	К <sub>расп</sub> , мг/г
	до	После				
Сорбция ионов Cu <sup>2+</sup>						
Н-форма	4,91	2,40	1,2	0,55	1,3	59
	3,70	2,37	1,4	0,4	2,0	125
	8,83	7,15	1,4	0,5	1,8	90
Na-форма	4,91	4,78	1,2	0,7	1,0	36
	3,70	4,41	1,4	0,4	2,0	125
	8,83	8,75	1,4	0,1	2,6	650
Сорбция ионов Co <sup>2+</sup>						
Н-форма	6,48	2,38	11	9	1	10,2
	3,70	2,34	9,2	8,9	0,15	1,68
	8,04	7,25	7,2	3,2	2,0	62,5
Na-форма	6,48	6,90	11	9,3	0,85	9,14
	3,70	5,05	9,2	8,4	0,4	4,76
	8,04	7,84	7,2	3,8	1,7	44,7
Сорбция ионов Ni <sup>2+</sup>						
Н-форма	5,60	3,42	13,1	11	1,05	9,55
	3,70	2,31	13,1	10,5	1,3	12,38
	8,0	7,15	13,2	7,1	3,05	42,95
Na-форма	5,60	6,3	13,1	8,4	2,35	28
	3,70	5,24	13,1	7,6	2,75	36,2
	8,0	7,92	13,2	5,3	3,95	74,5

Полученные экспериментальные данные были использованы для вычисления коэффициента распределения K<sub>p</sub>:

$$K_p = \frac{m}{C_{равн}}$$

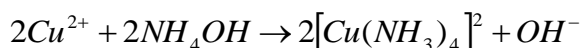
где, m - содержание ионов металлов в твердой фазе, мг-экв/г;  
C<sub>рав</sub>- содержание ионов металлов в жидкой фазе, мг-экв/мл

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что ионы меди, никеля и кобальта при низких значениях  $pH=3,5\div 5,2$  поглощаются за счет ионного обмена по реакции:



*Me*-ионы меди, никеля, кобальта

С увеличением  $pH=9-11$  ионы испытуемых металлов поглощаются в виде аммиачного комплекса:



Из данных таблица видно, что с увеличением степени нейтрализации и изменением формы ионита сорбция ионов исследуемых металлов увеличивается почти в 2 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маслий А.И. Технология извлечения ионов тяжелых металлов из промышленных сточных вод / А.И. Маслий, А.Г. Белобаба, Г.И. Пушкарёва, С.А. Бобылева // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2004. № 6. - С. 98-103.
2. Masram Dhanraj T., Bhavé Narayan S., Kariya Kiran P. Synthesis of resin. J. Appl. Polym. Sci. N°, 2010, т.117, стр.315-321.
3. Круглова В.А., Шаулина Л.П., Кижняев В.Н., Анненков В.В. Сорбционное извлечение ртути из растворов (со)полимерами винилтетразолов Ж. прикл. химии N<, 2011, т.84, стр.506-512.
4. Ozmetin Cengiz, Aydin Ozkan, Kocakerim Muhtar M., Korkmaz Mustafa, Ozmetin Elif An empirical kinetic model for calcium removal from calcium impurity-containing saturated boric acid solution by ion exchange technology using Amberlite IR-120 resin Chem. Eng. J. N 2-3, 2009, т.148, стр.420-424.
5. Turabdzhanov S. and co-authors. New approach to the synthesis of polycondensation ion-exchange polymers. News of the National Academy of Science of the Republic of Kazakhstan. Geology and technical sciences. <https://doi.org/10.32014/2019.2518-170X.56>.

Турабджанов С.М., Отакузиева В.У., Понамарёва Т.В.,  
Сабуров Х., Рахимова Л.С., Гиясов А.Ш.  
(Ташкентский государственный технический университет им. И.Каримова)

### **ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ ЭКСТРАКЦИОННО- ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА (III) С БРИЛЛИАНТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ**

Существующие фотометрические и экстракционно-фотометрические методы определения золота (III) с применением основных красителей обладают большой чувствительностью, но малоизбирательны. Так как комплексообразование золота (III) с органическими реагентами проводится в водном растворе. Сопутствующие ионы, находящиеся в водном растворе также образуя комплексные соединения, мешают определению золота.

Для повышения селективности методов определения применяют экстракцию бесцветных комплексов элементов инертными органическими растворителями, с последующим добавлением к экстракту органических красителей и комплексообразовании их непосредственно в органической фазе [1,2].

Опыты показали, что золото (III) из сильноокислых растворов в присутствии хлорид-ионов и ДМФА избирательно экстрагируется хлороформом при встряхивании фаз 5-10 с. При равных объёмах водной и органической фаз извлечение золота (III) при однократной экстракции составляет 99,9 % и не изменяется до соотношения объёмов фаз 50:1.

В указанных оптимальных условиях определён состав экстрагирующегося хлоридного комплекса золота (III) методом сдвига равновесия [3].

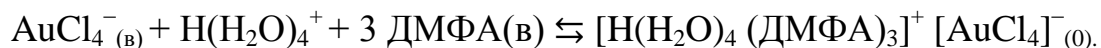
В билогорифмических координатах  $\lg D_{Au} - \lg C_{H^+}$ ,  $\lg D_{Au} - \lg C_{Cl^-}$ ,  $\lg D_{Au} - \lg C_{DMFA}$  (где  $D$  – коэффициент распределения,  $C$  – равновесная концентрация, моль) установлена прямолинейная зависимость с тангенсами угла наклона соответствующая 1,4,3

Следовательно, золото (III) извлекается хлороформом в виде  $HAuCl_4$ ; сольватное число  $HAuCl_4$  в экстракте равно 3. Число молекул воды связанное с  $HAuCl_4$  в хлороформе, определенное методом Фишера [4] равно 1.

Таблица1 Определение числа  $H^+$ -ионов, участвующих при экстракции золота хлороформом.  $A_{пр}=0,57$ ;  $C_{Au}=0,91 \cdot 10^{-5} M$

$C_{H^+}$ , моль	A	Д	$\lg D$	$-\lg C_{H^+}$
0,015	0,340	1,100	0,040	1,820
0,030	0,400	2,350	0,372	1,580
0,60	0,470	4,700	0,671	1,320
0,119	0,510	8,500	0,930	0,919
0,340	0,540	18,000	1,360	0,630
0,260	0,550	27,500	1,440	0,440
Определение числа хлорид-ионов, участвующих при экстракции золота хлороформом. $A_{пр}=0,57$ ; $C_{Au}=0,91 \cdot 10^{-5} M$				
$C_{Cl^-}$ , моль	A	Д	$\lg D$	$-\lg C_{Cl^-}$
0,015	0,080	0,160	0,790	1,819
0,019	0,180	0,450	0,350	1,690
0,035	0,260	0,810	0,090	1,600
0,030	0,360	1,630	0,310	1,530
0,035	0,419	2,630	0,419	1,450
0,040	0,500	6,250	0,790	1,390
0,045	0,540	13,500	1,130	1,340
0,050	0,560	38,000	1,440	1,260
Определение числа молекул ДМФА, участвующих при экстракции золота хлороформом. $A_{пр}=0,57$ ; $C_{Au}=0,91 \cdot 10^{-5} M$				
$C_{DMFA}$ , моль	A	Д	$\lg D$	$-\lg C_{DMFA}$
0,519	0,135	0,310	- 0,508	0,285
0,789	0,280	0,960	-0,0177	0,103
0,909	0,340	1,480	0,170	0,040
1,039	0,390	3,160	0,499	-0,016
1,169	0,440	3,380	0,530	-0,067
1,300	0,480	5,300	0,724	-0,113

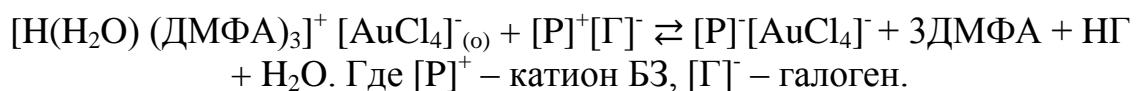
Таким образом, хлоридный комплекс золота (III) в присутствии ДМФА экстрагируется хлороформом по гидратно-сольватному механизму [5]:



После экстракции золота (III) хлороформом в оптимальных условиях, отделения водной фазы, добавления к экстракту бензола с соотношением 1:3 и водного раствора БЗ и встряхивания 10-15 с. хлоридный комплекс золота (III) взаимодействует с БЗ непосредственно в органической фазе. Исследование показало, что практически полное комплексообразование золота (III) с БЗ в экстракте происходит в интервале pH=2,3-9,3.

Состав комплексного соединения золота (III) с БЗ определен методом сдвига равновесия. Установлено, что золото (III) с БЗ в органической фазе взаимодействует в молярном соотношении 1:1.

Реакцию комплексообразования золота (III) с БЗ в органической фазе можно представить следующей схемой:



Методика определения золота (III) в чистых растворах.

В мерные цилиндры емкостью 25 мл с притёртой пробкой вносят 1-2 мл анализируемого раствора, содержащего 10 – 150 мкг золота (III), добавляли 0,5 мл 5 м раствора хлорида натрия, разбавляли до 7 мл дистиллированной водой и приливали 1 мл 5 м  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 мл ДМФА, 5 мл хлороформа и встряхивали 5 – 10 с. Затем смесь переливали в делительную воронку, хлороформный экстракт сливали в другую делительную воронку, промывали 10 мл раствора содержащего 0,5 м серной кислоты, 0,25 мл хлорида натрия и 20% (по объему) ДМФА, к экстракту добавляли 15 мл бензола и 1 мл 0,02%-ного водного раствора БЗ и встряхивали 10-15 с. Образовавшийся в органической фазе комплекса золота (III) с БЗ фильтровали через бумажный фильтр в кювету и измеряли оптическую плотность относительно раствора холостого опыта приготовленного аналогичным путем.

В условиях экстракции золота (III) частично экстрагируются ионы таллия (III) и сурьмы (V) и мешают определению.

Однако таллий (III) в хлороформно-бензольном экстракте с БЗ в среде 0,05-0,5 м Буры не образует окрашенное комплексное соединение и не мешает определению. В присутствии вольфрама (для предупреждения осаждения вольфрамовой кислоты) и для устранения мешающего влияния сурьмы (V) в раствор предварительно добавляют 0,01- 0,5 г винной кислоты. Также изучено влияние посторонних ионов на определение золота (III). Установлено, что в присутствии

посторонних ионов в больших кратных количествах не мешали определению золота с относительной ошибкой в пределах 2-5%.

Для выяснения возможности определения золота в различных объектах, разработанная методика проверена на анализе производственных растворов, концентратов и пород без отделения сопутствующих элементов. При определении золота (III) в производственных растворах (табл.2) отбирают 1 – 2 мл раствора и дальнейший анализ проводят как при анализе золота из чистых растворов, включая однократного промывания экстракта промывочным раствором, содержащим из 1 м HCl и 20% (по объему) ДМФА.

Таблица 2 Определение золота в производственных растворах (n = 4; p=0,95)

Содержание золота в производственных растворах, мг/л	$(\bar{x} \pm \Delta\bar{x})$ , мг/л	Sr · 10 <sup>2</sup>
11,20	11,25 ± 0,29	1,63
7,00	7,12 ± 0,22	
5,60	5,54 ± 0,09	1,91
2,35	2,23 ± 0,05	
0,56	2,23 ± 0,05	0,38

Метод отличается простотой выполнения, высокой избирательностью, чувствительностью и экспрессностью.

Таким образом, разработанный метод экстракционно-спектрофотометрического определения золота с БЗ рекомендуется для анализа производственных растворов, сточных вод, концентратов, пород и других сложных по химическому составу материалов без отделения сопутствующих элементов непосредственно в органической фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Турабджанов С.М., Гиясов А.Ш, Рахимова Л.С., Бекназарова И.К. современный экоаналитический экстракционно-спектрофотометрический метод определения меди с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН)//Журн.Химия и химическая технология.Москва.2018.Т.19.№11.С.523-530.

2. Турабджанов С.М., Отакузиева В.У., Гиясов А.Ш., Рахматуллаева Н.Т., Рахимова Л.С. Экстракционно-фотометрическое

определение висмута (III) с 1-(2-пиридилазо)-2-  
нафтолом.Журн.Химия и химическая  
технология.Ташкент.2019.№2.С66-72.

3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по  
фотоколориметрическим методам анализа.-Л.:Химия,1986.-С.244-251.

4. Денеш И. Очистка растворителей//Титрование в неводных  
средах.-М.:Мир.1971.-С.131.

5. Ю.А.Золотов, Б.З. Иофа, Л.К.Чучалин. Экстракция  
галогенидных комплексов металлов.М.:Наука.-1979.-С.29,59.



## **СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ХИТОЗАНАХ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ**

Создание дисперсий металлических частиц в экологически благоприятных средах является актуальным направлением развития современной нанохимии. Один из примеров подобных систем – наночастицы (НЧ) серебра в водных растворах хитозана. Биосовместимость и нетоксичность хитозана и выраженные антибактериальные свойства НЧ обуславливают привлекательность композиций на их основе в биомедицинских применениях.

Синтезу серебряных наночастиц в среде хитозана посвящено большое число работ, однако зачастую усилия исследователей в них сфокусированы на получении систем с частицами небольшого размера, в то время как для ряда медицинских задач требуются достаточно крупные ( $\approx 70$  нм) частицы.

Стоит отметить, что хитозан способен выступать не только в роли восстановителя  $\text{Ag}^+$ , но и обеспечивать стабильность дисперсии. Однако трудность синтеза подобных систем состоит в том, что хитозан, как правило, хорошо растворим в кислых средах, тогда как серебро восстанавливается при более высоких значениях рН растворов. Кроме того, определенный интерес представляет зависимость стабильности нанодисперсий от молекулярной массы биополимера. В связи с этим целью настоящей работы являлась разработка метода синтеза наночастиц серебра заданных размеров в водных растворах хитозанов различной молекулярной массы.

В качестве основных объектов исследования были выбраны хитозан с  $M_w = 311$  кДа и СД = 80% («Биопрогресс», Россия),  $M_w = 6$  и 12 кДа и СД  $\approx 95\%$  (синтезированы Благодатских И.В. и сотр. / в группе Тихонова В.Е., ИНЭОС РАН [1]). В качестве прекурсора металла использовали нитрат серебра (о.с.ч., Aldrich).

На первом этапе работы синтез вели в среде высокомолекулярного хитозана [2]. В данном случае нам удалось синтезировать наночастицы с мономодальным распределением по размерам в достаточно широком диапазоне соотношений концентраций реагентов. Концентрации для наиболее удачных

образцов представлены в таблице 1. Из таблицы видно, что при увеличении содержания прекурсора (8 мл) наблюдается явная зависимость размеров частиц, определяемых с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС), от pH систем: с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  средний размер уменьшается (№№ 6, 7, 8).

Таблица 1 – Зависимость среднего размера наночастиц от содержания реагентов в системах

№ образца	объем 1.7 г/л $\text{AgNO}_3$ , мл	объем 0.5 г/л ХТЗ, мл	Объем бидист., мл	объем 5 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , мл	pH	Средний диаметр, нм
1	4.0	5.0	34.7	0.3	6.5	63
2	4.0	5.0	34.5	0.5	6.8	осадок
3	4.0	10.0	29.7	0.3	6.9	58
4	4.0	10.0	29.5	0.5	7.3	65
5	4.0	10.0	29.1	0.9	7.9	61
6	8.0	10.0	25.7	0.3	6.5	69
7	8.0	10.0	25.5	0.5	7.1	56
8	8.0	10.0	25.1	0.9	7.7	43
9	–	10.0	34.0	–	5.3	276

Также было исследовано поведение самой полимерной цепи в сильно разбавленном растворе с концентрацией, соответствующей содержанию хитозана в системах с серебром. Данные динамического рассеяния света показали достаточно узкое распределение с максимумом 276 нм.

Характер взаимодействия полимера с ионами и наночастицами серебра изучался с помощью ИК-спектроскопии. Спектры хитозана (1), хитозана с углекислым натрием (2) и системы «серебро – хитозан» (3) представлены на рисунке 1. В процессах формирования и стабилизации серебряных наночастиц участвуют гидроксильные и аминогруппы полимера, о чем свидетельствует снижение интенсивности полос колебаний этих групп в спектрах систем хитозана с серебром относительно спектра исходного полимера.

Известно, что олигохитозаны (хитозаны с ММ от 2 до 16 кДа) наряду с высокомолекулярными имеют ряд преимуществ [3]. Например, они лучше растворяются в водных средах, а вязкость таких растворов у них ниже. Поэтому следующим этапом работы было проведение синтеза в растворах олигомерных хитозанов, находящихся в форме гидрохлоридов, с ММ = 6 и 12 кДа и СД  $\approx$  95% [1].

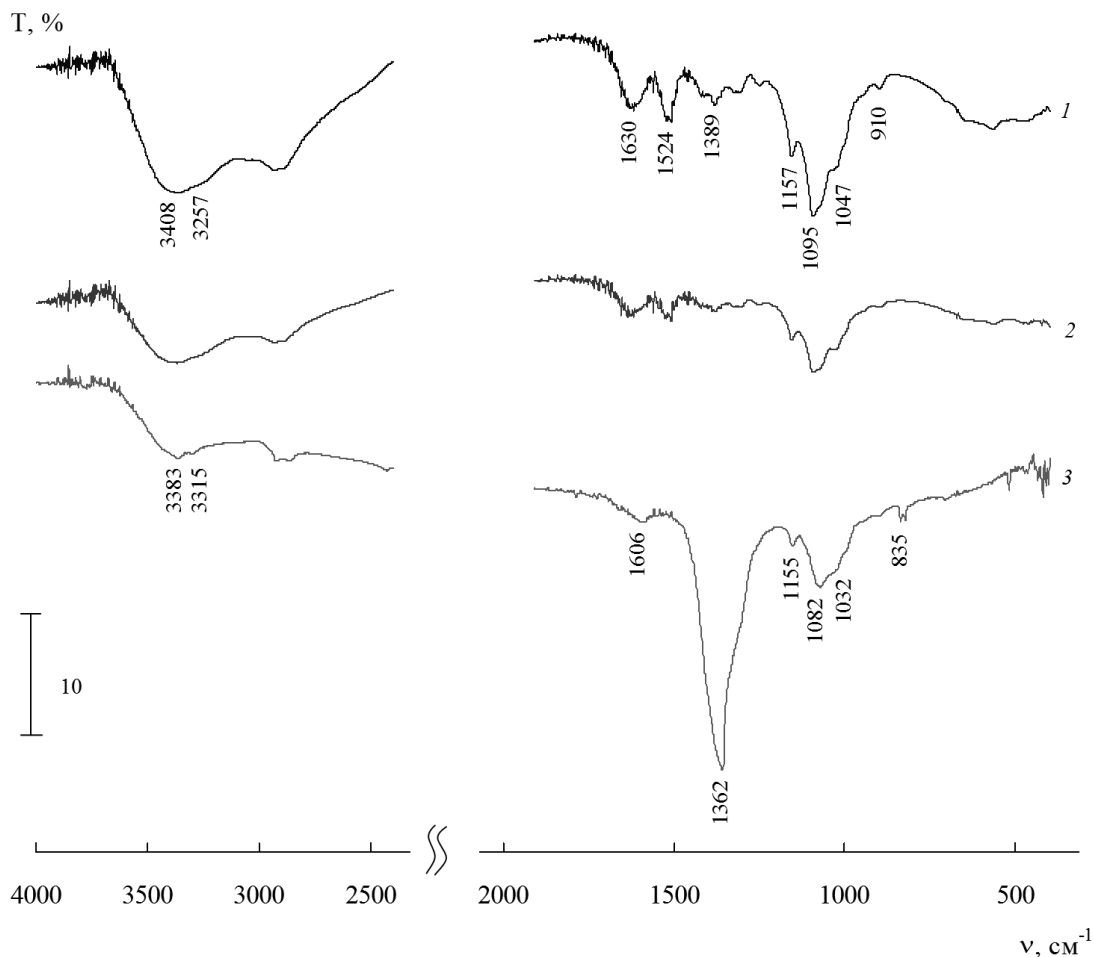


Рисунок 1 – Типичные ИК-спектры водного раствора олигохитозана (1), олигохитозана с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2) и серебряной нанодисперсии в олигохитозане (3).

Как и предполагалось, синтез в растворах таких олигохитозанов оказался сложнее. Он носил статистический характер, и мономодальные распределения были получены в очень узком диапазоне соотношения концентраций. Для  $M_w = 6$  кДа молярное соотношение хитозан :  $\text{AgNO}_3$  :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составило 1 : 50 : 3, для  $M_w = 12$  кДа – 1 : 190 : 6. Средний размер НЧ в растворах олигомеров такой же, как и в случае высокомолекулярного хитозана, составил (по

данным ДРС) 65 нм. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было показано, что форма НЧ близка к сферической, а их размеры согласуются со значениями, полученными с помощью ДРС. Кроме того, было установлено, что полисахариды образуют оболочку толщиной до 5 нм на поверхности НЧ серебра.

Характер взаимодействия олигомеров с ионами и наночастицами серебра, судя по данным ИК-спектроскопии, аналогичен таковому для высокомолекулярного хитозана: в восстановлении и стабилизации серебра участвуют гидроксильные и аминоксигруппы олигохитозанов.

Таким образом, были синтезированы серебряные наночастицы со средним размером 65 нм в водных растворах хитозанов разной молекулярной массы, и с помощью ИК-спектроскопии исследован характер формирования и стабилизации наночастиц серебра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blagodatskikh I.V., Kulikov S.N., Vyshivannaya O.V., Bezrodnykh E.A., Tikhonov V.E. N-Reacetylated Oligochitosan: pH Dependence of Self-Assembly Properties and Antibacterial Activity // *Biomacromolecules*. 2017. V. 18. № 5. P. 1491-1498.
2. Uryupina O.Ya., Urodskova E.K., Zhavoronok E.S., Vysotskii V.V., Senchikhin I.N. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles in chitosan solutions // *Colloid journal*. 2019. T. 81. № 2. C. 194-198
3. Blagodatskikh I.V., Bezrodnykh E.A., Abramchuk S.S., Muranov A.V., Sinitsina O.V., Khokhlov A.R., Tikhonov V.E. Short chain chitosan solutions: self-assembly and aggregates disruption effects // *Journal of Polymer Research*. 2013. V. 20. № 2. 73.

## ИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИТРИДА УГЛЕРОДА

Нитрид углерода интенсивно исследуется учеными разных стран, т.к. установлено, что  $\beta$ - $C_3N_4$ , аналогичный  $\beta$ - $Si_3N_4$ , должен обладать твердостью, сравнимой с твердостью алмаза. Дальнейшие расчеты показали, что другие кристаллические фазы  $C_3N_4$  должны иметь стабильность, сравнимую или большую, чем стабильность  $\beta$ - $C_3N_4$ , и что многие из этих структур должны быть твердыми по природе.  $C_3N_4$ -структуры включают  $\alpha$ -,  $\beta$ -, кубический, псевдокубический и графитообразный нитрид углерода. Подобно различным алмазным покрытиям покрытия из нитрида углерода также обладают хорошей износостойкостью и устойчивостью к царапанию [1]. Кроме того, нитриды углерода являются коррозионностойкими, но, самое главное, они обладают значительно лучшей термостойкостью, чем соответствующие DLC-покрытия (алмазоподобные покрытия).

Покрытия из нитрида углерода могут использоваться для таких областей применения, как износостойкие и противокоррозионные покрытия, в качестве диэлектрических слоев в микроэлектронных устройствах, как оптические покрытия, а также в составе различных композиционных материалов для улучшения свойств, например, металлических, стеклянных и полимерных изделий [2].

Были предприняты попытки получения тонких пленок из нитрида углерода путем реактивных дугового испарения и магнетронного распыления, лазерной абляции в среде азота, ионно-ассистированного магнетронного распыления графитовой мишени, химического осаждения в индуктивно-связанной плазме, прямого осаждения из потоков ионов углерода и азота с энергией 10 кэВ, сольвотермального синтеза, а также электроосаждения из органической жидкости. Большинство сообщений сводятся к тому, что имеет место рост аморфных  $CN_x$ -тонких твердых пленок. В большинстве случаев полученные в ходе таких исследований вещества были аморфными с содержанием азота менее 50 %, то есть не обладали  $C_3N_4$ -структурами.

Преимуществами вакуумных методов нанесения являются возможность низкотемпературного нанесения и высокая производительность, обусловленная высоким уровнем развития вакуумной напылительной техники.

Формирование покрытий из  $\text{CN}_x$  осуществлялось на подложках из кремния, кварца и стекла К8 с использованием метода реактивного ионно-лучевого распыления мишени из уплотненного графита АРВ ТУ-48-20-86-76 в среде азота и аргона. Напряжение на аноде составляло 3,0 кВ, ток мишени – 50 мА, остаточное давление в камере  $-3,0 \cdot 10^{-3}$  Па, давление в камере  $-6,65 \cdot 10^{-2}$  Па, парциальное давление азота –  $4,0 \cdot 10^{-2}$  и  $5,3 \cdot 10^{-2}$  Па, температура подложки – 313...573 К. Нагрев подложек осуществлялся резистивным нагревателем из нихрома. Температура контролировалась хромель-копелевой термопарой. Толщину полученных покрытий определяли с использованием микроскопа интерферометра МИИ-4. Для измерения электрофизических параметров использовались МДМ структуры. Сопротивление и тангенс угла диэлектрических потерь структур измерялись на частоте 1 МГц с помощью прибора Е7-20. Удельное поверхностное сопротивление измерялось с применением прибора ИУС-3. Исследование оптических характеристик покрытий осуществлялось в диапазоне 200–900 нм с помощью спектрофотометра PROSCAN MC-121.

На рисунке 1 приведены зависимости пропускания и поглощения покрытий на  $\lambda=555$  нм от температуры подложки  $T_n$ . Напряжение на мишени при этом отсутствовало, парциальное давление азота составляло  $4,0 \cdot 10^{-2}$  Па. Установлено, что пропускание покрытий снизилось почти в 3 раза, при повышении  $T_n$  с 313 до 573 К. Также происходил рост поглощения.

На рисунке 2 представлены спектральные зависимости пропускания пленок нитрида углерода, синтезированных при разных температурах подложки. Напряжение на мишени составляло 120 В, парциальное давление азота –  $4,0 \cdot 10^{-2}$  Па. Анализ зависимостей показывает значительное ухудшение оптических характеристик покрытий при увеличении температуры подложки.

В таблице 1 приведены результаты измерений сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь покрытий из нитрида углерода, полученных при различных температурах подложки и парциальных давлениях азота. Покрытия были синтезированы при  $U_m=0$ .

Установлено, что нагрев подложки способствует увеличению удельного объемного сопротивления  $\rho_v$ . Увеличение парциального давления азота способствовало резкому росту  $\rho_v$  и значительному

снижению тангенса угла диэлектрических потерь покрытий. Лучшие результаты были получены при  $T_{\text{п}} = 423 \text{ К}$ .

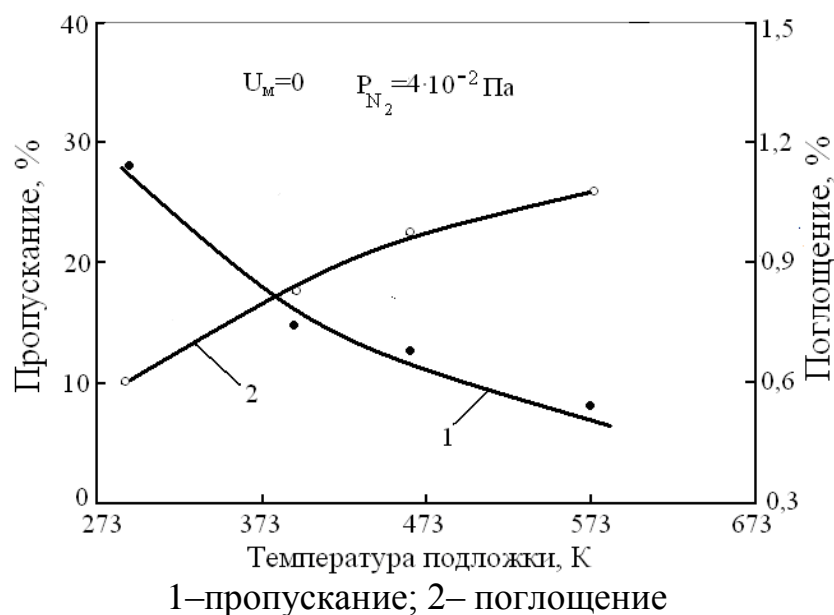


Рисунок 1 – Зависимости пропускания и поглощения покрытий от температуры подложки

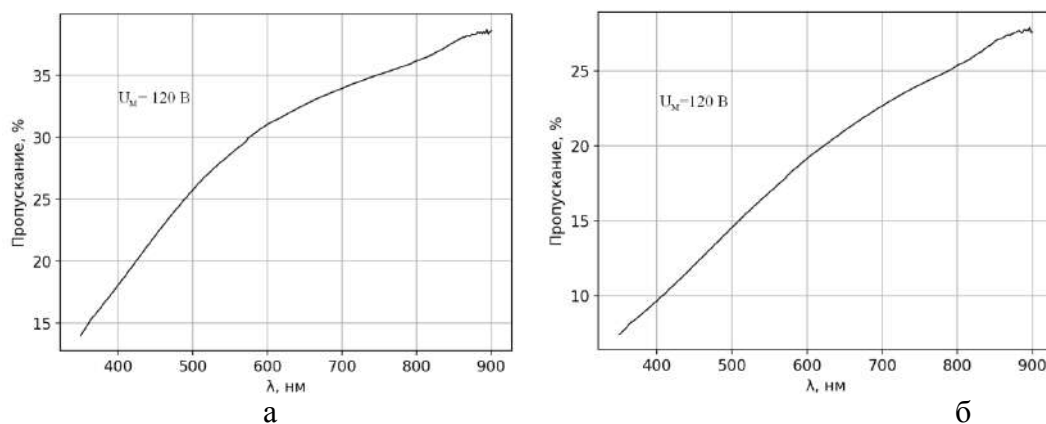


Рисунок 2 – Спектры пропускания пленок  $\text{CN}_x$ , полученных при  $T_{\text{п}} = 313 \text{ К}$  (а) и  $T_{\text{п}} = 573 \text{ К}$  (б)

Установлено, что нагрев подложки способствует увеличению удельного объемного сопротивления  $\rho_v$ . Увеличение парциального давления азота способствовало резкому росту  $\rho_v$  и значительному снижению тангенса угла диэлектрических потерь покрытий. Лучшие результаты были получены при  $T_{\text{п}} = 423 \text{ К}$ .

Было также проведено измерение удельного поверхностного сопротивления  $\rho_{\square}$  покрытий, полученных при различных условиях. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 1– Режимы нанесения покрытий и результаты измерений электрофизических характеристик покрытий из нитрида углерода

$P_{N_2}$ , Па	$T_{п}$ , К	$d$ , нм	$\rho_v$ , Ом·м	$\text{tg}\delta$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	388	140	$1,85 \cdot 10^2$	$>1$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	463	140	$9,6 \cdot 10^1$	$>1$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	483	130	$2,0 \cdot 10^2$	$>1$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	573	130	$5,5 \cdot 10^3$	$>1$
$5,3 \cdot 10^{-2}$	423	120	$6,25 \cdot 10^6$	0,036
$5,3 \cdot 10^{-2}$	573	125	$1,12 \cdot 10^6$	0,56

Таблица 2 – Режимы нанесения покрытий и результаты измерений удельного поверхностного сопротивления покрытий

$P_{N_2}$ , Па	$T_{п}$ , К	$U_m$ , В	$\rho_{\square}$ , кОм/ $\square$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	388	75	$>100$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	483	-	18,2
$4,0 \cdot 10^{-2}$	313	120	$>100$
$4,0 \cdot 10^{-2}$	313	40	26,0
$4,0 \cdot 10^{-2}$	523	120	6,7
$4,0 \cdot 10^{-2}$	573	-	2,03
$5,3 \cdot 10^{-2}$	473	-	25,6
$5,3 \cdot 10^{-2}$	573	-	4,3

Установлено, что при температуре подложки 313...388 К и при наличии положительного потенциала на мишени формируются покрытия с очень высоким уровнем  $\rho_{\square}$ . Нагрев свыше 500 К приводит к уменьшению сопротивления. Оптимальные температуры подложки для получения качественных пленок  $CN_x$  находятся в диапазоне 350–423 К.



#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen, M.L. Structural, electronic and optical properties of carbon nitride/ Material Science Engineering A.–1995.–V.209.–P. 1–4.
2. Khurshudov, A.G. Tribological properties of carbon nitride overcoat for thin-film magnetic rigid disks/ A.G. Khurshudov, K. Kato// Surface and Coatings Technology.–1996.–V.9. P. 537–542.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{BaCeO}_3$

Среди известных в настоящее время среднетемпературных твердооксидных электролитов керамические материалы на основе  $\text{BaCeO}_3$  со структурой типа перовскита считаются наиболее высоко протонпроводящими и продолжают активно изучаться [1-3]. Появление протонов в структуре сложного оксида определяется наличием кислородных вакансий и водородсодержащей атмосферой, из которой протоны внедряются в решетку в виде гидроксильных групп [1].

Более того, соединения на основе  $\text{BaCeO}_3$  обладают высокой анионной проводимостью [1, 3], механизм ионного транспорта в которых достигается при частичном замещении  $\text{Ce}^{4+}$  катионами низшей валентности  $\text{M}^{3+}$  в октаэдрических позициях (В - позициях) структуры типа перовскита. В результате гетеровалентного замещения в решетке  $\text{AB}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  создаются кислородные вакансии с эффективным зарядом (+2), концентрация которых  $\delta = x/2$  определяется уровнем допирования  $x$  [1].

Следует отметить, что основными критериями успешного практического применения таких материалов в топливных элементах являются не только ионная/протонная проводимость, но и морфология поверхности керамики, конструкционные свойства которой (относительная плотность, пористость, размеры зерен) в значительной степени зависят от температур синтеза и спекания материалов.

В связи с этим в настоящей работе проведен сравнительный анализ методов синтеза с целью получения однофазных и высокоплотных образцов состава  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}^{3+}$  - Y, Pr, Nd, Sm, Gd) при сравнительно низких температурах спекания (1423 и 1623 К соответственно).

Для получения керамических материалов на основе  $\text{BaCeO}_3$  в работе использовали метод твердофазной реакции (ТР) и цитрат-нитратный синтез (ЦНС).

В качестве исходных компонентов реакционной смеси для ТР использовали химически чистые порошки оксидов  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , гидроксида  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  и карбоната  $\text{BaCO}_3$  квалификации "ч.д.а."

В ЦНС нитраты бария и церия, взятые в стехиометрическом количестве, растворяли в 20 мл и 10 мл дистиллированной воды соответственно. К полученным составам добавляли лимонную кислоту до образования насыщенного раствора. Все растворы смешивали между собой и упаривали при 383 К до воспламенения и горения смеси. Полученную золу прокаливали в муфельной печи при 1173 К в течение 12 часов, после чего спрессовывали под давлением 40 МПа в виде таблеток и вновь подвергали прокаливанию при 1273 и 1373 К соответственно.

Особенности процессов фазообразования при синтезе церата бария и его производных изучали ТГ-ДСК анализом с помощью синхронного термоанализатора STA 449 F5 Jupiter, NETZSCH, на воздухе в температурном интервале 297 – 1473 К.

Контроль фазового состава синтезированных образцов после каждой изотермической выдержки осуществляли методом качественного рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE, при комнатной температуре. Уточнение кристаллической структуры проводили методом Ритвельда с применением программного комплекса GSAS.

Анализ морфологии поверхности керамических образцов проводили по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе с использованием детектора вторичных электронов (режим SEI) при увеличении  $\times 10000$ .

Для определения оптимальной методики получения плотной керамики  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  с помощью ТГ-ДСК анализа был проведен сравнительный анализ порошков исходных смесей. Так, в [3] показано, что изменение массы состава  $[\text{BaCO}_3\text{-}0.9\text{CeO}_2\text{-}0.1\text{Me}_2\text{O}_3]$   $n\text{H}_2\text{O}$  (метод ТР) происходит в высокотемпературной области от 1100 до 1223 К, характеризующейся разложением карбоната бария до соответствующего оксида и образованием твердых растворов на основе  $\text{BaCeO}_3$ . При этом изменение массы образцов завершается при 1423 К.

Для порошков, полученных методом ЦНС, в интервале температур от 297 до 923 К наблюдается наибольшее изменение массы образцов ( $\sim 75$  мас.%), по-видимому, связанное с наличием в них большого количества органического остатка, вследствие неполного окисления смеси топлива нитрат-группами [2]. Рост температуры в интервале от 1173 до 1323 К сопровождается незначительным изменением массы образцов, свидетельствующим о разложении карбоната бария. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к изменению массы порошков.

Результаты ТГ анализа позволили заключить, что предпочтительным является метод ЦНС, поскольку изменение массы образцов завершается при более низких температурах, а по данным ДСК анализа выше 1073 К значимых тепловых эффектов не наблюдается [2]. Это может свидетельствовать об образовании твердых растворов на основе  $\text{BaCeO}_3$ .

Данные качественного РФА показали, что во всех синтезированных образцах происходит формирование  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (рис. 1). Однако на рентгенограммах образцов, полученных методом ТР при 1423 К, наряду с рефlekсами основной перовскитной фазы присутствуют максимумы при других углах дифракции, относящиеся к исходным оксидам металлов (рис. 1, б), что указывает на многофазность продуктов синтеза. При этом рентгенограммы порошков, полученных по технологии ЦНС, характеризуются одинаковым набором дифракционных максимумов, форма, полуширина и количество которых не изменяются в заданном диапазоне брэгговских углов (рис. 1, а), что свидетельствует о сохранении типа симметрии решетки образующихся фаз, изоструктурных орторомбическому  $\text{BaCeO}_3$ .

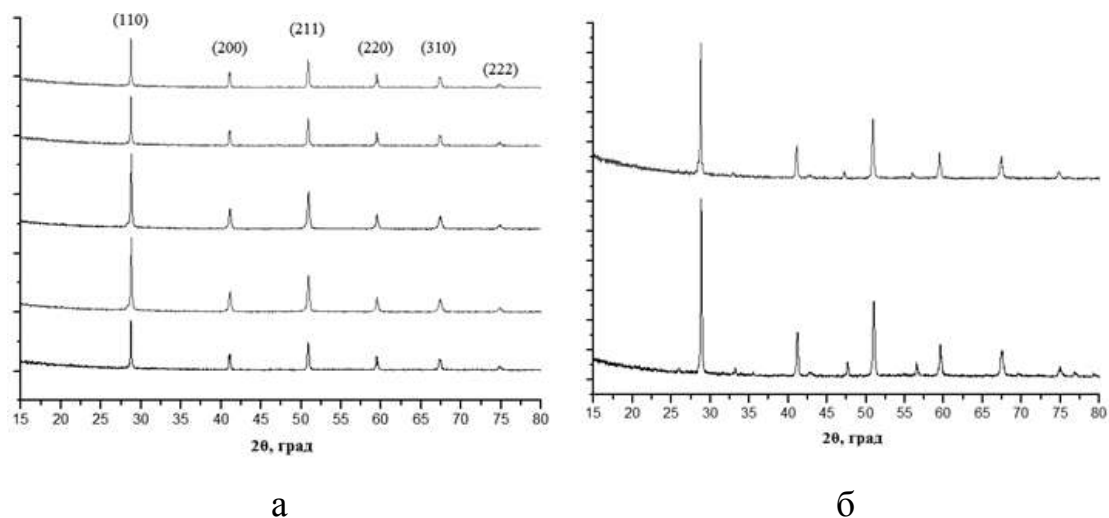
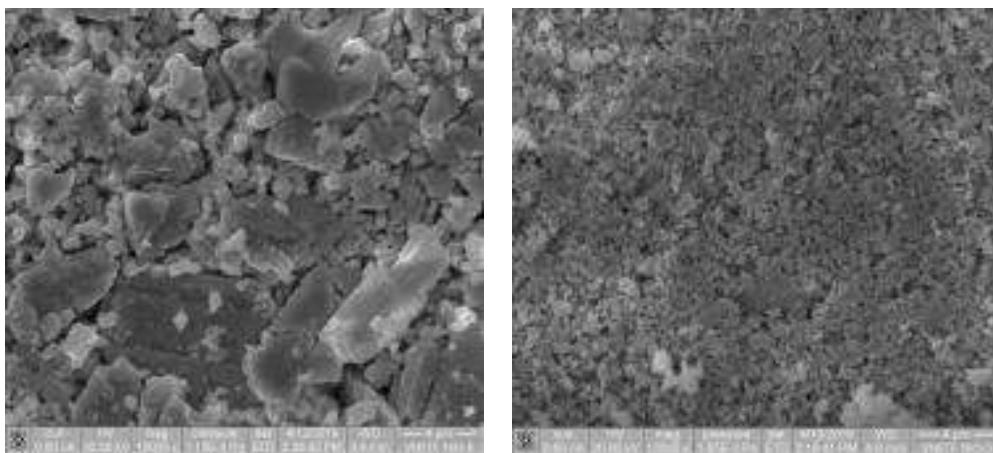


Рисунок – 1. Рентгенограммы образцов  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных различными методами: а – метод ЦНС; б – метод ТР (1423 К)

На основании данных рентгендифракционного анализа методом Ритвельда для соединений  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных ЦНС, проведено уточнение параметров кристаллической решетки. Согласно [3] сходимость теоретических кривых с экспериментальными данными оценивали Брэгг- и структурными факторами, которые не

превосходили 1.64 и 2.10 для структуры типа перовскита с орторомбическим искажением.

Анализ морфологии поверхности образцов позволил выявить слабую связанность частиц и определить размер зерен (0.9 - 3.6 мкм) (рис. 2, а) для соединений, полученных методом ТР. При этом установлено, что материалы, полученные по технологии ЦНС, характеризуются высокой гомогенностью и имеют частицы меньшего размера ( $\sim 0.4$  мкм) (рис. 2, б).



а

б

Рисунок 2 – Изображения микроструктуры поверхности образцов  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученных различными методами: а – метод ТР (1423 К); б – метод ЦНС

Для исследуемых составов, полученных различными методами, определены относительная плотность и открытая пористость при 1423 и 1623 К соответственно. Показано, что после отжига при 1623 К относительная плотность всех керамических материалов увеличивается. Так, наибольшей относительной плотностью обладают составы  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученные методом ЦНС. При этом открытая пористость образцов, исключение составляет  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , полученный методом ТР, уменьшается. Увеличение открытой пористости на ( $\sim 2\%$ ) в образце  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , по-видимому, связано с наличием дефектов в структуре.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Medvedev, D.  $\text{BaCeO}_3$ : Materials development, properties and application / D. Medvedev, A. Murashkina et al. // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 60. – pp. 72–129.

2 Лягаева, Ю.Г. Особенности получения плотной керамики на основе цирконата бария / Ю.Г. Лягаева, Д.А. Медведев, А.К. Демин,

Т.В. Ярославцева, С.В. Плаксин, Н.М. Поротникова // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – Вып. 10. – С. 1388–1393.

3 Filonenko, E.M. Ceramic materials based on  $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  for intermediate temperature solid oxide fuel cell / E.M. Filonenko, Yu.A. Lupitskaya, Kalganov D.A. // Materials Research Proceedings. – 2018. – No. 9. – pp. 157–161.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00269

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

В настоящее время особое внимание уделяется изучению физических и оптических свойств тонких пленок на основе оксида цинка [1].

Допирование редкоземельными металлами тонких пленок на основе оксида цинка является технологически важным, поскольку имеет потенциальные возможности для создания эффективных люминесцентных материалов. В частности, редкоземельные металлы как легирующая добавка улучшают люминесцентные свойства путем изменения морфологии, изменения структуры энергетических зон и создания более активных адсорбционных центров.

Для создания композитных пленок  $\text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  на стеклянной подложке использовали золь-гель метод [2]. Слой  $\text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  наносили из золя методом центрифугирования (центрифуга Armed 80-2 (China), скорость вращения 3000 об./мин, время нанесения 30 сек.) Сушка пленки осуществлялась в муфельной печи ЭКПС-10 (Россия) при температуре 120 °С в течении 1 часа и далее отжигались при 380 - 400 °С в муфельной печи в течении 5 часов.

Оптические свойства исследовали с помощью спектрофлуориметра Simadzu RF-5300pc и спектрофотометра Simadzu UV-1800.

На рис. 1 представлены спектры поглощения недопированной пленки и пленок, содержащих 1 мас.% и 7 мас.% ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в спектральном диапазоне 200-1000 нм. Допирование приводит к незначительному изменению формы спектров. По этим данным были рассчитаны величины запрещенных зон по методике, приведенной в статье [3]. Оказалось, что добавки церия 1% и 7% не оказывают влияния на величину запрещенной зоны оксида цинка. Так,  $E_g$  для образцов: 0% $\text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , 1% $\text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  и 7% $\text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  равны 4,19, 4,20 и 4,17 соответственно.

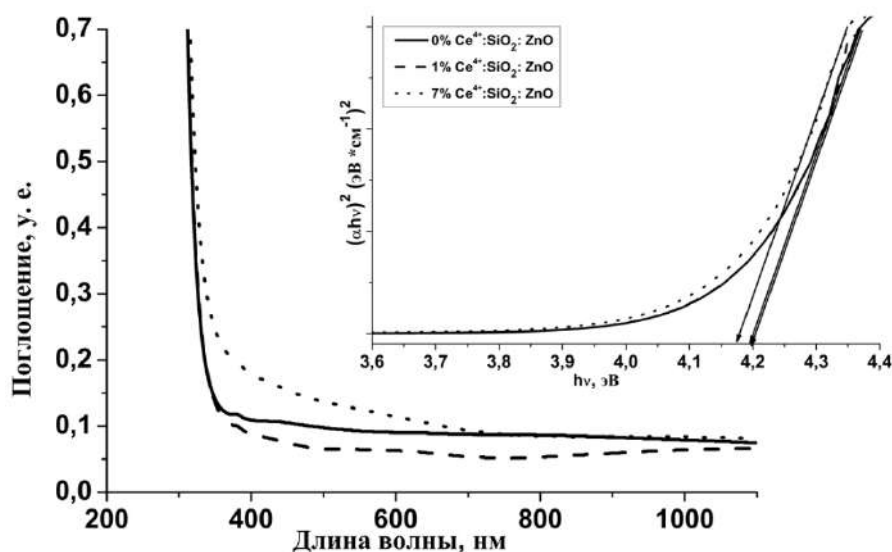


Рисунок 1 – Спектры поглощения  $x\% \text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ . На вставке показана зависимость  $(\alpha h\nu)^2$  от  $(h\nu)$

При сравнении спектров флуоресценции (рис.2) допированных образцов со спектром чистого образца  $\text{ZnO}$  наблюдается возгорание полосы флуоресценции для образца  $7\% \text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ , а вот для образца  $1\% \text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$  снижается интенсивность примерно 2,7 раза как по отношению недопированному образцу, так и  $7\% \text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$ .

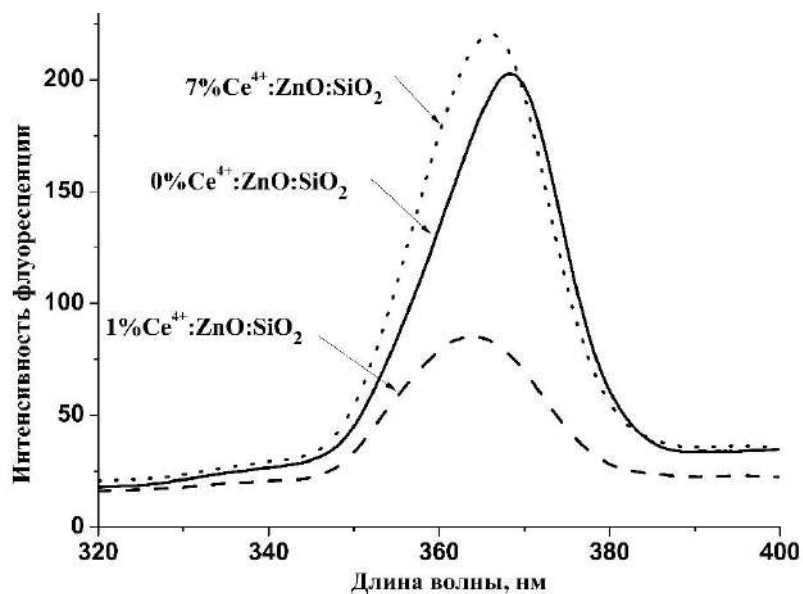


Рисунок 2. Спектры флуоресценции  $x\% \text{Ce}^{4+}:\text{ZnO}:\text{SiO}_2$



При этом для допированных образцов наблюдался гипсохромный сдвиг полосы интенсивности по отношению к недопированному образцу (368 нм) на 3 и 5 нм для 7%Ce<sup>4+</sup>:ZnO:SiO<sub>2</sub> и 1%Ce<sup>4+</sup>:ZnO:SiO<sub>2</sub> соответственно. Приведенные результаты позволяют сделать предположение о увеличении количества кислородных дефектов при допировании образцов оксидом церия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. X.Y. Yi, C.Y. Ma □, F. Yuan, N. Wang, F.W. Qin, B.C. Hu, Q.Y. Zhang. //Structural, morphological, photoluminescence and photocatalytic properties of Gd-doped ZnO films // Thin Solid Films, 636, 2017, pp. 339–345
2. Ekaterina A Boruleva, Indira Hayrullina, Ilya A Nagovitsyn, Alexey V Khoroshilov, Tatiana F Sheshko, Anton V Lobanov and Galina K Chudinova //Optical properties of Gd<sup>3+</sup>-doped ZnO:SiO<sub>2</sub> thin films//Laser Phys. Lett. 16, 2019, 085901 (7pp)
3. N.L. Tarwal, K.V.Gurav, S.H.Mujawar, S.B.Sadale, K.W.Nam, W.R.Bae, A.V. Moholkar, J.H.Kim, P.S.Patil, J.H.Jang//Photoluminescence and photoelectrochemical properties of the spray deposited copper doped zinc oxide thin films//Ceramics International 140, 2014, 7669–7677.

Хоанг Вьет Хунг, аспирант  
М. А. Трубицын, проф., канд. тех. наук  
Л. В. Фурда, доцент, канд. хим. наук  
(НИУ «БелГУ», г. Белгород, Россия)

## **РЕЗОРБИРУЕМОСТЬ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАРБОНАТ- И СИЛИКАТ-АНИОНАМИ**

Актуальной проблемой современного медицинского материаловедения является разработка и создание новых синтетических биоматериалов для реставрации костных дефектов, максимально приближенных по составу к минеральному матриксу костей человека и животных. На сегодняшний день в большей степени этим требованиям отвечают материалы на основе гидроксиапатита  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  (ГАП), которые уже на протяжении ряда лет успешно используются в качестве имплантатов в медицинской клинической практике [1-2]. Согласно имеющимся сообщениям, наиболее эффективным способом регулирования биологической активности таких биоматериалов является модифицирование ГАП биосовместимыми анионами, которое позволяет получать биомиметические продукты, сходные с биоапатитом костной ткани [3]. Известно, что введение карбонатных ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  в кристаллическую решетку ГАП способствует повышению его биоактивности, а присутствие кремния в структуре гидроксиапатита благоприятствует процессу остеоинтеграции, повышая скорость остеогенеза *in vivo* при имплантации в организм [4-5].

В связи с этим целью данной работы являлось исследование процессов резорбции синтетического биомиметического кальций-дефицитного гидроксиапатита, допированного карбонат- и силикат-анионами.

В предварительных опытах методом осаждения из водных растворов были получены и охарактеризованы физико-химическими методами образцы наноразмерного биомиметического БМГАП, допированного карбонат- и силикат – анионами, отвечающие формуле  $[\text{Ca}_{10-d}(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{CO}_3)_x(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{2+x-y-2d} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$  с мольными соотношениями  $\text{Ca}/(\text{PO}_4^{3-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{SiO}_4^{4-}) = 1.50; 1.55; 1.60$ . Этим образцам были присвоены

индексы: БМГАП1.50; БМГАП1.55 и БМГАП1.60. В качестве образца сравнения был получен наноразмерный немодифицированный гидроксиапатит.

В настоящее время биоактивность кальций-фосфатных биоматериалов прямо оценивать по их способности к резорбции, т.е. интенсивности растворения в модельных растворах. В данной работе в качестве модельного раствора использовали сантимолярный раствор соляной кислоты. Для этого в химические стаканы помещали навески БМГАП массой  $0.2 \pm 0.002$  г, заливали 50 мл раствора HCl и осуществляли непрерывное перемешивание при помощи магнитной мешалки. Через заданное время экспозиции потенциометрическим методом измеряли pH раствора. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

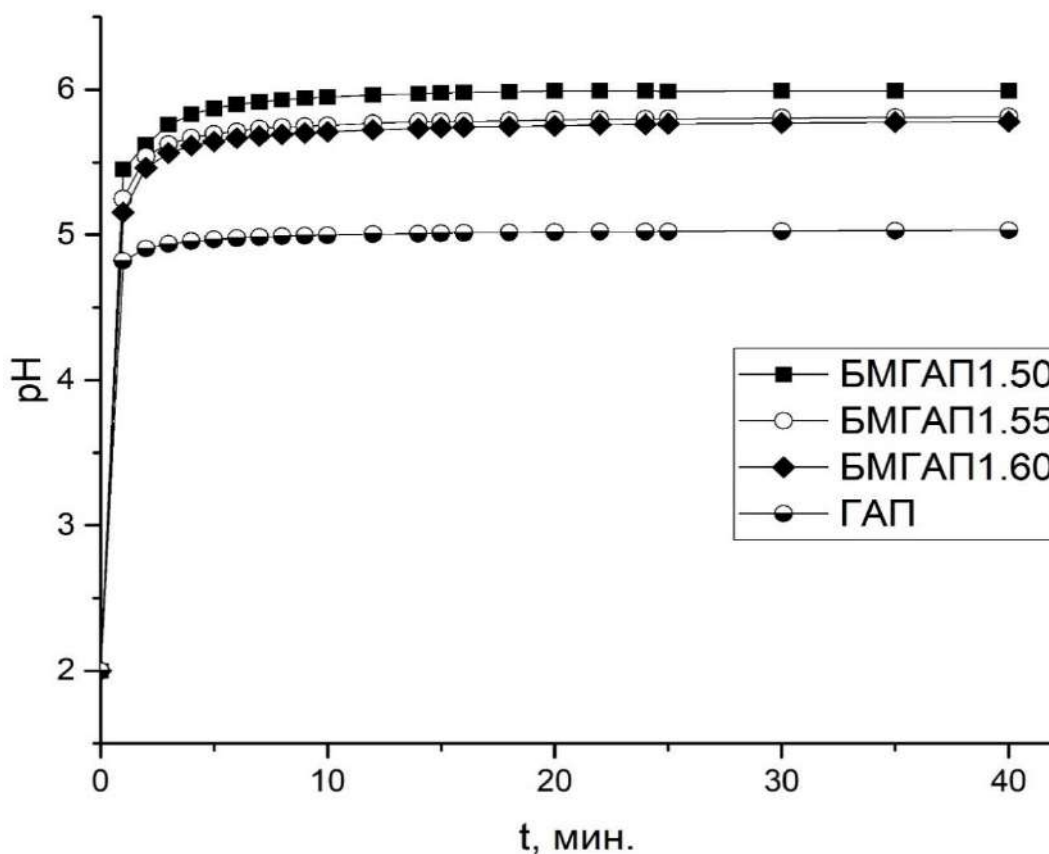


Рисунок 1 – Динамика растворения образцов БМГАП и ГАП в 0,01М растворе HCl.

Сравнительный анализ графиков показал, что образцы БМГАП обладают повышенной биоактивностью по сравнению с немодифицированным ГАП. Наибольшее значение растворимости

наблюдается у БМГАП1.50. Таким образом, введение силикат - и карбонат- анионов оказывает существенное влияние на резорбируемость разработанных биомиметических материалов на основе ГАП.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aleksandra Szczes, Lucyna Holysz, Emil Chibowski. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications, *Adv. Colloid Inter. Sci.* 249 (2017) 321-330.

2. Adeleke S.A., Ramesh S., Bushroa A.R., Ching Y.C., Sopyan I., Maleque M.A., Krishnasamy S., Chandran Hari, Misran H., Sutharsini U. The properties of hydroxyapatite ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation, *Ceram. Int.* 44 (2018) 1802-1811.

3. Gibson I.R., Best S.M., Bonfield W. Chemical characterization of silicon-substituted hydroxyapatite, *J. Biomed. Mater. Res.* 4 (1999) 422–428.

4. Gibson I.R., Bonfield W. Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, *J. Biomed. Mater. Res.* 59 (2002) 697-708.

5. G. Munir, G. Koller, L.D. Silvio et al. The pathway to intelligent implants: osteoblast response to nano silicon-doped hydroxyapatite patterning, *J. R. Soc. Interface.* 80 (2011) 678–688.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования "Технологии и Материалы НИУ "БелГУ".

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ**

### **Введение**

Применение природоохранных технологий в последнее время становится все более востребованным и актуальным. Глинистые минералы широко используют в различных отраслях промышленности, медицине, косметологии, строительстве, а также в природоохранных целях. Природные минералы обладают уникальными свойствами, разнообразным химическим составом, развитой удельной поверхностью. Проведение предварительной обработки способствует улучшению сорбционных свойств минералов, что даёт возможность расширить диапазон применения алюмосиликатов.

### **Теоретическая часть**

Глинистые минералы являются смешанно-пористыми образованиями, в структуре которых имеются микро-, мезо- и макропоры. В силу различных условий формирования отдельные представители глинистых минералов существенно различаются по форме пор всех трех типов и по соотношению их объемов. Широкое использование во многих отраслях промышленности бентонитовых глин основано на свойствах монтмориллонита, входящего в состав этих глин. Монтмориллонит содержит слои, состоящие из кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров, которые и формируют структуру минерала. Благодаря изоморфизму широко развито замещение кремния на  $Al^{3+}$  в тетраэдрах и  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др. в октаэдрах. При таком замещении слои обычно имеют отрицательный заряд, частично или полностью сбалансированный гидратированными обменными заряженными слои слабо связаны, между ними легко проникают молекулы воды, органических соединений, в результате слои сильно раздвигаются [1]. Нонтронит относится к высоко железистым монтмориллонитам. В основе структуры нонтронита лежит трёхслойный пакет (два слоя кремнекислородных тетраэдров, разделённых одним октаэдрическим из  $FeO_6$ ), между которыми расположены молекулы воды с обмениваемыми основаниями Na и Al замещает Si в тетраэдрах.

Нонтронит представляет собой как бы изоморфную смесь собственно нонтронита и монтмориллонита [2]. Бентониты используют как без предварительной обработки, так и после физикохимических воздействий, например, кислотная и основная модификации, ионный обмен, термомодификация или воздействие различных излучений [3,4]. Кислотообработанные алюмосиликаты могут быть использованы в качестве адсорбентов, катализаторов, нанокомпозитов и проч. [5,6]. Кислотная активация способствует изменению сорбционных, физикохимических и поверхностных характеристик минералов.

В работе изучено воздействие модификатора - серной кислоты различных концентраций на бентониты Воронежской области и проведен анализ структурных и сорбционных характеристик.

### **Экспериментальная часть**

Объекты исследования глинистые минералы монтмориллонит (М) и нонтронит (Н), кристаллохимические формулы которых следующие: нонтронит  $\text{Fe}^{3+}_2[\text{Al}_x\text{Si}_{4-x}\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})$ ,

монтмориллонит  $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \frac{1}{2}\text{Mg}, \text{Na}, \text{K})_{0,33}(\text{Al}_{1,77}\text{Mg}_{0,33})[\text{Si}_4]\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

Обработку минеральных сорбентов проводили раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в соотношении минерал: модификатор – 1 : 4. Сорбент заливали раствором модификатора и нагревали при температуре 98°C в течении 6 часов, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной среды, осадок высушивали при температуре 110°C до постоянной массы, измельчали и рассеивали до фракции 200–315 мкм. Химический состав природных и активированных кислотой образцов определен рентгенофлюоресцентным методом анализа на спектрометре S8 TIGER.

В качестве сорбата для исследования сорбционной способности использовали раствор формальдегида. Формальдегид – токсичное вещество, которое содержится в сточных водах производств органического синтеза, пластмасс, лаков, красок, лекарственных препаратов и т.д,  $\text{ПДК}_в = 0,05$  мг/л. Для анализа 0,5 г модифицированного сорбента заливали 25 мл раствора формальдегида, в диапазоне концентраций 0,03 – 0,33 моль/л, время сорбции 2 часа, затем раствор отфильтровывали. Для анализа отбирали пробу раствора в количестве 10 мл. Далее сульфитным методом определяли содержание формальдегида в растворе после адсорбции. Относительная ошибка определения 1-3 %, чувствительность метода  $10^{-3}$  моль/л.

### **Обсуждение результатов**

Рентгеноструктурный анализ минералов представлен в табл. 1

Таблица 1 – Структурный состав минералов

Породообразующий компонент	Образец	
	Н	М
Нонтронит	80	-
Монтмориллонит	-	35
Каолинит	10	25
Иллит	10	-
Гидрослюда	-	35
Смешаннослойные	-	~ 5

Содержание породообразующего компонента в образце М невысокое (35%) в сравнении с образцом Н, который содержит 80% алюмосиликата.

Химический анализ природных и кислотно-активированных алюмосиликатов представлен в табл.2.

Таблица 2 – Химический состав сорбентов, %

Образец	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Н_прир	67,70	14,51	1,74	-	0,11	1,21	1,82	3,79	8,71	4,7
Н_H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	72,91	13,51	1,50	-	0,05	1,28	0,23	3,63	6,49	5,4
М_прир	74,50	14,46	1,57	0,32	0,03	2,37	0,57	0,95	5,01	5,1
М_H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	76,30	14,62	1,27	0,18	0,03	2,36	0,12	1,02	3,81	5,2

Проведение кислотной активации способствует увеличению в образцах SiO<sub>2</sub>. Это происходит в связи с дислокацией октаэдрических катионов, которые переходят в раствор, в то время как нерастворимый оксид кремния остается и его содержание увеличилось. За счет взаимодействия с кислотой в алюмосиликатах уменьшается содержание некоторых основных оксидов, например, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O. Оба образца содержат значительное количество оксида железа, содержание которого также снижается в результате воздействия кислоты. В результате обработки серной кислотой меняется расстояние между полостями, пористость, структура, сорбционная способность.

Проведено определение сорбции формальдегида природными и модифицированными образцами глин.

Таблица 3 – Максимальные значения сорбции на модифицированных образцах

Образец	Без обработки	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль/л				
		0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Н	29	38	68	57	38	31
М	35	56	61	59	35	20

Согласно данным табл. 3 оптимальная концентрация модификатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для образцов составляет 1,0 М.

По полученным данным построены изотермы сорбции (рис. 1)

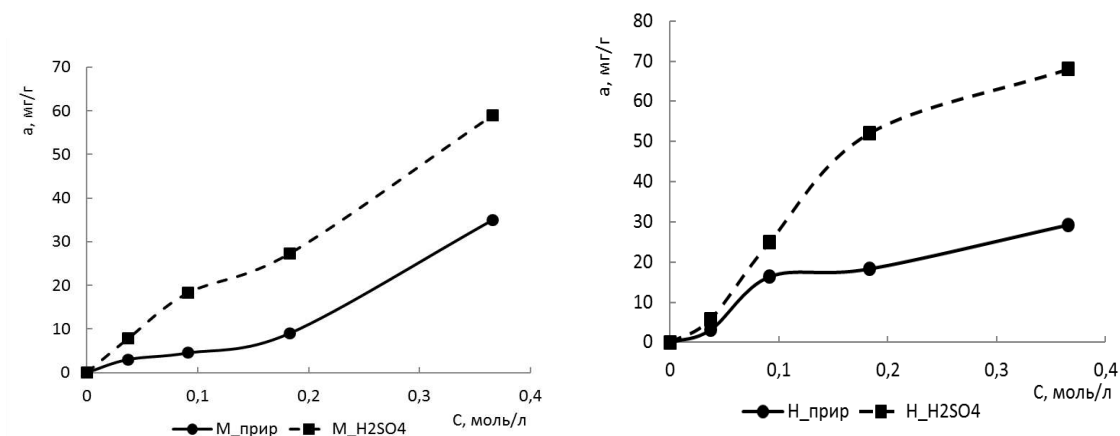


Рисунок 1 – Изотермы сорбции формальдегида на природных и активированных алюмосиликатах

Сорбция природным образцом Н в области малых концентраций формальдегида выше примерно в 4,5 раза чем у образца М. Вероятно, это связано со значительным содержанием нонтронита в минерале. В области высоких концентраций сорбция обоими образцами приблизительно одинаковая. В результате кислотной модификации алюмосиликатов происходит деалюминирование, обмен катионов на ионы водорода, разрыв связей  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$  и  $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ , увеличение порового пространства, что приводит к росту сорбции, в большей степени на образце Н.

#### ЛИТЕРАТУРА

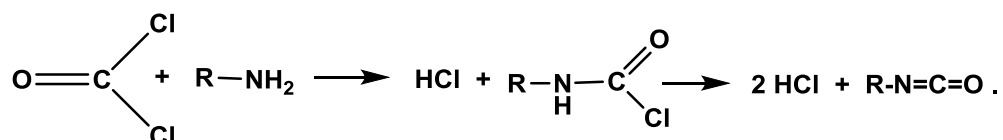
1. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов, пер. с англ., М., 1965.
2. С.И. Ципурский Выявление структурной упорядоченности нонтронитов электронографическим методом косых текстур/ С.И. Ципурский, В.А. Дриц, С.С. Чекин. Известия Академии наук СССР, серия геологическая, 1978, № 10, с. 105-113.
3. Juang, R.-S., Lin, S.-H. and Tsao, K.-H. (2002) Mechanism of the Sorption of Phenols from Aqueous Solutions into Surfactant-Modified Montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **254**, 234-241. <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2002.8629>
4. Noyan, H., Önal, M. and Sarikaya, Y. (2007) The Effect of Sulfuric Acid Activation on Crystallinity, Surface Area, Porosity, Surface Acidity and Bleaching Power of a Bentonite. *Food Chemistry*, **105**, 156-163. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.060>



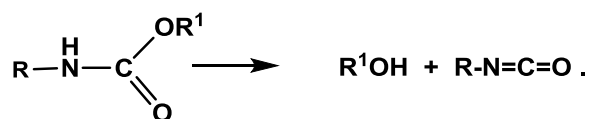
5. Hassan, M.S. and Abdel-Khalek, N.A. (1998) Beneficiation and Applications of an Egyptian Bentonite. *Applied Clay Science*, **13**, 99-115. [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00021-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00021-0)
6. Jovanovic, N. and Janackovic, J. (1991) Pore Structure and Adsorption Properties of an Acid Activated Bentonite. *Applied Clay Science*, **6**, 59-68. [http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90010-7](http://dx.doi.org/10.1016/0169-1317(91)90010-7)

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛОВЫХ И ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КАРБАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

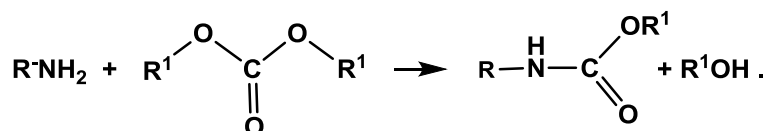
Ди- и полиизоцианаты являются мономерами для получения полиуретанов. Их мировое производство достигло 16 млн. тонн в год и имеет тенденцию к постоянному возрастанию. Расширению производства полиуретанов препятствует то, что существующий основной способ получения изоцианатов не отвечает требованиям зеленой химии. Их синтезируют взаимодействием первичных аминов с фосгеном:



Фосген относится к крайне токсичным соединениям, вызывающим отек легких. В ходе реакции, как промежуточные продукты образуются не менее токсичные хлорангидриды карбаминновых кислот. Процесс сопровождается большим выделением хлористого водорода, который необходимо утилизировать. Эти недостатки фосгенного способа получения стимулировали поиск бесфосгенных способов получения изоцианатов, среди которых наиболее привлекательными являются методы термического разложения эфиров карбаминновых кислот [1]



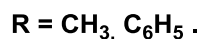
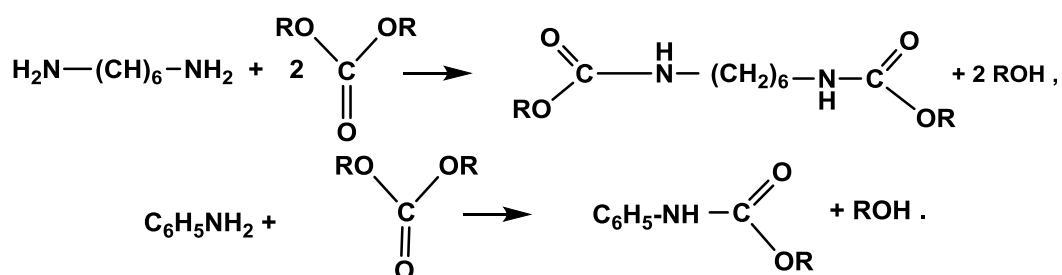
Бесфосгенный способ получения карбаматов основан на взаимодействии первичных аминов с органическими карбонатами:



В России крупнотоннажно производят диметил- и дифенилкарбонат (ПАО «Казаньоргсинтез», Казань). Поэтому если ориентироваться на бесфосгенный способ получения изоцианатов в России, то появляется возможность использования этих карбонатов

для получения эфиров карбаминовых кислот. При этом возникает вопрос, какой из этих карбонатов наиболее целесообразно использовать для получения эфиров карбаминовых кислот?

С целью выяснения этого вопроса нами были изучены реакции 1,6-гексаметилендиамина (пример алифатического амина) и анилина (пример ароматического амина) с диметил- и дифенилкарбонатами:



Строение полученных продуктов устанавливали методом хромато-масс-, ИК-,  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии, элементным анализом.

Полученные экспериментальные данные позволили выявить следующие различия в реакционной способности диметил- и дифенилкарбонатов, которые приведены в таблицах 1 и 2.

Диметилкарбонат демонстрирует значительно меньшую реакционную способность по сравнению с дифенилкарбонатом.

Таблица 1 – Отличия в условиях получения 1,6-гексаметилен-бис(О-метилкарбамата) и 1,6-гексаметилен-бис(О-фенилкарбамата)

Карбонат	
Диметилкарбонат	Дифенилкарбонат
Превращения протекают только в присутствии сильных оснований, например, метилата натрия	Необходимости в использовании катализаторов нет.
Для достижения высокого выхода бис-карбамата необходимо использовать не менее, чем 10-кратный избыток карбоната.	Количественный выход бис-карбамата достигается при эквивалентных количествах реагентов.
Взаимодействие протекает при 130÷140°C в автоклаве в течение 14 часов.	Взаимодействие протекает с количественным выходом при комнатной температуре при атмосферном давлении за 4 часа.

Таблица 2 – Отличия в условиях получения N-фенил-O-метилкарбамата и N,O-дифенилкарбамата

Карбонат	
Диметилкарбонат	Дифенилкарбонат
В реакции используется не менее, чем 10-кратный избыток карбоната	В реакции используется эквимольное соотношение реагентов.
Реакция протекает при 130÷140°C при повышенном давлении в автоклаве.	Реакция проводится при 75°C при атмосферном давлении.
Продолжительность реакции составляет не менее 14 часов.	Через 4 часа карбамат образуется с практически количественным выходом.
Как катализаторы используются кислоты Льюиса, например, ацетаты цинка, свинца. Их отделение от карбамата требует использования комплексонов.	В реакции используются как катализаторы карбоновые кислоты, легко отделяемые от карбамата промывкой водой.

Приведенные в таблицах 1 и 2 данные приводят к заключению, что получение эфиров карбаминовых кислот с целью последующего получения из них изоцианатов наиболее целесообразно вести взаимодействием первичных аминов с дифенилкарбонатом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chemistry Beyond Chlorine / Eds. P. Tundo, L.-N. He, E. Lokteva, C. Mota. Springer. 2006. 608 p.
2. Kim H.-K., Lee A. One-pot synthesis of carbamates and thiocarbamates from Boc-protected amines // Tetrahedron Lett. 2016. Vol. 57. N 44. P. 4890-4892.
3. Duan C.W., You J., Liu B., Ma J. L. Zhou H. P., Zhang H.B., Zhang J. Ionic liquid-mediated solvothermal synthesis of 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate (MDI): an efficient and environment-friendly process // New J. Chem. 2018. Vol. 42. P. 12243-12255.
4. Sheri M., Choudhary U., Grandhee S., Emrick T. Fluoride- Catalyzed Deblocking: A Route to Polymeric Urethanes // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. Vol. 57. N 17. P. 4599-4602.
5. Cao Y., Chi Y., Muhammad A., He P., Wang L., Li H. Non-phosgene synthesis of hexamethylene-1,6-diisocyanate from thermal decomposition of hexamethylene-1,6-dicarbamate over Zn–Co bimetallic supported ZSM-5 catalyst // Chin. J. Chem. Eng. 2019. Vol. 27. N 1. P. 549-555.

А.П. Худяков, аспирант,  
Л.В. Затонская, ст. преподаватель,  
В.А. Петухов, преподаватель  
В.П. Смагин, проф., д-р хим. наук  
(АлтГУ, г. Барнаул)

## **СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ**

Актуальность работы обусловлена потребностью светотехники и оптоэлектроники в конкурентных материалах и технологиях их получения. К таким материалам относятся неорганические люминесцирующие композиции, характеризующиеся высокой термической устойчивостью, стабильностью структуры и оптических свойств, эффективным преобразованием поглощаемой энергии в люминесцентное излучение с заданной длиной волны. Среди них керамические композиции представляют большой интерес в качестве активных лазерных сред, визуализирующих покрытий, основы люминофоров и других применений [1]. Основными стадиями их синтеза являются получение неагломерированных порошков заданного состава и размера частиц, приготовление из них образцов высокой плотности и последующее их спекание до состояния керамики [2]. Среди керамических материалов выделим композиции на основе оксидов иттрия и алюминия. Они являются одними из наиболее перспективных матриц для ионов лантаноидов. При фторировании оксидов изменяются структурные и энергетические характеристики. Их изменение оказывает влияние на эффективность преобразования поглощенной энергии в люминесцентное излучение. Возрастает эффективность обмена энергией между активаторными центрами при реализации каскадных и сенсбилизационных схем передачи энергии возбуждения.

Актуальной является проблема, связанная с синтезом предшественников люминофоров и керамики. Для их синтеза применяются различные химические методы. В большинстве своем, на первой стадии, они связаны с использованием водных растворов. После термической обработки выделенных из растворов соединений образуются порошки активированных оксидов. Получение слабо агломерированных порошков этим способом является сложной задачей. Кроме того, присутствие воды и гидроксильных производных

в продуктах синтеза отрицательно влияет на люминесценцию лантаноидов. Положительный оптический эффект связывают с наноразмерным состоянием порошков. Широкое применение на первой стадии синтеза для получения слабо агломерированных наноразмерных порошков находят золь-гель технологии [3].

Целью нашего исследования является разработка синтеза люминесцирующих композиций на основе фторированного оксида иттрия, а также оксидов иттрия и алюминия с применением на первой низкотемпературной стадии синтеза органических растворителей и комплексообразующих агентов. Данный подход позволяет исключить из состава реагентов и продуктов воду, обеспечить более равномерное распределение активаторов в оксидных и оксифторидных матрицах, целенаправленно формировать состав активаторных центров. В качестве модельных, нами выбраны составы, содержащие в качестве активаторов ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Их использование связано с расширением номенклатуры красных люминофоров. Кроме того, они являются удобными моделями для изучения лантаноидсодержащих систем, исходя из относительной легкости тушения и сенсibilизации их люминесценции.

В данном сообщении представлены результаты синтеза и исследования композиций, полученных при различном соотношении реагентов и при разных условиях синтеза. Исследования проведены методами колебательной и электронной спектроскопии, сканирующей микроскопии, рентгенофазового и термического анализа. Предложена схема, отражающая состав основных продуктов, образующихся при увеличении температуры и времени синтеза композиций. Выявлены зависимости спектров люминесценции и возбуждения люминесценции от состава реагентов и продуктов, условий синтеза и других факторов [4,5].

Люминесценция композиций связана с собственным свечением ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , формирующим активаторные центры при замещении ионов иттрия в кристаллической решетке оксида иттрия, смешанного оксида иттрия - алюминия, а затем оксифторидов иттрия. Показано, что введение комплексообразующих агентов в реакционные смеси оказывает влияние на состав активаторных центров. Кроме узких полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах зарегистрированы широкие полосы, например, рис. 1. Появление широкой полосы в спектре люминесценции связано с формированием на поверхности частиц серосодержащих активаторных центров, например, при использовании тиацетамида (ТАА) в качестве комплексообразующего агента [5].

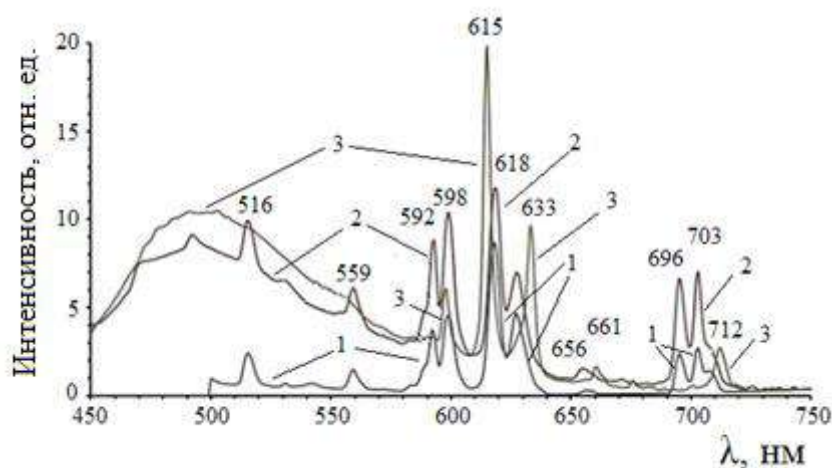


Рисунок – 1 Спектры люминесценции ( $\lambda_{\text{в}} = 394 \text{ нм}$ ) композиций, синтезированных из исходных смесей состава  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ , 2 ч,  $600^\circ\text{C}$  (1),  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{TAA}$ , 2 ч,  $400^\circ\text{C}$  (2),  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{TAA}$ , 2 ч,  $600^\circ\text{C}$  (3);  $C_{\text{Eu}} = 1.0$  ат. % относительно содержания атомов иттрия [5]

Возбуждение люминесценции связано с  $4f - 4f$  электронными переходами ионов  $\text{Eu}^{3+}$  ( $>300 \text{ нм}$ ) и поглощением ими колебательной энергии матрицы в области  $<340 \text{ нм}$  (рис. 2).

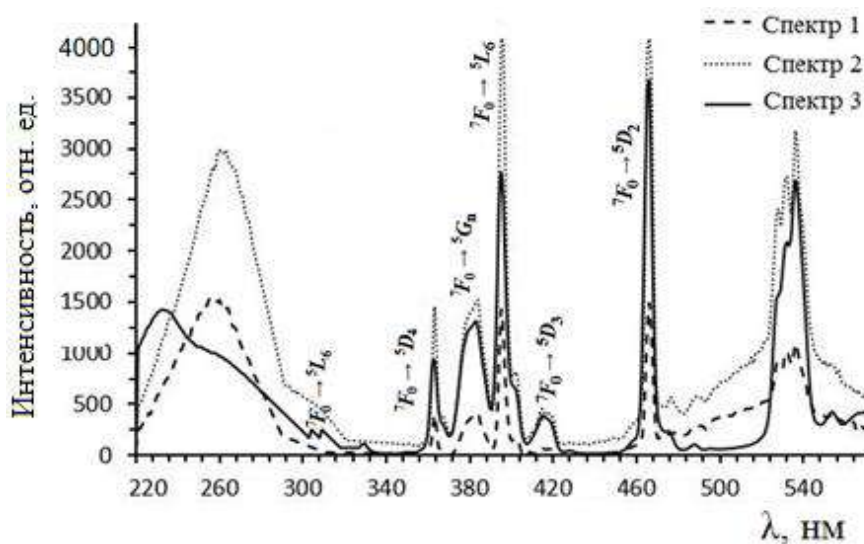


Рисунок 2 – Спектры возбуждения люминесценции ( $\lambda_{\text{л}} = 615 \text{ нм}$ ) композиций, синтезированных из исходных смесей  $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 - \text{ЭА}$ , концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$  равна 1.0 ат. % (спектр 1), 5.0 ат. % (спектр 2), 10 ат. % (спектр 3, зарегистрирован при настройке прибора «низкая чувствительность детектора»),  $T = 800^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4 \text{ ч}$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ikcsuc A., Aung Y.L., Taira T. et al. Progress in ceramic lasers // Annual Review of Materials Research. 2006. V. 36. P. 397.
2. Chong M.K., Pita K., Kam C.H. Photoluminescence of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  thin film phosphors by sol-gel deposition and rapid thermal annealing // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. V. 66. № 1. P. 213.
3. Garskaite E., Lindgren M., Einarsrud M.-A., Grande T. Luminescent properties of rare earth (Er, Yb) doped yttrium aluminium garnet thin films and bulk samples synthesised by an aqueous sol-gel technique // Journal of the European Ceramic Society. 2010. T. 30. № 7. P. 1707.
4. Smagin V.P., Eremina N.S., Michueva Z.V. Synthesis and Luminescence Spectra of  $(\text{Y}_2\text{O}_3\text{--YOF})\text{:Ln(III)}$  Composites // Inorganic Materials, 2017, Vol. 53, № 8, P.838.
5. Smagin V.P., Khudykov A.P. Effect of Synthesis Conditions on the Luminescence of Europium-Containing Materials Based on Oxide and Oxyfluorides Yttrium // Inorganic Materials. 2019. V. 55. № 1. P. 64.



Л.А. Шарапова, магистрант; В.М. Никольский, проф., д-р хим. наук;  
(Тверской государственный университет, г. Тверь)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ В СОСТАВЕ ВОДЫ РЕКИ ВОЛГИ ОТ ИСТОКА ДО ТВЕРИ**

В XX в. возросший спрос на пресную воду связывают с увеличением численности населения, промышленным развитием и расширением орошаемого земледелия. Наряду с проблемой доступности пресной воды не менее серьезной является проблема ее качества, вызванная техногенным воздействием на водные ресурсы. В современных условиях интенсивного хозяйственного освоения территорий, сопровождаемого постепенным истощением и возрастанием загрязнения пресной воды, актуальным является региональный анализ водообеспеченности и качества пресных вод [1].

Волга – крупнейшая река Европы, имеющая большое значение в народном хозяйстве и экономике России. Бассейн реки охватывает различные географические зоны и ландшафты. Это создаёт неоднородность экологических условий, которые влияют на химический состав воды. Эта неоднородность усиливается также под влиянием антропогенных факторов. За исток Волги принимается ручей, вытекающий из небольшого, окруженного холмами болота, расположенного на Валдайской возвышенности на высоте 228 м над уровнем моря близ д. Волговерховье Тверской области [2]. В регионе формируются гидрокарбонатные воды преимущественно малой и средней минерализации, поскольку толща подзолистых и дерновоподзолистых почв отмыта от сульфатов и хлоридов. Торфяноболотные почвы, обладая повышенной кислотностью, уменьшают минерализацию поверхностных вод [3].

Нами был осуществлен химический анализ проб воды реки Волга в её истоке, в районе впадения реки Селижаровки (как до, так и после впадения), и в пределах г. Твери.

Институтом водных проблем РАН за 10 лет до наших экспериментов в 2009 г. также было проведено исследование реки Волги на участке от истока до г. Твери. Пробы воды на анализ отбирались в истоке, Верхневолжском водохранилище и на незарегулированном участке от п. Селижарово до г. Твери [4]. Для оценки характера изменения состава воды на верхней Волге за более чем полувековой период, нами в сводной таблице приведены сведения

по составу воды, полученные различными исследователями в разное время.

Исследования показали, что верхововолжская вода имеет нейтральную реакцию и отличается низким содержанием солей. В истоке Волги отмечается высокое содержание железа, что характерно для болотных вод. В Волгу впадает вытекающая из озера Селигер река Селижаровка (Селигеровка), почти наполовину пополняя Волгу селигерской водой. Этот приток характеризуется малым содержанием железа, и повышенным, по сравнению с Волгой, содержанием солей. Упомянутые факторы оказывают значительное влияние на химический состав воды Волги, делая её более минерализованной, но с меньшим содержанием ионов железа по сравнению с водой истока. Повышение минерализации, как правило, обусловлено вкладом сульфатов, хлоридов и гидрокарбонатов.

На участке Верхней Волги от пос. Селижарово до г. Твери происходит увеличение массы воды и содержания  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  за счет более минерализованных вод впадающих притоков. Нарастание антропогенного пресса на реку Волгу вниз по течению от пос. Селижарово до г. Твери приводит к увеличению содержания в воде ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Таблица 1 – Макрокомпонентный состав воды, мг/л

Объект	pH	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}_{\text{об}}$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$
Исток Волги Наши данные	6,8	2,98	1,19	2,92	7,21	0,47	10,10	16,12	29,30
Исток Волги [4]	7,4	-	-	3,70	10,00	0,66	3,20	19,00	36,60
Волга до впадения Селижаровки Наши данные	7,5	-	-	6,0	13,20	0,42	1,40	6,80	75,70
Волга до впадения Селижаровки [2]	7,6	-	-	6,10	18,0	0,41	0,70	6,60	79,30
Волга после впадения Селижаровки Наши данные	7,4	-	-	6,00	15,50	0,38	1,20	6,00	70,80

Волга после впадения Селижаровки [2]	7,4	-	-	6,10	16,00	0,39	0,70	5,80	73,20
Волга после впадения Селижаровки [4]	7,5	-	-	1,20	19,00	0,32	1,30	5,20	67,10
Волга в Твери Наши данные	6,78	2,67	1,21	11,00	37,00	0,57	1,20	3,83	164,70
Волга, Тверь [5]	-	-	-	23,20	61,00	-	6,60	30,50	3,30
Волга, Тверь [6]	7,19	-	-	3,30	21,00	0,24	2,50	7,20	72,60
Волга, Тверь [4]	7,90	-	-	10,90	42,00	0,04	5,10	11,50	183,00
Волга, Тверь [2]	7,50	-	-	10,90	34,00	0,18	3,60	7,30	146,40
ПДК [7]	6,5- 9,0	200	20	-	-	0,30	250	500	400

Исследования состава воды Волги в Тверском регионе показали, что основную роль в формировании химического состава речной воды играют природные условия, поскольку антропогенная нагрузка на водотоки невысока. Верхневолжская вода мало- или среднеминерализована и по классификации О.А. Алекина, относится к гидрокарбонатному классу, группе кальция, типу II [8].

Для вод Волги в Тверском регионе характерны высокие концентрации  $Fe_{\text{общ}}$  (до  $0.66 \text{ мг/дм}^3$  по [4]), что обусловлено высокой долей болотных вод в питании водотоков. Для шести ионов –  $HSO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  наблюдаются малые отличия их содержания в воде реки Волга за прошедшие десятилетия. Исключение составляет ион  $SO_4^{2-}$  содержание которого с шестидесятых годов прошлого века ( $7,20 \text{ мг/дм}^3$  по [6]) до двухтысячных годов ( $11,50 \text{ мг/дм}^3$  по [4]) увеличивалось, что по свидетельству ученых Института водных и экологических проблем СО РАН могло происходить под влиянием антропогенного фактора [9]. Сегодня наблюдается обратный тренд из-за сокращения производственной деятельности или улучшения работы очистных сооружений. Так с 2009 года содержание сульфат-ионов ( $11,50 \text{ мг/дм}^3$  по [4]) снизилось к 2011 году более чем на 30% ( $7,30 \text{ мг/дм}^3$  по [2]), а к 2019 году по нашим данным этот показатель снизился более чем на 60%. Аномально высокое содержание в верхневолжской воде сульфатов и хлоридов, установленное в пятидесятые годы XX в. [5], объясняется интенсивным судоходством вверх по Волге до г. Ржева, приводившим к вымыванию солей, в том числе, сульфатов и хлоридов из береговых территорий. Для

сбережения прибрежных территорий от размывания проходящими судами (особенно, судами на воздушной подушке, типа «Зарница»), впоследствии судоходство выше г. Твери было запрещено.

Результаты исследования показывают, что от истока реки Волги до г. Твери наблюдается некоторая трансформация химического состава воды, что обусловлено как природными, так и антропогенными факторами.

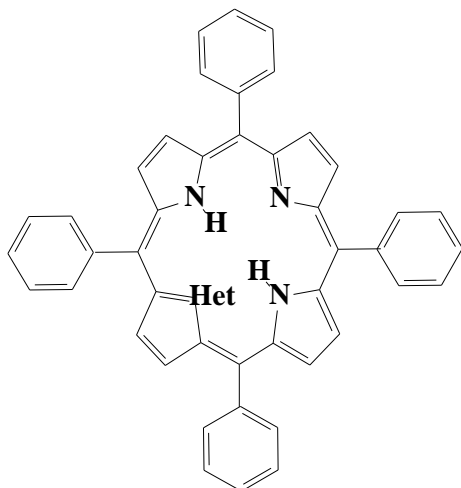
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ясовеев М.Г., Шершнев О.В., Флерко Т.Г. Ресурсы пресных вод и перспективы устойчивого водоснабжения в республике Беларусь // Водные ресурсы. – 2013. – Т.40. - №5. – С. 519-526.
2. Григорьева И.Л., Комиссаров А.Б. Сравнительная гидрохимическая оценка современного состояния некоторых водных объектов верхней Волги//Водные ресурсы – 2014. – Т.41. - №3. – С. 269-283.
3. Upper Volga Expedition 2005 – Technical Report // Proceedings of Freshwater Research. Innsbruck: DAV, 2006. V. 1. 140 p.
4. Дебольский В.К., Григорьева И.Л., Комиссаров А.Б. Изменение химического состава воды в Волге от истока к устью в летнюю межень 2009 года // Охрана окружающей среды и природопользование – 2011. – №3. – С. 68–73.
5. Голотин И.М. Водообработка в котельных установках малой мощности / Москва. – Росгизместпром. – 1954. – 127 с.
6. Гидрометеорологический режим озер и водохранилищ СССР. Водохранилища Верхней Волги. - Л.: Гидрометеиздат. – 1975. - 291с.
7. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
7. Алекин О.А. К вопросу о химической классификации природных вод // Вопросы гидрохимии. Труды НИУ ГУГМС. – 1948. – Сер. 4. – Вып. 32. – С. 25 – 39.
8. Павлов В.Е., Сорокикова Л.М., Томберг И.В., Хвостов И.В. Пятидесятилетние изменения в ионном составе вод малых притоков Южного Байкала // Водные ресурсы. – 2014. – Т.41. - №5. – С. 541-543.

## КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ОКСО-ПОРФИРИНА И 5,10,15,20-ТЕТРАФЕНИЛ-21-ТИА-ПОРФИРИНА

Порфирины играют исключительную роль в природных биохимических и биофизических процессах [1-3]. Данный класс соединений относительно легко поддается различным модификациям таким, как замещение атомов водорода у периферически расположенных атомов углерода ( $\beta$ -углероды) пирроловых колец, так и замены внутрициклических атомов азота другими донорными атомами: O, C, S, Se и Te [4]. Такие преобразования оказывают большое влияние на электронную структуру макроцикла и приводят к соединениям с интересными свойствами, которые существенно отличаются от свойств классических порфиринов, при этом сохраняются основные свойства порфиринов: ароматический характер, стабильность, хромофорная активность, хелатирующая способность [5].

В настоящей работе впервые представлены результаты исследования координационных свойств гетерозамещённых порфиринов в сравнении с их структурным аналогом – тетрафенилпорфином ( $H_2TPP$ ) (I).



- I Het =N,  $H_2TPP$ ;  
II Het =S, HTSP;  
III Het =O, HTOP;

Установлено, что скорость реакции комплексообразования порфирина (III) увеличивается по сравнению с (I), что, вероятно, связано с заменой одного из атомов азота пиррольного фрагмента макроциклического соединения на более электроотрицательный атом кислорода. Это способствует упрочнению связей с третичными

атомами азота  $N \rightarrow M$  в переходном состоянии по сравнению с классическим аналогом  $H_2TPP$ .

Выявлено, что при замене пиррольного азота на атом серы наблюдается противоположное действие. За счет перераспределения электронной плотности внутри макроцикла снижает основность третичных атомов азота, и как следствие, уменьшается скорость реакции комплексообразования.

Таблица 1 – Кинетические параметры образования медных комплексов соединений **I - III** в ДМФА

Порфирин	$c_{Cu(OAc)_2} \cdot 10^3$ , моль/л	$k_v^{298} \cdot 10^2$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>	$E_a$ , кДж/моль	$\Delta S^\ddagger$ , Дж/(моль·К)
НОР ( <b>III</b> )	0.11	$54 \pm 1$	$8 \pm 1$	$-192 \pm 10$
$H_2TPP$ ( <b>I</b> )	0.11	$16 \pm 1$	$20 \pm 1$	$-200 \pm 20$
HSP ( <b>II</b> )	1.08	$0.15 \pm 0.5$	$45 \pm 2$	$-110 \pm 8$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-03-00214 А) с привлечением оборудования центра коллективного пользования Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березин, Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов / Б. Д. Березин - М.: Наука. - 1978. - 208 с.
2. Аскаров, К. А. Порфирины: структура, свойства, синтез / К. А. Аскаров, Б.Д. Березин, Р. П. Евстигнеева, Н. С. Ениколопан, Г. В. Кириллова, О. И. Койфман, А. Ф. Миронов, Г. В. Пономарев, А. С. Семейкин, О. Г. Хелевина, К. Б. Яцимирский - М.: Наука. – 1985. - 334 С.
3. Березин, Б. Д. Металлопорфирины / Б. Д. Березин, Н. С. Ениколопан - М.: Наука, 1988. - 159 с.
4. Тарасевич М.Р., Радюшкина М.Р. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М.: Мир, 1982. 168 с.
5. Румянцев Е.В. Химические основы жизни/Е.В. Румянцев, Е.В. Антипа, Ю.В. Чистяков – М.: Химия, КолосС, 2007. - 560с.

М.А. Шерметова, аспирант  
Н.Н. Герасименко, д.ф.-м.н., профессор  
(НИУ «Московский Институт Электронной Техники», г. Зеленоград, г. Москва)  
e-mail: [shermetova.madina@mail.ru](mailto:shermetova.madina@mail.ru)

## НАНОПОРОШОК КРЕМНИЯ ОБЛУЧЁННЫЙ ВЫСОКОЭНЕРГИЧНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Развитие научных подходов и технологий в промышленных, научно-исследовательских и оборонных направлениях заставляет решать задачи исследования и создания новых материалов для микро- и нанoeлектроники с повышенной радиационной стойкостью. В последние годы наблюдается повышенный интерес к свойствам нанопорошков и возможности их использования в электронной технике.

Наиболее распространенными методами получения порошков с наноразмерными параметрами являются плазмохимический метод, взрывной метод, метод газофазных реакций, метод осаждения, метод механохимического синтеза, метод диспропорционирования. Используемый в работе нанопорошок кремния был получен методом механохимии.

Образцы нанопорошка кремния представляют собой агломераты наноразмерных частиц, покрывающих поверхность крупных микронных кристаллов кремния и диоксида кремния (рисунок 1).

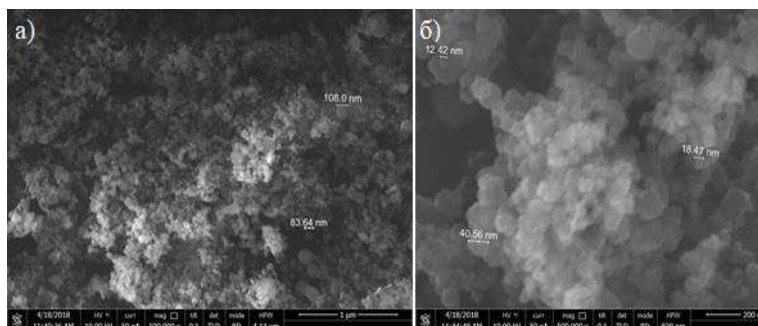


Рисунок 1 – РЭМ снимок кремниевого порошка. а) увеличение 10000х, б) увеличение 500000х

Для обнаружения эффекта увеличения радиационной стойкости в образцах нанопорошка, размеры зерен должны быть меньше размерного порога, составляющего величину порядка 30 нм. для кремния [1]. Для получения более точной информации о размерах порошинок был определен усредненный размер зерен по всему объему нанопорошка методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР).

Измерения МУРР проводились на многофункциональном рентгеновском дифрактометре «Минилаб-6». Система монохроматоров и детекторов позволяет проводить измерение сразу на 2-х длинах волн  $\text{CuK}\alpha$  ( $1.54\text{\AA}$ ) и  $\text{CuK}\beta$  ( $1.39\text{\AA}$ ). В результате измерения получается зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла поворота детектора. Используя полученную зависимость установлено, что средний размер рассеивающих объектов, т.е. кремниевых зерен в порошке, составляет  $29,2\text{ нм}$ . Проведенные рентгеновские исследования позволяют с большой степенью однозначностью заключить, что представленный образец является кристаллическим нанопорошком кремния. Основная масса нанокристаллитов порошка имеет размеры, находящиеся в пределах  $20\text{-}40\text{ нм}$ .

Облучение проводилось на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10. Энергия бомбардирования электронами для всех образцов была одинаковой и составляла  $6\text{ МэВ}$ , а максимальная доза –  $1,2 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}$ . Исследовались образцы до облучения (контрольные) и после облучения.

Для каждого дифракционного пика и для каждого образца была произведена аппроксимация функцией Войта (сумма функции Гаусса и Лоренца) и расчет FWHF (ширина на половине высоты максимума пика) по формуле (1)

$$FWHF = 0.5346wL + \sqrt{0.2166(wL)^2 + 2\ln 2(wG)^2},$$

(1)

где  $wL$  – ширина кривой Лоренца,  $wG$  – ширина кривой Гаусса

Результаты расчета и исходные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные данные и результаты расчета FWHF.

Номер образца	Параметр	Значение для плоскости (111)	Значение для плоскости (220)
Контрольный	wG, град.	$2,7 \cdot 10^{-5}$	0,4544
	wL, град.	0,64132	0,0982
	FWHF, град.	0,64132	0,5894
№1	wG, град.	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,216
	wL, град.	0,403	0,3111
	FWHF, град.	0,403	0,4593
№2	wG, град.	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,224
	wL, град.	0,4029	0,2682
	FWHF,	0,4029	0,4567



	град.		
№4	wG, град.	$9,1 \cdot 10^{-8}$	0,2656
	wL, град.	0,4753	0,2715
	FWHF, град.	0,4753	0,4828
№5	wG, град.	$3,4 \cdot 10^{-7}$	0,402
	wL, град.	0,4022	0,122
	FWHF, град.	0,4022	0,5281
№6	wG, град.	$1,2 \cdot 10^{-15}$	0,1674
	wL, град.	0,4035	0,4302
	FWHF, град.	0,4035	0,5109

На рисунке 2 представлена зависимость параметра FWHF от дозы облучения (номера образца).

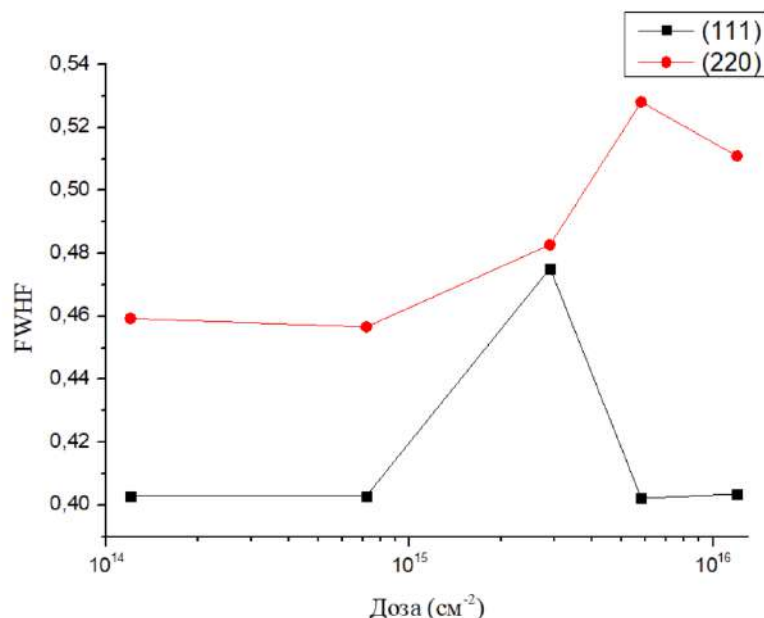


Рисунок 2 –Зависимость FWHF от дозы облучения

Заметно, что ширина на полувысоте меняется для двух кристаллографических ориентациях по-разному. Для (111) она незначительно, в то время как для (220) изменения более существенно.

Авторы работы [2] показали, что значения ширины на полувысоте пика позволяет разделять эффекты уширения дифракционных линий, связанные с малыми размерами и микродеформацией, а в некоторых случаях оценить концентрацию дефектов упаковки. Задача существенно упрощается, если использовать ширину на половине высоты максимума, линий

дифракции, где интегральная ширина примерно на 10 % больше полуширины [3]. Кристаллы малого размера вызывают уширение линий дифракции и интегральная ширина профиля дифракционной линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце.

В результате на образцах после облучения совершенная область, на которой идет дифракция, увеличилась, что в свою очередь означает уменьшение количества дефектов в кристаллах. Это можно связать с увеличением размеров кристаллита (связанно с слипанием/спеканием нанопорошинок в кластеры/конгломераты) и из-за радиационного отжига дефектов при облучении высокоэнергичными электронами [4,5]. Взаимодействие высокоэнергичных электронов с кристаллической решеткой образца создает подвижные собственные дефекты, которые в процессе своей эволюции формируют более крупные дефектные кластеры меньшей концентрации, тем самым увеличивая общее структурное совершенство образца. Увеличение области когерентного рассеивания свидетельствует о том, что у образца повышается структурная радиационная стойкость.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Герасименко Н. Н. и др. Особенности формирования рельефа при травлении кремния фокусированным ионным пучком //Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36. – №. 21. – С. 38-45.

2 Lutterotti L., Scardi P. Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld method //Journal of Applied Crystallography. – 1990. – Т. 23. – №. 4. – С. 246-252.

3 Иверонова В. И., Ревкевич Г. П. Теория рассеяния рентгеновских лучей: Учебное пособие. – МГУ, 1972.

4 Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В., Качурин Г.Ф., Придачин Н.Б., Смирнов Л.С. Радиационный отжиг дефектов, образующихся при бомбардировке кристаллов ионами. // ФТП. – 1972 г. – Т.6. – С. 1834 – 1835.

5 Mikhailov M. M. et al. Absorption band of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro-and nanopowders induced by proton and electron bombardment //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2017. – Т. 11. – №. 4. – С. 827-831.

УДК 541.13

## **УСТРОЙСТВО НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА ДЛЯ ОЗОНИРОВАНИЯ ВОДЫ**

Глубокая очистка природных и промышленных сточных вод от минеральных, органических и биологических загрязнений в настоящее время является актуальной задачей. Систем ионного обмена, коагуляции, адсорбции на углях и мембранных методов очистки, обычно применяемых в схемах водоподготовки и водоочистки промышленных стоков, бывает недостаточно, поэтому удаления органических соединений можно достичь путём озонирования сточных вод.

Озон обладает большой окислительной способностью, оказывает сильное бактерицидное действие, устраняет неприятный запах и привкус и возвращает воде естественный цвет. Он разрушает ферменты бактерий примерно в 20 раз быстрее хлора, а также эффективно уничтожает вирусы и споры.

В данной работе рассматриваются вопросы дезинфекции микроорганизмов на основе метода генерации плазмы. Данный метод позволяет генерировать озон. Кроме того, воздействие самой плазмы, характеризующееся дезинфицирующим эффектом, усилит первичное влияние озона.

Авторами данной статьи было разработано устройство для генерации плазмы, работающим на основе диэлектрического барьерного разряда. Оно представляет собой источник высокого напряжения с подключенным к нему планарным электродом. Электрод конструктивно представляют собой пластину с напыленным слоем металла, покрытую диэлектриком.

Воздух подается компрессором в герметичную камеру, в которой располагается электрод, генерирующий озон. Далее за счет разности давлений озон выталкивается в камеру с водой по фторопластовой трубке. В качестве рассеивателя воздушного потока на выходе используется распылитель. Озонированный воздух проходит сквозь весь объём воды, что обеспечивает качественную очистку.

Данный прибор не требует химикатов, имеет малые габариты и вес. Отсутствие громоздких и энергоёмких вакуумных систем, возможность обработки больших объёмов жидкости, оперативность и

универсальность применения, невысокая цена обеспечивают преимущества перед аналогами.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. Т. З.М.: Наука, 2000
2. R. Tiede. Plasma Application: A Dermatological View / J. Hirschberg //
3. Clotilde Hoffmann, Carlos Berganza1 and John Zhang « Cold Atmospheric Plasma: methods of production and application in dentistry and oncology», 2013
4. May Korachi and NecdetAslan « Low temperature atmospheric plasma for microbial decontamination», 2013

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ - ГАЗА ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ

В данном научно-технологическом материале рассмотрено получение синтез газа с получением горючих газов [1], таких как метан, оксид углерода и водород с газификацией твердых топлив. Изучены физико-химические свойства процесса и выполнены термодинамические расчёты реакции проведения газификации ангреноского угля.

Переработка ангреноского угля на газообразное топливо, наряду с получением горючих газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ ), позволит решить задачу охраны окружающей среды от вредных выбросов, имеющих место при непосредственном сжигании твердых топлив. Кроме того, газообразные продукты, образующиеся при газификации твердых топлив, могут быть использованы для производства синтетического жидкого топлива; синтеза углеводородов на основе окиси углерода и водорода; синтеза аммиака и метанола (в перспективе как моторного топлива); получение водорода, который в будущем может быть использован как универсальный энергоноситель. По прогнозам ученых при сегодняшних запасах, добычах и расходах, нефти и газа хватит на 30-40 лет, а твердого топлива на сотни лет. В связи с уменьшением запасов газа и нефти в будущем для успешной работы тепловых электростанций основным топливом у нас в республике будет бурый уголь ангреноского месторождения, запасов которого хватит на 200 лет. Газифицируются все виды твердого топлива: каменные и бурые угли, антрацит, кокс, полукокс, торф, древесина, горючие сланцы и др. Газификацию твердых топлив производят в газогенераторах. Газификация углей является сложным многостадийным гетерогенным физико-химическим процессом. При этом протекают следующие основные первичные реакции углерода углей с кислородом и водяным паром:  $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 94\,250 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ;  $2\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 52\,285 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ; продукты реакции  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2 - 31\,690 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ;  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 - 21\,420 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ; газообразные продукты, образующиеся по реакциям, реагируют между собой, а также

вступают во взаимодействие с первичными углеродом топлива и окислителями по реакциям:  $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 136\,215 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ;  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 115\,670 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ;  $\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} - 41\,965 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ;  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O пар} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ; иногда применяется также гидрогазификация – газификация водородом:  $\text{C} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 20\,870 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ , при этом метан может вступать в реакции конверсии с водяным паром и оксидом углерода:  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 - 49\,200 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ;  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2 - 51\,800 \text{ ккал / кг}\cdot\text{моль}$ ; если газификацию ведут при повышенных давлениях, то в продуктах газификации может находиться значительное количество метана. Кроме реакций горения, окисления и конверсии, при газификации углей на стадии их нагрева образуются продукты пиролиза. Продукты реакций называются водяным газом. Скорость приведенных выше реакций газификации зависит от скорости химического взаимодействия веществ и скорости диффузии. С повышением температуры скорость химических процессов резко возрастает, скорость же диффузии растет незначительно, вследствие чего выше  $1000^\circ\text{C}$  процесс газификации тормозится уже скоростью диффузии. Скорость диффузии растет с увеличением скорости дутья, что является средством интенсификации процессов газификации твердых топлив. Кроме повышения температуры и скорости дутья, процессы газификации интенсифицируются увеличением реакционной поверхности (применением мелкозернистых и пылевидных топлив), увеличением давления, концентрацией кислорода в дутье и др. Технологические варианты газификации угля в зависимости от химического состава сырья, могут быть выбраны для реализации в промышленных масштабах.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сафаев М.М., Мухамаджанов М.М., Мирзарахимов М.С., Эшмухамедов М.А., У.Т. Умерова. Возможности получения энергоносителей из отходящих газовых потоков энергетических установок синтетическим путем. //проблемы энерго - и ресурсосбережения. № 1-2. 2014. С. 97-103.
2. Холматова Н., Ризаев Т.Р., Бокиев Д., Сафаев М.М., Мирзаев А. Привлечения вторичных горючих газов в энергетический оборот с их облагораживанием, сепарации и других технологических операций. //Актуальные вопросы в области технических и социально – экономических наук. Республиканский межвузовский сборник. часть –II, 2014. Т

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК PbSe

Селенид свинца PbSe – один из наиболее востребованных функциональных материалов для инфракрасного диапазона 1-5 мкм, используемый для создания высокочувствительных фотоприемных устройств, приборов контроля высокотемпературных технологических процессов в металлургии, металлообработке, машиностроении, в тепловидении, пирометрии и солнечной энергетике, в нанокристаллическом состоянии в фотовольтаических приборах солнечной энергетике на основе квантовых точек [1].

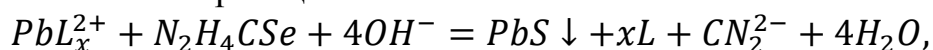
Для получения PbSe в тонкопленочном состоянии используется большое число физических методов, однако одним из наиболее перспективных методов получения пленок PbSe с управляемым составом и функциональными свойствами является простой в аппаратном оформлении гидрохимический синтез [2]. При осаждении пленок PbSe в качестве источника  $\text{Se}^{2-}$ -ионов используют селеносульфат  $\text{Na}_2\text{SeSO}_3$  и селеномочевину  $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ . Получение высокофункциональных пленок PbSe обеспечивает  $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$ . Однако ей характерна высокая склонность к окислению кислородом воздуха с образованием коллоидного селена, оказывающему негативное влияние на функциональные свойства пленок PbSe. Для повышения устойчивости водных растворов селеномочевины добавляют антиоксиданты (аскорбиновая кислота, гидразин гидрат, гидроксилламин солянокислый  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ). Перспективным антиоксидантом в щелочной среде является хлорид олова  $\text{SnCl}_2$ , ( $\varphi^{0,f} = -0.93 \text{ В}$ ). Однако о его применении в качестве ингибитора процесса окисления водного раствора  $\text{CSe}(\text{NH}_2)_2$  неизвестно.

Поэтому целью настоящей работы является гидрохимическое осаждение и исследование морфологии, состава и кристаллической структуры пленок PbSe при использовании хлорида олова в качестве антиоксиданта процесса окисления селеномочевины.

Пленку селенида свинца получали методом гидрохимического осаждения из реакционной ванны, содержащей ацетат свинца  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , ацетат аммония  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ , выполняющего роль лиганда, этилендиамина  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , выступающего

одновременно в качестве лиганда и щелочного агента, легирующей добавки йодида аммония  $\text{NH}_4\text{I}$ . Раствор халькогенизатора готовили отдельно путем растворения селеномочевины в водном растворе  $\text{SnCl}_2$ . После сливания реагентов в реакционную смесь погружали предварительно обезжиренную ситалловую подложку, установленную во фторопластовый держатель. Синтез пленок осуществляли в течение 90 минут при 308 К в жидкостном термостате «ТС-ТБ-10» с точностью поддержания температуры  $\pm 0.1$  К.

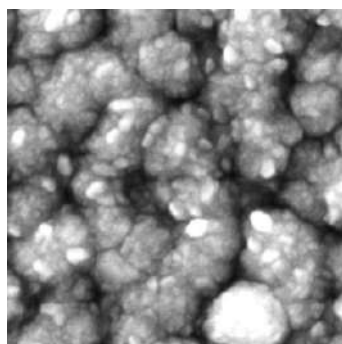
Процесс гидрохимического осаждения тонких пленок  $\text{PbSe}$  можно описать реакцией:



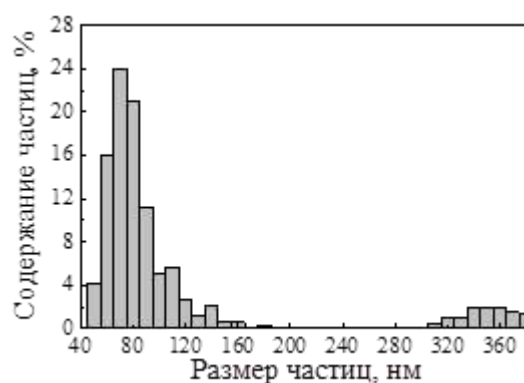
где L – лиганд для ионов свинца.

В результате получены блестящие серые пленки  $\text{PbSe}$  толщиной ~300 нм с хорошей адгезией к ситалловой подложке.

Исследование структурно-морфологических характеристик и элементного состава пленок  $\text{PbSe}$  проводили с использованием микроскопа MIRA 3 LMU и растрового электронного микроскопа JEOLJSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа EDS Inca Energy 250. Гистограммы распределения частиц по размерам получили путём обработки микроизображений пленок с помощью программы Measurer 1.00 с обработкой данных в программе Origin 9.5. Рисунок 1 иллюстрирует микроизображение и гранулометрический состав наночастиц и агломератов, формирующих пленки  $\text{PbSe}$ .



*a*



*б*

Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение пленки  $\text{PbSe}$  (*a*), синтезированной из этилендиамин-ацетатной реакционной ванны, содержащей в качестве антиоксиданта  $\text{SnCl}_2$ , при 308К в течение 90 мин, и гистограммы распределения частиц по размерам (*б*)

Анализ микрофотографий и бимодальное распределение частиц по размерам показывает, что пленка преимущественно образована из



наночастиц со средним диаметром около 50-70 нм и их агрегатов ~140 нм. Причем нанодисперсная фракция (50-100 нм) составляет до 90 %.

Элементный анализ свидетельствует о том, что пленки PbSe(I) состоит преимущественно из свинца и селена, содержание которых в среднем по нескольким измерениям составляет  $47 \pm 5$  и  $42 \pm 4$  ат.% (SnCl<sub>2</sub>), т.е. наблюдается отсутствие стехиометрии. Соотношение между атомами Pb и Se составляет 1.12, что может быть связано с образованием в структуре пленки примесных фаз свинца. Поскольку пленка содержит достаточно большое количество йода (до  $11 \pm 1$  ат.%), можно было предположить образование PbI<sub>2</sub>, хотя рентгеновскими исследованиями это не было доказано.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок PbSe исследовали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4. Рентгенограммы снимали в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения CuK <sub>$\alpha$ 1,2</sub>-дублета из сплошного спектра в интервале углов от 15 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с  $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$  и временем накопления сигнала в точке 7.2 сек.

На рентгенограмме пленки PbSe (рисунок 2) присутствуют дифракционные отражения кубической фазы (пр. гр. *Fm $\bar{3}m$* ) со структурой B1 (PDF Card N 03-065-0133). Отчетливо наблюдаемое различное соотношение интенсивностей дифракционных отражений рентгенограммы пленок обусловлено разной преимущественной кристаллографической ориентацией наночастиц в изученных пленках.

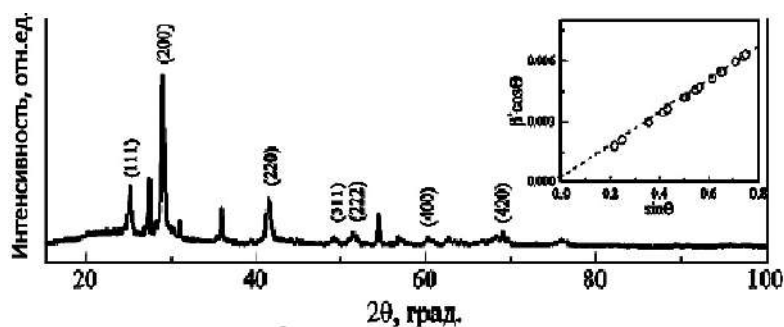


Рисунок 2 – Рентгенограмма пленки PbSe. Необозначенные рефлексy – отражения от ситалловой подложки. На вставке показана оценка среднего размера зерна, формирующего тонкопленочный слой

С помощью полнопрофильного анализа Ритвелда [3] и программного пакета FullProf [4] проведен расчет основных структурных параметров пленок PbSe (периода кристаллической

решетки ( $a$ ), размера кристаллитов ( $D$ ), коэффициента текстуры ( $T$ ) и микронапряжений ( $\varepsilon$ )), которые приведены в таблице.

Таблица 1 – Структурные параметры пленок PbSe

$a$ , Å	$D$ , нм	$T_{[200]}$	Микронапряжения $\varepsilon$ , %
$6.1367 \pm 0.0002$	$40 \pm 1$	$0.952 \pm 0.017$	$0.325 \pm 0.002$

Рассчитанные коэффициент текстуры и размер кристаллитов пленок PbSe согласуются с рентгеновской дифракцией и микроизображениями. Тонкопленочный образец селенида свинца имеет преимущественную ориентацию кристаллитов (200) в плоскости подложки.

Большое значение микронапряжений, возникающих в пленке (0.325%), обусловлено 90-процентным содержанием наночастиц в структуре. Известно, что увеличение межзеренных границ создает значительные микронапряжения в кристаллической структуре пленки. Рассчитанное значение периода кристаллической решетки пленки PbSe составило  $6.1367 \pm 0.0002$  Å, что выше приведенных значений в литературе  $6.121$  Å [5]. Это отличие может быть связано с дефектами кристаллической структуры, которые проявляются при зародышеобразовании и наращивании пленки.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют о том, что применение хлорида олова в качестве антиоксиданта селеномочевины обеспечивает получение требуемых пленок PbSe.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hu, L. Enhanced mobility in PbS quantum dot films via PbSe quantum dot mixing for optoelectronic applications / L. Hu, R. Huang, R. Patterson, J.E. Halpert // J. Mater. Chem. C, 2019, 7, 4497-4502.
2. Марков, В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент/ В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 218с.
3. Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Crystallogr. 1969. Vol. 2. P. 65–71.
4. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction / J. Rodriguez-Carvajal // Physica B. 1993. Vol. 192. P. 55–59.
5. Ghobadi, N. Surface studies, structural characterization and quantity determination of PbSe nanocrystals deposited by chemical bath

deposition technique / N. Ghobadi, E.G. Hatam // Journal of Crystal Growth. 2015. Vol. 418. P. 111–114.

Н.В. Яковец, к.х.н.,  
О.Н. Опанасенко, д.х.н., доц.,  
Н.П. Крутько, д.х.н., проф.  
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОКУЛЯЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ В ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ

Для уменьшения флоккуляции в тяжелых нефтяных системах перспективно использовать органо-растворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ) и другие амфифильные реагенты. В данной работе в качестве объектов исследования использовали ПАВ катионной и неионогенной природы [1], а также соединение, представляющее эфиры полифосфорной кислоты и триглицеридов жирных кислот рапсового масла (Белад), и комплексную химическую добавку, содержащую в составе одновременно амино- и фосфатные группы (КХД). В качестве нефтяных систем использовали смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) из нефтяного битума гель-типа, которые состоят из 65,23 мас. % асфальтенов и 34,77 мас. % смол.

Точку начала флоккуляции асфальтенов (точку онсет) определяли **методом турбидиметрического титрования** в 0,2-% растворах САВ в толуоле с содержанием 0,002 мас. % ПАВ, к которым добавлялось определенное количество компонента-осадителя (н-гексана), соответствующее началу осаждения асфальтенов при 20 °С (рисунок 1).

Как видно на рисунке 1, до точки онсет по мере добавления н-гексана оптическая плотность исходной системы, в которой дисперсную фазу составляли коллоидные частицы САВ, падает вследствие флуктуации концентрации и разбавления системы. При достижении точки онсет оптическая плотность начинает расти благодаря более интенсивному рассеянию света на вновь образованных из частиц асфальтенов ассоциатах (агрегатах, флоккулах), которые характеризуются большим размером.

Из рисунка 1 и данных таблицы видно, что при введении всех исследуемых ПАВ, за исключением оксиэтилированного (ОЭ)-БЭКС, требуется добавлять в систему большее количества осадителя по сравнению с контрольным образцом без ПАВ, что свидетельствует о том, что ПАВ, препятствуют агрегированию и флоккуляции частиц САВ. В отличие от (ОЭ)-БЭКС, введение (ОЭ-ОП)-ЭДА повышает объем агента-осадителя асфальтенов для достижения точки

флокуляции в исследуемой системе в 1,6 раза, а фосфат-содержащие ПАВ в 2 раза, что обусловлено химической природой и разветвленной пространственной структурой этих ПАВ.

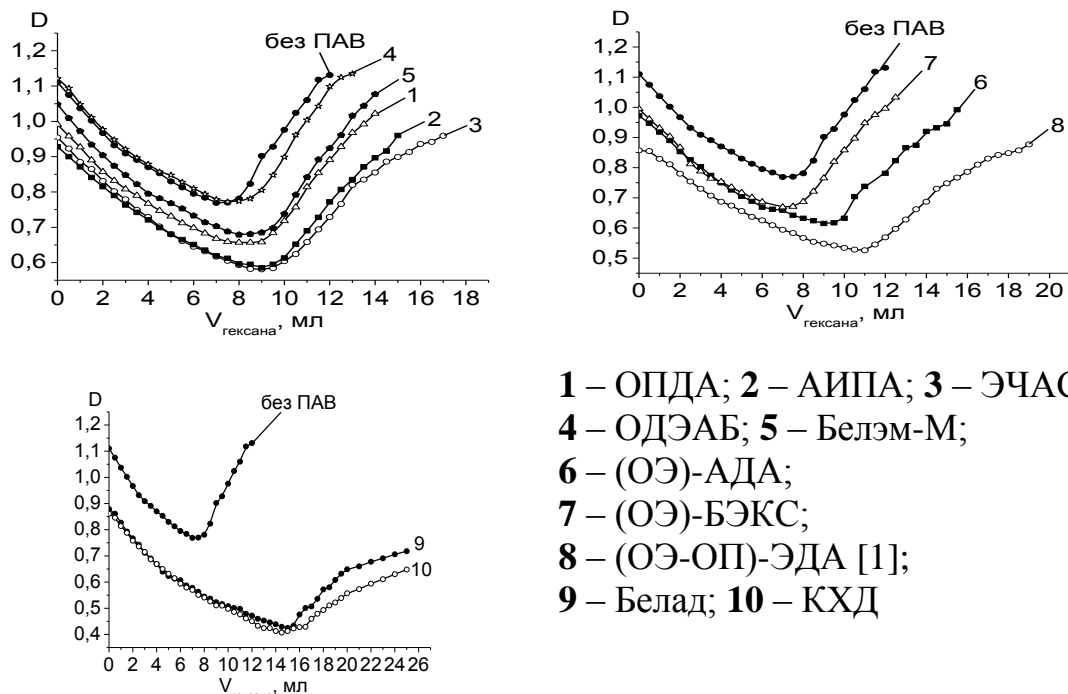


Рисунок 1 – Определение точки онсет по кривым оптической плотности растворов САВ на длине волны 750 нм от объема н-гексана в смесях растворителей толуол/н-гексан

Таким образом, можно сделать вывод о том, что более прочное закрепление на поверхности частиц САВ и создание более плотных защитных слоев характерно для ПАВ с большим количеством функциональных (оксиэтилированных, фосфат- и амино-) групп. Так, максимальная стабильность характерна для НДС, содержащих (ОЭ-ОП)-ЭДА, Белад и КХД, эффективность действия которых в качестве ингибиторов флокуляции приведена в таблице.

При использовании КХД наблюдается суммарное действие амино- и фосфатных функциональных групп, а для (ОЭ-ОП)-ЭДА – совместное влияние оказывают оксиэтилированные и аминогруппы, которые присутствуют в составе этих ПАВ, т.е. наблюдается синергетический эффект, который проявляется в замедлении процессов флокуляции. Многие из исследуемых ПАВ являются эффективными ингибиторами флокуляции и диспергирующими агентами НДС, которые можно использовать на практике для

повышения устойчивости системы вследствие увеличения электростатического отталкивания и стерической стабилизации [1, 2].

Таблица 1 – Влияние ПАВ на процесс флокуляции растворов САВ

Объекты исследования	Оптическая плотность в точке онсет	Мольная доля растворителя в смеси в точке онсет		Объем осадителя в точке онсет, мл	Эффективность ПАВ в качестве ингибиторов флокуляции $E$ , %
		толуол	н-гексан		
САВ	0,77	0,59	0,41	7,03	-
САВ + ОПДА	0,66	0,57	0,43	8,63	22,8
САВ + АИПА	0,59	0,54	0,46	8,98	27,7
САВ + ЭЧАС	0,58	0,52	0,48	9,00	28
САВ + ОДЭАБ	0,76	0,58	0,42	7,77	10,5
САВ + Белэм-М	0,68	0,55	0,45	8,01	13,9
САВ + (ОЭ)-АДА	0,62	0,53	0,47	8,98	27,7
САВ + (ОЭ)-БЭКС	0,67	0,59	0,41	7,03	0
САВ + (ОЭ-ОП)-ЭДА	0,53	0,48	0,52	11,04	57
САВ + Белад	0,42	0,40	0,60	14,57	107,3
САВ + КХД	0,41	0,40	0,60	14,63	108,1

Далее нами был разработан состав для удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений (АСПО) с высоким содержанием асфальтенов с поверхности технологического оборудования, которое применяется при добыче, транспортировке, переработке и хранении нефти [3]. Он содержит поверхностно-активную присадку (ОЭ-ОП)-ЭДА и углеводородный ароматический растворитель. Разработанный состав был сравнен с известным прототипом, результаты оценки их эффективности для удаления АСПО приведены на рисунке 2. Установлено, эффективность действия разработанного нами состава при концентрации (ОЭ-ОП)-ЭДА в растворителе в пределах 0,1-2,5 мас. % выше на 18-24 % по сравнению с известным составом,

защищенным патентом [4], для которого максимальная эффективность удаления АСПО составляла 70 % при времени испытания 4 ч при  $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

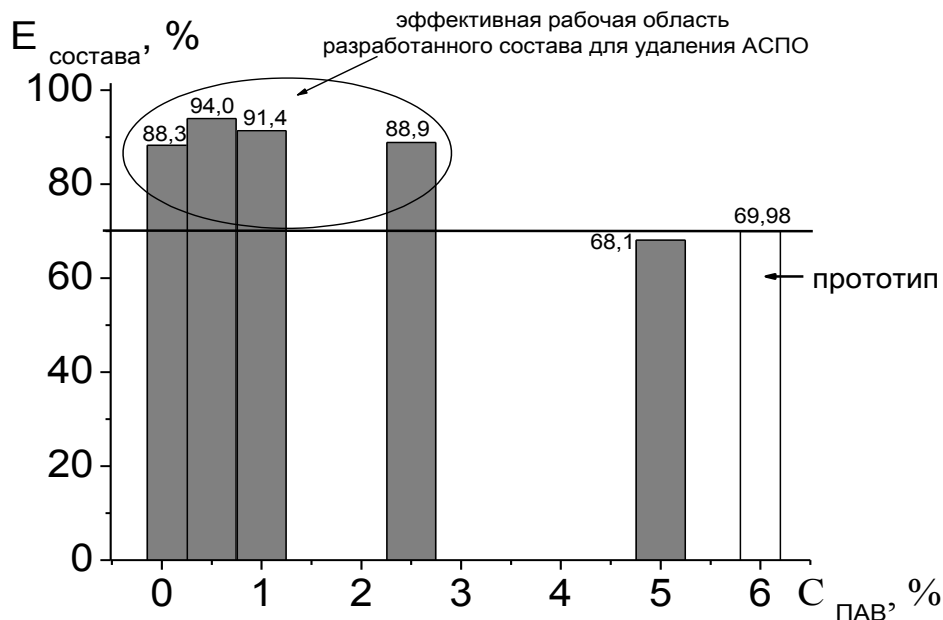


Рисунок 2 – Сравнение эффективности разработанного нами состава для удаления АСПО с известным составом

Разработанный состав результативно работает при более низкой температуре ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и концентрациях, при времени воздействия в 8 раз меньше, чем известный состав. При постоянной дозировке состава в скважину на металлической поверхности оборудования благодаря адсорбции ПАВ создается защитная пленка, препятствующая формированию на нем АСПО.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Яковец, Н.В., Крутько, Н.П., Опанасенко, О.Н. // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2013. – № 3. – С. 36–45.
- 2 Опанасенко, О.Н., Яковец, Н.В., Крутько, Н.П. // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 1. – С. 99–108.
- 3 Состав для удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений: пат. 20447 ВУ / Н.П. Крутько, Н.В. Яковец, О.Н. Опанасенко. – Оpubл. 30.04.2015.
- 4 Состав для предотвращения асфальтено-смоло-парафиновых отложений: пат. 2160757 RU / В.Г. Козин, А.Н. Шакиров, Р.Х. Муслимов [и др.]. – Оpubл. 20.12.2000.

## **ОЦЕНКА ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНОГО НЕФТЯНОГО ДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА**

Многие химические и физические процессы с участием твердых тел зависят от развитости их поверхности и структуры пор. Методы анализа поверхности тел с участием сорбируемых газов приобрели особое значение в связи с появлением новых материалов с уникальной структурой и свойствами. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность образована внешней поверхностью всех частиц материала и внутренней поверхностью открытых пор, она является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Удельная поверхность – это общая площадь поверхности раздела между твердой и газообразной фазами в материале, приходящаяся на 1 г твердой фазы.

Для измерения удельной поверхности и пористой структуры высокодисперсных твердых тел или систем с развитой пористостью (порошки, адсорбенты, катализаторы), а также для расчета размера нанесенных частиц широко используются изотермы адсорбции.

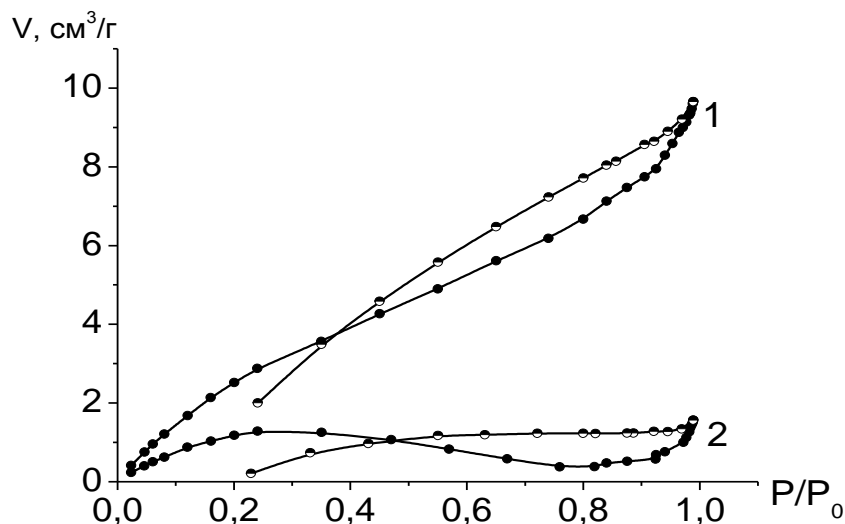
Определение удельной поверхности согласно теории БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) является наиболее распространенным методом. В нем используются следующие допущения: поверхность адсорбента однородна; взаимодействие адсорбент – адсорбат сильнее, чем адсорбат – адсорбат; взаимодействие адсорбированных молекул учитывается только в направлении, перпендикулярном поверхности, и рассматривается как конденсация. Для вычисления площади поверхности адсорбента определяется объем газа относительно мономолекулярного слоя и площадь поперечного сечения молекулы адсорбированного газа [1].

В данной работе в качестве объектов исследования использовали порошкообразные материалы – смолисто-асфальтеновые вещества (САВ), полученные из нефтяного битума гель-типа, которые состоят из 65,23 мас. % асфальтенов и 34,77 мас. % смол, а также образцы из битума, модифицированного следующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) катионной и неионогенной природы : алкиламидаимидазополиамин (АИПА),



алкилмоноамидполиэтиленполиамин жирных кислот рапсового масла (Белэм-М), четвертичную аммониевую соль N-октадецилдиметилэтиламмонийбромида (ОДЭАБ), метил-бис-(олеилэтил)-2-гидроксиэтиламмонийметосульфат (ЭЧАС), оксиэтилированный алкилдиамин (ОЭ)-АДА),  $n(\text{ОЭ}) = 3-6$ , бутиловый эфир кокосового жирного спирта (ОЭ)-БЭКС),  $n(\text{ОЭ}) = 10$ , этилендиамин тетрабис-(этоксилат-блок-пропоксилат)-тетрол (ОЭ-ОП)-ЭДА),  $n(\text{ОЭ}) = 64$ . Концентрация ПАВ в битуме составляла 1 мас. %. Выделение САВ из битума проводилось сольвентным методом Гольде [2, 3].

Полученные образцы САВ исследовали объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). В результате экспериментов были получены изотермы низкотемпературной ( $T = -196^\circ\text{C}$ ) статической физической адсорбции–десорбции азота (рисунок). Форма изотерм сорбции характеризует морфологию и физико-химические свойства поверхности сорбента и характер его взаимодействия с сорбатом. По ним были рассчитаны значения удельной площади поверхности одно- и многоточечным методом БЭТ ( $A_{sp}$  и  $A_{BET}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), удельного объема ( $V_{sp}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) и среднего диаметра пор по размерам ( $D_{sp}$ , нм). Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре  $100^\circ\text{C}$  и остаточном давлении  $133,3 \cdot 10^{-3}$  Па [4].



- 1 – образец САВ, полученный из исходного нефтяного битума,  
2 – образец САВ из битума, модифицированного (ОЭ-ОП)-ЭДА

Рисунок 1 – Пример изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота для образцов САВ

На рисунке 1 изображены конечные изотермы сорбции азота образцами в координатах: относительное давление пара азота / сорбированный объем азота на 1 г сорбента в  $\text{см}^3$ , приведенный к н.у.

В результате проведенных исследований (таблица) установлено, что изотермы адсорбции–десорбции образцов САВ согласно теории БЭТ относятся к четвертому типу изотерм, присущему мезопористым адсорбентам с размером пор  $1,5 \leq D \leq 100$  нм. Мезопоры не изменяют характер и механизм адсорбции.

Таблица 1 – Удельная поверхность, средний объем и диаметр пор образцов САВ

Образец	$A_{sp}$ при $p/p_0$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$A_{BET}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{sp}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{sp}$ , нм
САВ	8,8	15,6	0,014	6,6
САВ + АИПА	4,4	12,6	0,024	21,4
САВ + ЭЧАС	6,7	11,1	0,007	2,5
САВ + ОДЭАБ	4,7	7,2	0,006	5,4
САВ + Белэм-М	4,2	11,2	0,007	2,4
САВ + (ОЭ)-АДА	6,2	10,3	0,017	10,9
САВ + (ОЭ)-БЭКС	4,8	9,9	0,007	2,9
САВ+ (ОЭ-ОП)-ЭДА	4,1	6,3	0,002	2,0

Следует отметить, что удельная поверхность твердого тела обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц, при этом адсорбция ПАВ – (ОЭ-ОП)-ЭДА – приводит к снижению в 2-2,5 раза удельной поверхности частиц по сравнению с исходным образцом САВ, соответственно образец САВ+(ОЭ-ОП)-ЭДА характеризуется минимальным размером частиц и уменьшением в ~3,3 раза размера пор в образцах САВ. ПАВ прочно адсорбируются на поверхности САВ по механизму физической и химической адсорбции, что подтверждает результаты наших исследований, проведенных ранее методом ИК-спектроскопии, Вошборна и Оуэнса-Вендта-Рабея-Каелбле [2].

САВ являются перспективными материалами для получения углеродных адсорбентов для селективного выделения металлов из многокомпонентных полиметаллических растворов тяжелых металлов, а также для очистки сточных вод, в качестве наполнителей для некоторых полимерных материалов и других применений [3, 5].

## ЛИТЕРАТУРА

1 Метод БЭТ [Электронный ресурс]. – Режим доступа. <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article1155>. – Дата доступа – 02.12.2019.

2 Яковец, Н.В. Регулирование коллоидно-химических свойств тяжелых нефтяных дисперсий с использованием поверхностно-активных веществ : дис. канд. хим. наук : 02.00.11 / Н.В.Яковец. – Минск, 2015. – 149 л.

3 Химия нефти / И.Ю. Батуева [и др.] ; под ред. З.И. Сюняева. – Л. : Химия, 1984. – 360 с.

4 Мацукевич, И.В. [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 4. – С. 38–44.

5 Merdignac, I., Espinat, D. // Oil & gas science and technology. – 2007. – Vol. 62, № 1. – P. 7–32.

## **МЕТОДЫ УЛАВЛИВАНИЯ БЕНЗОЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА**

### **Абсорбция бензольных углеводородов поглотительным маслом при атмосферном давлении и температуре 20-30 °С**

Бензольные углеводороды улавливают из коксового газа поглотительным маслом под обычным давлением в скрубберах, последовательно включенных с соблюдением принципа противотока газа и масла.

Применяются скрубберы различных конструкций, к ним предъявляются следующие требования: поверхность контакта газа и масла в них должна быть максимальной, а размеры аппарата, затраты материалов на его изготовление, а также затраты энергии на преодоление сопротивления газа и перекачку масла должны быть минимальными. При улавливании бензольных углеводородов из газа под обычным давлением распространение получили скрубберы с деревянной хордовой и Z-образной насадкой.

Процесс абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа как и любой абсорбционный процесс, характеризуется следующим основным уравнением:

$$G = K_{об} \cdot F \cdot \Delta P_{ср} \quad (1.1)$$

где G-количество абсорбированного вещества, кг/ч;

K-общий коэффициент скорости абсорбции;

F-поверхность контакта фаз м<sup>2</sup>;

$\Delta P$ -среднелогарифмическая движущая сила абсорбции Па (мм рт. ст.).

Это уравнение не отражает, однако, влияния всех факторов, определяющих течение процесса абсорбции. Количество этих факторов значительно больше и влияние их на степень абсорбции определяются весьма сложной математической зависимостью.

### **Абсорбция бензольных углеводородов поглотительным маслом при повышенном давлении коксового газа 8-12 атм**

Если коксовый газ подлежит сжатию для передачи его в сеть дальнего газоснабжения или для использования в качестве химического сырья, то в этом случае технически целесообразно извлекать химические продукты, в том числе бензольные углеводороды, из сжатого газа. При этом достигается значительная экономия капитальных и эксплуатационных затрат, более глубокое извлечение продуктов и лучшая очистка газа.

При абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа под давлением условия процесса значительно меняются. Пропорционально повышению давления возрастает содержание бензольных углеводородов в газе, и, согласно закону Генри, равновесная концентрация этих продуктов в поглотительном масле также возрастает. Увеличивается также скорость абсорбции. Таким образом, при улавливании бензольных углеводородов под давлением процесс абсорбции значительно интенсифицируется, в результате чего резко снижается норма расхода поглотительного масла и необходимая поверхность насадки скрубберов.

При уменьшении количества масла, подаваемого в насадочные аппараты, снижается плотность орошения, в результате чего не обеспечивается достаточная смачиваемость насадки поглотителем, поэтому при абсорбции бензольных углеводородов под давлением обычно применяют не насадочные, а тарельчатые абсорберы барботажного типа.

При абсорбции бензольных углеводородов из коксового газа под давлением сокращается количество циркулирующего в системе поглотительного масла, что существенно снижает расход энергии и размеры аппаратов в отделении дистиляции насыщенного поглотительного масла.

Сжатие газа только с целью интенсификации процесса улавливания ввиду больших затрат на компрессию газа, которые полностью относятся на стоимость полученных продуктов, неэкономично. Однако если для сжатия газа применять винтовые компрессоры и использовать энергию сжатия, то улавливание продуктов коксования под давлением может быть экономичным, независимо от условий дальнейшего использования газа.

#### **Адсорбция бензольных углеводородов твёрдыми поглотителями**

В качестве твердых поглотителей для улавливания бензольных углеводородов из коксового газа нашли практическое применение активированные угли, имеющие наиболее развитую внутреннюю поверхность.

Количество адсорбируемых из газа бензольных углеводородов зависит от свойств угля и условий протекания процесса, в первую очередь от парциального давления паров и температуры.

Зависимость между количеством адсорбируемого вещества и парциальным давлением его паров при средних давлениях выражается эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$x/m = a \cdot p^{1/n} \quad (1.2)$$

где  $x$ -количество адсорбированного вещества;  
 $m$ -количество адсорбента;  
 $p$ -парциальное давление паров данного вещества при достижении равновесия;

$a$ ,  $b$ -константы, зависящие для данного адсорбента от природы поглощаемого вещества и температуры.

Зависимость количества адсорбируемого вещества от парциального давления его паров в газе при определенной температуре может быть прямыми или кривыми (в зависимости от выбранной системы координат), называемыми изотермами адсорбции.

Они характеризуют статическую активность адсорбента, определяемую при достижении равновесия между концентрацией данного вещества в газе и его количеством в адсорбенте. Практически важнее динамическая активность, определяемая количеством поглощенного в адсорбере вещества до проскока.

Для активированного угля в адсорберах промышленного типа она составляет 85-95 % от статической. Адсорбция активированным углем сопровождается выделением тепла.

Если в газе присутствует несколько веществ, то, как правило, в первую очередь и в значительно большем количестве поглощается вещество с более высокой температурой кипения. Существенное влияние на адсорбцию бензола активированным углем оказывают водяные пары.

### **” Вымораживание” бензольных углеводородов при температуре – 45 °С**

При обычных условиях, в которых ведется улавливание бензола, пары бензола в коксовом газе находятся в перегретом состоянии, для конденсации бензольных паров при температуре газовой смеси, равной 30 °С, необходимо, чтобы давление их было не ниже 118,4 мм рт. ст. Фактическое давление паров бензола в коксовом газе определяется по закону Дальтона.

Если содержание паров бензола в газе равно 25 г/м<sup>3</sup> и общее давление газовой смеси равно 760 мм рт. ст., парциальное давление паров бензола в газе составит:

$$P_p = (25/78 \cdot 22,4) / 1000 = 5,46 \text{ мм. рт. ст.} \quad (1.3)$$

Температура, при которой пары бензола, при давлении 5,46 мм рт. ст., становятся насыщенными, т. е температура, при которой начнется конденсация бензольных паров из газа, может быть определена по формуле:

$$(t_b - t'_b) / (t_b - t'_v) = q \quad (1.4)$$

где  $t_b - t'_b$  – температура кипения бензола при нормальном давлении  $t_b$  и при давлении 5,46 мм рт. ст.  $t'_b$ ;

$t_v - t'_v$  – температура кипения воды при нормальном давлении  $t_v$  и при давлении 5,46 мм рт. ст.  $t'_v$ ;

$q$  – Постоянная величина (для бензола = 1,18);

Откуда  $t'_b = -34,1$

Таким же путем можно подсчитать температуру начала конденсации для паров толуола, ксилола и др. составных частей сырого бензола.

Чтобы при нормальном давлении достигнуть полного или близкого к полному выделения паров бензольных углеводородов из коксового газа, необходимо понижать температуру до минус 70 °С.

Кроме низких температур, для выделения бензольных углеводородов можно воспользоваться сжатием газа. При этом упругость паров бензольных углеводородов в газе повышается и при некотором давлении наступает насыщение газа этими парами и конденсация их. Это давление  $P$  определится из такого соотношения:

$$P = P_0 / P_{\text{п}} \quad (1.5)$$

или, для ранее принятых условий,

$$P = 118,4 / 5,46 = 22 \text{ атм.}$$

Чтобы достигнуть полного или почти полного, выделения бензола из газа при температуре 30 °С, потребуется давление свыше 1000 атм.

Применять такие высокие давления как 1000 атм или такие низкие температуры как минус 70 °С только для целей выделения бензола из газа неэкономично. Практически на таких установках для выделения бензольных углеводородов из коксового газа применяют одновременно и пониженные температуры и повышенные давления.

Из всех описанных методов улавливания бензольных углеводородов на производстве используют метод абсорбции бензольных углеводородов поглотительным маслом при атмосферном давлении и температуре 20-30 °С. Потому что этот метод более удобен, так как данные условия процесса проще создать, нежели в других методах. А отсюда следует, что этот метод более выгоден с экономической точки зрения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Банников Л.П. Справочник коксохимика том 3: Улавливание и переработка химических продуктов коксования Банников Л.П. – Харьков: Издательский дом ИНЖЭК, 2009. – 432 с.

2. Рудыка В.И. Основные направления модернизации цехов коксохимических предприятий / Рудыка В.И., Зингерман Ю.Е., Грабко В.В. – Кокс и химия, 2004. – № 7. – 36 с.

3. Лейбович Р.Е. Технология коксохимического производства / Лейбович Р.Е. Яковлева Е.И. – Москва: Металлургия, 1982. – 358 с.

4. Шелков А.К. Справочник коксохимика том 3: Улавливание и переработка химических продуктов коксования / Шелков А.К. – Москва: Металлургия, 1970. – 450 с.



Хейн Тху Аунг, докторант, к.т.н  
Колесников А.В., доцент, к.х.н.  
Колесников В.А., проф., д.т.н.  
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ПРОЦЕССА СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ ТЯЖЕЛЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

В промышленных и городских сточных водах потенциально содержится большое разнообразие загрязняющих веществ, некоторые из которых трудно удалить на обычных установках по очистке воды и сточных вод. В этой связи для обеспечения безопасности воды для потребления человеком и удовлетворения экологических потребностей было предложено несколько альтернативных методов очистки загрязненной воды. Среди методов, применяемых для эффективного отделения твердой фазы от жидкой или одной жидкой фазы от другой, электрофлотация (ЭФ) является одной из наиболее перспективных современных технологий.[5]

Одной из актуальных проблем является повышение эффективности процесса электрофлотационного (ЭФ) извлечения гидроксидов металлов в составе многокомпонентных систем. Основной подход электрофлотационной обработки связан с формированием на первом этапе гидроксидов металлов с последующим отделением дисперсной фазы в процессе седиментации, флотации, фильтрации.[2]

В работах, выполненных ранее [1-2], показано, что присутствие в сточной воде органических компонентов различной природы оказывает влияние на эффективность процессов разделения твердая фаза/жидкость.

Некоторый обобщающий материал представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Эффективность процессов разделения твёрдая фаза/жидкость в присутствии органических компонентов

Стадии разделения твёрдая фаза/жидкость	ПАВ	Эмульсия	Растворитель	Полимерный электролит (флокулянт)
Седиментация	Снижает	Снижает	Не влияет	Повышает
Микрофильтрация	Снижает	Снижает	Затрудняет	Снижает
Флотация	Повышает	Повышает	Не влияет	Повышает
Электрофлотация	Повышает	Повышает	Не влияет	Повышает

Анализ показывает, что для сточных вод, содержащих ПАВ, эмульсии, растворители, флотация и электрофлотация имеет преимущество в процессах извлечения взвешенных веществ.

Целью работы является изучение основных закономерностей процесса электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов в различных электролитах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ . А также определения оптимальных условий извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов при минимальных затратах электроэнергии и времени процесса, повышение эффективности обработки за счет использования электрофлотационного процесса и фильтрации.

Очистка модельных сточных вод осуществлялась методом электрофлотации с использованием непроточной лабораторной установки по методике описанной в литературе [3-4].

В таблице 2 представлены экспериментальные результаты, показывающие влияние степени извлечения  $\alpha$  на эффективность электрофлотационного извлечения гидроксидов тяжелых и цветных металлов в различной электролитов при  $\text{pH}=10$  и времени электрофлотации 5, 10, 20 и 30 минут (фильтрация).

Таблица 2 – Влияние электролитов на степень электрофлотационного извлечения гидроксидов тяжелых и цветных металлов в зависимости от pH-10 и  $\alpha\%$ .

Время, мин	$\alpha\%$ , Электролит $\text{Na}_2\text{SO}_4$				
pH 10	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
5	63	84	80	87	82
10	69	96	92	98	93
20	75	96	94	97	95
30 + Фильтрация	81	99	95	99	98
Время, мин	$\alpha\%$ , Электролит $\text{NaCl}$				
pH 10	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
5	92	89	92	95	94
10	94	91	95	98	96
20	96	95	96	99	98
30 + Фильтрация	98	99	99	99	99
Время, мин	$\alpha\%$ , Электролит $\text{NaNO}_3$				
pH 10	Fe	Ni	Zn	Co	Cu
5	88	76	90	89	81
10	95	77	96	97	97
20	96	81	97	98	97
30 + Фильтрация	97	88	98	99	99

Условия Эксперимента:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  20 мг/л,  $\Sigma\text{Me}$  100 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  1 г/л; pH = 10;  $i_v = 0.4$  А/л

На рисунке 1 видно, что в присутствии электролит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  степень извлечения металлов достигает 94-97%, кроме железа (до 75%). В присутствии электролит  $\text{NaCl}$  степень извлечения высокая для всех металлов (95-99%), с использованием электролит  $\text{NaNO}_3$  достигаются эффективные значения степени извлечения для всех металлов, кроме никель (81%).

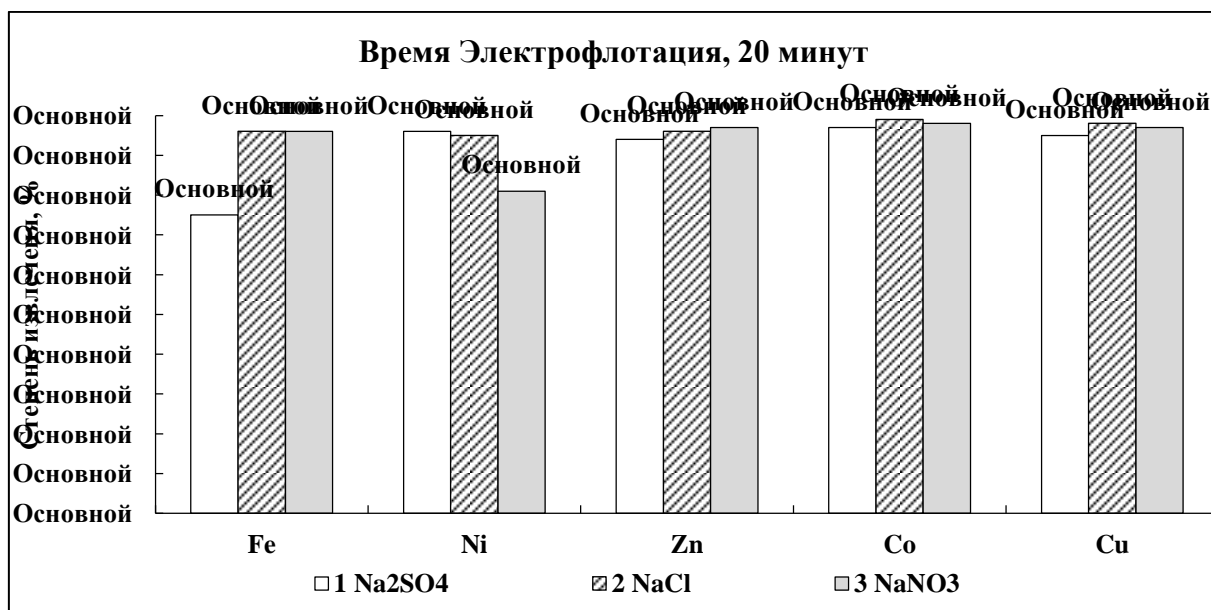


Рисунок 1 – Степень извлечения гидроксидов цветных металлов из многокомпонентного раствора,  $\tau = 20$ , Условия Эксперимента:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  20 мг/л,  $\Sigma\text{Me}$  100 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  1 г/л;  $\text{pH} = 10$ ;  $i_v = 0.4$  А/л

Экспериментально установлено (таб. 3), что степень извлечения по каждому металлу в определённых условиях различается, наиболее точная оценка может быть дана по суммарному извлечению ИТМ. ПДК по ионам Fe, Ni, Zn, Co, Cu, находится на уровне 0,01-0,1 мг/л [1]. Проведение дополнительной фильтрации после электрофлотации позволяет достичь степени извлечения  $\alpha = 99\%$  для всех гидроксидов. Таблица 3 – Сравнение Электролит степень электрофлотационного извлечения и фильтрация гидроксидов тяжелых и цветных металлов в зависимости от pH-10

Система	$\alpha$ %, В.В $\Sigma\text{Me}(\text{OH})_2$	
Время	Электрофлотация 20 минут	Фильтрация 30 минут
Электролит $\text{Na}_2\text{SO}_4$	91	94
Электролит $\text{NaCl}$	97	99
Электролит $\text{NaNO}_3$	94	96

Условия Эксперимента:  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  20 мг/л,  $\Sigma\text{Me}$  100 мг/л;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$  1 г/л;  $\text{pH} = 10$ ;  $i_v = 0.4$  А/л

В таблице 3 представлены результаты электрофлотационной обработки за 20 минут и последующей дополнительной фильтрации 30 минут. Анализ показали, что все присутствующие электролиты извлекаются в оптимальных условиях до 99%.

### **Заключение**

Проведенные исследования показывают возможность электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов в различной электролитов с эффективностью 75-99%.

При использовании электролит NaCl с высокой степенью извлекаются гидроксиды железа, никеля, меди, цинка и кобальта, степень извлечения составляет 95–99% в слабощелочной области при pH=10.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Хейн Т.А., Колесников В.А. Влияние природы ПАВ и флокулянта на электрофлотационный процесс извлечения смеси гидроксидов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т.16. № 4. с. 51-57.
2. Хейн Т.А., Колесников А.В., Масляникова Д.В., Давыдкова Т.В. Влияние флокулянтов и ПАВ на электрофлотационное извлечение смеси ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  из сточных вод. // Водоочистка. 2019. № 2, с. 38-45.
3. Аунг Пьяе., Хейн Тху Аунг., Колесников А.В. Влияние композиции фосфатирования Decordal на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т.27. № 2. С.31-39.
4. Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т.23. №1. С.51-59.
5. Géssica de O. Santiago Santos., Marilia M. de Salles Pupo., Vanessa M. Vasconcelos, Katlin I. Barrios Eguiluz, Giancarlo R. Salazar Banda. Chapter 4: Electroflotation. // Electrochemical Water and Wastewater Treatment. 2018. P. 77-118.

Г.М. Досанова  
(Каракалпакский ГУ, г. Нукус)

Н.Х. Талипов  
(ГУП «Фан ва тараккиет», г. Ташкент)

И.А. Левицкий  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОВЕДЕНИЕ ВЕРМИКУЛИТОВОГО СЫРЬЯ ТЕБИНБУЛАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Исследование проводили на пробах вермикулитового концентрата фракций 0,5–1,0 мм и 2–4 мм Тебинбулакского месторождения Республики Каракалпакстан, Узбекистан. Согласно ранее проведенным нами исследованиям, данный материал характеризуется следующим химическим составом, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 37,91;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 13,10;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,67;  $\text{MgO}$  – 19,00;  $\text{K}_2\text{O}$  – 5,53;  $\text{CaO}$  – 3,13;  $\text{TiO}_2$  – 1,87;  $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 11,02;  $\text{ZnO}$  – 0,01;  $\text{BaO}$  – 0,54;  $\text{NiO}$  – 0,03;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,08;  $\text{MnO}$  – 0,07;  $\text{Co}_2\text{O}_3$  – 0,04;  $\text{SrO}$  – 0,03. Потери при прокаливании – 5,77 мас. %.

Вермикулитовый концентрат представлен пластинчатыми агрегатами, образующими пакеты (рисунок 1), сырье характеризуется темно-серым цветом.



— 100 мкм

Рисунок 1 – Электронно-микроскопический снимок  
вермикулитового концентрата

Кажущаяся плотность сырьевой смеси разных проб составляет 2410 – 2720 кг/м<sup>3</sup>.

Твердость по минералогической шкале 1,0–1,5.

Теплопроводность исходной пробы, исследованная на приборе LFA 457 Micro Flash Netzsch (Германия), находится в интервале 0,043–0,051 Вт/м·К.

Температура плавления составляет 1365 °С. При температуре 1400 °С образуется расплав в виде стекла матово-черного цвета.

Исследованием измельченной пробы установлены следующие термические эффекты, регистрируемые на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которые представлены на рисунке 2. ДСК проводилась на приборе DSC 404 F3 Pegasus Netzsch (Германия) при скорости подъема температуры 10 °С/мин в интервале температур 20–1200 °С (погрешность измерения  $\pm 0,1$  °С) в среде аргона.

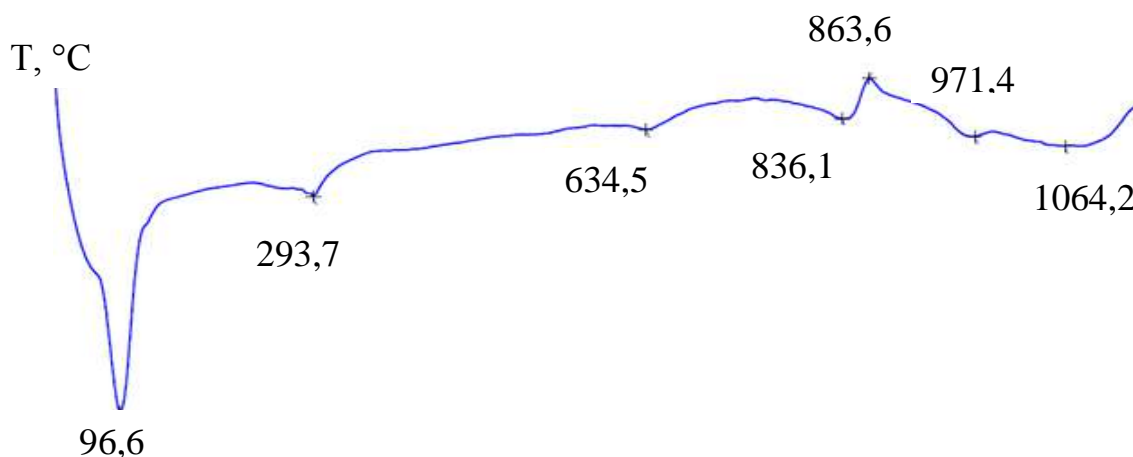


Рисунок 2 – Кривая ДСК измельченного вермикулитового концентрата

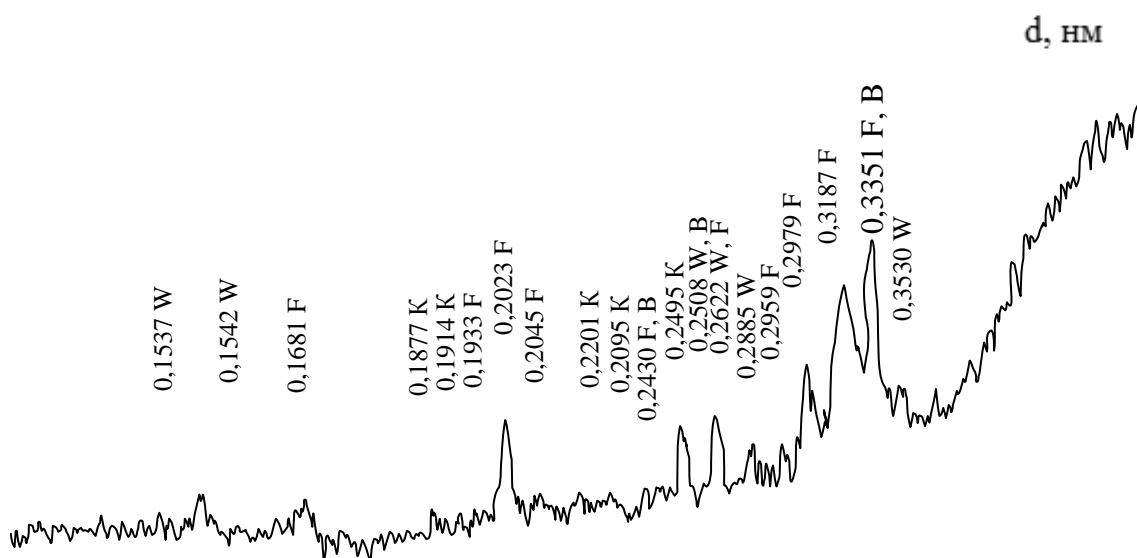
Первый глубокий эндотермический эффект соответствует температуре 96,6 °С и связан с удалением гигроскопической влаги. Второй эндоэффект обусловлен выделением химически связанной молекулярной (межпакетной воды) и зафиксирован при 293,7 °С. Эндоэффект при 281 °С, обусловлен, по нашему мнению, удалением химически связанной (межпакетной воды). Эндоэффект при 634,5 °С связан с разложением примесного кальцита, присутствующего в вермикулитовом концентрате, а при 836,1 °С обусловлен, очевидно, выделением гидроксильной воды, сопровождающийся распадом кристаллической решетки вермикулита и кристаллизацией энстатита. При 836 °С характерен эндоэффект, обусловленный, очевидно, окислением  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , присутствующего в примесном биотите, что обусловлено особенностями метаморфизма исходных слюдястых минералов, обнаруженных в вермикулитовом концентрате. Эндотермический эффект при 971,4 °С связан с наличием в сырье

биотита. Очевидно при этом из него выделяется конституционная вода, происходит при этом разрушение кристаллической решетки и образование новой фазы – магнезиоферрита.

Рентгенофазовый анализ (РФА) пробы вермикулитового концентрата (рисунок 3) подтверждает изложенное выше.

РФА выполнен на дифрактометре типа ДРОН-3 (Россия) при  $\text{CuK}_\alpha$  – излучении, в диапазоне углов  $2\Theta$  от 5 до  $70^\circ$  с шагом  $0,1^\circ$ .

Установлено, что основными кристаллическими фазами вермикулитового концентрата является вермикулит. Имеется примесь кальцита, флагопита и в небольшом количестве биотит. Диффракционные максимумы минералов не в полной мере отвечают картотеке идентификации, что свидетельствует о несовершенстве структуры присутствующих в сырье минералов.



W – вермикулит, K – кальцит, F – флагопит, B – биотит

Рисунок 3 – Дифрактограмма вермикулита измельченного

Исследованное сырье было подвергнуто процессу вспучивания при температурах 610, 720, 730, 850, 950 и  $1050^\circ\text{C}$ . Для этого в разогретую до превосходящей на  $10^\circ\text{C}$  от указанных температур лабораторную электрическую печь вносили пробу вермикулитового концентрата, определенного объема и фиксированной массы, и она подвергалась термической обработке в течение  $15 \pm 1$  мин, после чего ее извлекали из печи и резко охлаждали. Показатели физико-химических свойств вспученного вермикулитового концентрата приведены в таблице.



Таблица 1 – Показатели физико-химических свойств вермикулитового концентрата в зависимости от режимов термообработки

Температура термообработ. вспучивания, °С	Продолжительность термообработки, мин	Плотность насыпная, кг/м <sup>3</sup>		Коэффициент вспучивания, %	Потеря массы, %
		сырого	вспученного		
Вермикулитовый концентрат фракции 2–4 мм					
610	4	1,037	0,164	6,0	5,40
720	3	1,034	0,151	6,4	6,67
850	5	1,041	0,143	6,7	7,78
850	15	1,013	0,155	6,0	7,99
950	3	1,010	0,154	6,0	8,41
1000	3	1,042	0,163	5,8	9,02
Вермикулитовый концентрат фракции 0,5–1 мм					
720	3	1,111	0,183	5,70	6,12
730	3	1,037	0,177	5,50	6,07
850	5	1,048	0,176	5,5	7,44
950	3	1,031	0,190	5,0	8,05

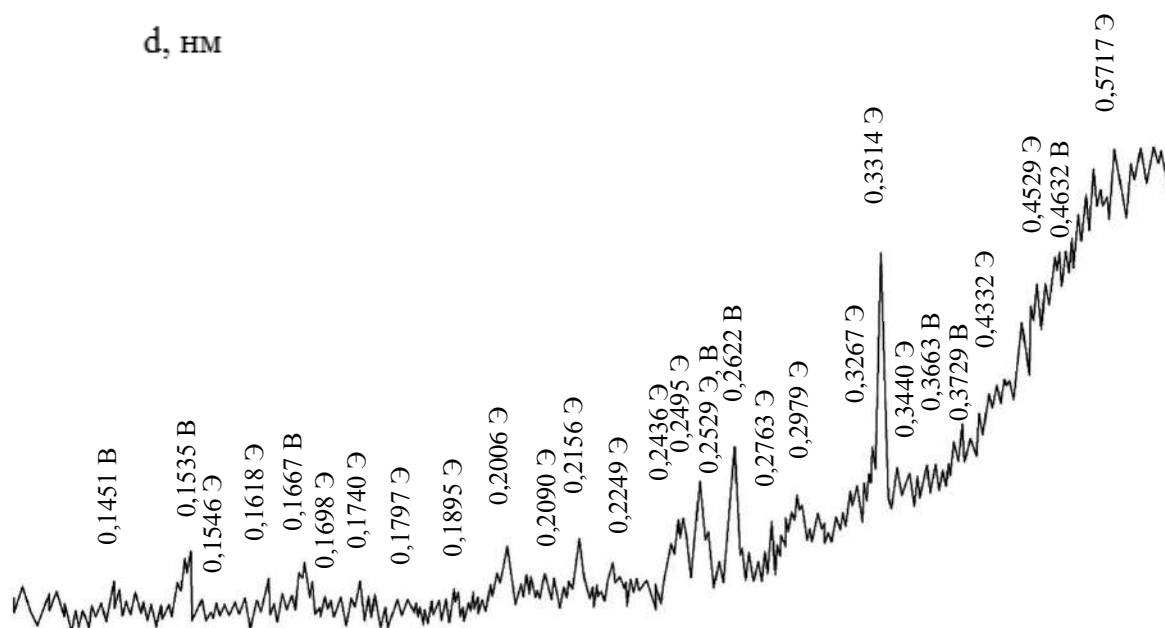
Результаты определения физико-химических свойств вермикулитового концентрата (насыпной плотности, коэффициента вспучивания, потери массы) в зависимости от температуры термообработки показывают значительное снижение плотности вспученного вермикулита при проведении его термической обработки. Наиболее существенное снижение насыпной плотности для проб обеих фракций отмечается при температуре 950 °С и составляет более 18 %. При этой же температуре наиболее значительно возрастает потеря массы.

Параллельная обработка проб обеих фракций выявила существенное различие в степени вспучивания. Для всех проб характерно резкое увеличение объема пакетов и их деление на тончайшие слюдяные пластинки, частично соединенные между собой. Частицы при термообработке подвергаются короблению и веероподобному раскрытию листочков и пластин, что обусловлено воздействием водяного пара, который при значительном давлении раздвигает листочки гидрослюды. При этом пакеты расщепляются на тончайшие слюдяные пластинки. Наряду с воздействием водяного пара в структурной решетке вермикулита, очевидно, возникают внутренние изменения вследствие удаления цеолитной и гидратной воды, что обуславливает коробление пакетов и раскрытие листочков.

Поэтому можно сделать вывод, что режим термообработки вермикулита напрямую зависит от размеров, формы и толщины

пластинок вермикулитового сырья. При этом наблюдается изменение цвета всех исследованных проб до светло-серо-коричневого.

Продукты термической обработки вермикулитового сырья подвергались исследованию их фазового состава с помощью рентгенофазового анализа. Установлено, что после вспучивания при температуре 950 °С и выше происходит образование энстатита, что иллюстрирует рентгенограмма, приведенная на рисунке 4.



В – вермикулит, Э – энстатит

Рисунок 4 – Дифрактограмма вермикулита вспученного

УДК 546.72 + 546.284-31

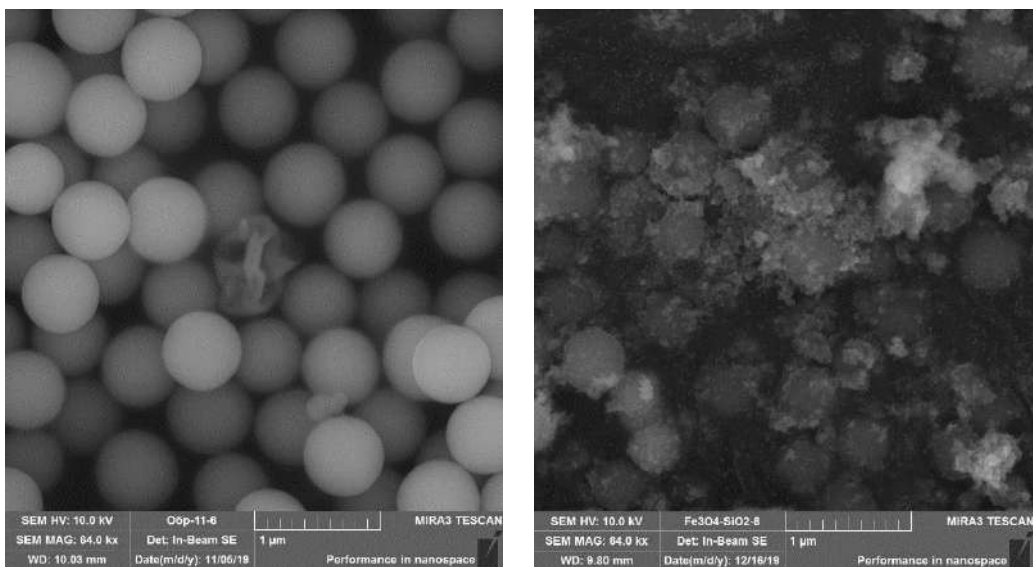
А.В. Блинов, А.Б. Голик, А.А. Гвозденко, В.Н. Крамаренко, Д.С. Кулешов, В.В. Раффа, Д.Г. Маглакелидзе  
(ФГАОУ ВО СКФУ, г. Ставрополь)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ДВОЙНОГО ОКСИДА ЖЕЛЕЗА**

Разработка, синтез и исследование наноразмерных поликомпонентных систем на основе металлоксидных композитов представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес. В связи с уникальными физико-химическими, магнитными и оптическими свойствами данные системы нашли широкое применение в качестве катализаторов, оптических и магнитных материалов, магниторезистивных сенсоров, рентгеноконтрастных препаратов и многом другом [1 - 4].

В связи с этим актуальным направлением является получение и исследование микроструктуры поликомпонентной системы на основе диоксида кремния и двойного оксида железа. Диоксид кремния получали методом Штобера. В качестве прекурсора использовали тетраэтоксисилан, осадителем выступал 25% водный раствор аммиака. Синтез проводили в спиртовой среде. Полученный образец  $SiO_2$  несколько раз центрифугировали при 3000 об/мин в течение 10 минут, затем высушивали при температуре 150 °С. Готовый диоксид кремния добавляли в раствор солей двух и трехвалентного железа и перемешивали в течение часа. Затем в данную реакционную среду вводили раствор аммиака и проводили осаждение наночастиц двойного оксида железа на поверхности сферических частиц диоксида кремния. Полученный золь перемешивали в течение 30 минут и отмывали до нейтрального значения активной кислотности среды  $pH = 7$  и высушивали.

Полученные образцы поликомпонентной системы на основе диоксида кремния и двойного оксида железа исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе *MIRA-LMH* с системой определения элементного состава *AZtecEnergy Standart / X-max 20 (standard)* (фирма-производитель «Tescan»). Полученные микрофотографии представлены на рисунке 1.



а

б

Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии образцов диоксида кремния  $SiO_2$  (а) и поликомпонентной системы  $SiO_2-Fe_3O_4$  (б)

Как показал анализ рисунка 1 (а), на представленной микрофотографии образца диоксида кремния  $SiO_2$  присутствуют сферические частицы с размером порядка 600 – 650 нм. При исследовании микроструктуры поликомпонентной системы (рисунок 1 б) установлено, наличие сферических частиц, на поверхности которых присутствуют наночастицы двойного оксида железа диаметром  $30 \pm 10$  нм.

Данные наблюдения говорят об адсорбции двойного оксида железа на поверхности диоксида кремния с формированием поликомпонентной системы. В дальнейшем будут исследованы медико-биологические свойства данной системы и рассмотрена возможность ее использования в качестве контрастного агента в различных видах медицинской диагностики.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации в рамках научного проекта СП-1191.2019.4.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гареев, К. Г. Фазообразование и процессы, протекающие в системе  $Er_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$  / К.Г. Гареев [и др.] // Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ. – 2012. – №. 5. – С. 16-20.

2. Синтез, структура и свойства нанокompозитов  $Fe_3O_4/SiO_2$  с развитой внешней поверхностью /Л.С. Семко, С.В. Хуторной, Н.В. Абрамов, П.П. Горбик // Неорганические материалы. – 2012. – №4. – С. 443-450.

3. Гареев, К.Г. Структура и магнитные свойства композитов на основе нанокристаллических ферритных фаз, получаемых золь-гель методом / К.Г. Гареев // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2014. – №3. – С. 3-7.

4. Паньков, В.В. Структура и свойства нанокompозитов  $SiO_2-Fe_2O_3$  / В.В. Паньков, М.И. Ивановская, Д.А. Котиков // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. – 2008. – № 3. – С. 24-38.

А.А. Гвозденко, А.В. Блинов, А.А. Блинова,  
А.Б. Голик, В.В. Раффа, Д.Г. Маглакелидзе  
(ФГАОУ ВО СКФУ, г. Ставрополь)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА И КРЕМНИЯ

Создания нанокompозитов на основе наночастиц магнетита и диоксида кремния обусловлено уникальными физико-химическими свойствами компонентов и широкой сферой применения, которая включает такие области науки и техники, как терапия и диагностика человеческого организма, хранение данных, производство датчиков магнитных полей, сорбентов, катализаторов, лекарственных препаратов и т.д. [1].

Синтез наночастиц двойного оксида железа осуществляли методом химического осаждения солей двух- и трехвалентного железа в водной среде. В качестве прекурсоров использовали неорганические соли железа:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , в качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Наночастицы диоксида кремния получали по методике, основанной на методе Штобера, с использованием тетраэтоксисилана в качестве прекурсора. Синтез проводили в среде этанола. Полученные образцы высушивали.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности наночастиц  $Fe_3O_4$  и  $SiO_2$  проводили индикаторным методом, в основе которого лежит адсорбция одноосновных индикаторов с различными значениями  $pK_a$  на поверхности твердых веществ. Данная методика позволяет проводить оценку общих кислотно-основных свойств поверхности материала с дифференциацией реакционных центров по силе в зависимости от  $pK_a$  используемых индикаторов с относительной погрешностью 7 % [2]. Набор используемых индикаторов позволял регистрировать кислотно-основные свойства в диапазоне  $pK_a$  от 1,3 до 12,8.

Для каждого индикатора готовили по пять проб:

1. Три параллельных пробы;
2. Холостая проба;
3. Раствор чистого индикатора.

Для каждого образца определяли оптическую плотность ( $D$ ) на оптическом спектрофотометре «UNICO 2802 S» при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого индикатора. По

полученным данным проводили расчет удельной адсорбции ( $g$ ). Расчет удельной адсорбции проводили по формуле [3]:

$$g = \frac{cV}{D_0} \cdot \left| \frac{|D_0 - D_1|}{a_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{a_2} \right|$$

где  $c$  – концентрация индикатора, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем пробы, дм<sup>3</sup>;  $D_0$  – оптическая плотность исходного индикатора;  $D_1$  – оптическая плотность индикатора после сорбции образцом;  $D_2$  – оптическая плотность холостой пробы (растворитель + образец материала);  $a_1, a_2$  – навески образца, г.

Математическая обработка экспериментальных данных позволили получить распределения кислотно-основных центров по шкале  $pK_a$  для образцов  $Fe_3O_4$  и  $SiO_2$ , которые представлены на рисунках 1 и 2.

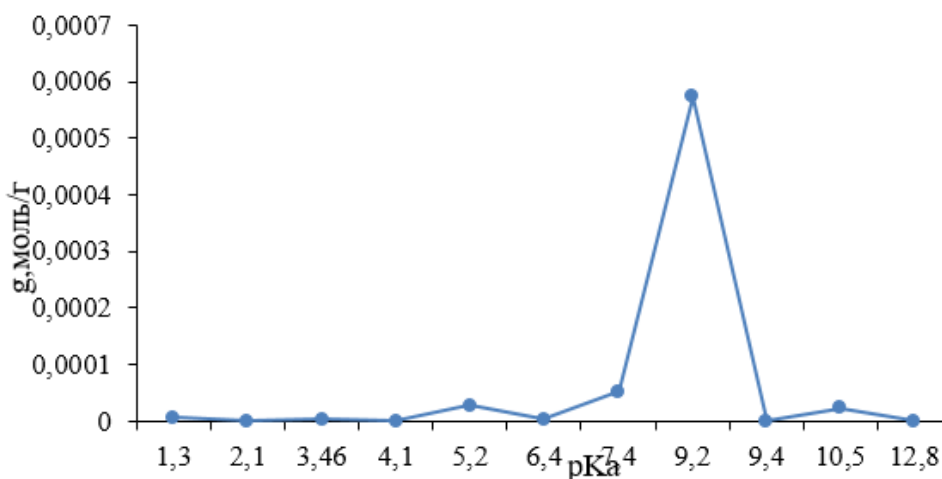


Рисунок 1 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности наночастиц  $Fe_3O_4$

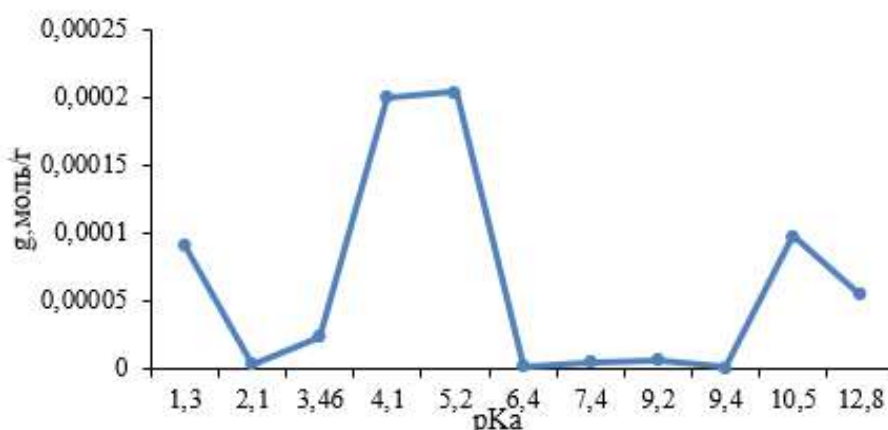


Рисунок 2 – Распределение кислотно-основных центров на поверхности наночастиц  $SiO_2$

Поверхность образцов  $Fe_3O_4$  и  $SiO_2$  можно представить в виде набора льюисовских и бренстедовских кислот и оснований, способных к взаимодействию с различными веществами, в частности, с одноосновными индикаторами. Согласно теории Бренстеда, кислотой называют соединение, способное отдавать протон, то есть кислота – донор протона, а основание – соединение, способное присоединять протон. Согласно теории Льюиса основание – это молекула (или анион), которая является донором электронной пары для образования ковалентной связи. Другая молекула (или катион), с которой образует связь основание, является акцептором электронной пары и называется кислотой Льюиса. Распределение льюисовских и бренстедовских центров по шкале  $pK_a$  представлено на рисунке 3 [4].

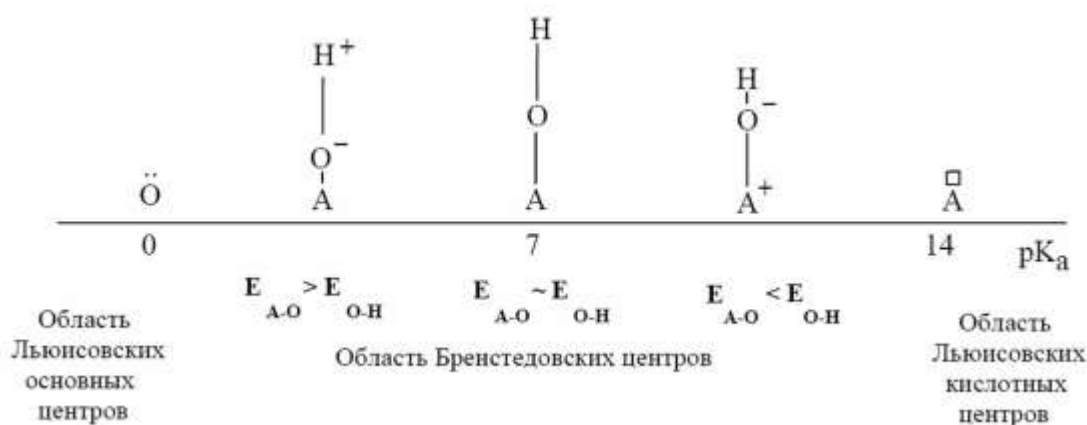


Рисунок 3 – Распределение льюисовских и бренстедовских центров по шкале  $pK_a$



Анализ рисунка 1 показал наличие в образце большого количества кислотно-основных центров при  $pK_a = 9.2$ , соответствующих основным центрам Бренстеда. Полученные данные свидетельствуют о наличии отрицательного поверхностного заряда наночастиц двойного оксида железа, что может быть вызвано наличием большого количества гидроксогрупп на поверхности материала.

Анализ рисунка 2 показал наличие кислотных ( $pK_a = 1.3$ ,  $pK_a = 4.1$ ,  $pK_a = 5.2$ ) и основных центров Бренстеда ( $pK_a = 10.5$ ), что говорит об образовании развитой поверхности с большим количеством активных центров и дефектов на поверхности наночастиц  $SiO_2$ .

В результате проведенного исследования изучены кислотно-основные свойства поверхности наночастиц двойного оксида железа и диоксида кремния. Получены распределения кислотно-основных центров по шкале  $pK_a$  на поверхности исследованных материалов.

Исследования проводятся при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям)», договор № 13692ГУ/2018 от «01» апреля 2019 года.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Monodispersed Core – Shell  $Fe_3O_4@Au$  Nanoparticles / Wang, Luo, J., Fan, Q., Suzuki, M., Suzuki, I. S., Engelhard, M. H., ... Zhong, C. J. // The Journal of Physical Chemistry B, 2005. – № 109(46). – P. 21593 –21601.
2. Антошкина, Е.Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Е.Г. Антошкина, Смолко В.А. // Вестник Южно-Уральского государственного университета, Серия: «Математика. Физика. Химия», 2008. – № 7. – С. 65 – 68.
3. Исследование кислотно-основных свойств поверхности наночастиц  $CeO_2$ , синтезированных золь-гель методом / А.А. Кравцов, Н.С. Семенова, А.В. Блинов, М.А. Ясная, Д.Г. Селеменова // Вестник Кемеровского государственного университета, 2015. – №4. – С. 237 – 244.
4. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Н. В. Захарова, М. М. Сычев, В. Г. Корсаков, С. В. Мякин // конденсированные среды и межфазные границы, 2011. – №1. – С. 56 – 62.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И НИТРИДА БОРА**

Стремление к усилению режимов эксплуатации, снижению удельной материалоемкости и доли дорогостоящих материалов в общей массе при одновременном повышении требований к техническим характеристикам современных механизмов и машин часто приводит к ухудшению условий работы кинематических пар. Повышаются контактное давление, скорость скольжения, температура и коэффициент трения. Вследствие этого увеличивается скорость износа, растут зазоры в кинематических парах и динамические нагрузки. Интенсивный износ деталей машин при трении приводит к большим затратам на ремонт, необходимости изготовления запасных частей и простоя оборудования во время ремонта, является главным фактором снижения надежности и срока службы деталей. Кроме того, целесообразно выполнение деталей машин из недорогих конструкционных материалов с последующим нанесением на них покрытий, обеспечивающих высокие антифрикционные характеристики, износостойкость, усталостную прочность [1].

В связи с этим, созданию покрытий, обладающих высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения, уделяется большое внимание. Поэтому целью данной работы явилось создание композиционного электрохимического покрытия на основе никеля и нитрида бора.

В настоящее время для покрытия деталей узлов трения применяются износостойкие хромовые покрытия, которые обладают рядом ценных свойств: дополнительная защита покрытия, эффективная защита от коррозии поверхностей. Однако, его существенный недостаток – при получении покрытия используются электролиты, содержащие в своем составе ионы  $\text{Cr}^{+6}$ . В последнее время одним из направлений в гальванотехнике идет отказ от  $\text{Cr}^{+6}$  в связи с его экологической опасностью и вредным влиянием на организм человека. Это обстоятельство и явилось причиной полного запрета с 2007 года применения шестивалентного хрома в конверсионных покрытиях.

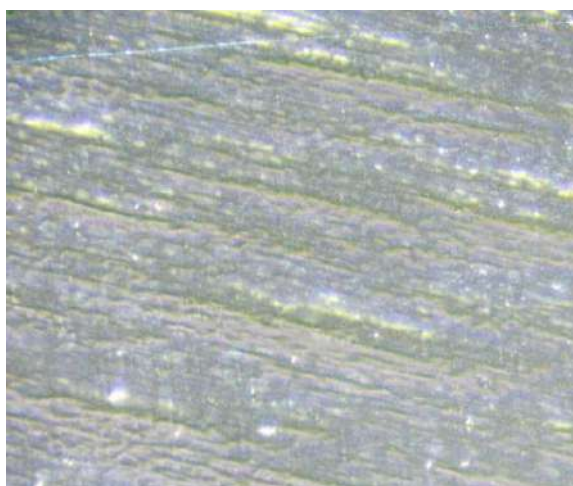
Разрабатываемый композиционный материал, содержащий никель и нитрид бора, отличается от предыдущего тем, что является экологически безопасным. В его состав входят: сернокислый никель с концентрацией 250-300 г/л, хлористый никель с концентрацией 20-30 г/л, борная кислота 20-30 г/л, порошок гексагонального нитрида бора концентрацией 50-100 г/л. Процесс осуществляется при перемешивании и при плотности тока 1-2 А/дм<sup>2</sup> и температуре 20-25°С. Дисперсность порошка, включаемого в покрытие, варьируется от 0,8 до 50 мкм.

Полученное покрытие представляет собой металлическую матрицу - никель и включенный в нее порошок гексагонального нитрида бора. Входящие в состав компоненты имеют температуру плавления для никеля - 1455 °С и для нитрида бора - более 2000 °С, таким образом, данное покрытие обладает жаростойкостью.

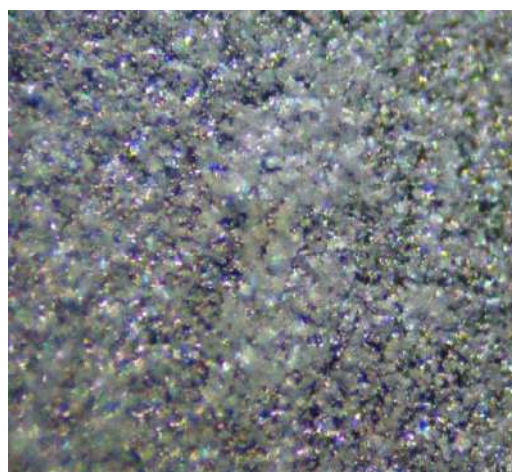
Никель чаще всего служит матрицей для КЭП, так как он обладает высокой твердостью и прочностью, хорошим внешним видом и стойкостью к коррозии в щелочных и слабокислых средах и в атмосфере.

Известно, что даже незначительное количество бора в никеле повышает прочность металла при динамических нагрузках и снижает в 1,5 - 2 раза коэффициент трения. В свою очередь, нитрид бора как кристаллическая пластинчатая пористая слоистая структура обладает высокой термостабильностью и смазывающей способностью [2].

Детальное изучение полученного покрытия осуществлялось при помощи Микроскопа LCD серии TS3. Сделаны микрофотографии образцов композиционных покрытий в сравнении с никелевым.



а)



б)

Рисунок 1 – Микрофотографии образцов покрытий: а) с никелевым покрытием; б) с композиционным покрытием.

Режим осаждения частиц в обоих случаях проводился при одинаковых условиях: плотности тока –  $1 \text{ А/дм}^2$ , температуре – 20 градусов Цельсия и времени осаждения – 1,5 часа. Как видно из анализа микрофотографий на снимке «б» наблюдается включение порошка нитрида бора, который, как мы и предполагаем, будет увеличивать износостойкость покрытия детали.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Уплотнения и уплотнительная техника. Справочник под ред. А.И. Голубева и Л.А. Кондакова. – М., Машиностроение, 1986. – 464 с.
- 2 Сайффулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. – 270 с.

## ДЕГРАДАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ ПЕРЕМЕННОЙ ПОЛЯРНОСТИ

### Введение

Все большую популярность в мире приобретают микрофлюидные системы, такие как «лаборатории на чипе» и устройства прецизионной доставки лекарств [1]. Этим системам необходим компактный и энергоэффективный актюатор, который толкал бы жидкость по каналам. Хорошим кандидатом является актюатор с электрохимическим принципом действия. Основной его частью служит камера с двумя электродами, заполненная электролитом и закрытая эластичной мембраной (рисунок **Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

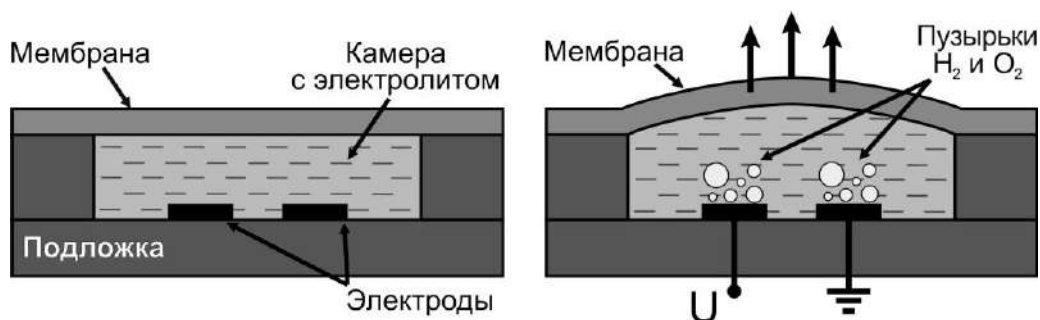


Рисунок 1 – Устройство и принцип действия электрохимического актюатора

К электродам прикладывается постоянное напряжение, происходит электролиз воды. В камере образуются пузырьки водорода и кислорода, которые толкают мембрану вверх. Главным недостатком такого устройства является медленная работа, обусловленная низкой скоростью рекомбинации газа. Использование импульсов напряжения переменной полярности с частотой порядка 100 кГц вместо постоянного сигнала позволяет на несколько порядков сократить время исчезновения газа [2]. Однако, высокая плотность тока ( $\sim 100 \text{ А/см}^2$ ) приводит к быстрой деградации электродов и ухудшению производительности устройства. Задачей данной работы являлся выбор материала электродов, имеющего наивысшую устойчивость к износу и обеспечивающего наилучшие рабочие характеристики актюатора.

## Материалы и методы эксперимента

Электроды изготавливались на кремниевой подложке, покрытой слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 0,9 мкм. По форме они представляли собой круг и кольцо внешним диаметром 350 мкм (рисунок 2а). Электроды имели толщину 500-600 нм и состояли из слоев различных материалов. Верхний слой был наиболее подвержен износу и назывался рабочим слоем. Было исследовано несколько рабочих материалов, представленных в таблице 1.

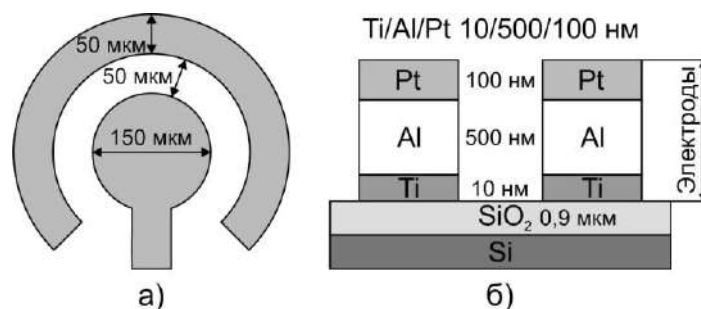


Рисунок 2 – Электроды актюатора: а) вид сверху; б) условное изображение сечения на примере трехслойной структуры Ti/Al/Pt

Таблица 1 – Структура слоев материала электродов

Материал рабочего слоя	Структура слоев
Ta	Ti/Al/Ta 10/500/100 нм
Cu	Ti/Cu 10/500 нм
Ti	Ti/Al/Ti 10/500/100 нм
Pt	Ti/Al/Pt 10/500/100 нм
Ni	Ni 500 нм

Тестирование электродов проводилось вне камеры актюатора. Образец с электродами помещался на дно чашки Петри, заполненной молярным раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в дистиллированной воде. Внешний электрод заземлялся, а на внутренний подавались прямоугольные импульсы напряжения переменной полярности частотой 500 кГц. Жидкость над электродами насыщалась нанопузырьками водорода и кислорода, что выражалось в изменении ее показателя преломления. При достаточно большой амплитуде импульсов  $U_{th}$  концентрация пузырьков вблизи электродов достигала критического значения. Они сливались в микропузырь, взрывающийся с отчетливым звуком.

Первый эксперимент проводился в режиме  $U < U_{th}$ . Импульсы прикладывались к электродам непрерывно в течение 30 минут. Их амплитуда составляла 8 В. Ток, протекающий через электроды,

регистрировался с помощью осциллографа. По осциллограммам рассчитывалось среднее значение модуля тока  $I_{av}$ .

Второй эксперимент проводился в режиме взрывов. Серия из 250 000 импульсов амплитудой  $U = U_{th}$  прикладывалась к электродам каждые 2 секунды. Вследствие деградации электродов амплитуду импульсов приходилось со временем повышать. Эксперимент длился до тех пор, пока электроды не разрушались или  $U_{th}$  не достигало 17 В.

### Результаты

Изменение среднего значения тока со временем в ходе электрохимического процесса показано на рисунке 3. Для электродов из Ni зависимость не показана, поскольку они разрушились в течение первых 5 секунд. Медные электроды сильно потемнели, титан и тантал изменили цвет незначительно. Электроды с рабочим слоем из платины сильно потемнели и частично разрушились.

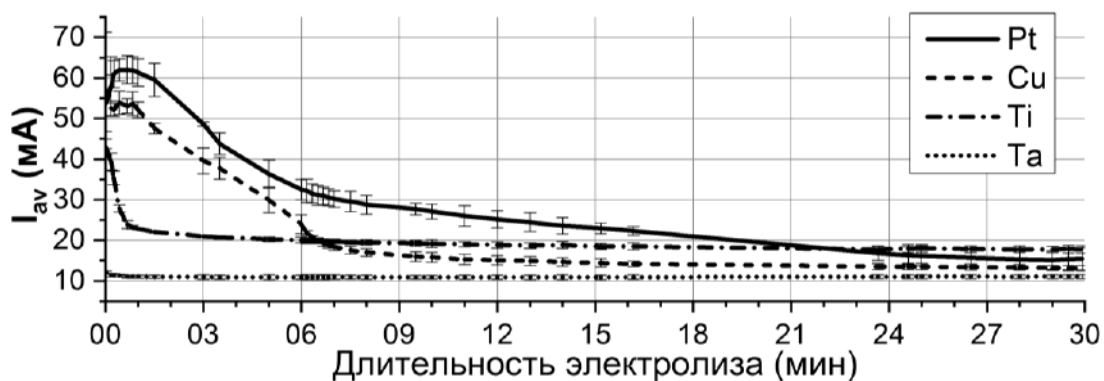


Рисунок 3 - Зависимость среднего значения тока от времени

В начале процесса наибольшее значение  $I_{av}$  (50-60 мА) продемонстрировали электроды из Pt и Cu. Наименьший средний ток (12 мА) наблюдался у Ta электродов. Однако, эти значения сохранялись лишь в течение 5-30 секунд. Далее ток падал, выходя на насыщение. Медленнее всего спад происходил у Pt электродов. На титане  $I_{av}$  уменьшался всего за 40 с. Однако спустя 30 мин титановые электроды проводили больший ток, чем электроды из других материалов.

Таким образом, в первом эксперименте наилучшие результаты показали Ti, Cu и Pt. Образцы с электродами из этих материалов были протестированы во взрывном режиме. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты теста при  $U=U_{th}$ 

Материал рабочего слоя электродов	Cu	Ti	Pt
$U_{th}$ начальное, В	9,5	11,6	11
$U_{th}$ максимальное, В	12,5	17	11
Длительность работы, мин:сек	3:21	12:06	0:56
Средняя скорость возрастания $U_{th}$ , В/мин	0,9	0,45	$U_{th}$ не изменялось

Медные электроды имели наименьшее пороговое напряжение (9,5 В), необходимое для производства взрывов. Но образцы быстро окислялись: на 4-й минуте теста ток падал до нуля и взрывы прекращались. Титановые электроды начинали создавать взрывы при напряжении 11,6 В и продолжали работать до  $U_{th}=17$  В. При этом разрушение электродов наблюдалось лишь в местах повышенной плотности тока [3] и, в целом, было незначительным. Платиновые электроды были способны работать во взрывном режиме не более минуты, поскольку платина интенсивно удалялась с их поверхности.

### Заключение

В режиме без взрывов электроды из платины и меди продемонстрировали наибольший ток. Эти материалы позволяли эффективно производить газ в первые минуты электролиза. Однако ток падал со временем, и в режиме насыщения наибольший ток проводили уже титановые электроды. В режиме взрывов платиновые электроды разрушались менее чем за минуту. Медные электроды окислялись за 3,5 мин и прекращали проводить ток. Титановые электроды показали лучший результат. Они выдерживали около 12 мин и разрушались незначительно. Таким образом, наилучшим материалом электродов для быстрого электрохимического актюатора является титан.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-79-10038.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Cobo A., Sheybani R., Meng E. MEMS: enabled drug delivery systems // Advanced healthcare materials. 2015. V. 4. №. 7. PP. 969-982.
- 2 Uvarov I. V., Lokhanin M. V., Postnikov A. V., Melenev A. E., Svetovoy V. B. Electrochemical membrane microactuator with a millisecond response time // Sensor Actuat. B: Chem. 2018. V. 260. PP. 12-20.
- 3 Shlepakov P. S., Uvarov, I. V., Naumov, V. V., Mazaletskiy, L. A., Svetovoy, V. B. Degradation of Titanium Electrodes in the Alternating Polarity Electrolysis // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. PP. 5211-5225.



**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО  
ПОЛИРОВАНИЯ, ГЛАНЦЕВАНИЯ СТАЛИ  
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С ВЫСОКОЙ  
КОНЦЕНТРАЦИЕЙ УГЛЕРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА  
ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Трудоемкость процесса механического полирования металлов и сплавов послужила причиной разработки и внедрения в промышленность электрохимического (ЭХП) и химического полирования. Электрохимическое полирование обеспечивает высокую степень блеска, хорошо сохраняющуюся во времени, возможностью полирования изделий сложной формы, независимостью от механических свойств материалов обрабатываемых изделий, отсутствием наклепанного и шаржированного абразивом слоя. Ценность ЭХП не ограничивается лишь получением блестящих поверхностей металлов (что имеет большое практическое значение), оно оказывает благоприятное влияние на многие физико-химические и коррозионные свойства металлов. Известно, например, что ЭХП улучшает оптические свойства металлов (коэффициент отражения света), механические свойства, уменьшает коэффициент трения между металлическими поверхностями, увеличивает способность металлов к пластической деформации в холодном состоянии, повышает магнитную проницаемость некоторых ферромагнитных материалов, устраняет явление холодной эмиссии. Кроме того, ЭХП широко используется в металлографии с целью изготовления шлифов для микроскопического исследования кристаллической структуры металлов и сплавов, при изучении микротвёрдости металлов, процессов окисления, коррозии, катализа, электроосаждения. В промышленности ЭХП также находит самое широкое применение. Качество электрохимического полирования зависит от плотностей тока, температуры электролита, состава раствора и времени электролиза.

Проблемой полирования высокоуглеродистой стали в водных электролитах является высокая скорость и неравномерность снятия металла, а так же загрязнение поверхности не растворяющимися соединениями углерода. Поэтому разработка электролитов и режимов

электрохимического полирования таких сталей является актуальной задачей.

В работе были проведены исследования электрохимического полирования стали марки 65Г и У10 в электролитах на основе органических растворителей. Для этого использовали источник тока Б5-78/6 и потенциостат ПИ 50-1.1, электродом сравнения служил образец из соответствующей стали. Полированные образцы оценивали по визуально, количественные характеристики полирования (блеск, шероховатость поверхности) определяли с помощью блескомера фотоэлектрического БФ5М-45/0/45 профилографе-профилометре Абрис ПМ7 при диапазоне измерения по Ra 0,4 – 3,2, отсечке шага 0,8 мм и длине трассы измерений 2,40 мм.

Электрохимическое полирование проводили в стационарном режиме при разных напряжениях, время полирования составляло 10 минут. Составы исследуемых электролитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы электролитов для электрохимической полировки титана

№	Компоненты	С, об.%( мас.%)
1	ДМСО	40
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60
	Додецилсульфат натрия	0,0001
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60
	Этиленгликоль	35
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15
	KCl	1
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	59,9
	Глицерин	15,7
	Этиловый спирт	15,7
	H <sub>2</sub> O	8,7

Вольт-амперометрические исследования анодного процесса для высокоуглеродистых сталей в исследуемых электролитах показали наличие областей активного растворения, пассивации и разложения компонентов электролита (рис. 1).

В электролитах содержащих серную кислоту токи активного растворения достигают 30-35 А/дм<sup>2</sup>, для растворов на основе диметилсульфоксида эти токи не превышают 0,5 А/дм<sup>2</sup> (рис. 1) Анодное растворение образцов в сернокислых электролитах происходит практически без поляризации, что не позволяет достичь области полирования в гальваностатическом режиме. На электрохимический процесс накладывается процесс химического растворения анода, о чем свидетельствуют выходы по току,

значительно превышающие 100%. Наличие органического растворителя практически не оказывает влияния на область активного растворения, происходит изменение величин тока в пассивной области. Наименьшее значение токов пассивации наблюдается в электролитах на основе ДМСО (рис.2). Для всех исследуемых электролитов на анодных ПК ширина области пассивации примерно одинакова и составляет 1,2-1,5 В.

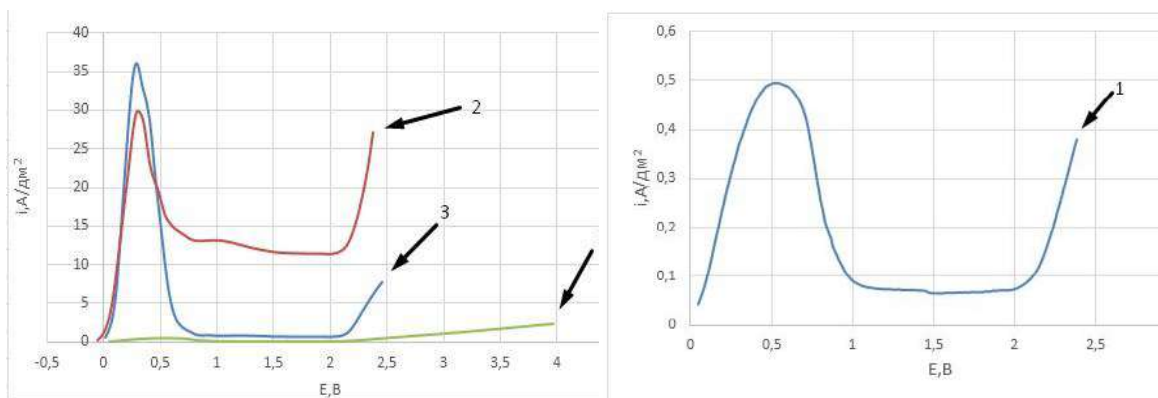


Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые для образцов из стали марки 65Г в электролитах №1, №2, №3 (табл.1)

Из поляризационных зависимостей, полученных при различных температурах для электролита на основе ДМСО (рис.3) следует, потенциал пассивации поверхности стали практически не зависит от температуры и находится вблизи 0,7 В. Ширина области пассивации в растворе на основе диметилсульфоксида достигает 1,5 В (рис.2), что свидетельствует о стабильности процесса полировки. Повышение температуры от 20 до 30 градусов вдвое увеличивает токи активного растворения образцов. Увеличение температуры от 30 до 45 градусов увеличивает скорость растворения до  $1,7 \text{ A/dm}^2$ , и при дальнейшем росте температуры происходит уменьшение плотностей токов во всем исследуемом диапазоне. Нелинейная зависимость кинетики анодного процесса от температуры может быть связана с изменением физико-химических свойств и электрохимической активности ДМСО. Так же возможно частичное разложение ДМСО под действием анодной поляризации и образующихся ионов  $\text{Fe}^{3+}$  до соединений, тормозящих анодный процесс.

Электрохимическое полирование высокоуглеродистой стали в стационарном режиме при фиксированных напряжениях не позволяет получать сглаженной и блестящей поверхности в широком диапазоне напряжений. На поверхности образцов образуется темный налет,

наиболее вероятно, состоящий из соединений углерода, шероховатость поверхности не изменяется (табл.2)

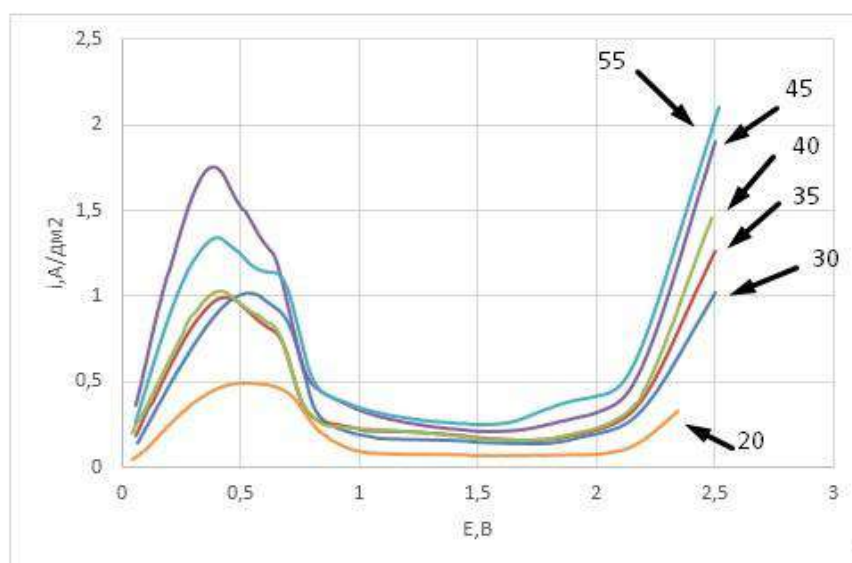


Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые в электролите №1 (табл.1) при различных температурах

Электрохимическое полирование высокоуглеродистой стали в стационарном режиме при фиксированных напряжениях не позволяет получать сглаженной и блестящей поверхности в широком диапазоне напряжений. На поверхности образцов образуется темный налет, наиболее вероятно, состоящий из соединений углерода, шероховатость поверхности не изменяется (табл.2)

Таблица 2 – Результаты полирования стали 65Г в электролите на основе ДМСО в стационарном режиме импульсов.

№ обр.	U, В	Параметр	До полировки	После полировки	Съем металла, мкм
1	5	Ra, мкм Блеск, отн.ед	0,873 13,6	0,859 8,7	1,1
2	8	Ra, мкм Блеск, отн.ед	0,751 6	0,716 8,2	1,6
3	10	Ra, мкм Блеск, отн.ед	0,859 12,5	0,624 4,7	5,9

При увеличении напряжения полирования увеличивается сглаживание поверхности, но заметного блеска не достигается. (табл.2)



*а*

*б*

*в*

Рисунок 3 – Фотографии образцов высокоуглеродистой стали У10 после полирования в растворе №2 при различных напряжениях: а – 5 В, б – 6 В, в – 7 В

Таким образом при полировании высокоуглеродистой стали У10 и 65Г в стационарном режиме необходимого качества полирования достичь не удастся. Целесообразным является исследование процессов при использовании биполярных мили- и микросекундных импульсов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ротинян, А. Л. Теоритическая электрохимия, Ленинград, "Химия", 424 с.
2. Гриллихес, С.Я. Полирование, травление и обезжиривание металлов. – Л.:Машиностроение, 1971. – 128 с.

А.В. Тарасевич, Е.Ю. Полещук,  
С.С. Мисюкевич, В.Г. Матыс  
(БГТУ, г. Минск)

## ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСОКАТИОНОВ ЦИРКОНИЯ

Для предохранения от коррозии поверхность оцинкованных изделий пассивируют погружением в раствор, который обеспечивает получение на поверхности тонкого конверсионного покрытия. Это покрытие придает оцинкованным изделиям также необходимые декоративные свойства. Основой большинства растворов для пассивации цинка долгое время являлись соединения шестивалентного хрома, которые включались в состав конверсионного покрытия и обеспечивали ему уникальные защитные свойства. В связи с высокой токсичностью этих соединений и запретом их использования в автомобилестроении и электронике в начале 2000-х гг. для пассивации цинка стали использовать соединения на основе трехвалентного хрома. Однако в определенных условиях трехвалентный хром может переходить в шестивалентный, поэтому задача поиска бесхромовых растворов пассивации является актуальной.

Одними из альтернатив соединениям хрома для пассивации цинка являются соединения титана и циркония [1–4]. Соединения этих элементов в виде гексафторокомплексов широко используются для предварительной обработки поверхности горячеоцинкованной стали перед покраской [5–7]. Использование данных соединений для пассивации гальванически оцинкованной стали изучено недостаточно. В частности, предлагается использовать трехкомпонентный раствор [1] содержащий: 1) оксокатионы  $\text{TiO}^{2+}$ ,  $\text{ZrO}^{2+}$  или  $\text{VO}^{2+}$ ; 2) гексафторокомплексы  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$  или  $\text{ZrF}_6^{2-}$ ; 3) окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2$ . При этом утверждается, что возможно получение конверсионных покрытий, выдерживающих до 160 ч в камере соляного тумана.

В данной работе получены конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали из трехкомпонентных растворов подобных [1] и изучены их защитные свойства в зависимости от состава раствора и времени пассивации. Раствор пассивации состоял из 3-х компонентов: 1)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ ; 2)  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ; 3) окислитель –  $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Кислотность раствора доводилась до требуемой величины pH добавлением  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  или 20%-го NaOH. Защитные свойства полученных покрытий изучены методом капли и электрохимическим

методом линейной вольтамперометрии. В методе капли показателем защитной способности покрытий являлось время ( $\tau$ ) полного потемнения основания капли раствора ацетата свинца на поверхности образцов. В электрохимическом методе использовалось несколько показателей: потенциал коррозии ( $E_{кор}$ ), плотность тока коррозии ( $lgi_{кор}$ ) и потенциал ( $E_i$ ), при котором плотность анодного тока достигала  $i = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ А/см}^2$  ( $lgi = -3,5$ ). Исследования проведены с использованием дробного факторного эксперимента  $2^{5-2}$ .

В эксперименте варьировались 5 факторов на двух уровнях (табл. 1) с матрицей планирования представленной в табл. 2.

Таблица 1 – Варьируемые факторы и их уровни

Факторы		Уровни	
условное обозначение	название	верхний (+1)	нижний (–1)
$x_1$	рН	4	2
$x_2$	тип окислителя	$K_2S_2O_8$	$H_2O_2$
$x_3$	$C(ZrO(NO_3)_2)$ , моль/л	0,01	0,004
$x_4$	$C(Na_2SiF_6)$ , моль/л	0,05	0,01
$x_5$	время пассивации, с	90	30

В табл. 2 представлены усредненные значения показателей защитной способности покрытий, полученных в опытах эксперимента. Каждый опыт, соответствует составу раствора, выражаемому кодированными значениями факторов  $x_1 - x_4$  и времени пассивации  $x_5$ .

Таблица 2 – Показатели защитной способности конверсионных покрытий

№ опыта	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$\tau$ , с	$lgi_{кор}$	$E_{кор}$ , мВ	$E_i$ , мВ
1	1	–1	–1	–1	1	18,8	–5,544	–1098	–999
2	–1	–1	–1	–1	–1	41,4	–5,333	–1112	–996
3	–1	1	–1	1	1	34,4	–5,373	–1100	–986
4	1	–1	1	1	–1	29,6	–5,367	–1097	–990
5	1	1	1	–1	1	182,2	–5,081	–1107	–940
6	–1	1	1	–1	–1	37,8	–4,329	–1067	–995
7	1	1	–1	1	–1	29,0	–5,343	–0994	–922
8	–1	–1	1	1	1	154,4	–5,999	–0953	–897

Для оценки усредненного влияния факторов на показатели защитной способности покрытий строились линейные регрессионные модели для каждого показателя. Коэффициенты модели при соответствующих факторах, называемые эффектами факторов, показывают влияние исследуемых факторов на показатели защитной способности покрытий. В табл. 3 представлены рассчитанные

значения эффектов факторов с учетом их значимости. Значимость коэффициентов определялась по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05. Критические значения критерия Стьюдента для показателя  $\tau$  составляло 1,997 (9 параллельных опытов), а для электрохимических показателей – 2,303 (2 параллельных опыта). В табл. 3 представлены также значения критериев Стьюдента для эффектов факторов. Жирным шрифтом выделены значимые эффекты факторов.

Таблица 3 – Эффекты факторов и их значимость

Показатель	Эффекты факторов					Критерии значимости				
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$
$\tau$	-1,1	<b>4,9</b>	<b>35,0</b>	<b>-4,1</b>	<b>31,5</b>	0,7	<b>3,0</b>	<b>22</b>	<b>2,5</b>	<b>20</b>
$\lg i_{\text{кор}}$	-0,04	0,26	0,10	-0,22	-0,20	0,2	1,5	0,6	1,3	1,2
$E_{\text{кор}}$	-8	-1	10	<b>30</b>	1	1,3	0,2	1,6	<b>4,7</b>	0,2
$E_i$	3	5	<b>10</b>	<b>17</b>	<b>10</b>	0,7	1,2	<b>2,5</b>	<b>4,1</b>	<b>2,5</b>

Как видно из табл. 3 значимый эффект на показатель  $\tau$  оказывают факторы:  $x_2$  (тип окислителя),  $x_3$  ( $C(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2)$ ),  $x_4$  ( $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$ ) и  $x_5$  (время пассивации). Наибольший эффект оказывают концентрация  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  и время пассивации с увеличением которых показатель  $\tau$  и, соответственно, защитные свойства конверсионных покрытий возрастают.

Эффекты всех факторов для плотности тока коррозии оказались незначимыми. Вероятно, это связано с тем, что определяемые из поляризационных кривых плотности тока коррозии не вполне адекватны. В области потенциалов от -1,2 до -1,1 В (хсэ) на поляризационных кривых часто проявляются максимумы тока, связанные с окислением компонентов покрытия. Процедура определения токов и потенциалов коррозии основана на предположении, что в системе протекает только две сопряженные редокс-реакции: анодное окисление цинка и катодное восстановление растворенного кислорода. Наличие дополнительных реакций не позволяет адекватно оценить плотность тока коррозии.

На потенциал коррозии значимое влияние оказывает только концентрация  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , с увеличением которой  $E_{\text{кор}}$  смещается в анодную сторону, что свидетельствует о повышении защитных свойств покрытий. Влияние остальных факторов на  $E_{\text{кор}}$  не значимо, что может быть связано с неадекватностью его определения из поляризационных кривых также как и в случае с плотностью тока коррозии.

Поскольку ток и потенциал коррозии оказались неадекватными для характеристики защитных свойств ввиду сложного характера



протекающих на поверхности редокс-процессов в условиях снятия поляризационных кривых, то для характеристики защитных свойств покрытий был выбран более простой показатель  $E_i$ . Его можно интерпретировать также как и  $E_{кор}$ : чем больше  $E_i$ , тем выше защитные свойства покрытий. Из данных табл. 3 видно, что на  $E_i$  значимое влияние оказывают три фактора  $x_3$  ( $C(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2)$ ),  $x_4$  ( $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$ ) и  $x_5$  (время пассивации). Направление эффекта факторов  $x_3$  и  $x_5$  для  $E_i$  совпадает с направлением эффектов этих факторов для показателя  $\tau$ . Фактор  $x_4$  оказывает противоположное влияние на показатели  $E_i$  и  $\tau$ .

Таким образом, с использованием независимых методов капли и электрохимического показано, что увеличение времени пассивации и концентрации  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  в растворе приводит к увеличению защитных свойств конверсионных покрытий на гальваническом цинке, а тип окислителя и pH раствора практически не влияют на защитные свойства. Концентрация  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в растворе оказывает значительное влияние на электрохимические показатели защитной способности покрытий, которые увеличиваются с увеличением  $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$ . Влияние  $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$  на показатель метода капли  $\tau$  незначительно и противоположно влиянию на электрохимические параметры.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Donsbach H., Hofmann U., Unger J. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces: pat. US 8764916 B2. USA, 2014.
- 2 Starkbaum Z., Bedrnik L., Schwarz K., Dingwerth B. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings: pat. US 9005373 B2. USA, 2015.
- 3 Winiarski J., Masalski J., Szczygieł B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 236, No 3. P. 252–261.
- 4 Szczygieł B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc // Materials Chemistry and Physics. 2011. Vol. 129, No 3. P. 1126–1131.
- 5 Saarimaa V., Markkula A., Arstila K., Manni J., Juhanaja J. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2017. Vol. 7, No 2. P. 28–41.

## **ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ**

Хорошо известно, что длительную защиту стали от коррозии обеспечивают цинковые покрытия. Однако, нанесение их традиционными методами, такими, например, как горячее цинкование или электрохимическое осаждение, на крупногабаритные металлоконструкции технически трудноосуществимо и на практике не используется. В сравнении с традиционным методом наиболее доступным, дешевым, а иногда и единственно возможным, оказывается метод холодного цинкования металла [1].

Холодное цинкование заключается в нанесении на подготовленную поверхность стали цинксодержащего состава, в результате чего образуется покрытие, обладающее антикоррозийными свойствами, как и покрытие, полученное методом горячего цинкования. В последние годы лакокрасочные материалы (ЛКМ), содержащие цинковый порошок в качестве наполнителя, все чаще применяется для защиты металлоконструкций и крупногабаритного оборудования.

На воздухе цинк окисляется, покрываясь тонкой, но прочной пленкой оксида и основного карбоната цинка [2]. Эта пленка защищает цинк от дальнейшего окисления и обуславливает высокую коррозионную стойкость.

Высокие антикоррозионные свойства цинка при нанесении его на сталь обусловлены еще и тем, что цинк имеет электрохимический потенциал ниже, чем железо ( $-0,76$  и  $-0,44$  В, соответственно). Поэтому в электрохимической паре цинк-железо, возникающей в присутствии воды (влаги), цинк выполняет роль анода и разрушается, а подложка железо выполняет роль катода сохраняется, кроме того имеет место пассивация стали за счет подщелачивания. Ионы цинка реагируют с  $\text{CO}_2$  воздуха, образуя плотный слой нерастворимых карбоната и карбоната гидроксоцинка, тормозящих дальнейшее развитие коррозионного процесса.

В лакокрасочных цинксодержащих покрытиях защита от коррозии металла-подложки осуществляется по двум механизмам: барьерному и электрохимическому. Причем электрохимический механизм защиты превалирует в начале коррозионного процесса, а затем включается барьерный механизм защиты. Под барьерным механизмом защиты подразумевается образование продуктов коррозии

цинка, которые экранируют подложку от проникновения коррозионных реагентов.

Протекторная защита достигается за счет формирования электропроводящих контактов между частицами цинка и сталью, поэтому в современных цинкнаполненных грунтовках содержание цинка в сухой пленке достигает 95 %. Но такие покрытия обладают слабыми физико-механическими характеристиками вследствие высокого содержания цинка. Металлополимерные покрытия, представляющие собой гетерогенные системы, состоят из полимерной среды и высокодисперсной металлической фазы, на границе которой реализуется хемосорбционное взаимодействие.

Гидроизоляционная защита металла присуща лакокрасочным и полимерным покрытиям. Тип защиты – барьерный. Поверхностный изоляционный слой оказывает препятствие механическому и химическому негативному воздействию.

Электрохимическая защита основана на работе гальванической пары железо-цинк. Тип защиты – протекторный. Цинковое покрытие по отношению к металлической основе является анодом и при негативном воздействии изначально подвергается разрушению, защищая при этом матричную основу. Электрохимические функции защиты цинкового слоя являются приоритетными, поэтому защитный тип комбинированного покрытия считается катодным.

Цинксодержащие ЛКМ относятся к составам, обеспечивающим катодную защиту углеродистой стали и представляющим активные системы, более эффективные для замедления коррозии, чем пассивные барьерные системы.

Целью данной работы является проведение оценки возможности использования отхода горячего цинкования – цинковой пыли для цинкнаполненных красок. По литературным данным [3,4] известно, что качество покрытия во многом зависит от размеров и содержания основного компонента краски – мелкодисперсных частиц цинка. Оптимальный размер частиц цинковой пыли, обеспечивающий достижение эффективной электрохимической защиты стали цинксодержащим покрытием и требуемых технологических свойств, составляет 3–15 мкм. Экспериментальные составы цинксодержащих красок готовились на основе пленкообразователей: жидкого стекла, этилсиликатного и акрилового связующего, которые были предоставлены производителем красок ООО «Гальварекс».

Коррозионные свойства красок изучали электрохимическими методом. Для оценки коррозионной стойкости покрытий использовался метод снятия катодных и анодных поляризационных кривых. Для проведения испытаний были изготовлены электроды

(20x20 мм), которые вырезались из стального листа, толщиной 1,5 мм марки Ст3. Поверхность электродов перед нанесением цинксодержащих красок предварительно обрабатывалась в пескоструйном аппарате. Затем образцы (электроды) обезжиривались в ацетоне, промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе.

Коррозионные исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N в стандартной трехэлектродной ячейке с рабочим электродом (изучаемый образец), насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения (нхсэ). и вспомогательным платиновым электродом. Для расчетов использовалось программное обеспечение «IPC2000».

Электрохимическим методом снятия поляризационных кривых определяли потенциалы (в шкале стандартного водородного электрода) и плотность токов коррозии образцов в растворе 3% (масс.) NaCl. Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~25 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1 мВ/с до потенциала ~ -1,3 В. Далее направление развертки изменялось и электрод поляризовался в анодную область до достижения анодной плотности тока ~0,1 мА/см<sup>2</sup> после чего направление развертки потенциала снова менялось от -1,3 до -0,9 В.

Поляризационные кривые исследованных образцов в 3% NaCl представлены на рис. 1.

В работе изучали образцы: 0.1, 1.1, пленкообразователь – жидкое стекло, цинковая пыль Inst 800 (0,1), отход горячего цинкования (1,1); 0.2, 1.2, пленкообразователь – этилсиликатный полимер, цинковая пыль Inst 800(0.2), отход горячего цинкования (1.2); 0.3, пленкообразователь – полиакрилат, цинковая пыль Inst 800.

Плотность тока коррозии и потенциал коррозии определяли методом экстраполяции по пересечению экстраполированных прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых. Определенные таким образом значения потенциалов и тока коррозии усредняли по 2 параллельным опытам. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод: плотность тока коррозии образцов покрытых цинксодержащей краской на основе акрилового связующего имеет меньшие значения, следовательно, их коррозионная стойкость выше. Для таких образцов рассчитали весовой  $K_m$  и глубинный  $P$  показатели коррозии. Эти показатели образцов на основе акрилового связующего приведены в таблице 1. Для расчетов использовали данные весовых определений.

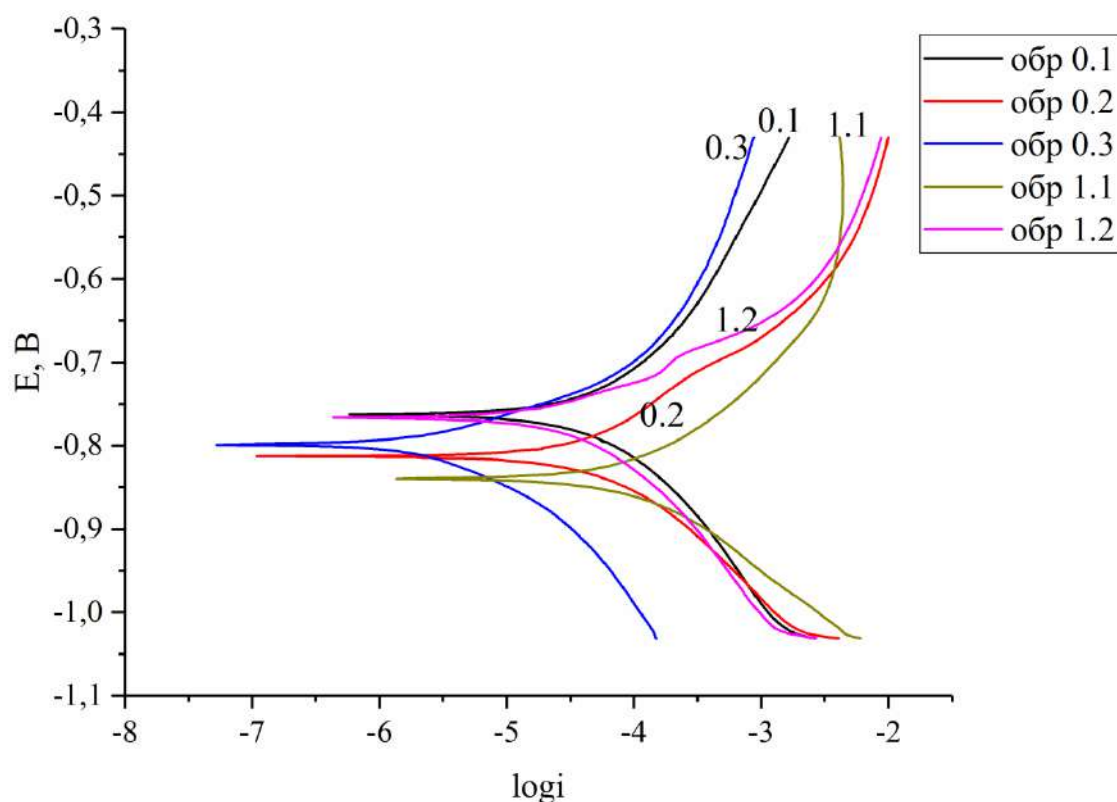


Рис. 1. Поляризационные кривые, полученные в 3% растворе NaCl, для образцов № 0.1; 0.2; 0.3; 1.1; 1.2

Таблица 1 – Коррозионная стойкость нескольких образцов, покрытых цинксодержащими составом на основе акрилового связующего в 3% растворе NaCl

Номер образца	$i$ – плотность тока коррозии, $A/m^2$	Потеря массы образца $\Delta m$ , г	Массовый показатель коррозии $K_{m,о}$ , $г/(м^2 \cdot ч)$	Глубинный показатель коррозии $P$ мм/год
03	0,0615	0,0066	0,01933	0,02771
0.3	0,0601	0,0088	0,02256	0,02374
13	0,06218	0,0272	0,07580	0,09312
1.3	0,06863	0,0307	0,08367	0,10279

Несмотря на то, что электродный потенциал не является абсолютным показателем стойкости металла, по его установившемуся значению и характеру зависимости от времени можно судить о коррозионной стойкости образцов в данной среде.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Преимущества «холодного» цинкования металла [Электронный ресурс] // URL: <http://www.buspartner.ru/services/antikorroziionnaya-zashchita/kholodnoe-tsinkovanie/> – (дата обращения: 30.09.2019).
2. Холодное цинкование [Электронный ресурс] // URL: [http://www.infracim.ru/sprav/spravochnik/srav/kholodnoe\\_tsinkovanie\\_metalla/](http://www.infracim.ru/sprav/spravochnik/srav/kholodnoe_tsinkovanie_metalla/) – (дата обращения: 30.09.2019).
3. Павлович А. В., Владенков В. В., Изюмский В. Н. Цинкнаполненные антикоррозионные грунтовки // Лакокрасочная промышленность. 2010. № 3. С. 38–46.
4. Flitt H.J., Schweinsberg D.P. Synthesis , matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. Elsevier Ltd, 2010. Т. 52, № 6. С. 1905–1914.

Лавицкая А.С., Алисиенок О.А.  
(БГТУ, Минск)  
Шумская Е.Е.  
(ГНПО по материаловедению НАНБ, Минск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ФОТОАКТИВНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК**

Изучение функционализации поверхностных свойств объектов в последнее время является предметом широкого круга исследований. Использование органических и неорганических субстанций, а также их композитов позволяет получать материалы с ранее неизвестными свойствами. Благодаря относительно невысокой стоимости, химической устойчивости, возможности получения в различных морфологиях, в том числе в виде нанобъектов, одним из наиболее интересных модификаторов поверхности является диоксид титана.

В диоксиде титана, подвергнутом воздействию ближним ультрафиолетом, формируется электронно-дырочная пара, которая выходит на поверхность в виде подвижного разделенного заряда. Такой фотогенерированный заряд на поверхности диоксида титана может принимать непосредственное участие в химических превращениях различного рода. В частности, может происходить формирование свободных радикалов, которые способны окислять органические соединения до углекислого газа и воды.

Несмотря на то, что эксперименты, в которых исследуется адсорбция органических веществ на поверхности диоксида титана, не являются новой областью исследований, они продолжают развиваться, так как открываются новые потенциальные области применения и разрабатываются новые методы изучения и анализа систем. Для практического применения наиболее эффективно использовать  $\text{TiO}_2$  не в форме порошка, а в виде наноструктурированного покрытия, нанесенного на поверхность пористой матрицы. При таком подходе молекулы органических веществ адсорбируются на поверхности мембраны, покрытой  $\text{TiO}_2$ , и под воздействием света от источника УФ-излучения окисляются. Кроме того, свободные радикалы, возникающие на  $\text{TiO}_2$ , могут быть фатальными для опасных микроорганизмов, которые в обычных условиях обладают устойчивостью к ультрафиолету. После процесса адсорбции, происходит мембранная фильтрация микро- или наноразмерным пористым материалом. В настоящее время разработаны гибридные фотокаталитические системы, включающие пористые мембраны, покрытые  $\text{TiO}_2$ , для фильтрации. В качестве

пористой основы может использоваться, например, мезопористый  $\text{SiO}_2$ . Показана также возможность получения фотокаталитически активных фильтрующих материалов на основе трековых мембран (ТМ) из полиимида. Учитывая, что полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из наиболее используемых полимеров, проведено исследование нанесения покрытий  $\text{TiO}_2$  на ПЭТ ТМ методом вакуумного магнетронного распыления. Данный способ получения пленок  $\text{TiO}_2$  на полимерном материале требует значительного усовершенствования, в частности, в вопросах обеспечения защиты органической пленки от плазмы при использовании планарного магнетрона. Учитывая высокие перспективы использования ПЭТ ТМ в качестве основы фотокаталитических фильтрующих материалов и принимая во внимание трудности, с которыми столкнулись исследователи при использовании вышеуказанных методов, в данной работе проводится двухстадийный гидролиз диоксида титана для получения «PET ТМ +  $\text{TiO}_2$ ». Этот процесс включает осаждение гидратированного  $\text{TiO}_2$  из растворов тетрахлорида титана и последующую пептизацию полученного осадка в растворе азотной или хлороводородной кислот. Нанесение полученного золя на пленки производится методом окунания. Установлены морфологические и структурные свойства проектируемых систем. Показана возможность применения композиционного материала «PET ТМ +  $\text{TiO}_2$ » в качестве фотокаталитически активного мембранного материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Murashkevich A. N. Titania sols as precursors in sol-gel technologies of composite materials for photocatalysis, electrorheology, sorption / A. N. Murashkevich, [et.al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – V. 92, I.2. – P. 254–263.
2. Kutuzau M. Photocatalytically active filtration systems based on modified with titanium dioxide PET-membranes / M.Kutuzau, [et.al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2019. – V.460. – P.212–215.
3. Kutuzau M. Optimization of PET Ion-Track Membranes Parameters/ M.Kutuzau, [et.al.] // Materials Today: Proceeding. – 2019. – V. 7. I. 3. – P. 866-871.



## **НЕЙРОСЕТЕВОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВНЕДРЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА В ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ**

В тезисе предложен метод прогнозирования процесса внедрения функционального материала в фотонные кристаллы, полученные из различных материалов при варьировании режимами. Рассмотрены входные параметры системы, влияющие на результат, выбран тип и архитектура нейронных сетей RBF 6-3-2.

В настоящее время разработки технологий получения наноматериалов с различными оптическими, электрическими и магнитными свойствами находят применение во всех сферах техники. Объектом изучения является технология изготовления композитных тонкопленочных фотонно-кристаллических структур, которая реализуется посредством заполнения пустот сформированной из коллоидной суспензии опаловой матрицы материалом внедрения методом магнетронного распыления в вакууме.

Задачей нейросетевого моделирования является прогнозирование величины выходных факторов в зависимости от входных параметров. В качестве входных факторов используются параметры коллоидного раствора, характеристики процесса вытягивания фотонного кристалла и параметры процесса внедрения функционального материала: диаметр частиц опала, процентное содержание частиц в растворе, материал опаловой матрицы, скорость вытягивания, мощность и продолжительность процесса магнетронного распыления, тип подложки, на которой сформирована нанокompозитная структура. Такие входные параметры, как материал опаловой матрицы и тип подложки заданы в качестве логических переменных (для материала: полистирол – 1, кремнезем – 0; для подложки: скрайбированный ситалл – 0, гладкий ситалл – 1, поликор – 2). В качестве выходных – длина волны фотонной запрещенной зоны и интенсивность отражения.

За основу построения нейросети взят эксперимент, подробно описанный в [1]. В программе «STATISTICA Автоматизированные Нейронные Сети» для обработки была отобрана выборка, среди которых 50% наблюдений выбрано обучающим множеством, 15% наблюдений было выбрано в качестве контрольного, 20% наблюдений

выбрано в качестве тестового, а остальные наблюдения остались в качестве неизвестных данных для проверки полученной нейросети. Анализ показал, что целесообразнее использовать для моделирования результата сеть RBF с архитектурой 6-3-2 (3 нейрона в скрытом слое), так как именно у этой сети наименьшие обнаружены наименьшие ошибки обучения и обобщения на контрольном и тестовом подмножествах (рис. 1).

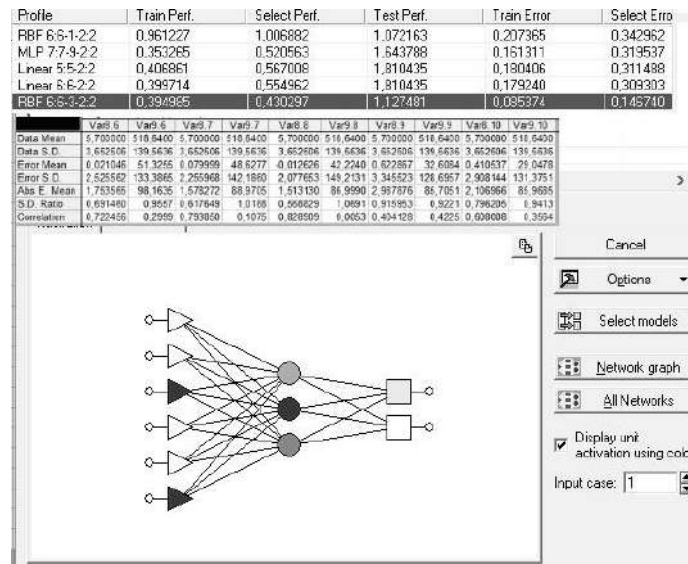


Рисунок 1 - Обучение нейросети и результат контроля

Для выявления показателя отношения стандартных отклонений (S.D. Ratio) было введено контрольное множество в сеть RBF с архитектурой 6-3-2 (Рис. 2). Установлено, что данная сеть недостаточно точно прогнозирует результаты проведения эксперимента.

Предположительно, на искажение результата влияет использование в моделировании логических параметров для обозначения материала опаловой матрицы и типа подложки. При дальнейшем моделировании результата эксперимента по внедрению функционального материала были исключены логические входные параметры, заново проведено обучение и контроль сети (Рис. 2).

Profile	Train P...	Select ...	Test Perf.	Train Error	Select E...	Test Error		
Linear 5:5-2:2	0.688997	0.671375	1369130...	0.200908	0.169296	531853164...		
MLP 4:4-10-2:2	0.348437	0.395271	0.803257	0.102270	0.119382	0.371084		
MLP 2:2-7-2:2	0.336820	0.415217	0.714225	0.104241	0.118846	0.201186		
RBF 2:2-3-2:2	0.651602	0.527670	0.561897	0.117240	0.063088	0.124941		
RBF 2:2-5-2:2	0.395633	0.484393	0.687700	0.083827	0.063035	0.165968		
	Var6.2	Var7.2	Var6.3	Var7.3	Var6.4	Var7.4	Var6.5	Var7.5
Data Mean	5,773913	526,3478	5,773913	526,3478	5,773913	526,3478	5,773913	526,3478
Data S.D.	3,797621	142,9304	3,797621	142,9304	3,797621	142,9304	3,797621	142,9304
Error Mean	0,761255	2,4656	0,069756	17,8224	0,615824	29,9081	1,101698	133,0489
Error S.D.	2,235617	152,3514	1,838832	84,2505	2,256121	125,8958	1,924877	106,1283
Abs E. Mean	1,775812	101,3385	1,296744	74,2926	1,868401	101,7631	1,713714	143,3143
S.D. Ratio	0,588689	1,0659	0,484206	0,5895	0,594088	0,8808	0,506864	0,7425
Correlation	0,809299	0,5917	0,874961	0,8082	0,817787	0,4908	0,862543	0,7442

Рисунок 2 – Результат обучения и контроля измененной нейросети

Проведение повторного обучения сети позволило получить более точный результат и снизить показатель отношения стандартных отклонений. Для получения наилучшего результата в дальнейшем рекомендуется в качестве входного параметра, характеризующего подложку, указывать ее шероховатость, так как от этого параметра напрямую зависит результат получения тонкопленочных покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Галаганова Е.Н., Сотников Д.А. Получение нанокомпозитных структур при магнетронном осаждении материала на коллоидные пленки кремнезема и исследование их свойств//Сборник XXVI научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». – Крым, Судак, 2019. – С.167-172.
2. Нейронные сети. Под ред. В.П.Боровикова. 2-е изд. перераб. и доп. - М.: Горячая линия - Телеком, 2008. -392 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>И.О. Селянин, А.С. Ворох, Н.С. Кожевникова</i> Солнечный элемент на основе нанокристаллического композита $PbS/TiO_2$ , полученного золь-гель методом.....	4
<i>И.А. Левицкий, Е.А. Костик</i> Глазури кракле для декорирования майоликовых изделий.....	8
<i>Е.С. Игнатьева, Д.С. Смирнов, Н.В. Голубев</i> Прозрачная стеклокерамика для визуализации УФ-с излучения.....	12
<i>Д.С. Попов, Р.Н. Румянцев, А.П. Ильин</i> Влияние методов синтеза на свойства медьцинкалюминиевых катализаторов процесса получения метанола.....	14
<i>Н.С. Кулакова, И.А. Левицкий</i> Прозрачные глазури для керамогранита.....	16
<i>Ю.О. Веляев, Д.В. Майоров, И.Б. Кометиани, Т.Н. Кудрявцева</i> Получение кремниевых аэрогелей из природного алюмосиликатного сырья и исследование их некоторых структурно-поверхностных свойств.....	20
<i>Т.В. Мартынова, Н.И. Полушин, А.Л. Маслов</i> Исследование влияния лаурилсульфата натрия на микроструктуру композиционных электрохимических покрытий, осажденных из низкоконтрированного электролита никелирования и упрочненных нанодисперсным порошком оксида алюминия.....	24
<i>И.И. Жукова, С.Е. Моложавцев, И.А. Левицкий</i> Ангобные покрытия для тыльной стороны керамических плиток.....	28
<i>Д.Ю. Новоженин, В.М. Никольский, А.А. Варламова, Е.С. Биберина</i> Комплексные соединения 3D металлов с L-изомером N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты.....	32
<i>Н.О. Шапаренко, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова</i> Электрофоретическая подвижность наночастиц $SiO_2$ в смесях н-гексадекан – хлороформ, стабилизированных бис-(2- этилгексил)сульфосукцинатом натрия (аот).....	36
<i>А. В. Дунаева, А.Н. Мурашкевич</i> Получение и исследование нанодисперсных оксидов, модифицированных карбоновыми кислотами.....	38
<i>Е.В. Лашкина</i> Многофункциональная инсектицидная пленка, модифицированная наноразмерными частицами $CaCO_3$ .....	45
<i>А.Ю. Колоцей, О.А. Алисиенок</i> Селективное травление диоксида кремния в композитах «ядро $SiO_2$ – оболочка $TiO_2$ ».....	49
<i>Е.Н. Галенко, С.А. Шарко</i> Влияние условий получения на свойства наноразмерных слоёв золота.....	53
<i>Ю.И. Кот, Д.С. Брилевская, Т.В. Галковский, Н.В. Богомазова</i> Исследование пленочных структур на основе сульфида олова и оксида цинка.....	57
<i>Д. С. Брилевская, Н. В. Богомазова</i> Использование современных методов для получения функциональных пленок сульфида олова.....	62
<i>П.А. Стороженко, Э.Л. Гуркова, А.В. Гребенников, О.В. Алексеенко, М.А. Овчинников-Лазарев</i> Разработка сверхвысокотемпературных окислительностойких керамоматричных композитов на основе боридов переходных металлов (Hf, Zr) и карбида кремния.....	66
<i>И.А. Сидоров, В.В. Жилинский</i> Синтез и исследование катодного материала НИА на основе соединений марганца.....	70

<i>Е.В. Дорофеева, П.Ю. Лобанов, М.Н. Мешков, О.Е. Сидорюк</i> Особенности лазерной маркировки деталей из оптического ситалла.....	74
<i>И.А. Левицкий, Е.А. Костик</i> Особенности формирования металлизированных покрытий для майоликовых изделий.....	78
<i>В.Л. Ланин, А.А. Нияковский</i> Оценка паяемости гальванических покрытий деталей и электронных компонентов.....	81
<i>И.В. Шершнев, А.С. Копылов, В.С. Каплин</i> Получение биосовместимых фотоотвержденных 3D-структур на основе метакриловых производных полилактида, модифицированного в условиях сверхкритического диоксида углерода.....	86
<i>Е.Е. Шумская, Е.Г. Куцкевич, О.А. Алисиенок</i> Технология создания элементов гибкой электроники на основе металлических наноструктур в порах ионно-трековых мембран.....	88
<i>К.А. Шубич, Н.А. Гвоздева</i> Синтез керамических пигментов шпинельной структуры в системе $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -NiO.....	93
<i>М.Ф.С.Х. Аль-Камали, А.А. Алексеенко</i> Синтез таблетированных мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих соединения меди.....	95
<i>П.А. Андреев, И.С. Мануйлович, О.Е. Сидорюк</i> Исследование рассеяния света наноразмерными кристаллитами оптических стеклокерамик.....	98
<i>Аунг Пьяе, А.В. Колесников, В.А. Колесников</i> Влияние органических композиций применяемых в обработке поверхности металлов на электрофлотационное извлечение смеси труднорастворимых соединений цинка и никеля.....	102
<i>Аунг Хтут Тху, А.И. Захаров</i> Исследование термической обработки и содержания кремнезема в рисовой шелухе различных регионах.....	106
<i>П.Б. Кубрак, В.В. Яскевич, В.М. Кравченко, Н.О. Вусик</i> Исследование процесса электрохимического полирования высокоуглеродистых сталей в органических растворах с использованием нестационарных токовых режимов.....	110
<i>И.В. Гасенкова, И.М. Андрухович</i> Формирование упорядоченного анодного оксида алюминия в электролитах на основе серной кислоты.....	113
<i>Т. Н. Генарова, С.М. Лецев, Т.А. Чернова</i> Диссоциативная экстракция для количественного определения фенола.....	117
<i>А.В. Городецкая, П.А. Стороженко, С.И. Коваленко, А.И. Демченко, И.Ю. Левенто, А.П. Поликарпов, В.В. Прохорцев</i> Получение разветвленных полиметилсилоксановых жидкостей методом каталитической перегруппировки продуктов гидролитической поликонденсации соответствующих метилхлорсиланов с использованием волокнистого сульфокатионита.....	121
<i>Йе Ко Ко Хтун, А.В. Жуков, С.В. Чижевская</i> Характеристики порошков YAG:Ce, синтезированных для люминесцентной керамики методом сжигания с мочевиной.....	123
<i>М.В. Ильина, О.И. Ильин, А.В. Гурьянов, Н.Н. Рудык, А.А. Федотов</i> Исследование влияние потока аммиака на геометрические размеры и адгезионные свойства углеродных нанотрубок.....	127

<i>А.Д. Кутявина, Л.Н. Маскаева, В.И. Воронин, В.Ф. Марков</i> Структура и состав тонких пленок сульфида свинца, допированных ионами кадмия и брома.....	131
<i>Р.С. Латыпов, Е.А. Чижова</i> Термоэлектрические материалы в системах $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Co}_3\text{O}_4$ , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ – $\text{Co}_2\text{O}_3$ .....	135
<i>О.В. Маслова, О.В. Сенько, Е.Н. Ефременко</i> Перспективы включения растительных отходов в процесс комбинированного химико-биологического обессеривания углеводородного сырья.....	139
<i>О.Н. Михнюк, С.М. Лецев</i> Сравнительная характеристика высаливающей способности различных минеральных солей при экстракции биологически активных веществ из водных растворов.....	143
<i>Д.Э. Пропольский, Е.В. Романовская</i> Сравнительный анализ методов модификации фильтрующих загрузок для очистки подземных вод.....	146
<i>В.В. Прохорцев, П.А. Стороженко, И.Ю. Левенто, А.К. Шестакова, А.М. Музафаров, Н.В. Демченко, А.А. Калинина</i> Получение метилфенилциклосилоксанов методом гидролитической поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана в активной среде безводной уксусной кислоты. ....	148
<i>Пьяе Пьо, А.В. Жуков, С.В. Чижевская</i> Влияние условий гетерофазного синтеза гидроксида циркония на его термоэволюцию.....	149
<i>Е. В. Субакаева, Л. И. Махмутова, В. Н. Кижняев, Д.Н. Шурпик И.И. Стойков</i> Наноструктурированные полимерные материалы на основе водорастворимых пиллар[5]аренов и тетразолсодержащих полимеров.....	153
<i>Тхан Зо Хтай, Г. И. Канделаки, В. А. Колесников</i> Исследование процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений алюминия(III) в присутствии солей жёсткости магния, кальция и бария из сульфатного электролита.....	155
<i>Тхет Наинг Мьинт, Мин Тхуэйн У., Ю.Р. Кривобородов</i> Повышение скорости твердения шлакопортландцемента.....	159
<i>Н.Ю. Брежнева, С.А. Уласевич, Е.В. Скорб</i> Особенности сонохимической обработки титана в щелочных растворах.....	163
<i>И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев</i> Синтез поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации.....	167
<i>И.А. Федосов, П.А. Стороженко, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев</i> Синтез олигомерных метилфенилспироциклосилоксанолов с центральными атомами кремния и титана.....	171
<i>И.Э. Шиабиев, К.С. Шибаева, Д.Н. Шурпик, И.И. Стойков</i> 1-аминофосфонатные производные п-трет-бутилтиакаликс[4]арена, содержащего вторичные амидные фрагменты: синтез, самоассоциация и агрегационные свойства с наночастицами гидроксиапатита.....	173
<i>B.U. Abdullaev, M.O. Jumanova, S.S. Namazov</i> Complex fertilizers based on processing of the brown coal and phosphorites.....	175
<i>Z.H.M. Al-Araji, A.V. Muratov, A.V. Turetsky</i> Overcoming the challenges of the QFN package by proper stencil generation choice electroform stencils, nano-coat stencils).....	178
<i>N.B. Arzumanova</i> Rheological particularities of nanocomposites Based on random polypropylene and clinoptilolite.....	183

<i>А.Г. Асланлы, И.В. Лягин, Е.Н. Ефременко</i> Комбинированные ферментные препараты на основе HIS6-ОРН с высокой эффективностью действия в отношении патогенных бактериальных клеток.....	187
<i>Ауесбаев Алишер, Махсумов Абдулхамид</i> Новый метод синтеза бронопола.....	190
<i>Я.В. Бакланова, В.Н. Красильников, И.В. Бакланова</i> Люминофор белого свечения $Al_2O_3:Ln^{3+}$ ( $Ln = Eu$ и $Tb$ ).....	194
<i>А. Р. Балашов, А. М. Упорова, Ю. А. Деева, А. А. Мирзорахимов, Т. И. Чупахина</i> Синтез керамики на основе твердых растворов $La_{0.65}Sr_{1.35}Ni_{0.5}Ti_{0.5}O_4$ и исследование её диэлектрических свойств.....	198
<i>Д. А. Баранцев</i> Получение и исследование никотинамидных биметаллических комплексов.....	202
<i>П.А. Безбородова, Ю.А. Луницкая</i> Синтез керамических материалов на основе $AgNbO_3$ со структурой типа перовскита.....	204
<i>Т.А. Благова, Е.В. Третьяченко, М.А. Викулова, С.И. Саунина</i> Удаление $Cr(VI)$ из водных растворов с использованием полтитаната калия.....	208
<i>М.Х. Блохина, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев, Д.В. Жигалов</i> Получение модифицированной карбидокремниевой керамики на основе наногафнийкарбосиланов.....	212
<i>А.Н. Бобокулов, А.У. Эркаев, З.К. Тоиров, Б.Х. Кучаров</i> Исследование процесса получения карбоната калия с применением диэтиламина.....	216
<i>П. С. Богатова, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков</i> Морфология тонких пленок сульфида свинца, допированных стронцием.....	219
<i>Ж. Болатова, А.Ю. Годымчук, Ю.В. Папина</i> Агрегативная устойчивость наночастиц в растворах низкомолекулярных аминокислот.....	221
<i>Н.А. Бондарева, П.П. Пурыгин</i> Синтез и биологическая активность ряда соединений на основе таурина.....	225
<i>В.А. Борисова</i> Снижение пожарной опасности объектов транспорта путем модифицирования углеродными наноструктурами ароматических полиамидов, применяющихся при эксплуатации транспортных средств.....	228
<i>Ю.А. Булавка, В.А. Ляхович</i> Способ получения пылеподавляюще-противосмерзающего средства для перевозкисыпучих углеродсодержащих материалов.....	232
<i>Д.Н. Бухаров, А.О. Кучерик, С.М. Аракелян</i> Моделирование структуры островковых нанопленок благородных металлов.....	236
<i>А.И. Везенцев, Аль-Атея Анвер, Е.Ю. Накисько, Кзар Даилал Али Кзар</i> Содержание тяжелых металлов в водах рек Ирака.....	240
<i>И.С. Воробьева, К.Г. Кичатов, Т.Р. Просочкина</i> Использование нейронных сетей при моделировании процесса алкилирования бензола пропиленом.....	244
<i>И.М. Гиниятуллин, Д.И. Переверзев, Е.А. Богданова</i> Синтез и исследование двойных и тройных композиционных материалов на основе гидроксипатита и соединений биогенных элементов.....	247
<i>А.И. Горшков, Е.Н. Грибанов</i> Каталитическая активность двумерных покрытий на основе синтетических алюмосиликатов.....	250
<i>А.С. Голосова, Н.Н. Клименко, Л.М. Делицын</i> Исследование кинетики щелочной активации золошлаковых отходов ТЭК.....	253
<i>О.Н. Горелая</i> Влияние условий синтеза на фазовый состав магнитных сорбентов из осадков станций обезжелезивания.....	258

Д.Ю. Гульпа, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.В. Левко, А. А. Хмыль Влияние условий электролиза на скорость осаждения и элементный состав покрытий сплавом олово-медь.....	261
Д.С. Данилевич, Е.В. Телеш Формирование тонких пленок SiOC прямым осаждением из пучков ионов химически активных газов.....	265
И.С. Долгин, П.П. Пурыгин, Ю.П. Зарубин Синтез водорастворимого сополимера 4-стиролсульфоната натрия и $\alpha$ -метилстирола.....	269
В.М. Достуева, Н.Ш. Расулзаде синтез и исследования N-олигоалкилморфолина.....	272
А.А. Дрозд, М.А. Иванов, О.Ю. Стрельникова Исследование адсорбции бензина на природном и модифицированном органосилоксанами нанопористом сорбенте $M_{45}K_{20}$ .....	274
В.И. Дроздов Роль «провала» валентного электрона в формировании окислительно-восстановительных потенциалов.....	278
В.М. Ерофеев, А.В. Коми Взаимосвязь pH и растворимости карбоксилсодержащего сополимера в водных средах.....	282
Е.И. Закржевская, Д.А. Старовойтова, А.К. Болвако Определение содержания ионов тяжелых металлов в промышленных отходах методом инверсионной вольтамперометрии.....	284
Д.Л. Изиянова, Р.У. Мухамадеев, А.Д. Бадикова Современное состояние процесса подготовки нефти с использованием химических реагентов.....	286
А.В. Ильященко, А.Ю. Годымчук Растворение наночастиц оксида железа в простейшей легочной жидкости.....	289
А.А. Исаева, О.В. Юношева, В.П. Смагин Фотолюминесценция композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ .....	293
Н.А. Кадыров, О.А. Шералиева, Р.И. Исмаилов, М.А. Эшмухамедов, Т.В. Понамарёва Очистка сточных вод масложирового производства.....	296
Н.А. Казаковцева, Э.А. Карфидов, Е.В. Никитина, Л.М. Бабушкина Коррозия молибдена в расплаве LiCl-KCl, с добавками $CeCl_3$ и $NdCl_3$ .....	300
В.Д. Каляева, О.В. Чернышова Анодное растворение сплавов SN-Pb в сульфаминовокислом электролите.....	304
Г.Д. Кардашова, С.У. Ризаханова Высокоплотная керамика на основе карбида кремния, полученная методом искрового плазменного спекания.....	307
Э.А. Карфидов, Н.А. Казаковцева, Е.В. Никитина, Л.М. Бабушкина Высокотемпературное электрохимическое растворение медных сплавов в солевых расплавах.....	311
П.А. Клебеко Модифицированная загрузка для очистки подземных вод.....	315
А.В. Климова, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова Синтез и изучение электропроводящих свойств сложных оксидов на основе $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ .....	317
Н.В. Климова, А.Г. Иванов, А.В. Лебедев, М.Г. Кузнецова, Т.И. Шулятьева, А.М. Филиппов Ацидогидролитическая сополиконденсация метилфенил- и дифенилметилметоксисиланов.....	319
А.Н. Коржов, С.А. Лоза, Н.А. Романюк, М.А. Герасименко Электромембранная технология очистки и переработки водных растворов для теплоэнергетики.....	321
Н.А. Коробов, Л.А. Харитоновна Электрохимическое определение резорцинов в очищенных сточных водах.....	324
Е.М. Коротких, И.С. Гаркушина, Л.Н. Боровикова, А.Я. Волков, О.А. Писарев Полимерные сорбенты, содержащие наночастицы Bi.....	327



<i>А.А. Косарев, А.А. Калинкина, Т.А. Ваграмян</i> Влияние условий электроосаждения на механические свойства медных покрытий в сквозных отверстиях малого диаметра.....	330
<i>О.В. Крючин, А.А. Воробьёва</i> Использование рекуррентных сетей джордана в химических науках.....	332
<i>В.В. Кугач, А.К. Болвако</i> Аналитические возможности флуориметрического метода определения фенола в модельных растворах.....	333
<i>Я. А. Липпинг, А. О. Черепко, А. В. Поспелов, А. А. Касач, И.И. Курило</i> Электрохимическое осаждение покрытий $\text{Cu-Sn-TiO}_2$ из сернокислого электролита.....	335
<i>В.В. Потапенко, О.И. Скромная</i> Синтез биогенных наночастиц серебра дрожжами рода <i>SACCHAROMYCES</i> .....	339
<i>А.С. Похоренко, Г.И. Щербакова, М.С. Варфоломеев</i> Оксидная керамика $x\text{MgO}-y\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$ на основе органомагнийоксаналюмоксансилоксанов.....	341
<i>А.А. Прач, Л.В. Лыгина</i> Синтез нанопорошка оксида лантана (+3) золь-гель методом.....	345
<i>А.П. Просвирнина, Л.Н. Боровикова, О.А. Писарев</i> Стабилизация биметаллических наночастиц висмут-серебро.....	348
<i>А. Е. Раздобарин, А. И. Везенцев</i> Разработка способа утилизации отходов на основе полиэтилентерефталата.....	352
<i>Н.А. Романюк, С.А. Лоза, А.Н. Коржов Н.А. Смышляев</i> Электродиализная переработка стоков гальванических ванн.....	356
<i>Н.А. Романюк, Н.В. Лоза, С.А. Лоза, А.Н. Коржов</i> Конкурентный электроперенос катионов водорода и фениламмония через перфторированную мембрану МФ-4СК.....	358
<i>Х.В. Савченко, А.А. Асмолова, А.С. Джумиева, Е.В. Ченцова</i> Адсорбционные процессы на электроде в растворах цинкования с добавкой аспарагиновой кислоты.....	361
<i>Н.О. Сапар, А.Ю. Годымчук, А.А. Гусев, О.В. Захарова, П.А. Баранчиков</i> Влияние размера наночастиц на морфометрические свойства проростков пшеницы.....	365
<i>С.В. Сапожников, В.В. Сафонов, Д.А. Морозова, О.И. Власова</i> Модификация поверхности арамидных текстильных материалов восстановленным оксидом графена с использованием метода плазменного напыления наночастиц серебра...	369
<i>Р. Х. Сарыева, Н. С. Кожевникова, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков</i> Наноструктурированные пленки $\text{Pb(S,O)}$ : синтез и механизм осаждения.....	373
<i>О.В. Сенько, Н.А. Степанов, И.В. Лягин, Г.А. Фролов, Н.В. Завьялова, Е.Н. Ефременко</i> Оценка бактерицидных свойств золь, содержащих наночастицы металлов, с использованием биочувствительного элемента на основе бактериальных клеток <i>photobacterium phosphoreum</i> .....	375
<i>С.М. Сергеев, Е.В. Ченцова</i> Влияние кобальта на формирование микроструктуры гальванических осадков цинк-никель.....	378
<i>Т.А. Серых, В.Т. Бадретдинова, В.А. Кутугин, А.П. Чернова</i> Исследование эффективности сорбции хлорофилла из рапсового масла на отечественных и импортных отбеленных глинах.....	382
<i>А. С. Скачкова, Е.В. Третьяченко, М.А. Викулова, С.И. Саунина</i> Синтез магнийсодержащих титанатов.....	384

<i>К.Е. Сметанина, П.В. Андреев, Е.А. Ланцев, Н.В. Малехонова</i> Исследование однородности фазового состава твердых сплавов, полученных методом электроимпульсного плазменного спекания порошков WC + 10% Co.....	388
<i>М.Р. Содикова</i> Методы и средства химического анализа, совершенствования системы стандартизации и сертификации ингибирующих композиций.....	391
<i>В. Н. Кулаков, А. И. Фокина, К. Д. Лялина</i> Метрологические характеристики определения кобальта в виде кобальта трехвалентного методом инверсионной вольтамперометрии.....	394
<i>А.Д. Кутявина, Л.Н. Маскаева, В.И. Воронин, В.Ф. Марков</i> Структура и состав тонких пленок сульфида свинца, допированных ионами кадмия и брома.....	398
<i>А. А. Левина, С. А. Петрова, Е. С. Буянова</i> Синтез и электрохимические характеристики твердых растворов на основе вольфрамата кальция.....	402
<i>А.В. Левко, Д.Ю. Гульна, И.И. Кузьмар, А.М. Гиро, Л.К. Кушнер</i> Разработка программно-управляемого устройства нестационарного электролиза.....	404
<i>Е. Э. Лекомцева, Л. Н. Маскаева, В. Ф. Марков</i> Влияние соли бария на морфологию пленок PbS.....	409
<i>Ю.Д. Леонов, Я.В. Ульяненко, Н.Я. Мокина</i> Определение аминокислот и витаминов в продуктах специального назначения.....	411
<i>В.А. Литвин</i> Еллаготанины в получении синтетических фульвокислот.....	414
<i>М.В. Мазанников, А.М. Потапов, Ю.П. Зайков</i> Взаимодействие UN с азотом при повышенных температурах термодинамическое моделирование и экспериментальные данные.....	417
<i>А.О. Малимбаева, И.С. Иргибоева, С.С. Мендигалиева</i> Исследование ферромагнитных наночастиц и внедрение их в полимеры.....	421
<i>Микаилова Мехрибан Рахиль</i> Карборановых комплексов рутения в контролируемом синтезе полимеров.....	426
<i>Микаилова Мехрибан Рахиль, Мустафеева Рена Эльдар</i> Синтез нитрозаминокомплексов рутения.....	429
<i>В.А. Милашич, Л.П. Милешко</i> Термодинамические основы процессов анодного окисления металлов и полупроводников.....	433
<i>В.А. Милашич, Л.П. Милешко</i> Перспективы экологической модернизации технологических процессов анодного окисления кремния и его соединений.....	436
<i>В.С. Минчук, Д.Ю. Терехов, Н.А. Жарко</i> Оптимизация конструкции датчиков активности кавитации для неоднородных ультразвуковых полей.....	440
<i>А.Г. Мокрушина, А.А. Крылов, Ю.В. Емельянова, Е.С. Буянова</i> Получение свойства композитных материалов на основе BIMEVOX и нанопорошков $Bi_2O_3$ , $Fe_2O_3$ .....	445
<i>Н.Д. Морозов, А.С. Ефимов, В.В. Хрипушин</i> Статистическая обработка микрофотографий полиамидных порошков.....	449
<i>Ф.А. Мустафеева, Н.Т. Кахраманов, Н.Б. Арзуманова</i> Свойства и закономерность кристаллизации нанокompозитных материалов на основе бентонита и смесей полиэтилена высокой и низкой плотности.....	452
<i>Р.Э. Мустафеева</i> Физико-химические исследования модифицированного каучука.....	455
<i>А.С. Мухин, И.С. Коротнева</i> Технология изготовления биоразлагаемых полимерных пленок на основе искусственных латексов бутылкаучука и природного наполнителя.....	459
<i>Нгуен Динь Тьен</i> Адсорбенты из отходов сахарного производства.....	461

<i>Т.Х. Нгуен, Ю.В. Конюхов, В.М. Нгуен</i> Регулирование дисперсности нанопорошков Fe, Co, Ni применением в ходе их синтеза поверхностно-активных веществ.....	464
<i>В.А. Небольсин, Н. Свайкат, Л.В. Ожогина</i> Синтез и характеристика нитевидных нанокристаллов кремния для фотовольтаики.....	468
<i>А.А. Нестер</i> Использование электрохимической технологии для извлечения меди из сточных вод.....	472
<i>А.А. Никитина, З.А. Михайловская, Е.С. Буянова</i> Синтез и исследования свойств шеелитоподобных соединений на основе молибдатов стронция и кальция допированных ванадием и висмутом.....	476
<i>А.А. Осипенко, А.В. Плющенко</i> Поверхностно сорбирующие органо-неорганические сорбенты со свойствами искусственных рецепторов для эфферентной терапии.....	479
<i>А.С. Панюта, И.С. Гаркушина, Л.Н. Боровикова, О.А. Писарев</i> Гранульные органо-неорганические Se-содержащие сорбенты, модифицированные борной кислотой.....	483
<i>Ю.В. Папина, А.Ю. Годымчук</i> Взаимодействие наночастиц ZnO с аминокислотой в широком диапазоне pH.....	487
<i>М.В. Пилипенко</i> Железо- и цинк-содержащие каталитические материалы из осадков станций обезжелезивания.....	491
<i>С.В. Плегунова, А.Ю. Годымчук, А.В. Куровский</i> Агрегация наночастиц в растворах гуминовых кислот.....	494
<i>А.О. Плотникова, Д.А. Шелехова</i> Кислотно-основные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксо-порфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиа-порфирина.....	498
<i>В.М. Подгорнов, В.С. Шабельский, Р.П. Лисицкая</i> Пьезокварцевые микровесы для определения легколетучих углеводородов в жидких топливах.....	501
<i>А.В. Поздин, Д.Д. Смирнова, Л.Н. Маскаева</i> Термодинамический анализ условий химического осаждения твердых растворов замещения в системе PbSe–CdSe.....	505
<i>М.Р. Содикова</i> Разработка и расширение ассортимента ингибиторов коррозии и их электрохимические исследования.....	509
<i>А.В. Солдатенко</i> Низкочастотный генератор электрических импульсов для ионно-плазменной модификации материалов в плазме импульсного тлеющего разряда.....	512
<i>Д. А. Сотников, В. В. Глушко, Д. О. Мезенцев, Э. С. Якупов</i> Получение пленок нитрида титана методом магнетронного распыления.....	515
<i>Д. А. Сотников, Е. Н. Галаганова, Д. О. Мезенцев, Э.С. Якупов</i> Модернизация магнетронной распылительной системы для увеличения чистоты наноразмерных покрытий.....	517
<i>В.Э. Суровая</i> Влияние термообработки на оптические свойства системы Ga – MoO <sub>3</sub> .....	519
<i>О.Е. Тарасенко, Э.Л. Сысоева, Р.И. Ташиязов, Е.В. Третьяченко, М.А. Викулова</i> Синтез голландитоподобных твердых растворов на основе сложных титанатов калия алюминия.....	523
<i>В.В. Ткач, М. В. Кушнир, Силвио С. Де Оливейра, Лусинда В. Дуж Рейш, Я. Г. Иванушко, П. И. Ягодинец, О. В. Луганская, Жолт А. Кормош</i> Электроокисление ацетальдегида в глиоксаль на модифицированных скварайновых красителях. Теоретическое описание.....	526

<i>В.В. Ткач, М. В. Кушнир, Силвио С. Де Оливейра, Лусинда В. Дуж Рейш, Я. Г. Иванушко, С. М. Луканева, П. И. Ягодинец, О. В. Луганская, Жолт А. Кормош</i> Теоретическое описание электрохимического определения концентрации препарата сертралин на композите скварайнового красителя с оксигидроокисью кобальта.....	528
<i>В.В. Ткач, М. В. Кушнир, Силвио С. Де Оливейра, Лусинда В. Дуж Рейш, Я. Г. Иванушко, С. М. Луканева, П. И. Ягодинец, О. В. Луганская, Жолт А. Кормош</i> Математическая модель переокисления полипиррола в присутствии ионов переходных металлов. Простейший случай... ..	531
<i>В.В. Ткач, М. В. Кушнир, Силвио С. Де Оливейра, Лусинда В. Дуж Рейш, Я. Г. Иванушко, С. М. Луканева, П. И. Ягодинец, О. В. Луганская, Жолт А. Кормош</i> Теоретическое описание электрохимического определения препарата оланзапин на композите оксигидроокиси кобальта со скварайновым красителем. ....	533
<i>С.М. Турабджанов, Т.В. Понамарёва, З.Ш. Назиров, Д.Ш. Тураева, Л.С. Рахимова</i> Изучение сорбции ионов тяжелых металлов полученным катионитом.....	536
<i>С.М. Турабджанов, В.У. Отакузиева, Т.В. Понамарёва, Х. Сабуров, Л.С. Рахимова А.Ш. Гиясов</i> Избирательный экстракционно-фотометрический метод определения золота (III) с бриллиантовым зеленым.....	539
<i>Е.К. Уродкова</i> Синтез наночастиц серебра в хитозанах различной молекулярной массы.....	544
<i>Н.С. Филимонов, Я.Г. Романович, Е.В. Телем</i> Ионно-химический синтез покрытий из нитрида углерода.....	548
<i>Е.М. Филоненко, Е.А. Булаева, Ю.А. Лутицкая</i> Влияние условий синтеза на морфологию керамических материалов на основе $\text{BaCeO}_3$ .....	553
<i>И. Хайруллина, Г.К. Чудинова, И.А. Наговицын</i> Получение и исследование влияния ионов церия на оптические свойства оксида цинка в тонких пленках.....	558
<i>Хоанг Вьет Хунг, М. А. Трубицын, Л. В. Фурда</i> Резорбируемость кальций-фосфатных биоматериалов, допированных карбонат- и силикат-анионами.....	561
<i>Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, В. Заяц</i> Определение сорбционной способности природных и модифицированных алюмосиликатов воронежской области.....	564
<i>Д.Н. Хризанфоров, А.Я. Самуилов, Д.Р. Алекбаев, Я.Д. Самуилов</i> Сравнительная характеристика получения метиловых и фениловых эфиров карбаминовой кислоты.....	569
<i>А.П. Худяков, Л.В. Затонская, В.А. Петухов, В.П. Смагин</i> Синтез и фотолюминесценция композиций на основе фторированных оксидов иттрия и алюминия.....	572
<i>Л.А. Шарапова, В.М. Никольский</i> Исследование динамики в составе воды реки Волги от истока до Твери.....	576
<i>Д.А. Шелехова, А.О. Плотникова</i> Координационные свойства 5,10,15,20-тетрафенил-21-оксо-порфирина и 5,10,15,20-тетрафенил-21-тиа-порфирина.....	580
<i>М.А. Шерметова, Н.Н. Герасименко</i> Нанопорошок кремния облучённый высокоэнергичными электронами.....	582
<i>Д.А. Шульга, И.Н. Кандрукевич</i> Устройство на основе диэлектрического барьерного разряда для озонирования воды.....	586
<i>М.А. Эшмухамедов, Т.В. Понамарёва, М.М. Кавкатбеков, И.К. Каюмова</i> Технологические возможности получения синтез - газа из бурых углей.....	588

<i>В.М. Юрк, А.В. Бельцева, Л.Н. Маскаева</i> Исследование состава и структуры пленок PBSE.....	590
<i>Н.В. Яковец, О.Н. Опанасенко, Н.П. Крутько</i> Исследование флокуляции и образования органических отложений в тяжелых нефтяных системах.....	595
<i>Н.В. Яковец, О.Н. Опанасенко, Н.П. Крутько</i> Оценка пористой структуры и удельной поверхности порошкообразного нефтяного дисперсного материала.....	599
<i>М.Е. Некрасова</i> Методы улавливания бензольных углеводородов из коксового газа.....	603
<i>Хейн Тху Аунг, А.В. Колесников, В.А. Колесников</i> Исследование эффективности на электрофлотационного процесса смеси гидроксидов тяжелых и цветных металлов в различных электролитах.....	608
<i>Г.М. Досанова, Н.Х. Талипов, И.А. Левицкий</i> Поведение вермикулитового сырья тебинбулакского месторождения при нагревании.....	613
<i>А.В. Блинов, А.Б. Голик, А.А. Гвозденко, В.Н. Крамаренко, Д.С. Кулешов, В.В. Раффа, Д.Г. Маглакелидзе</i> Получение и исследование микроструктуры поликомпонентной системы на основе диоксида кремния и двойного оксида железа.....	618
<i>А.А. Гвозденко, А.В. Блинов, А.А. Блинова, А.Б. Голик, В.В. Раффа, Д.Г. Маглакелидзе</i> Исследование кислотно-основных свойств компонентов нанокompозита на основе оксидов железа и кремния.....	621
<i>У.Э. Турубанова, Е.С. Соболева</i> Получение композиционного электрохимического покрытия на основе никеля и нитрида бора.....	625
<i>П.С. Шлепаков, И.В. Уваров, В.В. Наумов, В.Б. Световой</i> Деградация электродов в электрохимическом процессе переменной полярности.....	628
<i>П.Б.Кубрак, В.В.Яскедьчик, В.М.Кравченко, Н.О.Вусик</i> Исследование процессов электрохимического полирования, глянцеваия стали машиностроительного назначения с высокой концентрацией углерода в электролитах на основе органических растворителей.....	632
<i>А.В. Тарасевич, Е.Ю. Полещук, С.С. Мисюкевич, В.Г. Матыс</i> Пассивация гальванических цинковых покрытий с использованием оксокатионов циркония.....	637
<i>В.В. Саскевич, В.Г. Матыс, В.А. Аиуйко</i> Защитные свойства цинксодеждащих лакокрасочных покрытий на стали.....	641
<i>Лавицкая А.С., Алисиенок О.А., Шумская Е.Е.</i> Получение золя диоксида титана для фотоактивных тонких пленок.....	646
<i>Е.Н. Галаганова, Д.А. Сотников</i> Нейросетевое моделирование процесса внедрения функционального материала в фотонные кристаллы.....	648

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНО-  
ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ  
УЧЕНЫХ**

**ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
И ТЕХНОЛОГИИ – 2020**

В авторской редакции  
Ответственный за выпуск *О.А. Алисиенок*  
Компьютерная верстка *М.А. Осипенко, О.А. Алисиенок*

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.