

Новосибирский государственный технический университет
Казахский национальный университет имени аль-Фараби
Сибирское отделение Российской Академии наук

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛЫ
VII Международной Российско-Казахстанской
научно-практической конференции

г. Новосибирск, 28-30 апреля 2021 г.

НОВОСИБИРСК
2021

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)
X 463

Ответственный редактор
А.И. Апарнев

X 463 **Химические технологии функциональных материалов:**
материалы VII Международной Российско-Казахстанской научно-
практической конференции / отв. ред. А.И. Апарнев. – Новосибирск:
Изд-во НГТУ, 2021. – 310 с.

ISBN 978-5-7782-4398-9

В сборнике представлены материалы ежегодной научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов».

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии и химической технологии, химического материаловедения, экологии.

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)

ISBN 978-5-7782-4398-9

© Коллектив авторов, 2021

© Новосибирский государственный
технический университет, 2021

Novosibirsk State Technical University
Al Farabi Kazakh National University
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

CHEMICAL TECHNOLOGIES OF FUNCTIONAL MATERIALS

Proceedings of the VII International Russia-Kazakhstan
scientific-practical conference

Novosibirsk, April 28-30, 2021

NOVOSIBIRSK
2021

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)
X 463

Executive editor
A.I. Aparnev

The book was prepared at the Department of chemistry
and chemical technology, Novosibirsk state technical University

X 463 **Chemical technologies of functional materials:** Proceedings of the
VII International Russia-Kazakhstan scientific-practical conference / Execu-
tive ed. A.I. Aparnev. – Novosibirsk: NSTU Publisher, 2021. – 310 pp.

ISBN 978-5-7782-4398-9

The Proceedings contains materials of scientific-practical conference
«Chemical technologies of functional materials».

УДК 620.22-419 : 66.08 + 66.02] (063)

ISBN 978-5-7782-4398-9

© Composite authors, 2021
© Novosibirsk State
Technical University, 2021

УВАЖАЕМЫЕ УЧАСТНИКИ КОНФЕРЕНЦИИ!

В этом году мы проводим VII Международную Российско-Казахстанскую научно-практическую конференцию «Химические технологии функциональных материалов», традиционно организуемую Новосибирским государственным университетом и Казахским национальным университетом им. Аль-Фараби. В качестве соорганизаторов конференции выступил Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН. Эту, уже седьмую по счету, конференцию мы проводим в Новосибирске, – крупном промышленном и культурном центре России, столице сибирской науки. Тематика конференции охватывает широкий круг проблем, включающих научные основы процессов синтеза, модификации и изготовления функциональных материалов, исследование характеристик новых функциональных материалов, экологические аспекты получения функциональных материалов, процессы и аппараты химических технологий, физико-химические исследования каталитических процессов и катализаторов нефтехимии и нефтепереработки. В программу конференции включены пленарные и ключевые доклады известных специалистов из научно-исследовательских и образовательных учреждений России и Казахстана, занимающихся проблемами, связанными с синтезом, исследованием свойств новых материалов, а также с разработкой новых химических технологий.

Конференция является удобной научной площадкой для дискуссий, обмена опытом и установления рабочих контактов между вузовской наукой России и Казахстана в области химической технологии. В рамках конференции будет проведен конкурс лучших докладов студентов, аспирантов и молодых ученых.

В этом году проведение конференции осложнилось тяжелой эпидемиологической ситуацией, в которой оказался весь мир. В связи с этим, конференция будет проведена в дистанционном формате. Надеемся, что в следующем году нам удастся провести, ставшую уже традиционной, конференцию в обычном формате.

От имени Организационного комитета благодарим всех участников конференции за то, что нашли время и возможность принять участие в работе конференции, и внести вклад в общее дело развития российской и казахстанской науки. Мы особо признательны нашим казахстанским коллегам за помощь в организации и проведении конференции.

Желаем удачи студентам, аспирантам и молодым ученым и надеемся, что участие в конференции станет хорошей основой их будущих научных успехов.

*Заместитель Председателя
Организационного комитета Н.Ф. Уваров*

PRODUCTION OF LOW SULFUR COKE FROM HEAVY OIL RESIDUES

Buzayev N.A., Aubakirov Ye.A.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: buzayev.n@gmail.com*

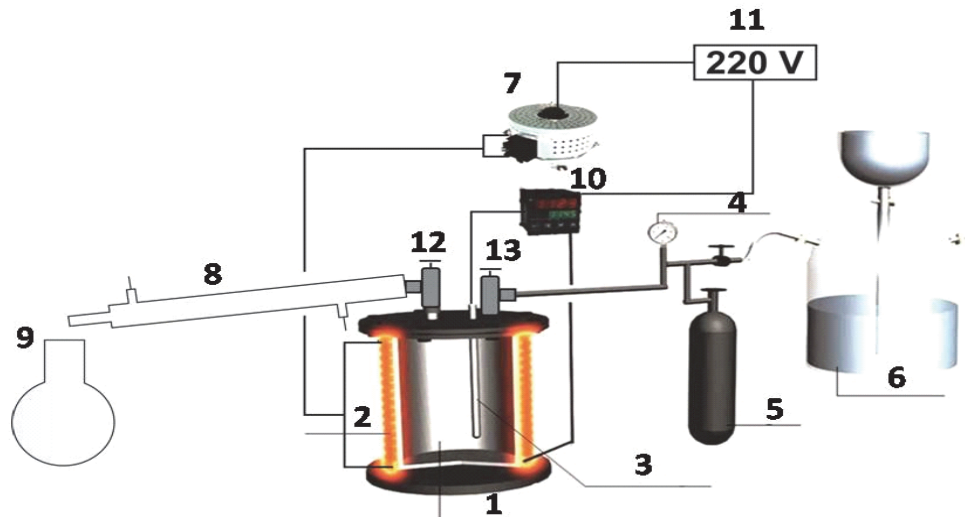
1. Introduction

The current state of the oil refining industry requires obtaining high-quality products that meet environmental requirements. An important issue is the deep processing of oil, as well as the use of oil waste as a raw material. The paper is devoted to study of the influence of various technological parameters during delayed coking of tar on the yield and physicochemical properties of hydrocarbon fuel components and solid-phase product - petroleum coke. As raw materials tar obtained from the Kumkol deposit (Kazakhstan) was applied. Heavy oil residues were coked at a temperature of 510°C and an overpressure of 0.5 MPa in a laboratory coking unit. It was found that the group hydrocarbon composition of gasoline fraction is consisting mainly from isoparaffin (22.04%) and naphtenic compounds (22.15%), kerosene fraction from paraffin (19.42%) and isoparaffin (25.79%) and diesel fraction composition comprise paraffin (26.04%). Raman scattering at 1165 cm⁻¹ belong to CC aromatic and C = C region and indicates a high crystallinity of the coke structure. Coke is obtained with more developed specific surface 6.76 m²/g. The volume of the liquid product is 12.06 g (60.3%) and gas evolution amounted 5%.

2. Experimental part

2.1. Coking laboratory unit

Laboratory installation for coking process (figure 2.1) is designed for high pressure and temperature operation.



*Figure 2.1. Installation for the production of low-sulfur coke by using a recycling agent:
1 – reactor; 2 – oven; 3 – thermocouple; 4 – manometer; 5 – inert gas (N₂);
6 – gasometer; 7 – laboratory autotransformer; 8 – reflux condenser; 9 – receiver;
10 – display; 11 – current source; 12, 13 – valves.*

During the experiment, we used LATR to heat the reactor to the required temperature. The experiment was carried out at 490-520°C. The volume of the experimental reactor was 200 ml. Duration of work - 4 hours. A thermocouple was built into the reactor to determine the test temperature. The process uses a reflux condenser to condense the steam during the process. Receiving flasks were installed after the refrigerator for bottling coke distillates.

2.2. Method of coking process

First of all, the feed is introduced into the reactor for the coking process. 8 g of resin and 12 g of recycling agent were used as raw materials. After placing the raw materials in the reactor, he closes the reactor cover with special bolts. To maintain the coking process in an inert medium, gaseous nitrogen is blown in the reactor. After an inert medium in the reactor, the pressure is increased to 0.4-0.5 MPa. After you have checked the tightness of the system, we begin the process.

The furnace is heated using LATR, supplying the necessary current. A screwdriver is used to control the required pressure of 0.4-0.5 MPa. If the pressure exceeds 0.4-0.5 MPa, the overpressure is discharged by a screw. The temperature of the system increases depending on the current LATR and is determined by a thermocouple. When the system temperature reaches 365°C we turn on the timer. After reaching this temperature after 3 hours, all the pressure in the system is exhausted, and another 1 hour is maintained under the process pressure. The temperature ranges between 490-520°C.

During coking, the gases are condensed using a refrigerator and liquid products are collected in a flask. Collects separated gases in a gas meter. When the process is completed, turn off the oven, LATR and refrigerator. After cooling the reactor, coke is collected. The distillates isolated are separated into atmospheric distillation fractions. The products are transferred for chromatographic analysis.

3. Results and discussion

3.1. Physical properties of coke obtained from coking process

The physical properties of the liquid products obtained by coking heavy oil residues in the presence of the recycling agent change with increasing boiling point during injection. According to table 3.1 we can see the dependence in the density increasing with increasing boiling point of liquid products of coking. Conversely, with increasing boiling point, iodine content was reduced. Reduction of iodine value can be explained by high temperature intolerance of unsaturated hydrocarbons in liquid products.

Table 3.1. Physical indicators of coke and liquid products

	Gasoline (0-180°C)	Light gas oil (180-240°C)	Heavy gas oil (240-320°C)
Density, g/cm ³	0.775	0.812	0.893
Iodine value, J ₂ /100	92.0	78.0	–
Viscosity, mm ² /s	0.703	1.641	–
Refractive index	1.4256	1.4518	1.5615
	Ash content, mass. %		
Coke	0.320		

3.2. The results of the chromatographic analysis of the obtained liquid products

The results of chromatographic analysis of fractions of gasoline, light gas oil and heavy gas oil by atmospheric distillation obtained by coking heavy oil waste in the presence of a recycling agent at two different temperature conditions are shown below.

As we know that normal chemical content of fractions and comparing the results that taken in our work which given in tables 3.2, 3.3 we can see that paraffin content in our fractions in both cases shows same results but naphthene content of distillates is not reached literature data. Also, aromatic composition of gasoline and gas oil fractions of experiment at condition of 520°C gasoline fraction is higher than normal. Light gas oil and heavy gas oil distillates has conformity with literature data.

To study the chemical compositions of liquid products, gas chromatography with mass flame ionization detection (GC-FID) was used. GC-FID analyzes were carried out on liquid products with boiling points up to 320°C obtained from processes. From the output of the analysis of GC-FID liquid products, compounds whose spectra have a quality of compliance with the NIST library of more than 90% were selected.

The results of the GC-MS analysis of a liquid product with a boiling point up to 320°C obtained from a process are shown in tables 3.3.

The results of experimental analysis (at 520°C), basically, a gasoline fraction ($T_b \leq 180^\circ\text{C}$) obtained from a process consists of approximately equal 15-17% content of alkane, isoalkane, alkene, cyclic and polyaromatic hydrocarbon compounds. In gasoline we can see that the below the half of whole content of product composition consist from polyaromatic hydrocarbons and others are has more or less same results. Alkanes, alkenes and polyaromatic compounds amount is the similar near to 16%. Cyclic (10.36) and isoalkanes (23.59) relatively shows the lowest and the highest indexes.

The results of heavy gas oil (280-320°C) fraction are similar in both experimental conditions. Composition of alkanes (26.04) and (27.67) also polyaromatic (36.77) and (22.92) respectively to experiments at 510°C and 520°C has major share and other hydrocarbons shows insignificant percentages. Compounds, the spectra of which correspond to a NIST library of more than 90%, amounted to 62.73 mass. % in first case and 67.26 mass. % in second case. Compounds such as nonadecane, pentadecane, anthracene and eicosane demonstrates high percentage than others at 510°C experiment and in 520°C the nonadecane, octadecane and heneicosane have high amounts.

Table 3.2. Normal chemical composition of fractions

Fractions/HC content	Paraffin, %	Naphtene, %	Aromatic, %
Gasoline	20-60	20-50	5-25
Light gas oil	10-40	20-60	7-22
Heavy gas oil	40-75	20-50	6-22

Table 3.3. Chemical composition of fractions of process at 520°C

Group chemical composition of hydrocarbons	Gasoline fraction, 0-180°C	Light gas oil fraction, 180-240°C	Heavy gas oil fraction, 240-320°C
Alkanes	11.21	15.74	27.67
Isoalkanes	7.7	23.59	9.24
Alkenes	8.2	15.97	10.35
Cyclic compounds	13.53	10.36	6.73
Polyaromatic hydrocarbons	45.33	15.84	22.92

3.3. The microstructure and morphology of coke

Using a scanning electronic microscope, the microstructure and morphology of coke obtained using a recirculating agent with different surface conditions was studied.

The surface morphology of cokes obtained at a temperature of 520°C degrees was evaluated using a JEOL JSM-6460 LV scanning electron microscope. To study the surface of the obtained products, the analysis was carried out at an increase of 2000 times.

The samples obtained as a result of synthesis were examined using a scanning electron microscope. Samples are conglomerates of coke of various diameters and lengths. So, the diameter of the obtained coke varies in a wide range from 643 nm to 1.81 μm , and the length is from 409.0 nm to 3.20 μm . Coke particles encapsulated in the carbon layer are also observed. The electron microscopy study of the coke surface of the first sample indicates the presence of a fairly dense finely dispersed amorphous surface with distinct light inclusions of spherical shape, which are clearly visible with increasing scale (figure 5 b).

By comparing microelectronic photographs of cokes at 520°C (figure 3.2 b), one can trace the enlargement and prioritization of a sharper outlined contour of coke particles in the first case, due to the formation of hollow structures and individual point inclusions that are detected with an increase in resolution (figure 3.2 a). And in the second, microelectronic photographs (figure 3.2 b) of coke is demonstrated by scattered small white and inhomogeneous particles in shape and size. From this we can conclude that coke at 520°C (figure 3.2 b) are represented by a better developed structure than in case of high temperature regime of process.

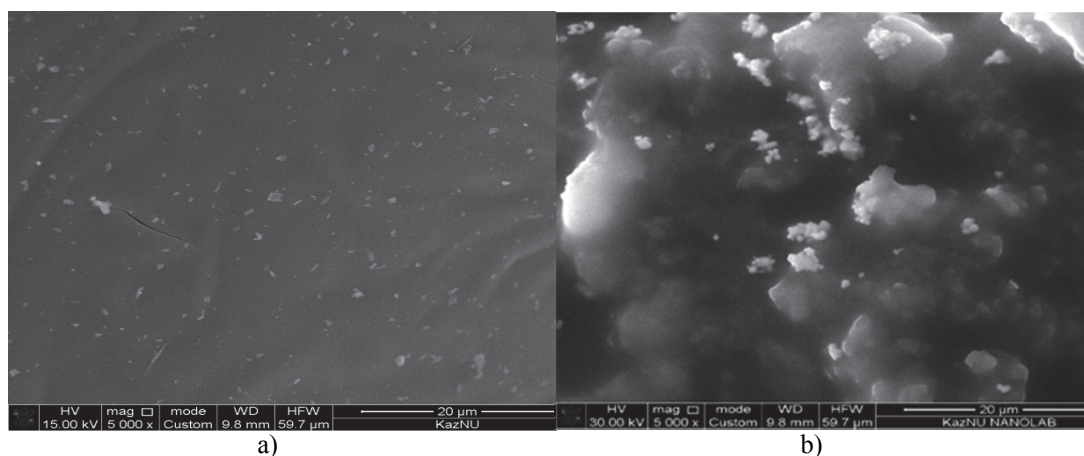


Figure 3.2. 2000 times zoom SEM micrographs of coke obtained:
a) without recycling agent; b) with recycling agent at 520°C

3. Conclusion

First stage of work is demetallization and deasphaltization of tar to decrease the metal and sulfur content and yield of desired product. From heavy oil residue in the presence of recycling agent was obtained 22,65 % of coke. By looking at the structure, coke contains many chemical bonds and connections. The coke structure proved by determining of ash content and total moisture. Ash content 7.14 (500°C), 6.82 (510°C) and total moisture 0.553 (500°C), 0.332 (510°C).

The hydrocarbon group composition of the coke produced during the coking process was determined by Raman spectroscopy. It has been discovered that C-C bond and aromatic linkage affects the long formation of coke. The presence of graphite increases the coke's stiffness. Chemical bonds and compounds have a great impact on coke build-up. Thus, we show that it is possible to obtain low sulfur coke from heavy oil residue.

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ГЕКСЕНА-1 НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Каирбеков Ж., Суймбаева С.М.*, Джелдыбаева И.М.,
Кайыржанова К.Б.

*НИИ Новых химических технологий и материалов,
НАО КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
e-mail: saltanat_suimbayeva@mail.ru

Одним из крупнотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки является каталитическое гидрирование ненасыщенных углеводородов. Процессы гидрирования получили актуальность в силу наличия в олефиновых газовых потоках примесей ацетиленовых и диеновых углеводородов, удаление которого является важной задачей. Хотя разработан ряд процессов жидкостной очистки с применением растворителей для избирательного удаления ацетиленовых углеводородов, более экономичным оказывается их избирательное каталитическое гидрирование без вовлечения в реакцию самих алкенов [1,2].

Способность металлов VIII группы периодической системы элементов катализировать реакцию миграции двойной связи по углеродной цепи и *цис-транс* превращения при гидрировании олефиновых углеводородов описана в ряде работ [1-5]. Установлено, что металлы VIII группы влияют на характер этих побочных реакций по-разному. Это объясняется различным содержанием и состоянием водорода, сорбированного этими металлами [3], а также фазовым составом и модифицирующими добавками исходных сплавов [2, 5]. При этом данные, имеющиеся в различных работах, резко отличаются. Эти отличия авторы работы [5] связывают с различиями в способах приготовления катализаторов.

Для повышения эффективности селективного гидрирования высоконасыщенных примесей в углеводородных потоках необходим целенаправленный подход к выбору каталитической системы, которая должна удовлетворять определенному комплексу требований. К ним относятся: высокая активность катализатора в процессе гидрирования, позволяющая доводить конверсию примесей практически до 100 %, высокая селективность катализатора по алкену (не ниже 80 %), стабильность работы катализатора, нечувствительность катализатора к отравлению продуктами реакции, простота получения, легкость регенерации и низкая себестоимость катализатора.

В настоящее время в промышленности в качестве катализаторов селективного гидрирования используются различные нанесенные катализаторы, позволяющие увеличить поверхность активного компонента, предотвратить спекание и сэкономить дорогостоящий металл. В качестве активных компонентов нанесенных катализаторов гидрирования кратных углерод-углерод связей в промышленности используются металлы платиновой группы: Pt, Rh, Ru, Pd, нанесенные на носители. Несмотря на высокую избирательность гидрирования, применение катализаторов, содержащих благородные металлы, увеличивает себестоимость процесса. Наиболее применимым является катализатор гидрирования на основе никеля, обладающий высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью по сравнению с катализаторами на основе благородных металлов [2].

В данной работе нами был изучен процесс гидрирования гексена-1 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах, результаты которого приведены в таблице и на рисунке.

Сильное влияние на каталитическую активность и изомеризующую способность скелетного никелевого катализатора при гидрировании гексена-1 оказывает модифициро-

вание скелетного никеля различными металлами (табл.) что может быть связано с изменением энергетического состояния адсорбированного водорода на поверхности катализатора.

Гидрирование гексен-1 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах

Состав сплава	Содержание Ni-Al-Me, масс.%	$W_{C=C}$	$\Delta E_{нач.}$	$K_{миг}$	S_t
Ni-Al	50-50	120	210	0,68	0,76
Ni-Al-Cu	30-60-10	295	130	0,44	0,75
Ni-Al-Zn	28-36-36	275	260	0,53	0,75
Ni-Al-Zr	45-50-5	117	210	0,64	0,79
Ni-Al-Pb	40-50-10	196	160	0,61	0,77
Ni-Al-Ta	45-50-5	210	190	0,62	0,77
Ni-Al-Cr	47-50-3	110	180	0,56	0,78
Ni-Al-Mn	40-50-10	58	160	0,55	0,79
Ni-Al-Fe	45-50-5	82	190	0,79	0,80
Ni-Al-Ti-Cr	44-50-3-3	95	230	0,52	0,76

* $W_{C=C}$ – удельная активность катализатора при гидрировании гексена-1, $см^3 H_2/мин \cdot г Ni$; $\Delta E_{нач.}$ – начальное смещение потенциала катализатора, мВ; S_t – стереоспецифичность (цис-гексен-2 / транс-гексен-2).

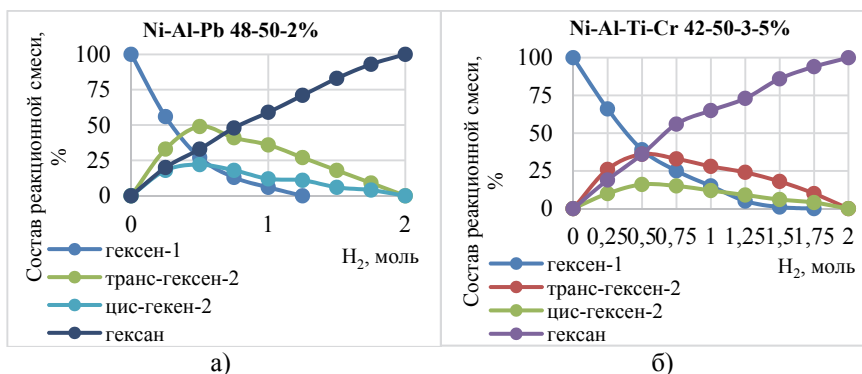
По данным таблицы видно, что результаты хроматографического анализа свидетельствуют о высокой активности модифицированных скелетных никелевых катализаторов в реакции миграции -C=C- связи при гидрировании гексена-1. Модифицирование скелетного никелевого катализатора Fe увеличивает коэффициент миграции ($K_{мигр}$) от 0,68 до 0,79, а добавки Cu, Zn, Zr, Cr, Mn, Pb, Ta, Ti-Cr снижают способность катализатора перемещать -C=C- связь ($K_{мигр} = 0,44-0,64$).

Сильное влияние на каталитическую активность и изомеризующую способность скелетного никелевого катализатора при гидрировании гексена-1 оказывает модифицирование скелетного никеля различными металлами (табл.) что может быть связано с изменением энергетического состояния адсорбированного водорода на поверхности катализатора.

По данным таблицы видно, что результаты хроматографического анализа свидетельствуют о высокой активности модифицированных скелетных никелевых катализаторов в реакции миграции -C=C- связи при гидрировании гексена-1. Модифицирование скелетного никелевого катализатора Fe увеличивает коэффициент миграции ($K_{мигр}$) от 0,68 до 0,79, а добавки Cu, Zn, Zr, Cr, Mn, Pb, Ta, Ti-Cr снижают способность катализатора перемещать -C=C- связь ($K_{мигр} = 0,44-0,64$).

Активность катализатора возрастает при введении в исходный сплав металлов Cu, Zn, Pb, Ta ($W = 196-295 \text{ см}^3/мин \cdot г Ni$), а добавки Mn, Fe, Ti-Cr уменьшают ее ($W = 58-95 \text{ см}^3/мин \cdot г Ni$), в то время, как влияние компонентов Cr и Zr незначительно ($W = 110-117 \text{ см}^3/мин \cdot г Ni$). Наиболее прочная адсорбция гексена-1 наблюдается на катализаторах, содержащих Zn, Zr ($\Delta E = 210-260$ мВ). Легирование сплава Cu, Pb, Cr, Ta, Mn, Fe и Cr приводит к уменьшению ее ($\Delta E = 130-190$ мВ).

Таким образом, показано, что активность многокомпонентных скелетных никелевых катализаторов в значительной мере обусловлена природой добавок, вводимых в исходный сплав. Введение Cu, Pb и Ta приводит к росту активности ($W = 196-295 \text{ см}^3/мин \cdot г Ni$). Добавки Zr, Mn, Fe, Cr и Mo-Cr не оказывают существенного влияния на активность катализатора.



Изменение состава реакционной смеси в ходе гидрирования гексен-1 на скелетном никеле из Ni-Al-Pb (а) и Ni-Al-Ti-Cr (б) сплавов. (Условия: $m_{\text{кат}} = 0,4$ г, $T = 20^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа, $V_{\text{раст-ль}} = 25$ мл, $m_{\text{гексена}} = 2,23$ м/моль)

Литература

1. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. - Алма-ата, Наука, 1979. 364 с.
2. Сокольский Д.В., Друзь В.А. Введение в теорию гетерогенного катализа. - М., Высшая школа, 1981. 215 с.
3. Казанский Б.А. Каталитические превращения углеводородов. - М.: Наука, 1968. с. 632.
4. Фасман А.Б., Пушкарева Г.А., Тимофеева В.Ф. Изомеризация гексена-1 при гидрировании на никелевых катализаторах Ренея //Ж. физ. химии. -1978. Т.52. - С.358.
5. Bond G.C. Webb G. Ru and Os as hydrogenation catalysts. - J. Catalysis. – 1962. - V.1. p.74.

APPLICATIONS OF CATALYSTS IN OIL AND GAS INDUSTRY

Abdollah Esmaili, Yermek Aubakirov, Kanapiyeva Fatima Mukhidinovna, Khamkenko Anastassiya, Kalamgali Tanakoz, Maksotova Kuralay, Buzayev Nurdaulet Amanzholuly

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
esmailyabdollah@gmail.com*

Abstract

A catalyst is a substance which speeds up a reaction, but is chemically unchanged at the end of the reaction. Most of all commercially produced chemical products involve catalysts at some stage in the process of their manufacture. Petroleum refining makes intensive use of catalysis for alkylation, catalytic cracking, naphtha reforming and steam reforming. Even the exhaust from the burning of fossil fuels is treated via catalysis: Catalytic converters, typically composed of platinum and rhodium, break down some of the more harmful byproducts of automobile exhaust. Some of the largest-scale chemicals are produced via catalytic oxidation, often using oxygen. Many other chemical products are generated by large-scale reduction, often via hydrogenation. Bulk polymers derived from ethylene and propylene and polyesters and polyamides are often prepared via catalysis. In this paper, we discuss about uses of catalysts in oil and gas industry.

Introduction

In a general sense, anything that increases the rate of a process is a "catalyst". Catalytic reaction has a lower rate-limiting free energy change to the transition state than the corresponding uncatalyzed reaction, resulting in a larger reaction rate at the same temperature. Catalysts may affect the reaction environment favorably, e.g. acid catalysts for reactions of carbonyl compounds, form specific intermediates that are not produced naturally. Although catalysts are not consumed by the

reaction itself, they may be inhibited, deactivated or destroyed by secondary processes. The production of most industrially important chemicals involves catalysis. Similarly, most biochemically significant processes are catalytic.

A catalyst works by providing an alternative reaction pathway to the reaction product. The rate of the reaction is increased as this alternative route has lower activation energy than the reaction route not mediated by the catalyst. Catalysts generally react with one or more reactants to form intermediates that subsequently give the final reaction product, in the process regenerating the catalyst. As a catalyst is regenerated in a reaction, often only small amounts are needed to increase the rate of the reaction. In practice, however, catalysts are sometimes consumed in secondary processes. The presence of the catalyst opens a different reaction pathway (shown in red) with lower activation energy. The final result and the overall thermodynamics are the same.

Most of all commercially produced chemical products involve catalysts at some stage in the process of their manufacture. Petroleum refining makes intensive use of catalysis for alkylation, catalytic cracking, naphtha reforming and steam reforming. Even the exhaust from the burning of fossil fuels is treated via catalysis: Catalytic converters, typically composed of platinum and rhodium, break down some of the more harmful byproducts of automobile exhaust. Some of the largest-scale chemicals are produced via catalytic oxidation, often using oxygen. Many other chemical products are generated by large-scale reduction, often via hydrogenation. Bulk polymers derived from ethylene and propylene and polyesters and polyamides are often prepared via catalysis. Many fine chemicals are prepared via catalysis; methods include those of heavy industry as well as more specialized processes that would be prohibitively expensive on a large scale.

Types of catalytic reactions

Catalysts can be divided into two main types - heterogeneous and homogeneous. In a heterogeneous reaction, the catalyst is in a different phase from the reactants. Typical examples involve a solid catalyst with the reactants as either liquids or gases. In most of heterogeneous catalysis, one or more of the reactants are adsorbed on to the surface of the catalyst at active sites. There is some sort of interaction between the surface of the catalyst and the reactant molecules which makes them more reactive. A good catalyst needs to adsorb the reactant molecules strongly enough for them to react, but not so strongly that the product molecules stick more or less permanently to the surface.

In a homogeneous reaction, the catalyst is in the same phase as the reactants. This has the catalyst in the same phase as the reactants. Typically everything will be present as a gas or contained in a single liquid phase. The examples contain one of each of these.

Catalysts in Refining and Petrochemical Industry

Cracking is the name given to breaking up large hydrocarbon molecules into smaller and more useful bits. This is achieved by using high pressures and temperatures without a catalyst, or lower temperatures and pressures in the presence of a catalyst. The source of the large hydrocarbon molecules is often the naphtha fraction or the gas oil fraction from the fractional distillation of crude oil (petroleum). These fractions are obtained from the distillation process as liquids, but are re-vaporized before cracking.

The hydrocarbons are mixed with a very fine catalyst powder. The whole mixture is blown rather like a liquid through a reaction chamber. Because the mixture behaves like a liquid, this is known as fluid catalytic cracking (or fluidized catalytic cracking). The catalyst is recovered afterwards, and the cracked mixture is separated by cooling and further fractional distillation.

Hydrocarbons used in petrol (gasoline) are given an octane rating which relates to how effectively they perform in the engine. A hydrocarbon with a high octane rating burns more smoothly than one with a low octane rating. In order to raise the octane rating of the molecules found in petrol (gasoline) and so make the petrol burn better in modern engines, the oil industry rearranges straight chain molecules into their isomers with branched chains.

Reforming is another process used to improve the octane rating of hydrocarbons to be used in petrol, but is also a useful source of aromatic compounds for the chemical industry. Aromatic compounds are ones based on a benzene ring. The original molecules are passed as vapors over the solid catalyst. Reactions occur (as above) but, in addition, chain molecules get converted into rings with the loss of hydrogen.

We probably could not imagine life in future without polymers. Almost everything today can be, and is, made from "plastic". But this is an inaccurate term, since plastics are only a sub-set of the world of polymers. The most common polymers are poly-olefins, especially polyethylene and polypropylene. However, efficient ways of producing these vital materials are only the result of recent discoveries and have been dependant on the chemistry of catalysts.

Catalysts in Chemistry

Benzene is treated with a mixture of concentrated nitric acid and concentrated sulphuric acid. The concentrated sulphuric acid is acting as a catalyst. Because everything is present in the same liquid phase, this is a good example of homogeneous catalysis. Ethene is mixed with steam and passed over a catalyst consisting of solid silicon dioxide coated with phosphoric acid. Because the catalyst is in a different phase from the reactants, this is an example of heterogeneous catalysis. Esters are what are formed when an organic acid reacts with an alcohol in the presence of concentrated sulphuric acid as the catalyst. Everything is present in a single liquid phase, and so this is an example of homogeneous catalysis.

Epoxyethane is manufactured by reacting ethene with a limited amount of oxygen in the presence of a silver catalyst. Because the solid silver is catalysing a gas reaction, this is an example of heterogeneous catalysis. Benzene reacts with chlorine or bromine in the presence of a catalyst. The catalyst is either aluminium chloride or iron. Strictly speaking iron isn't a catalyst, because it gets permanently changed during the reaction. It reacts with some of the chlorine or bromine to form iron (III) chloride which act as the catalyst and behave exactly like aluminium chloride in these reactions.

Alkylation involves replacing a hydrogen atom on a benzene ring by an alkyl group like methyl or ethyl. This is another example of the use of aluminium chloride as a catalyst. Benzene is treated with a chloroalkane in the presence of aluminium chloride as a catalyst. The equation shows the reaction using a methyl group, but any other alkyl group could be used in the same way. In catalytic decomposition of hydrogen peroxide, solid manganese (IV) oxide is often used as a catalyst in this reaction. Oxygen is given off much faster if the hydrogen peroxide is concentrated than if it is dilute.

Effect of Catalysts on Reaction Rates

To increase the rate of a reaction you need to increase the number of successful collisions. One possible way of doing this is to provide an alternative way for the reaction to happen which has a lower activation energy. Adding a catalyst has exactly this effect on activation energy. A catalyst provides an alternative route for the reaction. That alternative route has lower activation energy. In the chemistry, if particles collide with enough energy they can still react in exactly the same way as if the catalyst wasn't there. It is simply that the majority of particles will react via the easier catalyzed route. The only difference between catalyzed reaction and un-catalyzed reaction is that the activation energy is different. There is no effect on the energy of the reactants or the products. The ΔH for the reactions is the same.

Based on the effect of catalysts on the rate of reaction, we can divide catalysts into two groups: Positive and Negative Catalysts. Usually when someone refers to a catalyst, they mean a positive catalyst, which is a catalyst which speeds up the rate of a chemical reaction by lowering its activation energy. There are also negative catalysts or inhibitors, which slow the rate of a chemical reaction or make it less likely to occur.

Catalysts and Environment

Three-way catalysts are used to control emissions from petrol engines. The catalyst uses a ceramic or metallic substrate with an active coating incorporating alumina, ceria and other oxides and combinations of the precious metals - platinum, palladium and rhodium. Three-way catalysts operate in a closed-loop system including a lambda or oxygen sensor to regulate the air: fuel ratio on petrol engines. The catalyst can then simultaneously oxidize CO and HC to CO₂ and water while reducing NO_x to nitrogen.

Oxidation catalysts convert carbon monoxide (CO) and hydrocarbons (HC) to carbon dioxide (CO₂) and water but have little effect on nitrogen oxides (NO_x). They are now rarely used on petrol cars in Europe because of the advantages of three-way catalysts, but they are still used in some parts of the world where emissions legislation is less stringent. They may also be used on some busses running on compressed natural gas (CNG), motorcycles and for applications such as small petrol engines for hand-held equipment.

In the catalytic converter, there are two different types of catalyst at work, a reduction catalyst and an oxidation catalyst. Both types consist of a ceramic structure coated with a metal catalyst, usually platinum, rhodium and/or palladium. The idea is to create a structure that exposes the maximum surface area of catalyst to the exhaust stream, while also minimizing the amount of catalyst required, as the materials are extremely expensive. Some of the newest converters have even started to use gold mixed with the more traditional catalysts. Gold is cheaper than the other materials and could increase oxidation, the chemical reaction that reduces pollutants. Most modern cars are equipped with three-way catalytic converters. This refers to the three regulated emissions it helps to reduce.

Conclusions

We probably could not imagine life in future without catalysts. Oil and gas and petrochemical industries are depend on chemical reactions and chemical reactions are depend on catalysts to run faster and better, so we can say that petroleum industry depend on catalysts completely.

Acknowledgement

The authors wish to express thier sincere thanks and gratitude to the heads and managers of al-Farabi Kazakh National University for their help and encouragements in connection with this study.

References

1. W.P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology" McGraw-Hill, 1969.
2. Myron L Bender, Makoto Komiyama, Raymond J Bergeron "The Bioorganic Chemistry of Enzymatic Catalysis" Wiley-Interscience, Hoboken, U.S., 1984
3. Masel, Richard I. "Chemical Kinetics and Catalysis" Wiley-Interscience, 2001.
4. "Recognizing the Best in Innovation: Breakthrough Catalyst". *R&D Magazine*, September 2005.
5. Hinton, W.S., Lane, A.M., "Characteristics of municipal solid waste incinerator fly ash promoting the formation of polychlorinated dioxins," *Chemosphere*, Vol. 22, 1991.
6. Gullett, B., Bruce, K., Beach, L., "Formation of Chlorinated Organics During Solid Waste Combustion," *Waste Management and Research*, Vol. 8, 1990.
7. Hagenmaier, H.; Kraft, M.; Brunner, H.; Haag, R., "Catalytic effects of fly ash from waste incineration facilities on the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans," *Environmental Science and Technology*, Vol. 21, 1987.
8. Kobylecki, R., Ohira, K., Ito, I., Fujiwara, N. and Horio, M., "Dioxin and Fly Ash Free Incineration by Ash Pelletization and Reburning," *Environmental Science and Technology*, Vol. 35, 2001.

TECHNOLOGIES FOR REMOVING SULFUR FROM HEAVY CRUDE OIL

**Abdollah Esmaili, Yermek Aubakirov, Kanapiyeva Fatima Mukhidinovna,
Khamkenko Anastassiya, Kalamgali Tanakoz, Maksotova Kuralay**

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
esmailyabdollah@gmail.com*

Abstract

Removing sulfur is a stinky proposition for oil refineries. Petroleum industry is tightening limits on the sulfur content of gasoline at the same time the crude oil coming out of the ground is becoming increasingly "sour," or sulfurous. Success in applying today's sulfur-removal methods to heavy crude oil depends primarily on the oil's concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons, not on the nature of the oil's sulfurous molecules. On the basis of newly developed analytical methods, pilot-scale hydrotreating tests, and kinetics investigations of several heavy oils, the researchers conclude that three-ringed and larger polycyclic aromatic hydrocarbons, such as anthracene, reduce the effectiveness of heavy-oil desulfurization by blocking the access of sulfur compounds to catalysts' active sites. Refineries separate crude oil by boiling point, which is related to density. Heavier fractions contain more sulfur, and too much renders the petroleum useless. Decades ago oil refineries adopted a process called hydrodesulfurization (HDS) to strip sulfur atoms from oil molecules. Sulfurous fractions are mixed with hydrogen and a cobalt-molybdenum catalyst, yielding hydrogen sulfide. Providing hydrogen for the process is expensive, and as oil get more sour, higher pressures and more stable catalysts are needed to break the sulfur bonds. Sourer oils also tend to be heavier, which requires further refining and brings along nitrogen and heavy metals, which foul the catalyst. Alternative technologies floated in recent years include sulfur-eating bacteria and sulfur-oxidizing reagents, and some experts see room for better-designed catalysts, too. These methods tend to operate on the distilled fractions, but pretreatment of the crude oil itself may be an attractive option. One pretreatment option may be ultrasound. When blasted with ultrasonic waves, liquids can undergo a process called acoustic cavitation, in which bubbles form and violently implode. Refineries would have to integrate such units into their process, combining pretreatment and post-treatment. The treatment would make downstream desulfurization more efficient, and the capital investment would be only 5 percent that of HDS. To deal with heavy oils, refineries would typically thermally "crack" the oil (that is, cook it) and then treat the liquid products. This paper will review some of the technologies for removing sulfur from heavy crude oil.

Introduction

Our modern technological society relies very heavily on fossil fuels as an important source of energy. Future demands for petroleum is centered on the use of heavy and extra-heavy oil, which is difficult to produce, transport and refine. An assessment is made on the types and sources of heavy crude as feed stocks for the conventional upgrading technology, including the requirements for stringent environmental regulations. Crude oil as it comes from the ground is of little use and must undergo a series of refining processes which converts it into a variety of products - petrol for cars, fuel oil for heating, diesel fuels for heavy transport, bitumen for roads. Urgent demand for feed and strict laws of environmental protection make it important for refiners to remove sulfur from heavy oil to be able to convert it into lighter and more valuable products efficiently. The sulfur content in crude oil available from various sources ranges from 0.03 to values as high as 8.0% by weight. These high levels of sulfur must be removed before the crude oil is processed because combustion of this oil would result in severe environmental pollution, leading to acid rain.

Regulations concerning maximum sulfur contents of oil and subsequent Sox emission upon combustion are becoming increasingly more stringent. At the same time, crude oils are becoming heavier and contain increasing amounts of sulfur. With growing worldwide demand for petroleum products, considerable attention has been paid to upgrading heavy and residual oils to middle distillates. It has been a challenge to process crude oils because of the large sizes and structural complexity of the crude oil molecules, their high boiling point range, and their high contents of sulfur, nitrogen and metals. At the same time, crude oils in many existing reserves are heavier and higher in sulfur contents than those already recovered. As a consequence, there is a growing interest in research and development for converting heavy feedstocks into lower boiling products of high

quality with low sulfur content. Worldwide, the sulfur content of light oils was recently limited to 500 ppm. It is expected that further reduction in both the sulfur and aromatics contents of distillate fuels will be required by regulations in the near future. A further problem is the need to desulfurize gasoline. Sulfur in gasoline diminishes the efficiency of an automobile's catalytic converter resulting in increased NO and hydrocarbon emissions. The principal technical problem with hydrodesulfurization of gasoline is that with conventional catalysts, olefin hydrogenation and, therefore, loss of octane number accompanies sulfur removal. Generally, in order to meet the lowest S levels proposed, the economic penalty resulting from the loss in octane is prohibitive. Therefore, hydrodesulfurization (HDS) of heavy petroleum feedstocks to produce distillate fuels, particularly gasoline, has become an important research subject.

It is well accepted that the crude oils available to refineries are becoming heavier. Meanwhile, the demand for high value products such as gasoline and middle distillates is increasing. The trend towards heavy feedstock and urgent demand for high quality products as well as tightening fuel regulations are presenting new challenges for refineries. Among them, how to improve product quality and maximize returns from the bottom-of-the-barrel is significant. To meet these challenges, a lot of efforts have been committed and a number of heavy oil purification technologies have been. Among all these commercially applied options are technologies for removing sulfur from heavy crude oil. Sulfur is removed from the crude during processing and used in liquid form in the manufacture of fertilizers. The need for better technology for refining the heavy oil into clean liquid fuels is becoming acute. Environmental restrictions on both the refining process and the refined products are becoming more stringent. At the same time, light sweet crude worldwide are being replaced with high sulfur, asphaltenic crude. Of the oils separated out from the original crude (refinery gas, gasoline, kerosene, light and heavy gas oils and asphalt), only refinery gas can be used. All the others require some further treatment before they can be made into the final product. This firstly involves the removal of sulfur (as it interferes with the success of some later processes) and then the chemical conversion of the oils into more desirable compounds. Crude oils are also classified by sulfur content, which varies significantly across crude types. Sulfur is a natural crude oil contaminant that has a negative impact on both refinery processing and final product quality. Within a refinery, high sulfur levels can lead to more-rapid corrosion and can degrade equipment performance; it can also increase emissions of sulfur compounds into the air. Sulfur in refined products also leads to undesirable emissions of sulfur compounds from the transportation fleet and can interfere with the performance of automotive emission control systems. The sulfur content of finished products is highly controlled and is the primary constituent of concern in past and future environmental regulations.

Heavy Oil Hydro-processing Technologies

Treating processes involve the removal of undesired chemicals (i.e., sulfur, nitrogen, heavy metals) from refinery streams. The primary treating process is hydro treating (also referred to as hydrodesulfurization and hydro refining), which typically employs hydrogen under medium- to high-pressure conditions to desulfurize various intermediate gas-oil streams before they are further processed into gasoline or diesel blend stocks. It is also used on a wide range of intermediate or final product streams from naphtha to heavy residue. Hydro treating also is used to address reliability, emission control, and cleaner fuel concerns. In the role of treating intermediate product, it is used before reforming to remove sulfur to protect the catalyst and before catalytic cracking to reduce sulfur emissions, eliminate nitrogen and metal contaminants, reduce product sulfur, and improve cracking yields. On the product side, it is used to meet final product sulfur specifications for gasoline, jet fuel, and distillates. Hydro treating can also improve other product characteristics. Catalytic hydro-processing is one of the most promising technologies for conversion of heavy oils. The process can convert heavy oils into high-value products with simultaneous hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrodemetallization (HDM) and Conradson Carbon Removal

(HDCCR) and asphaltene conversion in the presence of catalysts and hydrogen under high pressure condition. Nowadays, the hydro processing technology is well established and has been extensively practiced in refineries worldwide. Various residue hydroconversion processes are now commercially employed using fixed bed, moving bed, ebullated bed, slurry bed or a combination. These processes are different from one another in terms of method, feeds tocks and products.

Refining Crude Oil

Crude oil is a mixture of many hydrocarbons that has to be refined before it can be used for fuel. All crude oil is refined by refining companies at their refinery where it is converted to petrol, diesel, kerosene, aviation fuel, bitumen, refinery gas (which fuels the refinery) and sulfur. The refining process depends on the chemical processes of distillation (separating liquids by their different boiling points) and catalysis (which speeds up reaction rates), and uses the principles of chemical equilibrium. Chemical equilibrium exists when the reactants in a reaction are producing products, but those products are being recombined again into reactants. By altering the reaction conditions the amount of either products or reactants can be increased. Refining is carried out in three main steps.

Step1 – Separation: The oil is separated into its constituents by distillation, and some of these components (such as the refinery gas) are further separated with chemical reactions and by using solvents which dissolve one component of a mixture significantly better than another.

Step 2 – Conversion: The various hydrocarbons produced are then chemically altered to make them more suitable for their intended purpose. For example, naphthas are "reformed" from paraffins and naphthenes into aromatics. These reactions often use catalysis, and so sulfur is removed from the hydrocarbons before they are reacted, as it would 'poison' the catalysts used. The chemical equilibrium is also manipulated to ensure a maximum yield of the desired product.

Step3 – Purification: The hydrogen sulfide gas which was extracted from the refinery gas in Step 1 is converted to sulfur, which is sold in liquid form to fertilizer manufacturers. Water purification, along with gas 'scrubbing' to remove undesirable compounds from the gases to be discharged into the atmosphere, ensures that the refinery has minimal environmental impact.

Crude Oil Desulfurisation

The oil products all naturally contain some sulfur compounds. These must be removed from gasoline, kerosene and diesel oils before catalytic reforming (the next conversion process) as otherwise the sulfur poisons the catalyst used. The sulfur is removed by reacting sulfur compounds with hydrogen, forming hydrogen sulfide, which can be removed as a gas from the cooled liquid oil. The process is carried out over a catalyst. Under these conditions the oils are gaseous. The rate of conversion of sulfur compounds to H_2S is improved, and the formation of carbon is inhibited. After a period of some months the catalyst does become deactivated by lay down of carbon, and regeneration is carried out by passing a mixture of air and steam at high temperature through the catalyst, thereby burning off the carbon. A mixture of air and steam is necessary, as use of pure air would result in uncontrolled combustion, and the resulting high temperature would adversely affect the catalyst.

Crude oil as received for refining contains sulfur in levels up to a few tenths of a percent weight. It is removed from oil products mainly by the desulfurisation process which results in the formation of hydrogen sulfide, and further H_2S is separated out of the refinery gas. This H_2S is converted to sulfur in a two step process. Firstly, the "Claus" process of partial combustion of H_2S is used to form SO_2 and this SO_2 is then reacted with the remaining H_2S to produce sulfur. This sulfur recovery process takes place in one thermal and two catalytic stages and recovers 95% of the sulfur. The final 1 or 2 % volume of H_2S in the "tail gas" from the last catalytic reactor is burnt in a separate incinerator so that the effluent gas finally discharged to the atmosphere has an environmentally acceptable H_2S content of less than 5 ppm by volume. In the second and the third stage of the "Claus" process more H_2S is converted to sulfur. To assure sufficient high reaction rates, the reactions take

place in the presence of a catalyst. Finally, the tail gas (which contains less than 5% sulfur) is oxidized in a catalytic incinerator. The sulfur is produced in liquid form and heated handling/loading facilities provide sulfur storage before loading into road tankers for delivery to fertilizer works. The most commonly used process for the removal of organic sulfur from crude oil is the hydrodesulfurization (HDS) reaction which involves catalytic conversion of various sulfur compounds to non-sulfur containing materials in the presence of hydrogen. There are a range of industrial HDS catalysts available, many of them being mixed metal compounds. Indeed, a patent survey shows over 2000 patents connected with the general area of desulfurization. However, the nature of the active sites of these catalysts remains somewhat ambiguous. The HDS process generally requires high temperatures to be effective and high pressures of hydrogen to obtain significant desulfurization. Temperatures in the reactor typically range from 300–450 °C while the reactor pressure range from as low as 500 psi to as high as 2500 psi depending on the difficulty of removing the sulfur.

Microwave Desulfurization of Heavy Crude Oil

The effect of microwave irradiation on desulfurization of crude oil has been proved. A range of catalysts have been screened and researchers find that it is possible to perform hydrodesulfurization reactions using microwave heating in conjunction with iron powder as a catalyst. The effects of hydrogen pressure, reaction temperature, reaction time, and catalyst source have been studied. The effectiveness of catalyst- and hydrogen-free desulfurization has been studied. We believe that microwave irradiation can be a useful tool for effecting desulfurization chemistry. The production of ultra low levels of sulfur-containing compounds requires the application of severe operating conditions and the use of special active catalysts. Microwave irradiation is attracting increasing attention as a tool for facilitating chemical reactions. It is often possible to shorten reaction times dramatically as well as improve product conversion. Two major effects are responsible for the heating, both resulting from interaction of electric field component of the microwaves with the sample. Dipole interactions occur with polar molecules. The polar ends of a molecule tend to align themselves and oscillate in step with the oscillating electrical field of the microwaves. Collisions and friction between the moving molecules result in heating. Broadly, the more polar a molecule, the more effectively it will couple with (and be influenced by) the microwave field. Ionic conduction is only minimally different from dipole interactions. Ions can couple with the oscillating electrical field of the microwaves. The effectiveness or rate of microwave heating of an ionic solution is a function of the concentration of ions in solution. With microwave irradiation, since the energy is interacting with the molecules at a very fast rate, the molecules do not have time to relax and the heat generated can be, for short times, much greater than the overall recorded temperature of the bulk reaction mixture. In essence, there will be sites of instantaneous localized superheating where reactions will take place much faster than in the bulk.

Heavy Crude Oil Biodesulfurization

To meet stringent emission standards stipulated by regulatory agencies, the oil industry is required to bring down the sulfur content in fuels. As some compounds cannot be desulfurized by existing desulfurizing processes (such as hydrodesulfurization, HDS) biodesulfurization has become an interesting topic for researchers. Most of the isolated biodesulfurizing microorganisms are capable of desulfurization of refined products whose predominant sulfur species are dibenzothiophenes so biocatalyst development is still needed to desulfurize the spectrum of sulfur-bearing compounds present in whole crude. Biodesulfurization is a promising technology for deep desulfurization. Biological sulfur removal has been considered not only for liquid fuels but also for coal and gas. Microbiological attack on organic sulphur- containing hydrocarbons is often represented by the model heterocyclic compound, dibenzothiophene (DBT). There are two primary pathways for DBT desulfurization, one in which the initial attack is directed against one of the carbon atoms and one in

which initial catalysis is directed against the sulfur center. From the viewpoint of a practical process, biodesulfurization of oil at high temperatures is advantageous, since cooling treatment of the oil to ambient temperature would be unnecessary. Heavy oil also has a lower viscosity at high temperatures, which leads to better contact between the heavy oil and the medium containing the biodesulfurizing bacterium.

Conclusions

It has been revealed that the desulfurization chemistry of heavy oils is essentially controlled by the strongly inhibiting three and larger ring aromatic hydrocarbon content and surprisingly not by the content of the "hard-to-remove" sulfur compounds. Such enhanced understanding of the heavy oil sulfur removal is expected to open new avenues for catalyst/process optimization for heavy oil desulfurization and thereby assist the efficient production of clean transportation fuels. Crude slates are expected to continue to grow heavier with higher sulfur contents while environmental restrictions are expected to significantly reduce the demand for high-sulfur residual fuel oil. Refiners will be faced with the choice of reducing the production of high-sulfur residual fuel oil and increase the production of low-sulfur distillate transportation fuels. There are a number of different processing technologies available to meet the refiners differing need. In this paper we examined the various options available and the variables that influence the choice of one technology over another. There are several pressures that are expected to push refiners towards increased bottom of the barrel upgrading. These include: 1- Increasing low-sulfur distillate fuel demand which will require increased refining capacity. 2- Heavier crude slates which will result in a greater high-sulfur residual fuel oil production, if conversion is not added. 3- Environmental restrictions which will result in reduced demand for high-sulfur residual fuel oil.

Acknowledgement

The authors wish to express their sincere thanks and gratitude to the heads and managers of al-Farabi Kazakh National University for their help and encouragements in connection with this study.

References

1. Rana MS, Samano V, Ancheyta J, Diaz JAI. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua". *Fuel* 2007; 86: 1216-1231.
2. Morel F. Residue hydroconversion in petroleum refining conversion processes, Paris, France 2001.
3. Street RD, George SE, Boardman S, Bhan OK, Ouden J. Criterion catalyst company finds solutions to high severity ARHDS operation. NPRA Annual Meeting, San Antonio USA March 1997.
4. Biasca FE, Dickenson RL, Chang E, Johnson HE, Bailey RT, Simbeck DR. Upgrading heavy crude oils and residues to transportation fuels: technology, economics and outlook, SFA Pacific Inc 2003: pp. 431-448.
5. Stangeland, B.E., Kramer, D.C., Smith, D.S., McCall, J.T., Scheuerman, G.L., Bachtel, R.W. Johnson, D.R.: US5599440 (1997).
6. Stangeland, B.E., Kramer, D.C., Smith, D.S., McCall, J.T., Scheuerman, G.L., Bachtel, R.W. Johnson, D.R.: US5733440 (1998).
7. Scheffer B, Van Koten MA, Robschlager KW, De Boks FC. The shell residue hydro conversion process: Development and achievements. *CatalToday*. 1998.
8. Kressmann S, Morel F, Harlé V, Kasztelan S. "Recent developments in fixed-bed catalytic residue upgrading." *Catal Today*. 1998.
9. Ross J, Kressmann S, Harlé V, Tromeur P. Maintaining On-spec products with residue hydro-processing, NPRA Annual Meeting, San Antonio, USA March 2000.
10. Kressmann S, Colyar JJ, Peer E, Billon A, Morel F. H-Oil process based heavy crude refining schemes in proc 7th unitar conference on heavy crude and tar sands, Beijing, China, October 1998.
11. Graeser U, Eschet G, Holighnaus R. Veba- Combi- Cracking. "A proven technology for high conversion of heavy bottoms in 1986 Proceedings of the refining department." San Diego, USA, 1986.
12. Drago G., Gultian J, Krasuk J. "The development of HDH process, a refiner's tool for residual upgrading." *Div Petrol Chem ACS*, 1990.

13. Seko M, Kato K, Shohji Y. Super oil cracking (SOC) processing for upgrading vacuum residues in the NPRA Annual meeting, USA, 1988.
14. Lott RK. (HC) 3 process "A slurry hydro-cracking technology designed to convert bottoms and heavy oils in proceeding of 7th UNITAR International conference on heavy crude and Tar Sand", Beijing, China, 1998.
15. Lee K and Yen T, Sulfur removal from coal through multiphase media containing biocatalysts, J Chem Technol Biotechnol, 2007.
16. Furuya T, Kirimura K, Kino K and Usami S, Thermophilic biodesulfurization of naphthothiophene and 2-ethylnaphthothiophene by a dibenzothiophene-desulfurizing bacterium, Mycobacterium phlei WU-F1, Appl Microbial Biotechnol, 2002.
17. Patel S, Kilbane J and Webster D, Biodesulphurisation of dibenzothiophene in hydrophobic media by Rhodococcus sp. strain IGTS8, J Chem Technol Biotechnol, 1999.
18. Ishii Y, Konishi J, Okada H, Hirasawa K, Onaka T and Suzuki M, Operon structure and functional analysis of the genes encoding thermophilic desulfurizing enzymes of Paenibacillus sp. A11-2, Biochem Biophys Res Commun, 2000.
19. Grossman, M. J.; Lee, M. K.; Prince, R. C.; Garrett, K. K.; George, G. N.; Pickering, I. J. 1999. Microbial Desulfurization of a Crude Oil Middle-Distillate Fraction: Analysis of the Extent of Sulfur Removal and the Effect of Removal on Remaining Sulfur. Appl. EnViron. Microbiol. 1999.
20. Kirimura, K.; Furuya, T.; Sato, R.; Ishii, Y.; Kino, K.; Usami, Sh. Biodesulfurization of Naphthothiophene and Benzothiophene through Selective Cleavage of Carbon-Sulfur Bonds by Rhodococcus sp. Strain WUK2R. Appl. EnViron. Microbiol. 2002.

POLYMER GEL DESIGN, PRODUCTION AND INJECTION INTO OIL PRODUCING INTERVAL OF A SANDSTONE RESERVOIR TO PREVENT EXTRA PRODUCED WATER

Abdollah Esmaceli, Yermek Aubakirov, Kanapiyeva Fatima Mukhidinovna, Khamkenko Anastassiya, Kalamgali Tanakoz, Maksotova Kuralay

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
esmailyabdollah@gmail.com*

Abstract

In this paper, according to actual condition of this oil field, a suitable polymer will be designed and built, then, its optimum composition with least amount of additives, best thermal resistance property, resistant to salt and acid and long life time will be determined using rheological tests as a standard method to specify polymer gel properties. Finally, performance of this optimized polymer gel will be tested experimentally using several cores of this sandstone reservoir. Rheological properties of polymer gel and its relationship to reservoir rock permeability will be investigated. For this purpose, a set of experimental tests based on rheological, swelling and core flooding tests on sandstones will be designed. So, by deriving mathematical relationships, effect of concentration and type of polymer and ratio of networking factor concentration to polymer on total visco-elastic properties and three dimensional network parameters of polymer gel will be stated.

Introduction

Generally, produced water from oil reservoirs must be controlled to be able to increase produced oil from these reservoirs. Previous studies have shown that produced water control method based on polymer gel injection into porous media to increase oil recovery is an efficient method. Methods, uncertainties, errors and geographical conditions of each area and dynamic developing process of technologies are factors which force us to continue these research activities. Nowadays, extra produced water from oil and gas reservoirs is one of the serious problems. This is one of the most important factors which can affect oil and gas production rate from producing wells. Extra produced water from oil and gas reservoirs, can cause serious problems such as operational cost increasing, increasing the cost of facilities and equipment's which are needed to lift this extra produced water, increasing produced oil and water separation cost (bigger separators and pumps will be needed),

increasing cost of discharge and removing this extra produced water, corrosion cost due to hydrogen sulfide which is produced along water and sand production due to extra water production. To prevent extra production of water, there are several methods. Knowing the reasons of extra water production is essential for choosing the best method to control it. Generally, controlling methods for extra water production are divided into two types, chemical and mechanical. Mechanical methods are horizontal drilling, deviation drilling, and using tubing in production passages of water and well head separation facilities. Chemical methods are divided into: cement, gel, resin, foam and polymer. Today, among chemical methods, using polymer gels is a known method. Based on these experiences, in this research project, we will try to find a suitable polymer gel to prevent extra water production from a Malaysian oil reservoir. We must find a polymer gel which has a lot of effects on water permeability and little effect on oil permeability.

Literature Review

One of the main reservoir rocks in the world is sandstone. Sandstone reservoirs account for 80 % of all reservoirs and 60 % of oil reserves (Cossé, 1998). Sandstone is a sedimentary rock formed at the Earth's surface by deposition of clastic sediments or chemical precipitates, followed by compaction and cementation (Aadnøy & Looyeh, 2011). The rock is predominantly composed of quartz, feldspar and rock fragments. The rock grains are sand-sized and bonded together with cements like silica, calcium carbonate, iron oxide and clay minerals. Sandstone has a density of 2.65 g/cm³ and what makes them good reservoir rocks is their relatively high porosity, typical 7-20%, and high permeability (Zolotukhin & Ursin, 2000).

Polymer Gel Injection into Sandstones

Polymer gel injection is a process where polymer gel is injected into a reservoir to prevent extra production of water and to control produced water. This process has been considered as a technique for produced water controlling, pushing the oil out of the reservoir. By injecting polymer gel with modified properties, the wetting properties will change towards a more water-wet reservoir in sandstones. This will result in an optimization of the fluid flow and increase the oil recovery. The recovery process is influenced by the interactions between the crude oil, polymer gel, produced water and rock. These interactions are very complex and not easy to understand.

Requirements

To obtain polymer gel injection effects there are some required conditions to have in mind. The main parameters are: rock, polymer gel, oil, injection fluid, produced water, permeability, pressure and temperature.

Rock, Oil, Injection fluid and Produced water

It is crucial that we have a porous medium such as sandstone. The most important thing is the presence of clay in the sandstone, and type of clay may also play a role. The surface charges, bonds and cation exchange will all affect the recovery when injecting polymer gel is selected as an EOR method. The oil must contain polar components which are naturally occurring surface-active agents, like acids and bases, which can change the wettability away from water-wet. No effect has been observed by use of oil free from polar components. The acid number (AN) is defined as the amount of potassium hydroxide (KOH) in milligrams, required for neutralizing 1 g of the petroleum acid in the crude oil, and reversely, the base number (BN) is defined as the amount of KOH in milligrams, required neutralizing 1 g of the petroleum base. When water is present, the oil and rock surfaces become charged. Their polar components behave as acids and bases by giving up a proton and becoming negatively charged, and gaining a proton and becoming positively charged, respectively. These surface charges influence the adsorption behavior and thus wettability during injection of polymer gel.

In this project, we will use polymer gel with modified properties as injection fluid. The injection fluid may also be sensitive to ionic composition, affecting the interactions between the

injected polymer gel and initial water, the rock mineral composition and the crude oil, resulting in possible wettability alteration. We can decrease produced water amount from reservoir or prevent extra water production by polymer gel injection.

Methodology and Experimental Setup

Research Procedure

This research started first, by focusing on characteristics of sandstone oil reservoirs and mechanisms of water produced from these reservoirs, then, various types of polymer gel, their applications and formulation methods to prevent invasion of produced water to oil producing layers and intervals will be investigated. In second part of this research project, a suitable polymer to prepare a polymer gel will be designed according to the fluid and rock properties of candidate sandstone oil reservoir. Then, a filter gel system will be built to investigate permeability changing phenomenon and its mechanism. Finally, effect of polymer gel on decreasing of produced water will be studied by core flooding system. A laboratory core flooding study conducted using composite rock samples from this sandstone reservoir will be provided in this project. This research proposal focuses on addressing the produced water decreasing by polymer gel injection into reservoir. This will require conducting fundamental research work to study the effects of several parameters from standpoint of sandstone oil the experimental parameters and procedures must be well designed to reflect the reservoir conditions including reservoir pressure and temperature. Both former and newer suggestions of polymer gel effects on produced water will be proposed. The experimental part of the thesis contains all the materials, procedures and apparatus that will be used during the experimental study. The results will be listed and discussed. Finally, all the main results will be summed up in the conclusion. In the appendices at the end of this research project, some additional detailed data which may be of interest will be listed too.

Project experimental work

In this section the experimental materials used and experimental procedures will be described.

Materials, Rock, Oil, and Produced water

The basic materials used in this project will be:

- Rock: Several core plugs from a sandstone reservoir with permeability ranges (low permeability, moderate permeability and high permeability)
- Oil: Different types of crude oil (light and heavy crude oil)
- Produced water: Different produced with different composition for test
- Polymer gel with modified properties

Core plug is a cylindrical plug of rock cut from the location of the formation under study for use in laboratory tests and analyses. In this research project, cores from a sandstone Malaysian oil reservoir will be selected to test. Some of the properties of this core which will be measured are: mass, volume, diameter, length, porosity and fluid saturations.

In this project, reservoir crude oil from a Malaysian oil sandstone reservoir will be used. Before use, the crude oil was centrifuged and filtered to remove possible particles. Density will then be measured.

The produced waters which will be used are:

- Reservoir formation water
- Synthetic seawater

The produced water will be prepared by dissolving different amounts of materials such as salts in distilled water and then, solution will be stored in clear glass bottles.

Experimental procedures

Core cleaning

The core must be cleaned for oil, formation brine and possible coring liquids before use in the experiment. The core must be put inside a rubber sleeve and placed in a core holder. In both ends of the core, inlet and outlet lines must be attached, and a confining pressure will be applied to the core from a nitrogen (N₂) tank. The purpose of this is to make sure that the core will be only exposed to the cleaning fluid injected and to avoid fluid bypassing the core. In this stage the system will also be checked for possible leakages as well. The different cleaning fluids which must be used for the cleaning procedure can be kerosene, toluene and methanol. They will put into piston cells and connected to the system, regulated by valves. By injecting kerosene, oil and organic material will be removed from inside the core. Kerosene will be displaced when shifting to injecting toluene. The toxic toluene can also dissolve the organic materials in the core. When the effluent toluene becomes clear, methanol will be injected to displace the toluene, dissolving the salts and absorbing the water. When changing to a new cleaning fluid, the clearness of the effluent must be checked and air in the system must be removed. This process can be repeated for two weeks until the effluent becomes colorless and does not contain any oil. The purpose of cleaning the core was to achieve a state that is as close to water-wet as possible. After cleaning, the core will be put into a heating chamber for drying. When dry, the length and diameter of the core will be measured with a caliper and the core will be weighed. These measurements will be used for calculating the pore volume, porosity and initial water saturation of the core.

Density measurement

The densities can be measured by using a density meter. The measurements can be done by injecting an amount of a sample into the density meter with a needle. It was important that the system be free of any air bubbles. The density meter performs the measurement and the value is given on the display. To remove oil or water/brine after each measurement, the system must be cleaned with white spirit or acetone. White spirit removes oil, while acetone adsorbs water and dissolves white spirit.

Water saturation

When clean and dry, the core will be put into a plastic container and connected to the water saturation system. After vacuuming the core, the core will be saturated with formation water for three days.

Oil saturation

When uniform initial water saturation throughout the core was obtained, it will be placed in a core holder in a heating chamber. The temperature in the chamber will be set to reservoir temperature, and the system will be vacuumed. In the meantime, crude oil will be saturated with carbon dioxide (CO₂) at 2.5 bars in a recombination cell and connected to the system. When vacuum was achieved in the system, the core will be flooded with the saturated crude oil. The core will be flooded with oil in both directions. The core was now ready for ageing.

Wettability Measurement

The reservoir rock wettability is an important property determining the success of a water flood, because it has a great influence on the location, flow and distribution of the fluids in the reservoir. In a system at equilibrium, the wetting fluid is located on the pore walls and occupies the smallest pores while the non-wetting fluid is located in the pore bodies. Thus, in a water-wet system, water is found at the pore walls and oil in the pore bodies. Vice-versa, in an oil-wet system the oil is located at the pore walls and water in the pore bodies. A relatively fast way to evaluate the wettability of the system is by measuring the contact angle (θ) between a solid and the two immiscible fluids. The contact angle is by convention measured through the denser phase. In a system containing a reservoir rock, oil and water, the rock is typically preferentially water-wet if water occupies the smallest pores and is

the spreading fluid ($\theta < 90^\circ$), and preferentially oil-wet if oil is the spreading fluid ($\theta > 90^\circ$) occupying the smallest pores. The rock is intermediate (neutral)-wet when the rock has no strong preference for either fluid and both fluids can be the spreading fluid ($\theta = 90^\circ$).

Not all reservoirs have uniform wettability throughout the reservoir, but rather a heterogeneous wettability. Fractional or spotted wettability are terms that are often seen representing a heterogeneously wetted reservoir. In this type of rock wettability, some areas of the rock are strongly oil-wet, while the rest is strongly water-wet. A special type of fractional wettability was introduced by Salathiel (1973) as “mixed wettability”. In mixed wettability fine pores and grain contacts are preferentially water-wet and contain no oil, whereas the oil-wet surfaces form continuous paths through the largest pores and contain all of the oil. Thus, oil permeability exists down to very low oil saturations during water flooding, and higher recovery was seen than for either uniformly water-wet or oil-wet conditions (Salathiel, 1973). There are several methods, qualitative or quantitative, that can be used for wettability measurements. Quantitative methods are: contact angle measurements, Amott method (imbibition and forced displacement) and the United States Bureau of Mines method. Qualitative methods are: imbibition rates, microscope examination, flotation, glass slide method, relative permeability curves, permeability/saturation relationships, capillary pressure curves, capillary metric method, displacement capillary pressure, reservoir logs, nuclear magnetic resonance and dye adsorption.

In the Amott method (Amott, 1959) imbibition and forced displacement (by centrifuging) are combined in order to measure the average wettability of a core. The wetting fluid of a system will generally imbibe spontaneously into the core, displacing the non-wetting fluid. The ratio of spontaneous imbibition to forced imbibition is used to reduce the influence of e.g. relative permeability, viscosity and initial saturation of the rock. A complete Amott test is a rather time consuming method, resulting in “displacement-by-oil-ratio”, I_o , and “displacement-by-water-ratio”, I_w . The first expression is the ratio of the water volume displaced by spontaneous imbibition (drainage) of oil to the total displacement from spontaneous and forced imbibition (drainage) of oil. Likewise, the latter expression gives the ratio of the oil volume displaced by spontaneous imbibition of water to the total displacement from spontaneous and forced imbibition. The test cycle is divided into five segments: 1- Primary drainage of water by oil to establish initial water saturation, S_{wi} 2- Spontaneous imbibition of water 3- Forced imbibition of water 4- Spontaneous imbibition (drainage) of oil 5- Forced imbibition (drainage) of oil. The limitation using the Amott test is that this method is insensitive near neutral wettability, it do not discriminate between systems that reach residual non-wetting phase without change in sign of imbibition capillary pressure or distinguish well enough between degrees of strong water wetness.

Aging of the core

The core can be aged inside the core holder in the heating chamber for 14 days. The aging temperature must be still equal to reservoir temperature. The purpose of the aging process was to change the wettability of the core to a more oil-wet condition, making the oil components adsorb onto the clay surface. This will make it possible to see a wetting alteration towards a more water-wet rock surface during the injection of water.

Polymer gel injection main test

When the aging was completed, the core is ready for the polymer gel injection test, which is the main test in this project. The process setup consisted of the heating chamber with the core holder, piston cells, a pump, pressure cylinders, a burette and a computer. The piston cells contained the polymer gel used for the injection, and are connected to the core holder inside the heating chamber by steel pipes. The pump is connected to the computer. The pressure cylinders show the confining pressure and the backpressure in the system. The confining pressure is used to give a good seal between the core holder and the rubber sleeve, and the backpressure is used to avoid any gas problems. The temperature can be kept at the reservoir temperature. During the injection period,

the production fluids can be collected in the burette by the outlet which is frequently drained. We must record the date, time, amount of polymer gel injected, produced oil and oil recovery when the samples is taken, volume of produced liquids (effluent water and oil) and the pressure difference, ΔP .

Oil recovery calculation

The produced amount of oil can be read off the burette and used to calculate the oil recovery. The oil recovery and original oil in place can be calculated by equations.

Volume correction: Shrinkage factor

Shrinkage is a term used to describe the volume deficit between oil at reservoir conditions and atmospheric condition. Oil at reservoir temperature and pressure will yield a completely different volume than oil at standard conditions. So, in our calculation, we must consider shrinkage factor too.

Uncertainties in the experimental work

During the experimental work, as we may have for almost every measurement, both human and instrumental uncertainties may be occurred. There will always be some errors doing experimental work. Uncertainties are discovered when performing measurement several times on the same sample, and evaluating the difference in the results. For example, we may have some difficulties to get an accurate reading of the produced oil in burette during the polymer gel injection part of the experiment which can have an impact on the results.

Conclusions

The main objective of the experimental work is to observe injected polymer gel effects on oil recovery for a Malaysian oil sandstone reservoir through polymer gel injection. The results from each parts of this experiment can be compared with each other. Cores can be taken from the same well at approximately the same depth or different wells and different depth. For cores, the aging and flooding temperature must be at reservoir temperature. Consequently polymer gel injection process will be presented as an efficient method for extra water production in this Malaysian oil reservoir.

Acknowledgement

The authors wish to express thier sincere thanks and gratitude to the heads and managers of al-Farabi Kazakh National University for their help and encouragements in connection with this study.

References

- [1] Bill Bailey, Mike Crabtree, Jeb Tyrie, Jon Elphick, Fikri Kuchuk, Christian Romano, Leo Roodhart "water Control", Oilfield Review, spring 2000.
- [2] Saxon, A "Keeping water in its place Middle East Well Evaluation Review", No.19, 1997.
- [3] Sparlin, D.D. and Hagen, R. W. Jr.: p"Controlling water in producing operations, Part I: Where it comes from and the problems it causes", World Oil, 67-74, March 1984.
- [4] Arnold, R. et al.: "Managing water- from waste to resource" Oil Field Review, summer 2004.
- [5] Nasr-El-Din H.A., Taylor K.C., "Evaluation of sodium silicate/urea gels used for water shut-off treatments", Journal of Petroleum Science and Engineering, 48, 141– 160, 2005.
- [6] Jurinak, J.J., Summers, L.E., Conoco Inc., "Laboratory testing of colloidal silica gel for oilfield applications", Paper SPE 23581 Supplement to SPE 18505, 1991.
- [7] as, 18-21 February 1997.

ВЛИЯНИЕ КАВИТАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАЗУТА

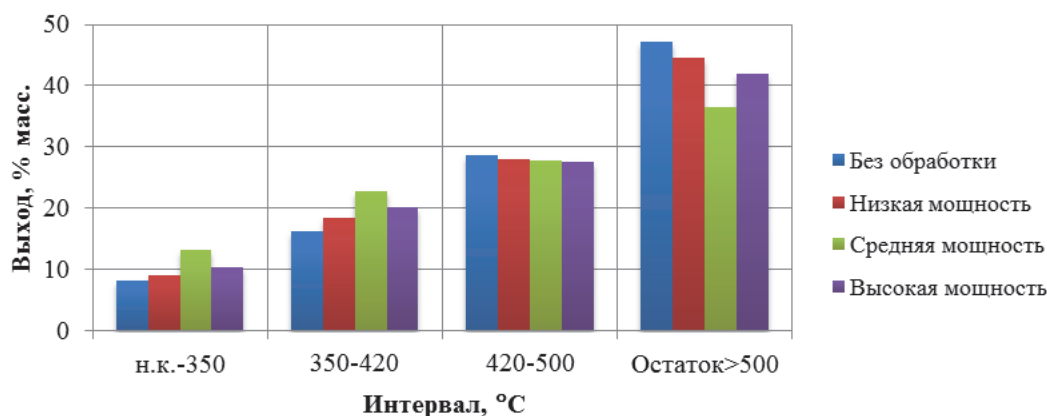
Баршабаева А.О., Аубакиров Е.А.

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Научный руководитель Аубакиров Е.А.

aika1992-92@mail.ru

Для исследования был взят прямогонный мазут Нижегородского НПЗ, который по своим свойствам (температура застывания, температура вспышки в открытом тигле, вязкость) не может использоваться в качестве котельного топлива. Для улучшения этих показателей необходимо добавлять в мазут дизельное топливо или подвергать волновой обработке. Для выяснения влияния волновой обработки на физико-химические свойства прямогонного мазута проводилась гидродинамическая кавитационная обработка его на пилотной установке. Обычно при разогреве мазута в цистернах открытым паром происходит значительное его обводнение, при этом высокосернистые и высоковязкие мазуты образуют с водой очень стойкие эмульсии, практически не отстаивающиеся. Стойкость эмульсии обусловлена высокой вязкостью, малой разностью плотностей воды и мазута, а главное – обилием эмульгаторов в мазуте, т.е. асфальтенов и смол [1].



Фракционный состав мазута в зависимости от мощности

Наиболее эффективным является средняя мощность кавитационной обработки мазута. Изменение фракционного состава мазута после кавитационной обработки объясняется тем, что при волновой обработке возможно разрушение как ССЕ с увеличением степени дисперсности НДС, так и свободных высокомолекулярных нитевидных молекул линейного и разветвленного строения и алкилароматических углеводов с длинными боковыми цепями. Разрушение вызывают силы трения, возникающие между жидкостью, колеблющейся в кавитационном поле со скоростью около 40 см/с, и инертными макромолекулами, амплитуда ускорения колебаний которых во много раз превосходит ускорение силы земного тяготения. Разрыв молекул происходит в местах, где энергия связи меньше действующей на нее силы. Для молекул алкана таким местом является С—С-связь, находящаяся ближе к центру, для алкилароматических углеводов: β -связь боковой цепи [2].

В результате такого разрыва в исследуемой системе образуются свободные радикалы различной молекулярной массы и различного строения. Эти радикалы обладают высокой реакционной способностью и в силу своей природы вступают в реакции иницирования с

молекулами других углеводородов или с другими свободными радикалами, образовавшимися под действием кавитации.

Вследствие таких реакций в системе возможно образование высокомолекулярных компонентов, в дальнейшем формирующих новые центры (ядра) сложных структурных единиц. При столкновении свободные радикалы способны образовывать новые углеводороды, меньшей, по сравнению с исходной молекулой, молекулярной массой. Эти углеводороды в зависимости от своей природы по окончании обработки могут стать компонентами дисперсионной среды или попасть в имеющиеся или вновь образующиеся сольватные оболочки дисперсных частиц.

Кроме фракционного состава для кавитационно обработанных мазутов определялись физико-химические свойства, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства мазута до и после обработки

Наименование показателей	Мазут (исходный)	Мазут I (высокая мощность)	Мазут II (средняя мощность)	Мазут III (низкая мощность)
Плотность, ρ_4^{20}	0,948	0,894	0,926	0,934
Вязкость динамическая, ВУ ⁰	21,0	16,1	17,3	19,5
Температура вспышки в открытом тигле, °С	186	169	151	180
Температура застывания, °С	5	2	-4	-1
Массовая доля серы, % масс	1,882	1,654	1,689	1,781
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	6,16	5,9	6,1	6,12
Содержание фракций, выкипающих до 350°С, %	8,1	10,4	13,1	9
Групповой химический состав, % масс.:				
Парафино-нафетенные	38,2	39,3	38,8	38,5
Легкая ароматика	12,1	15,0	17,4	12,7
Средняя ароматика	4,3	3,2	3,7	4
Тяжелая ароматика	26,7	24,7	21,1	26
Смолы I (нейтральные)	6,9	5,6	5,5	6,6
Смолы 2(кислые)	9,6	10,0	10,5	10
Асфальтены	2,2	2,2	3,0	2,2
Всего	100	100	100	100
Диаметр частиц д.ф., нм	178	132	153	169
Коэффициент флокуляции	0,39	0,163	0,301	0,322

Данные табл. 1 показывают, что свойства мазута после кавитационной обработки отличаются по всем показателям от исходного мазута. Уменьшаются плотность и вязкость, являющиеся важной характеристикой при сливе и наливе. Уменьшается температура вспышки, что говорит о появлении большего количества светлых. Улучшаются низкотемпературные свойства. Если для исходного мазута температура застывания составляла 5°С, то для обработанных мазутов она ниже, и при средней мощности обработки достигает (-4°С).

Коксуемость снижается незначительно, что свидетельствует о незначительном изменении содержания смолисто-асфальтеновых веществ. При снижении данного показателя снижается нагарообразование. Кроме этого мазут, обработанный при любом режиме, содержит меньше серы, чем исходный мазут. Этот факт снижения серы можно объяснить тем, что при кавитационной обработке неустойчивые соединения серы крекируют с образованием сероводорода и содержание серы в мазуте снижается. Коллоидные свойства мазута (флокуляция и диаметр частиц дисперсной фазы) под действием кавитации также уменьшились.

Известно, что чем меньше коэффициент флокуляции и диаметр частиц дисперсной фазы, тем более устойчива к расслоению нефтяная система. В нашем случае наибольшую устойчивость к расслоению имеет мазут полученный при высокой мощности обработки. Диаметр частиц НДС зависит от растворяющей способности дисперсионной среды [3]. В нашем случае за счет кавитационной обработки в мазуте увеличилось содержание парафино-нафтеновых углеводородов и уменьшилось ароматических, т.е. растворяющая способность среды снизилась, что должно привести к увеличению диаметра частиц дисперсной фазы в обработанных мазутах. Однако, результаты исследований показали, что независимо от мощности обработки диаметр частиц в обработанных мазутах меньше диаметра частиц исходного мазута. Т.е. действие кавитационной обработки превышает влияние растворяющей способности среды.

При использовании этих эмульсии наблюдаются некоторые положительные моменты: экономия топлива; максимально полное сгорание. Содержащиеся в топливе высокодисперсные частицы водной фазы при прогреве в цилиндре превращаются в паровые пузырьки, мгновенно дробящие топливные капли на мельчайшие частицы, которые быстро прогреваются и интенсивнее взаимодействуют вначале с O₂, образующимся в результате диссоциации воды, воспламеняются и перемешиваясь с O₂, ускоренно сгорают [4]. Исходя из преимуществ водомазутных эмульсий, на производстве специально создают эмульсии мазута и воды различными способами (перемешивание, действие различных полей).

В данной работе проводили исследование влияния кавитационной обработки разной мощности на свойства эмульсии «мазут-вода». Эмульсия состояла из 97% об. мазута и 3% об. воды. Результаты исследования приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние мощности кавитационной обработки эмульсии «мазут-вода» на ее свойства

Наименование показателей	Прямогонный мазут	Мазут + вода I (сильная мощность)	Мазут + вода II (средняя мощность)	Мазут + вода III (слабая мощность)
Массовая доля серы, % масс.	1,870	1,652	1,661	1,776
Диаметр частиц д.ф., нм	285	159	176	251
Коэффициент флокуляции	0,7	0,347	0,521	0,65

Результаты табл. 2 показывают, что при кавитационной обработке уменьшается коэффициент флокуляции и диаметр частиц.

Литература

1. А.А.Плисс. Влияние ультразвука на физико-химические свойства нефти/А.А.Плисс, В.П.Золотов, А.В.Якимов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – №5. – С. 22-27.

2. Каталитическая серочистка дизельного топлива с применением кавитационного смесителя // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №1. – С. 54-56.
3. Х.Анчита Переработка тяжелой нефти / Под ред. Глаголевой О.Ф.// Профессия. – 2015. –588 с.
4. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы. – М.: Химия, 2015. – 400 с. (Учебники и учеб. пособия для студентов высших учеб. заведений).

ОКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ КАТАЛАЗОЙ, ИНКАПСУЛИРОВАННОЙ В МАКРОПРИСТУЮ МАТРИЦУ ПОЛИАМФОЛИТИЧЕСКОГО КРИОГЕЛЯ

**Смагулова И.А.^а, Бакирова Б.С.^а, Акбаева Д.Н.^а, Татыханова Г.С.^б,
Кудайбергенов С.Е.^б, Шахворостов А.В.^б**

Научный руководитель – д.х.н., ассоциированный профессор Акбаева Д.Н.

^а *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71,
г. Алматы, 050040, Республика Казахстан*

^б *Институт полимерных материалов и технологий, микрорайон “Атырау 1”, дом 3/1,
г. Алматы, 050019, Республика Казахстан
e-mail: smagulova.ia@gmail.com*

Эластичные высокопористые каркасные структуры с размером пор в десятки и сотни микрометров на основе высушенных полимерных криогелей используются как носители ферментов и иммобилизованных клеток в биокатализе и биотехнологиях. Известно, что каталаза является мощнейшим ферментом для разложения перекиси водорода на воду и кислород. Так, одна молекула белка может расщепить $5 \cdot 10^6$ молекул перекиси водорода в минуту [1]. Физиологическое значение каталазы в сочетании с перекисью водорода в окислении спиртов было описано Кейлином и Хартри [2]. Было установлено [3], что фермент-субстратные комплексы каталазы и пероксидов могут катализировать две различные реакции – обычное разложение H_2O_2 каталазой (первая реакция) и использование этого пероксида для вторичного окисления спиртов (вторая реакция) до альдегидов (в случае первичных спиртов) и кетонов (в случае вторичных спиртов).

Криогели АРТАС-АМПС (АРТАС - акриламидпропилтриметиламмоний хлорид, АМПС - 2-акриламид-2-метилпропансульфоновая кислота), содержащие 10 мг каталазы, были синтезированы при начальном молярном соотношении мономеров [АРТАС] : [АМПС] = 75:25 моль/моль в присутствии 10 мол.% МВАА (МВАА - метилен-бис-акриламид), персульфата аммония в качестве инициатора и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД) в качестве ускорителя в криокондиционерах (-12 °С) с выходом 95,3% (рис. 1). Стабилизация каталазы в матрице амфотерного криогеля происходит за счет электростатического притяжения между отрицательно заряженным белком при pH 7,0 и избытком катионных групп [4]. Согласно данным метода СЭМ средний размер пор в образце криогеля АМПС-АРТАС варьируется от 10 до 50 мкм. Такие большие поры обеспечивают свободный поток жидкого субстрата и окислителя под действием силы тяжести и гидростатического давления. Окислителем служит атомарный кислород, который образуется в результате разложения перекиси водорода каталазой.

Для определения активности каталазы перманганатометрическим методом использовали перманганат калия ($KMnO_4$, > 99%), водный раствор пероксида водорода (H_2O_2 , 0,07М), H_2SO_4 (20 масс.%) и фосфатный буфер с pH 7,0. В качестве субстратов использовали этанол, изопропанол и n-пропанол марки х.ч. (99,5-99,9%), Sigma-Aldrich (США).

Хроматографический анализ проводили на газожидкостном хроматографе DANI Master GC (Италия). Для идентификации продуктов использовали хромато-масс-спектрометр Agilent 6890N/5973N (США). Морфологию криогелей выявляли с помощью SEM JSM-6390 LV (JEOL, Япония).

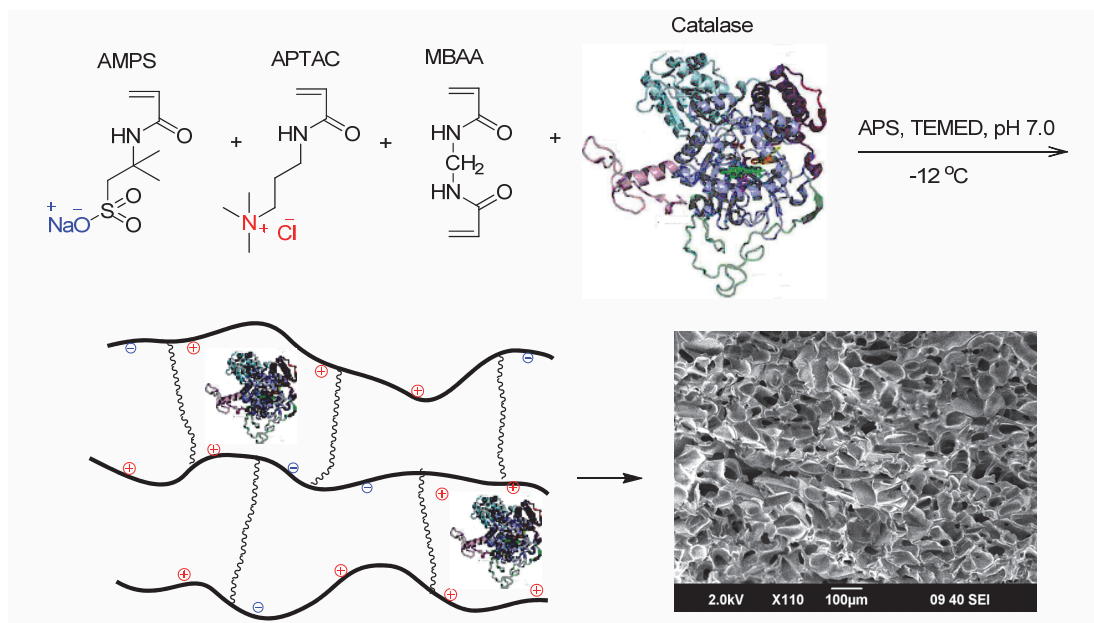


Рис. 1. Синтез каталазы, инкапсулированной в макропористую структуру полиамфолитического криогеля состава [APTAC]:[AMPS]=[75]:[25](моль/моль)

Эксперименты по изучению каталитической активности криогель-иммобилизованных наночастиц каталазы проводили при 20°C в каталитическом реакторе проточного типа, который представлял собой стеклянную трубку высотой более 40 см и диаметром 10 мм. Для поддержания постоянной температуры реактор снабжали термостатированной рубашкой. В начале опыта помещали сухой образец геля и пропускали через него 1-2 мл дистиллированной воды для предварительного набухания криогеля и его плотного прилегания к стенке проточного реактора. Затем через предварительно набухший в дистиллированной воде образец криогеля пропускали спирт (этанол (EtOH), пропанол (PrOH) и изопропанол (i-PrOH)) и окисляющий агент (раствор 0,06M H₂O₂) в объёмных соотношениях (в мл) 3:7, 5:7, 7:7 и 9:7. Общий объем раствора (10, 12, 14 и 16 мл), налитый в реактор, создает достаточное гидростатическое давление жидкости для протекания через криогель [5].

Активность инкапсулированной в криогель каталазы в разложении пероксида водорода была рассчитана перманганатометрическим методом (титрование остатка перекиси после ее разложения) и представлена на рис. 2.



Начальные активности каталазы, инкапсулированной в образцы криогелей диаметром 10 мм и высотой 10 мм, равнялись 89,6, 200 и 221 Ед/мл⁻¹, что соответствовало выходам иммобилизации равным 40, 32, 90 и 99,5%. Наибольшую каталитическую активность прояв-

ляла каталаза с выходом иммобилизации 99,5%, поскольку она инактивируется только после разложения 50 мл перекиси водорода.

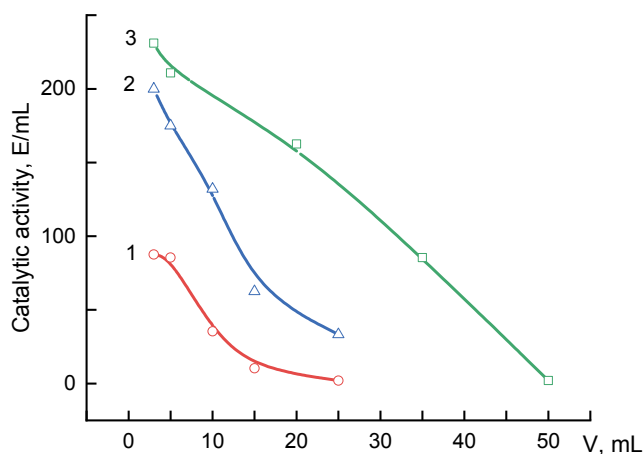


Рис. 2. Активность инкапсулированной в криогель каталазы в зависимости от объема разложившейся перекиси водорода. Выход иммобилизации каталазы составляет: 40 (кривая 1), 90, (кривая 2) и 99,5% (кривая 3)

Хроматографический анализ продуктов проводили на газожидкостном хроматографе Master GC 2013 с помощью пламенно-ионизационного детектора в программном режиме при температуре колонки от 40-70 °С до 190-220 °С по расходу газа-носителя (H_2) 30 мл·мин⁻¹ и температура испарителя 280-300 °С. На рис. 3 представлены результаты хроматографического анализа продуктов после 1-2 добавок смеси алифатических спиртов и пероксида водорода через каталитический реактор. Было установлено, что избыток спирта (75:25 об.%) или перекиси водорода (25:75 об.%) приводит к незначительным выходам продукта (30-40%). Оптимальное соотношение смеси спирт-пероксид водорода, прошедшей через образец монолитного криогеля со скоростью потока 3 мл·мин⁻¹, составляло 50:50 об.%. В этих условиях выходы этанала (98,5%), пропанала (98,4%) и ацетона (81%) были высокими и приближались к 100%.

На хроматограммах имеются пики, относящиеся ацетону, пропаналу и этаналу. Было установлено, что окисление смеси изопропанол-пероксид водорода приводит к образованию 81% ацетона. В случае окисления смеси н-пропанол-пероксид водорода количество бутилового альдегида составило 98,5%, а смеси этанол- пероксид водорода - 98,4% соответственно. Было установлено, что инкапсулированная в криогель каталаза после промывания может проводить окисление 4 новых порций смеси спирт/перекись без видимого снижения активности.

На рис. 4 представлены СЭМ изображения образцов инкапсулированной криогелем каталазы (размер пор 45,34 нм) до и после окисления изопропилового спирта. Видно, что после проведения 1-2 последовательных процессов окисления спиртов одной и той же инкапсулированной в криогель каталазой морфология поверхности криогеля полностью меняется, поры становятся нерегулярными и крупнее, а также наблюдаются зоны утолщения пор и их роста. Вероятно, это связано с окислением сшивающего агента связей -CONH и боковых цепей макромолекул атомами кислорода и гидроксильными радикалами, высвобождающимися в результате разложения пероксида водорода каталазой.

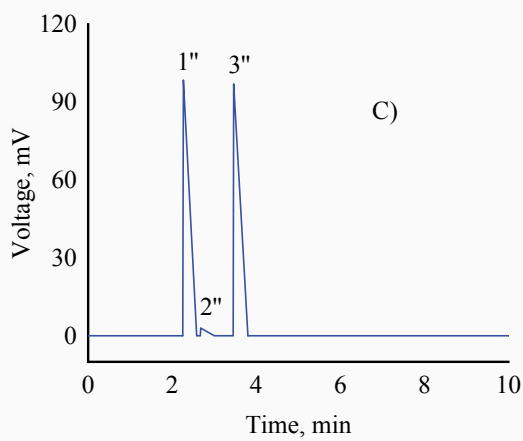
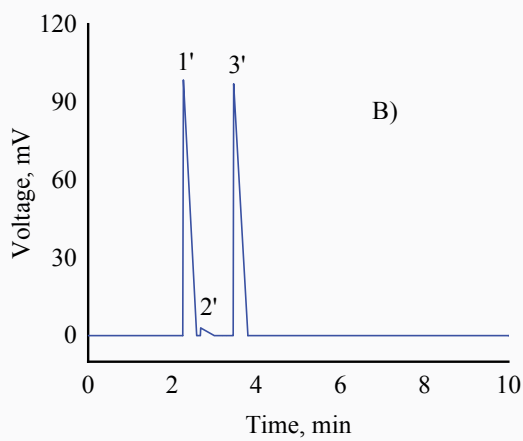
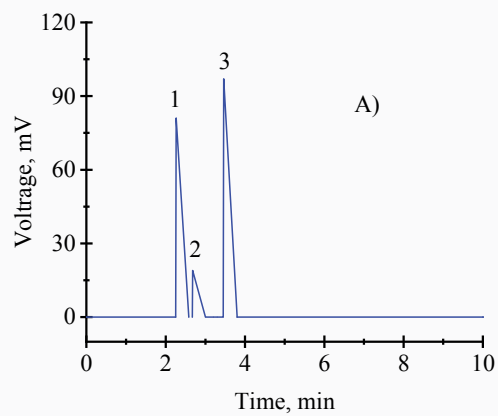


Рис. 3. Хроматограммы реакционных растворов после окисления изопропанола (А), пропанола (В) и этанола (С)

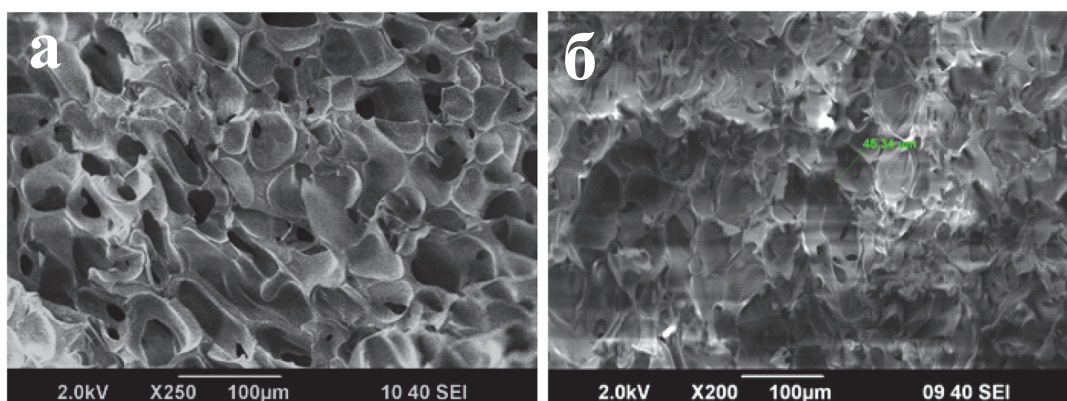


Рис. 4. СЭМ-изображения инкапсулированной криогелем каталазы до (а) и после (б) окисления изопропилового спирта

На основе полученных экспериментальных данных был предложен гипотетический радикальный механизм окисления этанола до этаналь, *n*-пропанола до пропилового альдегида и изо-пропанола до ацетона.

Таким образом, каталаза, инкапсулированная в амфотерный криогель, эффективна в процессе окисления первичных и вторичных алифатических спиртов перекисью водорода в мягких условиях (при комнатной температуре и атмосферном давлении). Методом ГХ анализа установлено, что продуктами окисления этанола, пропанола и изопропанола являются этаналь, пропаналь и ацетон, соответственно с 30-98,5% выходами. Найдено оптимальное соотношение смеси спирт-пероксид водорода (50:50 об.%), приводящее к высоким выходам продуктов окисления. Преимущество проточного каталитического реактора на основе криогеля заключается в простоте настройки, минимальном количестве использованного фермента, высоком отношении поверхности к объему, взаимосвязанности пор, длительных контактах между ферментом и реакционной смесью, непрерывном образовании целевого продукта, а также в экологичности, рентабельности и устойчивости. Использование иммобилизованных в криогеле ферментов в реакциях окисления различных субстратов может быть перспективным для развития концепции «зеленой химии» и может вызвать значительный интерес для разработки экологически чистых и устойчивых биокатализаторов. Недостатками криогелевых микрореакторов являются слабые механические свойства, низкая стабильность по отношению к окислителю и способность к разложению, которую можно преодолеть за счет встраивания глинистых минералов в сетку геля, что приводит к улучшению их стабильности и физико-механических характеристик.

Литература

- [1] Karakus Y.Y. Typical Catalases: Function and Structure. Licensee IntechOpen, 2020. – Vol. 8. – 319p.
- [2] Akpınar F., Evli S., Güven G., Bayraktaroglu M., Kilimci U., Uygun M., Uygun D.A. Peroxidase encapsulated cryogels for phenolic compounds removal // Appl. Biochem. Biotechnol. – 2020. – Vol. 190. – P. 138–147.
- [3] Uygun M., Akduman B., Ergonul B., Uygun D.A., Akgol S., Denizli A.J. Immobilization of amyloglucosidase onto macroporous cryogels for continuous glucose production from starch // Biomater. Sci. Polym. Ed. – 2015. – Vol. 26. – P. 1112–1125.
- [4] Kudaibergenov S.E., Dzhardimalieva G.I. Flow-through catalytic reactors based on metal nanoparticles immobilized within porous polymeric gels and surfaces/hollows of polymeric membranes // Polymers. – 2020. – Vol. 13. – P. 572.
- [5] Grigoras A.G. Catalase immobilization - A review // Biochem. Eng. J. – 2017. – Vol. 117. – P. 1–20.

PREPARATION OF SILVER SUPPORTING NANOCOMPOSITES FOR WOUND DRESSING MATERIALS

Baltabayeva B.K., Kubasheva Zh.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
Research supervisor: a.p. of chemical sciences, professor Ospanova A.K.
E-mail: balnur_bal97@mail.ru*

Up to date, the majority of bacteria illustrate resistance towards antibiotics and the immune system, as a result of the ability to defend. Severe infectious which are formed from Gram-negative *Escherichia coli* (*E. coli*) and Gram-positive *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), is alarming, conventionally in a hospital environment and wound care, and may lead to the death of patients. The importance of this study is the development of alternative silver nanoparticles which is capable of treating antibiotic-resistance due to the bactericidal properties of the Ag ion. Silver (Ag) has received a resurgent interest for use in medicine, particularly in wound management [1]. The weaker tendency of Ag to elicit bacterial resistance is due to the complex interference of Ag NPs and released silver ions (Ag^+) with bacterial cells [2]. Ag NPs after releasing on the wet surface from the clay material can form free radicals that interact with negatively charged cell membranes, and damage them [3]. In other words, Ag^+ can interact with phosphorus and sulfur-containing proteins, hindering bacterial replication, resulting in damage and inactivation [4]. Consequently, Ag-based dressings are generally preferred in the topical management of wound infections, diabetic wounds [5], and particularly in the prophylaxis and control of infections caused by antibiotic-resistant bacteria.

Furthermore, Ag NPs are susceptible to aggregation, which results in the loss of their antibacterial properties. In order to prevent the gathering of silver particles, silica particles are effectively utilized as a stabilizing matrix. The main problem is the increase in the thickness of the silica matrix, which can lead to a slow rate of release of Ag from the shells. Therefore, in this study, in order to maximize the benefits of Ag immobilization to protect against the antibacterial effects of wound dressings, we developed a composite of Ag NPs in combination with PVA on a silica matrix. After the Ag NPs were synthesized in the alkaline medium, they interact with the -OH groups of PVA, as silver metal has vacant d-orbitals that can accommodate non-bonding electrons available on the oxygen atom and form coordinate bonds.

Preparation of nanocomposites was performed as follows, diatomite and kaolin were initially washed with distilled water, then acid modified with 3M H_2SO_4 and 10% H_3PO_4 1:10 proportion to the mass of clay. Thermal treatment at 500°C followed right after the proper surface modification of the clays. Synthesis of Ag^0 NPs/Diatomite and Ag^0 NPs/Kaolin composites was carried out by the impregnation of 2 g clay materials with 1g/l (20 ml) aqueous AgNO_3 solution. According to the calculations 2 % of silver relative to the mass of clay materials. The obtained suspensions were sonicated for 10 hours and then basified with 0.1 n NaOH to pH=9. During the exchange reaction between AgNO_3 and NaOH, silver residues oxidize to silver oxides. Further reduction of the formed Ag_2O was carried out with ascorbic acid (3 g/l) and hydrogen peroxide (30%). Figure illustrates the stepwise synthesis of Ag^0 /clay composites.

The resulting nanocomposites were studied by the following physico-chemical analysis methods, such as X-ray fluorescence and electron dispersion spectroscopy to identify silver ions, IR-Fourier spectroscopy to determine functional groups, as well as SEM analysis before and after modification to study the surface morphology and the resulting composites, BET analysis to estimate the surface area of natural and modified composites. Moreover, based on the antibacterial activity against *E. coli* (-) and *S. aureus* (+), gram-negative bacteria are more vulnerable to this drug at a small concentration of the antibacterial component 1-1.6% (Ag). The overall results of the analyses showed an improvement in the chemical surface of diatomite and kaolin, as well as the presence of Ag NPs in the nanocomposite with excellent antibacterial activity.



Stages of synthesis of silver nanoparticles on the surface of diatomite and kaolin

The resulting nanocomposites are a promising material that can be used as an adsorbent for antimicrobial wastewater treatment, a filtering agent, a drug delivery system in medicine, and as carriers for dressings.

This work was supported by the Project GF MES RK «Setting conditions for antibacterial application coatings on the surface of suture and biomedical materials», IRN AP09260629. 2021-2023.

References

1. Da M., Papini R., Pe P. Negative-pressure wound therapy: a snapshot of the evidence The management of deep sternal wound infections using vacuum assisted closure TM (V.A.C.Ò) therapy Die Behandlung tief reichender sternaler Wundinfektionen und der Einsatz einer. 2006. Vol. 3, № 4. P. 261–271.
2. Engineered Nanomaterials for Infection Control and Healing Acute and Chronic Wounds. 2016.
3. Sondi I., Salopek-sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E . coli as a model for Gram-negative bacteria. 2004. Vol. 275. P. 177–182.
4. Feng Q.L. et al. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus. 2000.
5. Qiu H. et al. Hydrogel-based artificial enzyme for combating bacteria and accelerating wound healing // Nano Res. 2020. Vol. 12, № 1. P. 1–7.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАГНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ХРИЗОТИЛ-АСБЕСТОВЫХ ОТХОДОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЖИТИКАРА

Мухаметжанова А.А.^{а,б}, Шаяхметова Р.А.^а, Степаненко А.С.^а, Осипов П.А.^а, Акбаева Д.Н.^б

^аРеспубликанское государственное предприятие национальный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, РГП “НЦ КПМС РК”, лаборатория редких металлов, ул. Жандосова, 67, 050036, г. Алматы, Республика Казахстан

^бКазахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, 050040, г. Алматы, Республика Казахстан, e-mail: narike.91@gmail.com

Известно, что при добыче и обогащении серпентинита ($3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с получением асбестового волокна образуются многотоннажные твердые техногенные отходы, которые благодаря высокому содержанию магния привлекают постоянное внимание исследователей. В современном мире химическая технология представляет огромные возможности для комплексного использования подобного вида сырья и сокращения промышленных отходов, загрязняющих окружающую среду [1]. Техногенные хризотил-асбестовые отходы содержат в среднем 38-42% по массе оксида магния.

Существуют сернокислотные, азотнокислотные и солянокислотные способы переработки магнийсодержащих отходов асбестового производства, в каждом из которых имеются различия в проведении процесса и факторы риска. Например, при сернокислотном вскрытии существует риск низкого уровня потребления сульфатов магния в Казахстане, а при азотнокислотном образуются технологические растворы с высоким содержанием трудноутилизируемого кальция. Солянокислотное вскрытие является более эффективным при переработке хризотил-асбестовых отходов месторождения Житикара и позволяет получить востребованные продукты магния и кремния [2-6].

Целью данной работы является разработка технологии солянокислотной переработки хризотил-асбестовых отходов АО «Костанайские минералы» для улучшения экологической обстановки на территории действующих предприятий и получение товарных продуктов. В работе представлены результаты исследований по переработке хризотил-асбестовых отходов месторождения Житикара с получением товарных магниевых- и кремнийсодержащих соединений, а также железо- и никельсодержащих полупродуктов.

Соляная кислота является хорошим окислителем, концентрированные и разбавленные растворы которой способны взаимодействовать с оксидами многих металлами с образованием хлоридов. Нами был выполнен термодинамический анализ процесса выщелачивания техногенных хризотил асбестовых отходов (табл.).

Термодинамический анализ процесса выщелачивания техногенных – хризотил асбестовых отходов соляной кислотой

$MgO + 2HCl(a) = MgCl_2 + H_2O$					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	log(K)
K	kJ	J/K	kJ		
298	25,124	104,666	-6,067	1,16E+01	1,064
348	19,024	85,724	-10,808	4,19E+01	1,622
358	17,802	82,263	-11,648	5,01E+01	1,7
373	15,907	77,079	-12,843	6,29E+01	1,799
$Mg(OH)_2 + 2HCl(a) = MgCl_2 + 2H_2O$					
298	66,958	133,559	27,158	1,74E-05	-4,761
348	62,572	119,945	20,831	7,47E-04	-3,127
358	61,661	117,364	19,644	1,36E-03	-2,866
378	59,709	112,061	17,35	4,00E-03	-2,398
$Mg_2SiO_4 + 4HCl(a) = 2MgCl_2 + SiO_2 + 2H_2O$					
298	119,702	205,863	58,354	5,90E-11	-10,229
348	107,573	168,204	49,038	4,35E-08	-7,361
358	105,133	161,292	47,39	1,22E-07	-6,915
378	100,034	147,436	44,303	7,54E-07	-6,123
$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 6HCl(a) = 3MgCl_2 + 2SiO_2 + 5H_2O$					
298	255,283	384,789	140,616	2,24E-25	-24,65
348	240,815	339,871	122,54	4,03E-19	-18,395
358	237,859	331,495	119,183	4,06E-18	-17,391
378	231,582	314,443	112,723	2,64E-16	-15,578

Расчеты проведены с использованием программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.0. За основу были взяты основные компоненты хризотил-асбестовых отходов. Величина стандартной свободной энергии показывает возможность перехода магния в раствор при выщелачивании соляной кислотой.

Стандартная свободная энергия (ΔG , кДж) реакций выщелачивания магниесодержащих компонентов в соляной кислоте в различном диапазоне температур указывают на возможность перехода магния из минералов в реакционный раствор при выщелачивании соляной кислотой (табл.). Видно, что оксид магния в свободном виде лучше растворяется, чем связанный в силикат. В основном при выщелачивании магний переходит в раствор в виде хлорида магния. При растворении силиката магния образуется SiO_2 . Выщелачивание соединений магния соляной кислотой происходит, когда при растворении материала образуется хлорид магния, и в этом случае наблюдается высокий потенциал образования.

Разработанная технологическая схема процесса получения бишофита из хризотил-асбестовых отходов состоит из следующих этапов:

- 1) магнитная сепарация фракции $-1,25+0,25$ мм с целью отделения железа;
- 2) солянокислотное выщелачивание с целью извлечения магния в раствор;
- 3) трехстадийная промывка кремнеземистого кека с декантацией промывного раствора, фильтрацией на последней стадии и его сушкой;
- 4) нейтрализация остаточной кислоты в продуктивном растворе и очистка от примесей железа при pH 4-4,5;
- 5) трехстадийная промывка железосодержащего кека с декантацией промывного раствора и фильтрацией на последней стадии;
- 6) глубокая очистка от примесей при pH 8-8,5;
- 7) фильтрация с отделением кека;
- 8) выпарка очищенных продуктивных растворов;
- 9) кристаллизация бишофита из очищенного раствора хлорида магния.

В процессе отделения железной фракции хризотил-асбестовых отходов магнитной сепарацией выход железного кека составил 20%. Выделение магнитной фракции в отдельный продукт позволяет снизить расход соляной кислоты при выщелачивании и уменьшить количество образующихся при нейтрализации раствора коллоидных гелей двухвалентного железа, отрицательно влияющих на разделение фаз.

Выщелачивание немагнитной фракции осуществляется 18-20 % соляной кислотой при соотношении Т:Ж равном 1:3 при постоянном перемешивании при 85-90°C в течении 2 ч с начала достижения рабочей температуры. При температурах выше 100°C происходит испарение HCl и парообразование, и как следствие, снижение степени извлечения ионов магния.

После выщелачивания образуются кремнеземистый кек и реакционный раствор с высоким содержанием магния. Кремнеземистый кек промывается в три стадии. Промывные воды циркулируют в процессе промывки кремнеземистого кека, используются в приготовлении выщелачивающего раствора и также для подготовки пульпы для первой стадии очистки. Полученный продуктивный раствор содержал, г/л: 83,6 Mg; 6,5 Fe общ. Структура песка после выщелачивания не разрушается. Кек после фильтрации и промывки содержит 26 % влаги. Непрерывный оборот промывных вод дает возможность извлекать Mg до 96% в раствор с содержанием в нем 92 г/л Mg.

Попутно полученные продукты кремнеземистый кек с высоким содержанием SiO_2 и железный кек, можно использовать для получения строительных материалов, никелевый кек в металлургии.

Хлоридные растворы магния после двухстадийной очистки от примесей соответствуют ТУ 2152-042-00203275-2006 и являются товарными продуктами, нашедшими широкое применение в народном хозяйстве. Так, бишофит используется в основном в качестве противогололедного материала, в производстве ксилолита для наливных полов, некоторых

литых изделий, типа плитка или подоконника, в производстве стекломagneйных листов, а также в промышленности для получения оксида магнезия и металлического магнезия.

Литература

- [1] Джафаров Н.Н. Хризотиласбест Казахстана. – Алматы: РИО ВАК РК, 2000. – С. 180.
- [2] Габдуллин А.Н., Калинин И.И., Печерских Е.Г., Семенищев В.С. Получение высокодисперсного кремнезема методом азотнокислотной переработки серпентинита // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т.24, № 3(63). – С. 44-47.
- [3] Фомин В.Н., Дюсекеева А.Т., Минаева Е.В., Аманжолова Б.А., Касымов М.Е., Рожковой И.Е., Каргина Н.А. Selective extraction of magnesium from asbestos-containing raw materials // Вестник Карагандинского университета. Серия «Химия». – 2018. – № 4(92). – С. 41-47.
- [4] Хомяков А.П. Получение сульфата магнезия из хризотил-асбестовых отходов / А.П. Хомяков, А.Н. Табылганова, Е.С. Нурходжаев, Ж.Д. Беделова, А.Т. Дагубаева // Промышленность Казахстана. – 2015. – № 2. – С. 72.
- [5] Baigenzhenov O.S., Kozlov V.A., Luganov V.A., Mishra V.A., Shayahmetova R.A., Aimbetova I.O. Complex Processing of Wastes Generated in Chrysotile Asbestos Production // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2015. – № 36. – P. 242–248.
- [6] Figara P., Chin E., Walker T. Magnolia. New Industrial Process of Magnesium Production // The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin. – 1998. - V. 91, № 20. – P. 1019-1020.

THE EFFECT OF CARBON POROSITY ON THE PHASE TRANSITIONS AND POLYMORPHISM OF IONIC LIQUID 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONYL)IMIDE

Supiyeva Zh.A.^{*1,2}, Zholdaskaliyeva A.K., Tangirbergen K.N., Pavlenko V.V., Bakirova B.S.

¹Institute of Combustion Problems, 172, Bogenbai Batyr str., Almaty, Kazakhstan

²al-Farabi Kazakh National University, 71, al-Farabi ave., Almaty, Kazakhstan
Zh.Kamilla@bk.ru

Abstract

The phase transitions of 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide were investigated in bulk ionic liquid as well as in the combination with various carbon materials. Feature of this study, in contrast to previously published works is the application of a special approach that made it possible to determine the temperature ranges at which the appearance of quasistable polymorphic transformations were observed. The paper also shows that the introduction of porous carbon materials leads to an increase in the enthalpy of phase transitions for several polymorphs. It has been established that crystallization and melting temperatures for systems of the "ionic liquid-carbon" type differ sharply from those for a pure ionic liquid and are characterized by higher temperatures. Our study agrees well with recent simulations predicted the existence of three different configurations of the ionic liquid. Results obtained represent a practical interest in view to the high potential of utilizing this type of ionic liquid in energy storage systems.

Key words: ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, nanoporous carbons, differential scanning calorimetry, phase transitions, polymorphic transformations

Introduction

The interest in application of room temperature ionic liquids as electrolytes for energy storage systems [1-3], including electrochemical capacitors, is associated with the fact that they are non-flammable, have extremely low vapor pressure and display a high stability potential window, which distinguishes them from conventional electrolytes that involve organic solvents. However, the operation of electrochemical capacitors based on ionic liquids is generally limited to ambient and higher temperatures, due to their relatively high melting point. For practical reasons, it is of special interest to develop high energy electrochemical capacitors able to operate in the temperature range from -50°C to 100°C. In turn, this is a big challenge, which is tried to solve, for instance by using

binary mixtures of electrolytes. Meanwhile, one of the alternative solutions is the reducing of melting temperatures through the confinement effect, i.e. when the ions are limited within the nanoporous space the phase transition temperatures can be changed significantly.

Until now, most of the studies carried out in the direction if nanoconfined ionic liquids were performed by using the porous materials based on silicon oxide, since its physicochemical properties, as well as the features of the porous structure of this material, have been well known.

Nevertheless, there is still no clear understanding of the actual structure of ionic liquids limited by nanosized space, while its effect on the freezing points / melting points is contradictory among the various papers, even for the systems incorporating porous silica. Moreover, the comprehensive investigations made in the field of ionic liquids confined in the nanoporous carbons covers only a minor fraction of the total work in this area. In general, the change in the values of the phase transitions of confined ionic liquids is complex, and probably depends on many factors, primarily such as the type of the anion and cation, and the nature of their possible interaction with nanopore walls. From this point of view, the main objective of this work is to establish the effect of different porous and nonporous materials on the changing of the first order transition of ionic liquid [EMIM][TFSI]. It is of particular practical interest, since the nanoporous carbons are widely utilized in the production of energy storage systems particularly electrochemical supercapacitors.

Experimental

The ionic liquid (of stated purity ~ 99.9%) 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([EMIM][TFSI]) was purchased from Solvionic and used as it is. Precursors applied for the synthesis of MgO-templated carbons such as the polyvinyl alcohol and magnesium citrate were purchased in HurtChem. The [EMIM][TFSI] ionic liquid was added to a preliminary dried carbon material, stirred with a spatula and then directed to vacuum exicator for 6 hours. The mass of ionic liquid used to impregnate the porous carbons was selected in accordance with the pore volume of carbon material available to diffuse by the molecules of ionic liquid (> 0.7 nm). Following in the text, the index "IR" means the ratio of accessible pore volume to the mass of IL directed to impregnation. Otherwise, the mass of the ionic liquid corresponded to the mass of the nonporous material, such as graphite or aluminum powder. After exposure under vacuum, the mixture was placed in alumina crucible and sealed by a top. All the works connected with ionic liquids were performed in the glovebox with high purity argon atmosphere and average water content less than 1 ppm.

Results and discussion

The heating rate, as well as the extreme temperatures can influence the shifts in the position of melting and crystallization peaks and even promote the existence of new endothermic peaks. These new peaks are disappearing when the exposing at high temperature allow to return of the molecule to the least energy-consuming state. For this purpose, a specific protocol based on a slow heating rate of 2 °C/min and high exposure time of 60 minutes at extreme temperatures was established to measure the stabilized signal from bulk 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, with a heating rate of 2 °C/min. As it can be seen from the Figure, the onset of melting point which is located at -17.5 °C, which is in agreement with previously works published. From other side, addition of the graphite seriously affects on the temperature of crystallization, while it is shifted from -48 °C in case of the bulk EMIMTFSI to -25.1 °C. Moreover, it is interesting that in this case the only one endothermic peak with unusual temperature of thawing was observed. Apparently, such anomalous could be caused by the specific features of the thermal conductivity of carbon materials, but nevertheless it might limit the effective utilizing of IL.

From the literature it is known that the ionic liquids offer supermolecular (ion-pairs, ion clusters) to mesoscopic (H-bond network, micelle-like) structures, which elucidates their properties in bulk as well as in confinement. In this regard, the quantum chemical calculations performed recently have revealed that the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide have 24

possible ion-pair configurations by Moller-Plesset (MP2) level of geometry optimization [4], in which three configurations are within 0.5 kcal/mol. Thereby three conformation of this ionic liquid are most stable. Moreover, Paulechka et al. [5] have found that the IL [EMIM][TFSI] forms four different types of crystalline modifications. Finally, the other results will be discussed during the Conference.

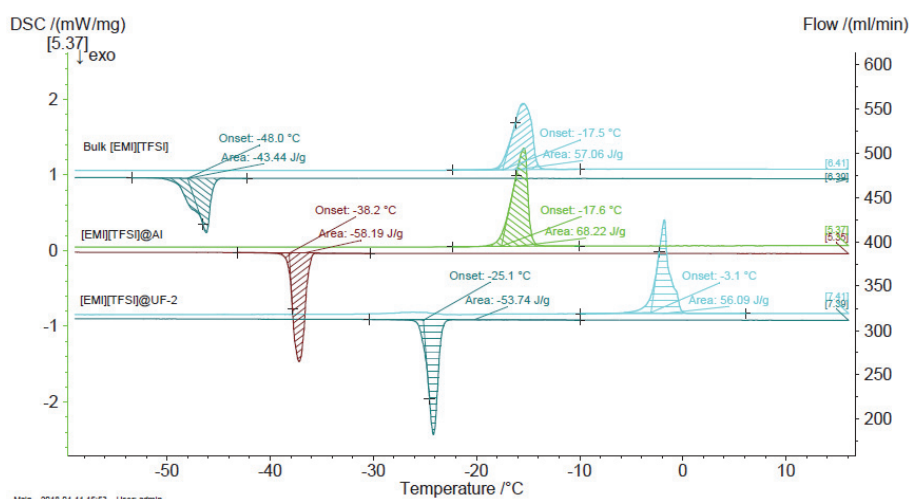


Figure. DSC thermograms for bulk IL and its mixture with graphite and aluminum powder

Conclusion

Experimentally proved the possibility of qualitative identification of four crystalline modifications with different melting, as it was shown previously by Paulechka et al. [5] used the adiabatic calorimetry for heat-capacity measurements and quantum calculations predicted the existence of these modifications having lowest energy compare to other possible polymorphs of the [EMIM][TFSI]. The introduction of an ionic liquid into the volume of carbon materials is capable of catalyzing an increase in its melting temperature. Application of carbon materials excluded the possibility of cold crystallization of IL used in measurements. Heating rate has a great influence on the appearance of new endothermic peaks.

Acknowledgments

The authors acknowledge Professor Francois Beguin for his support and the financial support received from the National Science Centre for Research and Development (MAESTRO project No. UMO-2016/22/A/ST4/00092). Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan financially supported this work, Projects No. AP08956403 and AP09259890.

References

1. E. Pamet, B. Gorska, V. Pavlenko, F. Beguin, Fitting the porous texture of carbon electrodes to a binary ionic liquid electrolyte for the realization of low temperature EDLCs, *Electrochim. Acta.* 350 (2020).
2. Béguin, F., Pavlenko, V., Przygocki, P., Pawlyta, M., Ratajczak, P. Melting point depression of ionic liquids by their confinement in carbons of controlled mesoporosity, *Carbon*, 2020, 169, crp. 501–511.
3. Barzegar, F., Pavlenko, V., Zahid, M., Ozoemena, K.I., Abbas, Q. Tuning the nanoporous structure of carbons derived from the composite of cross-linked polymers for charge storage applications. *ACS Applied Energy Materials*, 2021.
4. Y.L. Verma, R.K. Singh, Conformational States of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in Bulk and Confined Silica Nanopores Probed by Crystallization Kinetics Study, (2015).

5. Y.U. Paulechka, A. V Blokhin, G.J. Kabo, A.A. Strechan, Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (triflamides), 39 (2007) 866–877.

ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Туктин Б.Т.¹, Темирова А.М.², Омарова А.А.²

¹Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050040, Алматы, Казахстан

Создание нефтехимической и химической промышленности отнесено к числу основных приоритетов инвестиционной и индустриальной политики, осуществляемой Правительством РК. Это направление развития экономики является стратегически важным, т.к. Казахстан обладает значительными запасами углеводородного сырья: природные и попутные газы, газоконденсат, нефть и др. Производство высококачественных продуктов при переработке газа и газоконденсата, утяжеленных нефтей потребует разработки существующих каталитических технологий на газо – и нефтеперерабатывающих заводах. Глубина переработки нефти в Казахстане и странах СНГ составляет 60-65%. В связи с нарастающим удорожанием нефти на мировом рынке большое внимание уделяется проблеме вовлечения газоконденсата для производства моторного топлива. Созданием новых катализаторов переработки газа и газоконденсата занимаются ведущие фирмы США, Евросоюза и России.

Низшие алканы C₃–C₄ являются основными компонентами пропан–бутановой фракции природных и попутных нефтяных газов и дешевого углеводородного сырья для получения низших олефинов C₂–C₄ ароматических углеводородов и других ценных нефтехимических продуктов.

В данной работе исследован процесс переработки пропан-бутановой фракции на цеолитсодержащих модифицированных цинком, марганцем, фосфором, кобальтом и лантаном катализаторах: Al₂O₃-ZSM, Zn-La-ZSM-Al₂O₃, Zn-La-P-ZSM-Al₂O₃, Zn-La-Mn-ZSM-Al₂O₃, Zn-La-Co-ZSM-Al₂O₃. Катализаторы готовили методом пропитки смеси гидроксида алюминия и цеолита ZSM-5 водными растворами солей металлов с последующей сушкой при 150°C и прокаливанием при 550 °С. Синтезированные катализаторы испытывали в процессе переработки пропан-бутановой фракции в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении и варьировании температуры реакции от 400 до 600°C. Наблюдаемые изменения структурных и кислотных характеристик вероятно обуславливают высокую активность Zn-La-Mn-ZSM-Al₂O₃ катализатора (таблица).

Влияние свойств модифицированных цеолитсодержащих катализаторов на общий выход ароматических углеводородов

Катализатор	ΣNH_3 , 10 ⁻⁴ моль/г катализатора	Размер частиц на поверхности, нм	Выход АрУ при T=550 °C,%
La-ZSM-Al ₂ O ₃	27,73	2,0-4,0	20,4
Zn- La-ZSM-Al ₂ O ₃	25,34	5,0-7,0	26,3
Zn-La-P-ZSM-Al ₂ O ₃	23,50	2,5-4,0	30,8
Zn-La-Mn-ZSM-Al ₂ O ₃	34,80	2,0-3,0	34,2
Zn-La-Co-ZSM-Al ₂ O ₃	33,5	3,0-6,0	33,9

Анализ полученных результатов показывает, что в одинаковых условиях (550°C) максимальный выход АРУ характерен для катализатора Zn- La -Mn-Al₂O₃-ZSM – 34,2%., обладающего наиболее высокой концентрацией кислотных центров на поверхности (табл.)

Преобладающим продуктом, образующимся при переработке пропан-бутановой смеси на данных катализаторах, являются толуол и бензол: их выход колеблется в пределах 34,0-48,9% и 14,3-27,8% соответственно.

Состав продуктов, образующихся при переработке пропан-бутановой и пропан-пропиленовой фракций, на разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах показывает, что синтезированные катализаторы обладают полифункциональными свойствами. Показано, что структура и состав продуктов, образующихся при переработке легких углеводородов, свидетельствуют об одновременном и параллельном протекании на разработанных модифицированных цеолитсодержащих катализаторах нескольких реакций: крекинг, дегидрирование, изомеризация, дегидроциклизация, алкилирование. Крекинг и дегидрирование исходных алканов происходят с образованием промежуточных активированных комплексов с пониженным содержанием атомов углерода и адсорбированных олефиновых структур. В дальнейшем в зависимости от природы активного центра катализатора развиваются различные направления превращения с участием промежуточных активированных комплексов.

ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛ НАНЕСЁННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МАЙЕНИТА

Овчинникова Д.А.^{1,2}, Коскин А.П.², Баннов А.Г.¹

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
Darya_nzl@mail.ru

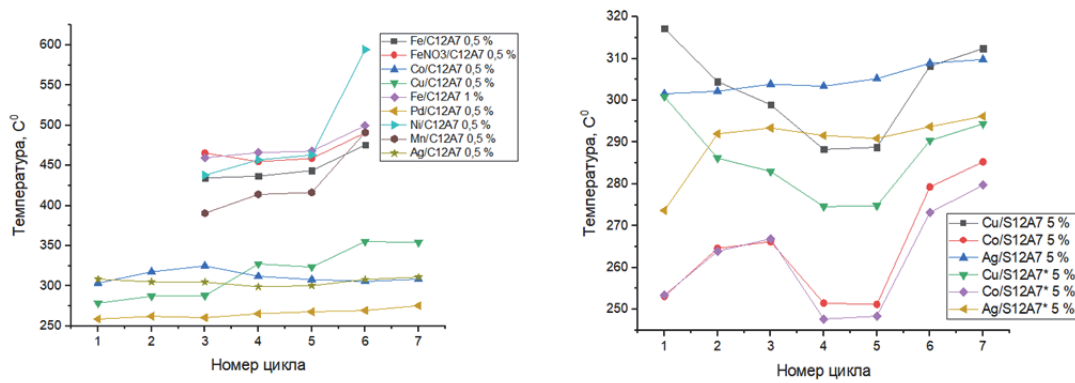
Улавливание выбросов угарного газа одна из основных задач охраны окружающей среды и борьбы с антропогенным воздействием. Очистка воздуха фильтрами на основе катализаторов из щелочных и щелочноземельных металлов – одна из наиболее эффективных стратегий борьбы с загрязнением. Альтернативой является разработка систем на основе майенитов кальция 12CaO·7Al₂O₃ (С12А7) и стронция 12SrO·7Al₂O₃ (S12А7). Майенит кальция, является компонентом глиноземистого цемента. Особый интерес представляет кристаллическая структура этого материалов. Элементарная ячейка представляет собой трехмерный положительно заряженный каркас, заряд которого, уравнивается «свободными» анионами (ОН). Эти анионы слабо связаны электростатическими взаимодействиями и легко могут быть заменены на окислительно активные формами кислорода (О, О₂ и О₂²⁻). Исследовалось, как прямое использование С₁₂А₇:О₂⁻ и S₁₂А₇:О₂⁻ материалов [1], так и их использования в качестве подложек при синтезе метал-нанесенных систем [2]. Стандартно синтезируемая фаза М12А7 характеризуется низкой удельной поверхностью, что негативно сказывается на каталитических характеристиках. В данной работе разрабатывались методы приготовления алюминатов кальция и стронция с высокой удельной поверхностью, синтеза металл-нанесенных систем на их основе и проведено тестирование их каталитических свойств в процессе окисления монооксида углерода.

Для приготовления предшественников структур майенита использовали методы смешения/прокаливания гидроксидов М(ОН)₂·Al(ОН)₃, прокаливания цитратов и, наконец, взаимодействия свежеприготовленного щелочноземельного оксида (МО) с водной суспензией Al(ОН)₃ (ох-метод). В качестве исходных соединений использовались Ca(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Al(ОН)₃, лимонная кислота и этиленгликоль. Оксиды стронция и кальция получали непосредственно перед синтезом структур майенита термическим разложением соответствующую-

щих свежеприготовленных гидроксидов, полученных осаждением из нитратов. Наиболее эффективным оказался ох-метод. Эта методика заключается в том, что прекурсоры стронция и кальция ($X(OH)_2$, где $X - Sr, Ca$) были прокалены при температурах 500-850°C до получения оксидов. Далее оксиды при интенсивном перемешивании быстро добавляли в водяную суспензию гидроксида алюминия в стехиометрическом соотношении $12MO/14Al(OH)_3$. Полученный осадок отфильтровывали и прокаливали при температурах 500-900°C с получением образцов S12A7 и C12A7. Термическая обработка позволила получить материалы с высоким содержанием фаз C12A7 и S12A7 (>95 %, РФА) и текстурными характеристиками >70 м²/г (БЭТ). Синтез нанесенных систем был проведен методом пропитки по влагеомкости, в котором после определения влагеомкости майенита и выбора пропорций смешивания реагентов, по каплям на подложку наносится раствор металла.

Каталитическая активность приготовленных материалов тестировалась на установке проточного типа в режиме форсированного термостарения. В реактор загружалась фракция катализатора, на которую воздействовали смесью газов. Температуру в реакторе плавно поднимают от 50 до 380 °С. Каждый образец катализатора на основе алюминатов кальция и стронция подвергался семи циклам нагрева-охлаждения, что позволило оценить стабильность его работы. В качестве критерия для сопоставления активности и стабильности катализаторов использовалась температура превращения 50% оксида углерода. Чем ниже температура, требуемая для достижения 50-ти % степени конверсии, тем катализатор активней.

При синтезе исходного носителя наиболее перспективным оказался ох-метод так как позволил получить материал с наибольшей удельной поверхностью. Согласно результатам модельных каталитических тестов материалы S12A7:O⁻ превышают по активности соответствующие C12A7 материалы. Предположительно, более широкий каркас образца S12A7, по сравнению с образцом C12A7, обеспечивают большую подвижность анионов O⁻ и, следовательно, большую каталитическую активность. Кроме этого, можно сделать вывод, что среди исследованных металлов кобальт, палладий, серебро и медь показали наивысшую активность катализатора. Каталитическая активность исследуемых образцов проиллюстрирована на рисунке.



Зависимость степени конверсии CO 50% от температуры для C12A7 (а) для S12A7 (б)

Литература

1. Meza-Trujillo I., Devred F., Gaigneaux E. M. Production of high surface area mayenite (C12A7) via an assisted solution combustion synthesis (SCS) toward catalytic soot oxidation // Materials Research Bulletin. – 2019. – V. 118. – P. 110542-110543.
2. Hosono H., Abe Y. Occurrence of Superoxide Radical Ion in Crystalline $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ Prepared via Solid-state Reactions // Znorg. Chem. – 1987. – V. 26. – P. 1192-1195.

COMPOSITE CATALYSTS FOR THE CATALYTIC PROCESSING OF FUEL OIL

Shakiyeva T.V.^a, Sassykova L.R.^b, Khamlenko A.A.^b, Dossumova B.T.^a, Sassykova A.R.^c,
Muratova A.^b, Zhumagali M.^b, Zhakirova N.K.^b, Abildin T.S.^b

^aScientific and Production Technical Center "Zhalyn" LLP, Almaty, 050012, Kazakhstan

^bAl-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040, Kazakhstan

^cAlmaty College of Economics and Law, Almaty, 050004, Kazakhstan

Supervisor: Prof., PhD Sassykova L.R., Ass. Prof., Dr. Sci. Abildin T. S.
khamlenko.a.a@mail.ru

Abstract

The paper describes the catalytic cracking of heavy petroleum feedstock on catalysts based natural Taizhuzgen zeolite and Narynkol clay (Kazakhstan). Air was added into the reaction medium. It was found that under optimal conditions, the conversion of the heavy residue of M-100 fuel oil reaches 46.2%, when cracking the initial fuel oil, the yield of the middle distillate fraction is 85.7 wt. % due to the content of 41.1 wt. % residual light gas oil in the resulting products. The optimal composite catalyst allows carry out the cracking of heavy oil residues without preliminary purification and with a high degree of conversion to diesel fraction.

Keywords: catalytic cracking, fuel oil, Narynkol clay, Taizhuzgen zeolite

1. Introduction

Increasing the depth of oil refining is the main direction of modern global oil refining and is associated with the development and implementation of flexible technological schemes and promising high-intensity and environmentally friendly thermocatalytic and hydrogenating processes [1-3]. Catalytic cracking with the addition of traces of air to the reaction medium is characterized by high technical and economic efficiency of the process, lower energy consumption. In the process of oxidative catalytic cracking, a balance is maintained between the exothermic oxidation reactions and the endothermic reactions of the catalytic cracking itself, there is no coke and a low yield of gaseous products is observed. In addition, the yield of light fractions of good quality with higher octane and cetane numbers increases. It is very important that there is no need for preliminary preparation of raw materials for the removal of sulfur in order to increase the yield of light fractions and reduce the formation of coke [4, 5].

In this work, the catalytic cracking of heavy petroleum feedstock on catalysts synthesized on the basis of natural zeolite and clay from fields in Kazakhstan has been studied. Air microadditives were added into the reaction medium.

2. Experimental part

The catalysts used were prepared on the basis of Kazakhstan's natural raw materials: zeolite from the Taizhuzgen field and clay from the Narynkol field. The phase composition of the catalysts was determined using a DRON-4 diffractometer.

Catalytic cracking was studied on fuel oil of the M-100 brand. The activity of the catalyst was evaluated by feeding a catalyst suspension into the reactor in fuel oil and simultaneously with air (that is, under conditions of redox-catalytic cracking). The analysis of gaseous cracking products was carried out on a gas chromatograph with a flame ionization detector. The spectra of the sample were written on the JNN-ECA 400 spectrometer of the company "Jeol" (Japan) at room temperature using CDCl₃ solvent. The operating frequency of the spectrometer is 400 on ¹H and 100 MHz on ¹³C cores. Chemical shifts are measured relative to the signals of residual protons or carbon atoms of deuterated chloroform.

3. Results and discussion

The proton spectrum of initial fuel oil (Fig.1) contains ¹H signals of paraffinic, naphthenic and aromatic compounds, which are the main components of the mixture. Methyl proton signals from saturated hydrocarbons were detected as a broadened singlet at 0.90 ppm. High-intensity signal with a chemical shift of 1.28 ppm indicates a significant content of protons of methylene groups of aliphatic cyclic and acyclic hydrocarbons. A small amount of CH₃ groups was noted in the α -position to the

aromatic ring ($\delta = 2.30\text{-}2.63$ ppm). In the range of 2.70-4.50 ppm probably the resonance of protons of the CH_2 and CH groups in the α -position of aromatic compounds [2].

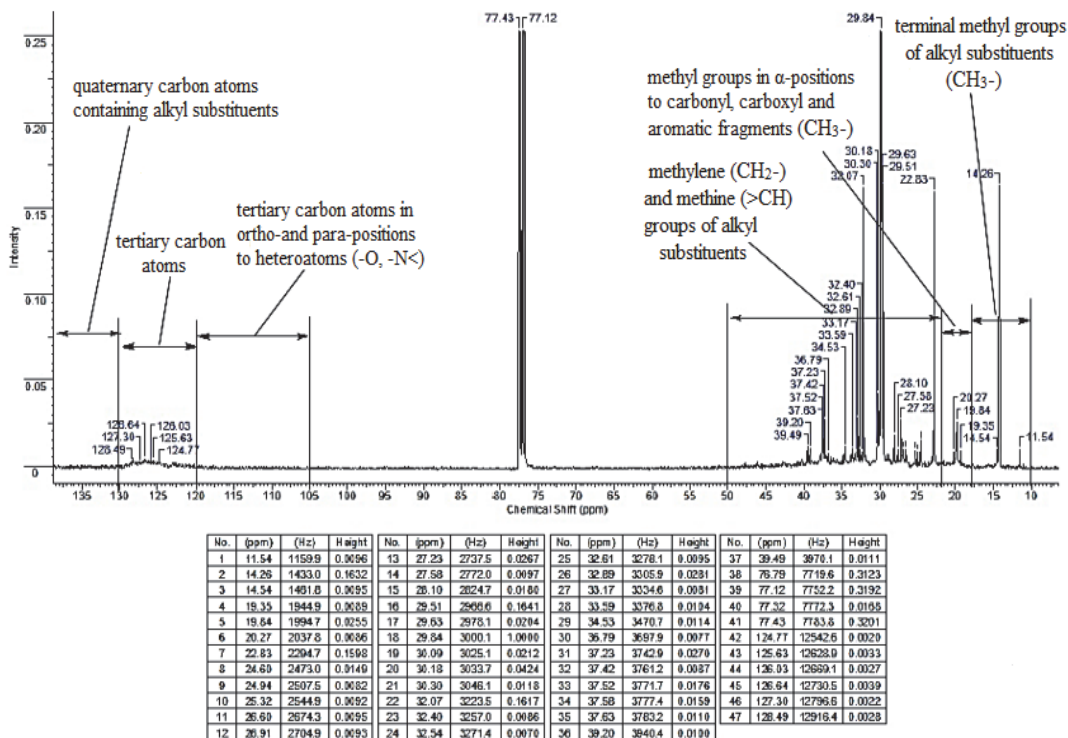


Fig.1. NMR spectra of initial fuel oil (^{13}C spectrum)

The results obtained in the cracking of M-100 fuel oil and its heavy residue under cracking conditions are presented in Table. It was found that the yield of gaseous products and gasoline is very low and does not depend on the process conditions, as well as the type of cracked feedstock. It is obvious that in all cases light products are formed as a result of deep destruction of high molecular weight hydrocarbons of the heavy residue.

Cracking of M-100 fuel oil and its heavy residue (suspension = 1.0 h⁻¹, T = 470°C)

Catalyst concentration, wt. %	$\omega_{\text{air}}, \text{h}^{-1}$	Cracking product yield, wt. %							Total
		gas	gasoline	light gas oil 185-340°C	light gas oil 340-350°C	total light gas oil	heavy residue	losses	
Fuel oil									
0	0	0.9	1.2	25.8	13.7	39.5	58.4	0	100.0
0	0.15	1.1	1.0	30.1	18.5	48.6	49.3	0	100.0
0.2	0	1.4	0.9	51.6	19.8	71.4	26.3	0	100.0
0.2	0.15	0.8	1.1	52.5	33.2	85.7	11.9	0.5	100.0
Heavy residue									
0	0	0.6	0.8	0.8	1.2	2.0	96.6	0	100.0
0	0.15	1.1	1.0	4.1	3.7	7.8	90.1	0	100.0
0.2	0	1.4	1.2	15.3	13.7	29.0	68.4	0	100.0
0.2	0.15	2.8	1.3	21.9	20.2	42.1	53.8	0	100.0

The optimal yield of light gas oil during cracking both in an inert atmosphere and in the presence of trace amounts of air is a catalyst containing 14 wt. % of activated natural zeolite Taizhuzgen. The formation of the zeolite structure apparently occurs due to the optimal ratio in the 14% zeolite-containing composite of the phases of calcite, mixed-layer clay mineral and gypsum interacting with each other at the stage of heat treatment with the formation of scolecite.

As a result of catalytic cracking, the yield of light gas oil in comparison with oxidative thermal oil increases by 21.2 wt. %, and with an oxidizing catalytic addition by 13.1 wt.%. In the most suitable conditions the conversion of the heavy residue of fuel oil M-100 reaches 46.2%, and when cracking the initial fuel oil, the yield of the middle distillate fraction is 85.7 wt. % due to the content of residual light gas oil in the resulting products. According to gas chromatography-mass spectrometric analysis the formation of C₇-C₁₂ hydrocarbons occurs exclusively due to the symmetric decomposition of C₁₄-C₂₄ paraffins, since the products of this reaction are the corresponding α -olefins and *n*-alkanes.

4. Conclusions

The optimal composite catalyst based on natural raw materials allows cracking of heavy oil residues without preliminary cleaning and with a high degree of conversion to the diesel fraction. Air additives contribute to a deeper decomposition of the hydrocarbons of the source material. As a result of the cracking reactions of M-100 fuel oil, the resulting light gas oil contains a significant amount of α -olefins, which can be a valuable raw material for the production of synthetic additives and oils.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. Speight J.G. New approaches to hydroprocessing // *Catal Today*. 2004. № 98(1-2). P. 55-60.
2. Catalytic cracking of vacuum distillates on composite catalysts / R. Kh. Ibrasheva [and etc.] // *Rasayan Journal of Chemistry*. 2020. № 13(4). P. 2370-2375.
3. Effects of high magnetic field on the lifetime of chain-linked triplet biradicals composed of xanthone ketyl and xanthenyl radicals / Y. Tanimoto, H. Tanaka, Y. Fujiwara, M. Fujiwara // *The Journal of Physical Chemistry A*. 1998. № 102(28). P. 5611–5615.
4. Pivovarova N. A. The use of wave effects in the processing of hydrocarbon raw materials (Review) // *Neftekhimiya*. 2019. № 59(7). P. 727-738.
5. A novel ultrasonic-assisted method for enhanced yield of light oil in the thermal cracking of residual oil / G. Song [and etc.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. 2018. № 48. P. 103-109.

ПОЛУЧЕНИЕ БИТУМА ИЗ УГЛЯ ШУБАРКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Абик Н.А., Смагулова Н.Т.

*РГП «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», Алматы, Республика Казахстан
e-mail: nariman.abik@gmail.com*

В последние годы в нефтеперерабатывающей промышленности растет спрос на серно-битумные материалы в связи с необходимостью традиционного использования соединений с высоким содержанием серы. Если масса серы в окисленных дорожных битумах составляет 20 мас.%, то сера в таких количествах растворяется при температуре 120-150°C [1]. Когда смесь нагревается до температуры 140°C, молекулы элементарной серы образуют полисульфиды, в которых растворена непрореагировавшая элементарная сера. При повышении температуры высокореактивные асфальтены и смолы, а также нафтенческие ароматические соединения вступают в реакцию с серой с образованием связей С-S. Также известно,

что при температуре 240°C сера реагирует с нафтеново-ароматическими соединениями с образованием асфальтенов [2-5].

Для ряда полученных образцов были определены физико-механические характеристики. Результаты этих испытаний представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты физико-механических испытаний битумов

Показатель	С добавлением серы в количестве		
	10%	15%	20%
Пенетрация при 25°C, 0,1мм	56	66	90
Температура размягчения по К и Ш, °С	28	48	50
Температура хрупкости (по Фраасу), °С	-15	-14	-11
Примечание – ГОСТ 22245-90 Битумы нефтяные дорожные вязкие			

С целью установления соответствия с марками дорожных битумов были определены физико-механические показатели полученного смеси (табл. 2).

Таблица 2

Физико-механические показатели осерненного битума

Показатели	Битум	Битум марки БНД 60/90	Методы испытания
Пенетрация при 25°C, 0,1мм	66	61-90	ГОСТ11501
Температура размягчения по К и Ш, °С	48	47-51	ГОСТ11506
Температура хрупкости (по Фраасу), °С	-14	-15	ГОСТ11507
Индекс пенетрации	-1,1		ГОСТ22245

Показано, что оптимальной является добавка серы в количестве до 15 %. При более высоких концентрациях (более 20 %) сера является структурообразующей добавкой, повышающей вязкость, несколько понижающей трещиностойкость вяжущего. Введение серы в битум приводит к снижению вязкости серобитумного вяжущего. Анализ данных, позволяет сделать вывод о возможности использования модифицированного органической части гидрогенизата элементарной серой в качестве дорожного битума – аналога БНД 60/90.

Физико-механические показатели полученного битума полностью соответствуют требованиям стандарта, поэтому его можно сравнить с вязким дорожным нефтяным битумом марки БНД 60/90.

Как видно из представленных на диаграммах (рис. 1, 2) данных, в составе битума общее содержание смол составляет 40,66 мас.%, углеводов 20,94 мас.%, асфальтена 26,55 мас.%, карбена и карбоида – 11,85 мас.%. Содержания моно-, бициклических и конденсированных ароматических углеводов (20,94 мас.%), повышенное содержание количественного состава асфальтенов (26,55 мас.%), и смол (40,66 мас.%) в составе битума можно объяснить взаимодействием элементарной серы с ароматическими кольцами моноциклических, бициклических, конденсированных ароматических углеводов.

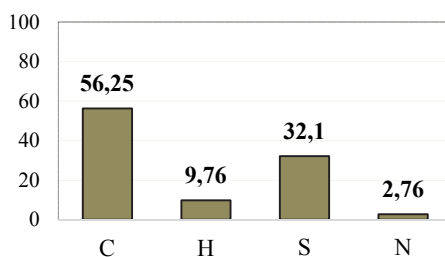


Рис. 1. Элементный состав битума

Индекс пенетрации полученного битума составляет -1,1, поэтому он может быть отнесен к II типу битумов, реологическому состоянию которых присуща структура золь-гель. Были определены элементный (рис. 1) и групповой (рис. 2) состав битума. Групповой состав битума был определен адсорбционно-хроматографическим методом Маркуссона.

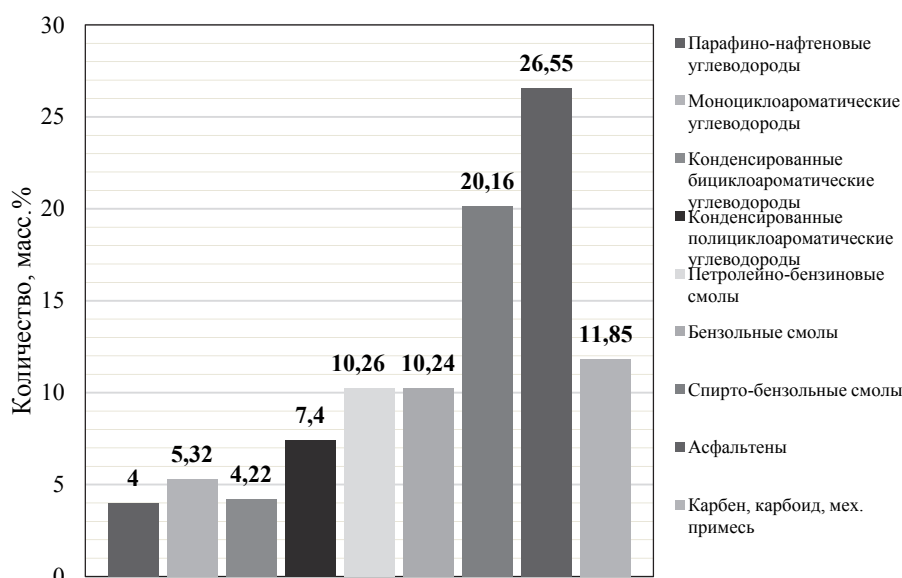


Рис. 2. Групповой состав битума

Таким образом, впервые путем модификации органической части гидрогенизата угля месторождения Шубарколь элементарной серой получен вязкий дорожный нефтяной битум, соответствующий по своим физико-механическим показателям битуму марки БНД 60/90. Определены химический групповой состав битума, полученный путем модифицирования органической части гидрогенизата элементарной серой. Химический состав полученного битума: 20,94 мас. % углеводов, 40,66 мас. % смол, 26,55 мас. % асфальтенов.

Литература

1. Теляшев И.Р., Обухова С.А., Кутын Ю.А., Теляшев Э.Г. Влияние параметров взаимодействия на распределение серы в композициях с нефтяными остатками // Труды Российской научно-практ. конференции «Проблемы производства и применения дорожных битумов». – Казань, 2001. – С. 96-99.
2. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Нефтяные битум. – М.: Химия, 1986. – 134 с.
3. Степаньян И.В. Использование серы как компонента асфальтобетона: автореф. ... канд. техн. наук: 06.05.78. – М.: МГУ, 1978. – 27 с.

4. Чернов Т.Г. Спиркин В.Г. Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. – М.: Химия, 1971. – 366 с.
5. Гун Р.Б., Теляшев И.Р., Давлетшин А.Р., Обухова С.А. Особенности взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с кислородом и серой // Химия нефти и газа. – 2005. – № 1. – С. 158-160.

ИССЛЕДОВАНИЕ СРЕДНЕЙ ФРАКЦИИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ УЛЬТРАКАВИТАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ ПЕРВИЧНОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Сейтжан Р.С.

*Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Республика Казахстан
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Байкенов
E-mail: raikhan.seitzhan@mail.ru*

В настоящее время наблюдается тенденция по уменьшению запасов легкой нефти и все более востребованным становится месторождение тяжелых нефтей, первичной каменноугольной и каменноугольной смолы [1, 2]. Проблема заключается в том, что переработка тяжелых нефтей и каменноугольных смол связано с тем, что они характеризуются высоким содержанием асфальтосмолистых веществ, общими фенолами и высокими значениями вязкости, плотности и температуры застывания. Следует отметить, что возрос интерес к возможности использования кавитации, ультразвука для интенсификации процессов переработки, транспортировки тяжелых нефтей и каменноугольной смолы. Из литературных источников известно, что ультразвуковое поле реакции (сонохимические реакции) могут осуществляться только в водных растворах. Последние работы показали, что для неводных систем характерно увеличение скорости и повышение селективности сонохимических реакции [3].

Цель данной работы – исследование влияния ультразвуковой кавитационной обработки средней фракции 200-350°C первичной каменноугольной смолы на изменение индивидуального химического состава.

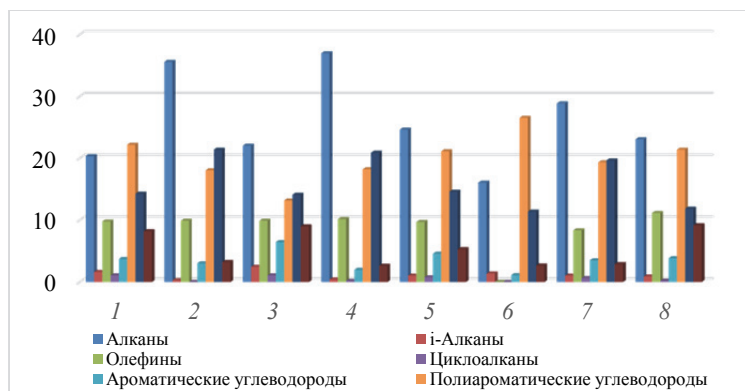
В качестве объекта исследования была взята фракция 200-350°C полученная с помощью фракционирования первичной каменноугольной смолы АО «Шубарколь комир».

Эксперименты по ультразвуковой кавитационной обработке фракции из первичной каменноугольной смолы (ПКС) проводили в ультразвуковом диспергаторе МЭФ-92, который позволяет проводить высокоинтенсивную обработку небольших объемов жидкостей в лабораторных условиях.

Ультразвуковую обработку фракции 200-350°C проводили в течении 10 мин в присутствии каталитических добавок (микросфера, магнитная микросфера, немагнитная микросфера, СоО/микросфера, NiO/микросфера, хризотил с 5% NiO).

На рисунке представлена диаграмма группового состава фракции с температурой кипения 200-350°C. Количество алканов в исходной фракции составляет 20.4%, после ультразвуковой обработки во фракции 200-350°C количество алканов увеличилась до 35.6%, выход i-алканов в исходной фракции составил 2.5%, а после обработки 0.3%, и в основном был представлен 2-метил-тридеканом. Непредельные углеводороды представлены 1-тетрадеценом, гексадеценом и октадеценом, их выход в исходной фракции составляет 9.8%, а после обработки выход не изменился, также составляет 9.8%. Выход ароматических углеводородов в исходной фракции составил 3.7%, после обработки составляет 3%, а выход полиароматических углеводородов в исходной фракции составил 22.2%. Индивидуальный состав полиароматических углеводородов представлен нафталином, изомерами нафталина, антрацена, фенантрена, индена и флуорена. После обработки средней фракции выход полиароматических углеводородов составил 18.1%. Выход общих фенолов в исходной

фракции составил 14.3%, выход однокольчатого фенола составил 1.4%, а выход после обработки составил 21.4%, выход однокольчатого фенола составил 1.7%. До обработки выход гетероатомных соединений, в основном представлены пиридином и производными флуорена и бензофурана, выход составил 8.2%, а после обработки выход составляет 3.2%.



Групповой состав фракции ПКС с температурой кипения 200-350°С:

- 1 – исходная фракция, 2 – фракция после кавитационной обработки,
- 3 – фракция ПКС в присутствии микросферы,
- 4 – фракция ПКС в присутствии магнитной микросферы,
- 5 – фракция ПКС в присутствии немагнитной микросферы,
- 6 – фракция ПКС в присутствии СоО/микросфера,
- 7 – фракция ПКС в присутствии NiO/микросфера,
- 8 – фракция ПКС в присутствии хризотила с 5% NiO

Воздействие кавитации на водные растворы сводится к единственному процессу – расщеплению молекул воды в кавитационных пузырьках. Независимо от природы растворенных веществ, звук действует на одно вещество – на воду, что приводит к изменению ее физико-химических свойств: увеличению pH, электропроводности воды, увеличению числа свободных ионов и активных радикалов, структуризации и активации молекул [4]. Увеличение выхода фенолов после обработки видимо вызван увеличением активных ОН-радикалов.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что ультразвуковая обработка средней фракции ПКС в присутствии различных гетерогенных катализаторов весьма эффективна влияет на индивидуальный химический и групповой состав. Положительный эффект показали катализаторы содержащие кобальт и никель, а также магнитная микросфера.

Литература

1. Волкова Г.И., Ануфриев Р.В., Юдина Н.В. Влияние ультразвуковой обработки на состав и свойства парафинистой высокосмолистой нефти // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 5. – С. 454-460.
2. Рошин П.В., Петухов А.В., Васкес Карденас Л.К., Назаров А.Д., Хромых Л.Н. // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2013. – Т. 8. – № 1. – С. 1-17.
3. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
4. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях): Учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. шк., 1984. – 272 с.

HYDROETOXYCARBONYLATION OF CYCLOHEXENE IN THE PRESENCE PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ SYSTEM

Shalmagambetov K.M.¹, Vavasori A.², Zhaksylykova G.Zh.¹, Kanapiyeva F.M.¹,
Kudaibergenov N.Zh.¹, Bulybayev M.Y.^{1*}, Almatkzy P.¹, Mamyrkhan D.B.¹

¹Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan

²Department of Molecular Science and Nanosystems, Ca' Foscari University Venice, Scientific Campus,
Venezia, Italy

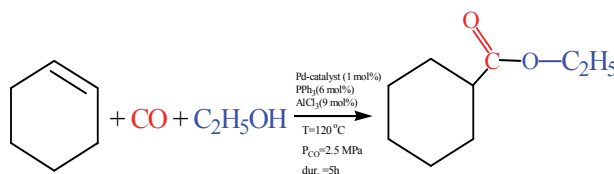
*e-mail: marat.bulybaev.ext@mbcc-group.com

Production technologies based on the use of carbon oxides are being developed recently throughout the world. Development of processes based on carbon monoxide use is connected with a number of reasons. One of key reasons is the need to use alternative sources of raw materials.

Carboxylic acids, oxyacids, acid anhydrides, lactones, spirits, ethers and esters, aldehydes and ketones can be synthesized mainly through carbonylation. Many of these reactions have been well-studied and developed by now, but a number of processes are the most effective in production, that is, works of searching for catalyst systems with relatively high activity and selectivity are still under way.

Hydroethoxycarbonylation of cyclohexene. 0.08 g (1.14×10^{-4} mol) PdCl₂(PPh₃)₂, 0.180 g (6.84×10^{-4} mol) PPh₃, 0.122 g (9.12×10^{-4} mol) AlCl₃, 2.289 g (4.96×10^{-2} mol) ethanol and 4.067 g (4.96×10^{-2} mol) of cyclohexene are placed into a steel autoclave reactor (100 ml) equipped with a mixer and carbon monoxide injection device. Ratio of primary reagents and components of catalyst system [C₆H₁₀] : [C₂H₅OH] : [PdCl₂(PPh₃)₂] : [PPh₃] : [AlCl₃] = 435 : 435 : 1 : 6 : 9. The reactor was sealed. To remove air inside of it, it is blown through with carbon monoxide three times and filled with carbon monoxide until pressure reaches 1.5 MPa. Then, mixer and heater are turned on, and within 1 hour, temperature is increased up to 120 °C, and carbon monoxide pressure up to 2.5 MPa. With the set temperature and pressure, the reaction mix is intensively mixed for 5 hours. Then it is cooled to room temperature and reaction mix fractionation is carried out at atmospheric pressure.

As the result of distillation, 6.244 g (80.7%) of ethyl ester of cyclohexanecarboxylic acid was obtained. The reaction of cyclohexene hydroethoxycarbonylation in the presence of PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ catalyst system:



Activity of three-component PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ catalyst system in the composition of which there is AlCl₃ as a promoter in reaction of cyclohexene carbonylation with carbon monoxide and ethanol was studied, and also found was high catalytic activity of PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system at low pressure (P_{CO} = 2.5 MPa) carbon monoxide in respect of this reaction. Conduct of reaction with formation ethyl ether of cyclohexene acid was proved by correspondence to reference data of such features as GC-MS analysis, boiling point and refraction index.

Influence of reaction conditions (temperature, CO pressure, primary reagents mole ratio, ratio of catalyst system components and reaction duration) upon target product output (**Tabl.**) was established.

Hydroethoxycarbonylation of cyclohexene in the presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system

Exp. no.	[C ₈ H ₁₀] : [C ₂ H ₅ OH]	[PdCl ₂ (PPh ₃) ₂] : [PPh ₃] : [AlCl ₃]	T, °C	P _{CO} , MPa	τ, h	Product yield, %
1	661:435	1:6:9	120	2.5	5	72.3
2	435:435	1:6:9	120	2.5	5	80.7
3	217.5:435	1:6:9	120	2.5	5	55.6
4	435:435	1:6:8	120	2.5	5	72.6
5	435:435	1:6:10	120	2.5	5	74.2
6	435:435	1:6:9	130	2.5	5	66.7
7	435:435	1:6:9	110	2.5	5	65.8
8	435:435	1:6:9	120	3.0	5	68.0
9	435:435	1:6:9	120	2.0	5	43.4
10	435:435	1:6:9	120	2.5	4	68.5
11	435:435	1:6:9	120	2.5	6	77.2

In table shown the results of elucidation of the effect of various conditions of cyclohexene hydroethoxycarbonylation in the presence of the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ system on the yield of the target product - ethyl ester of cyclohexanecarboxylic acid. Temperature, carbon(II) oxide pressure, the reaction duration, and the amount of AlCl₃ in the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ catalytic system were the major factors determining the process outcome. The increase in the reaction temperature from 110 to 130°C led to the increase in the target products yield from 65.8 to 80.7%. Further increase in temperature reduced the target products yield due to the deactivation of the catalyst (formation of palladium on carbon). The plots of the target products yield as a function of the carbon(II) oxide pressure and the reaction duration exhibited the extreme shape as well; the optimal conditions were as follows: P_{CO} = 2.5 MPa and τ = 5 h. Further increase in the carbon (II) oxide pressure to 3.0 MPa sharply reduced the target products yield, evidently due to the competing between the olefin and carbon(II) oxide for the sites in the coordination sphere of palladium. The molar fraction of AlCl₃ in the catalytic system also strongly affected the target products yield. The increase in the PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ ratio from 1 : 8 to 1 : 9 led to the increase in the target products yield from 72.6 to 80.7%; further increase in the AlCl₃ excess reduced the target product yield. We aren't used the solvents in this reaction and the ratio of the starting reagents affected the product yield. In ratio [C₈H₁₀] : [C₂H₅OH] = 661 : 435 the product yield is 72,3%; further decrease to [C₈H₁₀] : [C₂H₅OH] = 435 : 435 display highest product yield 80.7%; but further decrease to [C₈H₁₀] : [C₂H₅OH] = 217.5 : 435 reduced the target product yield.

Thus, it was found out that the three-component PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ catalyst system with AlCl₃ in its composition as a promoter in reaction of cyclohexene carbonylation under carbon monoxide low pressure (2.5 MPa) showed high catalytic activity. The following effective parameters were revealed as the result: [C₆H₁₀] : [C₂H₅OH] : [Pd] : [PPh₃] : [AlCl₃] = 435 : 435 : 1 : 6 : 9, P_{CO} = 2.5 MPa, T = 120 °C, τ = 5 h. Under the elaborated optimal conditions of the reaction the yield of ethyl ester of cyclohexanecarboxylic acid was 80.7%.

The study and identification of the fractionated product was carried out as already mentioned above by the gas chromatographic method.

Studied was the activity of PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ three-component catalyst system with AlCl₃ in its composition as a promoter in cyclohexene carbonylation reaction with carbon monoxide and ethanol, and found was a high catalytic activity of this catalyst system. As the result of cyclohexene hydroethoxycarbonylation reaction in the presence of PdCl₂(PPh₃)₂-PPh₃-AlCl₃ catalyst

system with AlCl_3 in its composition as a promoter, proved was the possibility of synthesis of ethyl ether of cyclohexacarboxylic acid that has a high practical importance as aromatizers and c spices in food, pharmaceutical and other industries.

As the result of cyclohexene hydroethoxycarbonylation in the presence of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ catalyst system at carbon monoxide low pressure, studied was the influence of process conditions, such as components of catalyst system ratio and primary reagents mole ratio, temperature, CO pressure, reaction duration upon product output, and identified were also optimal parameters: $[\text{C}_6\text{H}_{10}] : [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] : [\text{Pd}] : [\text{PPh}_3] : [\text{AlCl}_3] = 435 : 435 : 1 : 6 : 9$, $P_{\text{CO}} = 2.5 \text{ MPa}$, $T = 120^\circ\text{C}$, $\tau = 5 \text{ h}$. Target product output with these parameters is 80.7%.

This research is funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (“Grant No. AP09058656 Development of scientific foundations for metal complex hydroalkoxycarbonylation of $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ olefins in oil refining”).

References

1. Suerbaev Kh.A., Kudaibergenov N.Zh., Vavasori A. (2017) Hydroethoxycarbonylation of α Olefins at Low Pressure of Carbon(II) Oxide in the Presence of the $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{-PPh}_3\text{-AlCl}_3$ system. Russian Journal of General Chemistry, vol. 87, no. 4, pp. 707-712. <https://doi.org/10.1134/S1070363217040089>
2. Zhaksylykova G.Zh., Appazov N.O., Kudaibergenov N.Zh., Asan N.E. (2019) Carbonylation of α -olefins with carbon monoxide and alcohols in the presence of palladium phosphine complexes. Chemical journal of Kazakhstan, no. 2, pp. 134-140.
3. Yang J., Yuan Y. (2009) Promoting Effect of Lewis Acid on the Olefin Hydroesterification Catalyzed by Triphenylphosphine–Palladium Complex. Catal Lett., vol. 131, pp. 643-648. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0007-y>
4. Suerbaev Kh.A., Chepaikin E.G., Zhaksylykova G.Zh. (2012) Hydromenthoxycarbonylation of Isobutylene in the Presence of Tetrakis(triphenylphosphine)palladium Based Catalyst Systems. Petroleum Chemistry, vol. 52, no. 6, pp. 422–425. <https://doi.org/10.1134/S0965544112060126>
5. Vavasori A., Bravo S., Pasinato F., Kudaibergenov N., Pietrobon L. (2020) Supported palladium metal as heterogeneous catalyst precursor for the methoxycarbonylation of cyclohexene. Molecular Catalysis, vol. 484, p. 110742. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110742>

СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА Pd/MgO КАТАЛИЗАТОРОВ

Ильина Е.В.¹, Бедило А.Ф.¹, Левашов Р.И.², Кенжин Р.М.¹, Ведягин А.А.¹

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
evi@catalysis.ru

Катализаторы на основе палладия, из-за его высокой каталитической активности, широко используются в различных окислительных и восстановительных реакциях. При этом эффективность таких катализаторов определяется, прежде всего, дисперсностью и электронным состоянием палладия, которые зависят от силы его взаимодействия с носителем и кислотно-основных свойств последнего. Ранее нами была показана возможность применения золь-гель технологий, включая аэрогельный подход, для синтеза различных нанокристаллических систем, характеризующихся высокой удельной поверхностью и равномерным распределением активного компонента, что важно для достижения высоких показателей эффективности таких систем в каталитических процессах [1, 2].

В настоящей работе для приготовления серии катализаторов Pd/MgO с содержанием палладия 0.2, 0.5 и 1.0 мас.% были использованы три синтетических подхода. Первый подход синтеза основан на аэрогельной технологии. Для приготовления геля гидроксида магния проводили гидролиз свежеприготовленного метоксида магния. Затем добавляли кислый раствор нитрата палладия и высушивали в автоклаве (270°C, 80 атм), что позволило удалить растворители в условиях сверхкритического давления и температуры без разрушения порис-

той структуры оксидной матрицы. Вторым подход основан на модифицированном золь-гель методе синтеза. В этом случае, гидролиз метоксида магния проводили водным раствором нитрата палладия. Полученный гель высушивали при 100°C в муфельной печи. В третьем случае использовали традиционный метод пропитки носителя по влагеёмкости, в качестве которого был использован аэрогельный оксид магния. Итоговая температура прокаливания на воздухе для всех синтезированных образцов составляла 500°C.

Синтезированные катализаторы были исследованы физико-химическими методами (БЭТ, ПЭМ, ЭСДО). Удельная поверхность образцов Pd/MgO, прокалённых при 500°C, составила 150-190 м²/г. Методом ПЭМ были обнаружены частицы PdO со средним размером от 2.0 до 4.3 нм.

Окислительные свойства синтезированных катализаторов были исследованы в реакции окисления CO в режиме форсированного термического старения: каждый образец катализатора подвергался 7 циклам нагрева-охлаждения (1,2 до 320°C; 3,4 до 600°C; 5-7 до 800°C) [3]. На рисунке 1 представлены типичные температурные зависимости конверсии CO для образца 1.0% Pd/MgO, синтезированного по аэрогельной технологии. Для сопоставления образцов между собой, в качестве меры каталитической активности использовали температуру 50% конверсии CO (T50). Результаты сопоставления представлены в форме диаграмм на рисунке 2. Стоит отметить, что почти для всех образцов наблюдается уменьшение T50 в 4-м цикле, что свидетельствует о реактивации катализаторов при их нагреве до 600°C.

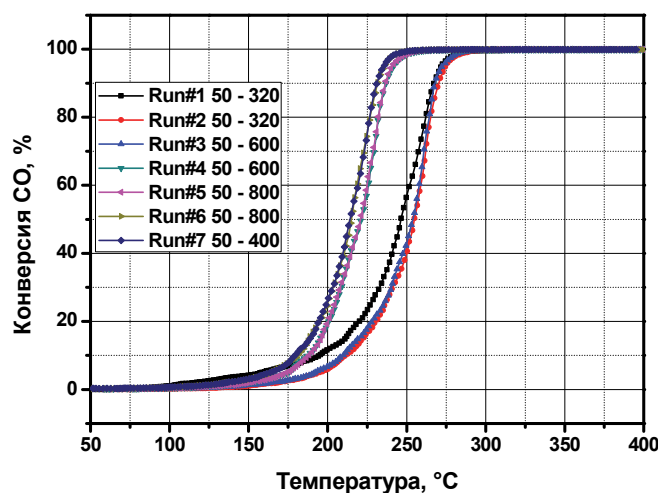


Рис. 1. Температурные зависимости степени конверсии CO для аэрогелевого катализатора 1% Pd/MgO

Независимо от способа приготовления образцов при увеличении концентрации нанесённого палладия наблюдается уменьшение T50, что указывает на их более высокую каталитическую активность. В первых 3-х циклах аэрогельные образцы менее активны, чем образцы, приготовленные пропиткой по влагеёмкости. Однако после 4-го цикла, когда происходит реактивации катализаторов, наблюдается обратная ситуация. T50 для аэрогельных образцов становится ниже, чем для пропиточных. Таким образом, катализаторы, приготовленные с использованием аэрогелей, при высоких температурах реакции (в последнем цикле) наиболее активны и более устойчивы к высоким перегревам. В то же время, образцы, приготовленные золь-гель методом, показывают наихудшую каталитическую активность.

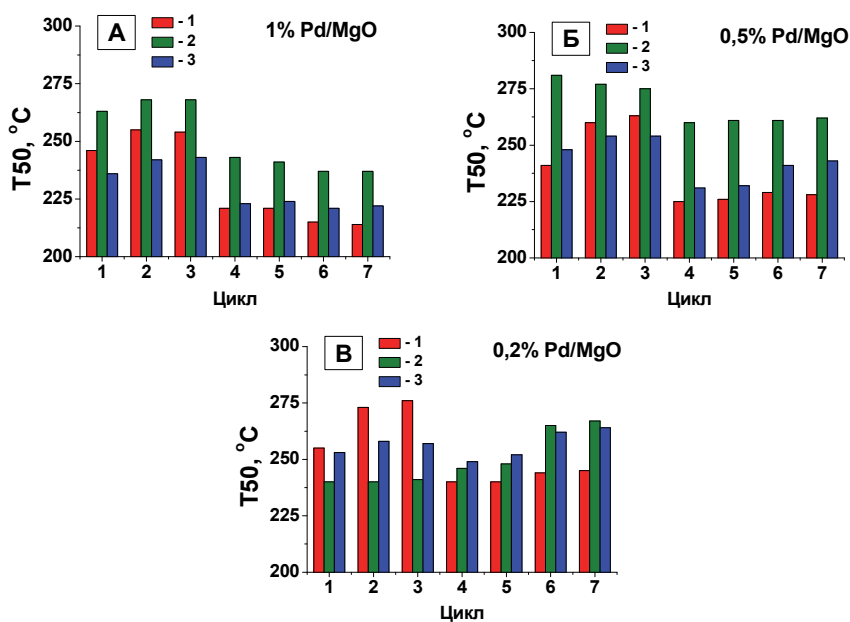


Рис. 2. Температура 50% конверсии CO для образцов 1.0% Pd/MgO (А), 0.5% Pd/MgO (Б) и 0.2% Pd/MgO (В), полученных по аэрогельной технологии (1), золь-гель методом (2) и методом пропитки (3).

Для того чтобы объяснить явление реактивации аэрогельных катализаторов в реакции окисления CO, эти образцы были исследованы после реакции методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На поверхности носителя наблюдаются частицы PdO с размерами порядка 20-30 нм. Исходя из полученных межплоскостных расстояний видно, что на поверхности PdO наблюдаются наночастицы Pd с размерами порядка 2-3 нм (рисунок 3). Эти наночастицы образуются, по нашему мнению, в результате высокотемпературного редиспергирования [4, 5], что и приводит к реактивации катализатора и увеличению его активности.

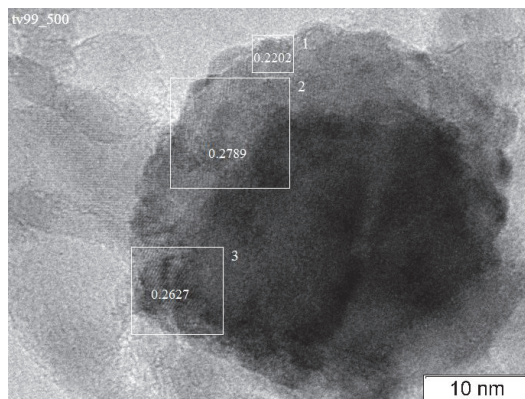


Рис. 3. Микроснимок образца аэрогельного катализатора 1.0% Pd/MgO после тестирования в условиях форсированного термического старения (максимальная температура нагрева 800 °C)

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература

1. Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Karnaukhov T.M., Krivoschapkina E.F., Ilyina E.V., Maksimova T.A., Cherepanova S.V., Krivoschapkin P.V. Sol-Gel Synthesis and Characterization of Two-Component Systems Based on MgO // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2017. – V. 82. N. 2. –P. 611-619.
2. Vedyagin A.A., Mishakov I.V., Ilyina E.V. A Step Forward in the Preparation of V-Mg-O Catalysts for Oxidative Dehydrogenation of Propane // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – V. 97. – P. 117-125.
3. Vedyagin A.A., Volodin A.M., Kenzhin R.M., Stoyanovskii V.O., Shubin Y.V., Plyusnin P.E., Mishakov I.V. Effect of Metal-Metal and Metal-Support Interaction on Activity and Stability of Pd Rh/Alumina in CO Oxidation // Catalysis Today. – 2017. – V. 293-294. – P. 73-81.
4. Lupescu J.A., Schwank J.W., Fisher G.B., Hangas J., Peczonczyk S.L., Paxton W.A. Pd model catalysts: Effect of air pulse length during redox aging on Pd redispersion // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V. 223. – P. 76-90.
5. Seo C.Y., Chen X., Sun K., Allard L.F., Fisher G.B., Schwank J.W. Palladium redispersion at high temperature within the Pd@SiO₂ core@shell structure // Catalysis Communications. – 2018. – V. 108. – P. 73-76.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ И КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Бедило А.Ф.^{1,2}, Шуваракова Е.И.^{1,2}, Ильина Е.В.¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский технологический институт (филиал) Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина, Новосибирск, Россия
E-mail: abedilo@bk.ru

Алюминаты кальция со структурой майенита состава 12 CaO·7Al₂O₃ (C12A7) содержат стабильный катионный каркас [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺ и относительно подвижную анионную подрешетку 4X⁻ [1]. Это приводит к существованию материалов с весьма необычными химическими свойствами, которые можно варьировать в широком диапазоне заменой анионов X⁻. Для катализа большой интерес вызывают состояния майенита, содержащие в своем составе радикальные формы кислорода O⁻ и O₂⁻, которые могут выступать в качестве поставщика активного кислорода в реакциях окисления.

Обычно для материалов C12A7 используется смесь Al₂O₃ и CaO, из которой получают расплав C12A7 при (T=1500-1600°C) с последующей модификацией полученного стекла или монокристалла анионами при температурах 1000-1300 °C. Однако получаемые материалы плохо подходят для использования в химических реакциях либо в качестве носителей катализаторов ввиду низкой удельной поверхности. В связи с этим представляют интерес работы, посвященные синтезу высокодисперсных образцов с фазой майенита [2-4]. В серии наших работ было предложено два способа синтеза высокодисперсных алюминатов кальция, содержащих фазу майенита, исследован их фазовый состав методом РФА и активные центры поверхности методом ЭПР спиновых зондов. Также были синтезированы и исследованы в реакции окисления СО. образцы катализаторов, содержащие нанесенные металлы.

Для синтеза майенита в водной среде, использовали смеси высокодисперсных гидроксидов алюминия и кальция в качестве прекурсоров. Гидроксид кальция в активной форме получали растворением CaO в водной суспензии, содержащей взвесь гидроксида алюминия в требуемом стехиометрическом соотношении, с последующим перемешиванием в течение 10 ч. Затем осадок сушили при температуре 110 °C и прокаливали на воздухе при температуре 500-900 °C. Такая методика дает возможность существенно снизить температуру синтеза C12A7 до 500 °C и получать

нанокристаллические материалы с кристаллической структурой майенита и удельной поверхностью около $80 \text{ м}^2/\text{г}$.

В качестве исходных реагентов для синтеза аэрогелей алюминатов кальция использовали металлический кальций и изопропилат алюминия. Предварительно получали взвесь метилата кальция путем растворения металлического кальция в метаноле. Затем в реакционную среду добавляли $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, толуол и изопропанол с последующим гидролизом смеси раствором варьируемого количества воды в 10 мл изопропанола. Образующийся гель перемешивали в течение 16 час и сушили в автоклаве при температуре $270 \text{ }^\circ\text{C}$.

В зависимости от количества воды, использованной при гидролизе, удельная поверхность аэрогелей со стехиометрией $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ сразу после сушки в автоклаве варьировалась от 450 до $90 \text{ м}^2/\text{г}$. Достаточно высокие значения удельной поверхности (до $250 \text{ м}^2/\text{г}$) сохранились и после прокаливания на воздухе при температуре 500°C .

В образце аэрогеля $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ со стехиометрическим количеством воды помимо $\text{Ca}(\text{OH})_2$ изначально присутствовал аморфный алюминат кальция, который только после прокаливания при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ превращался в смесь трех фаз, включая $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. В то же время, нам удалось получить фазу майенита со средним размером кристаллитов около 20 нм сразу после сушки в автоклаве при использовании 5-кратного избытка воды. Однако удельная поверхность такого образца была заметно ниже.

Методом просвечивающей микроскопии было показано, что образцы аэрогелей после сушки в автоклаве и прокаливания после при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ состоят из пластинок 10-20 нм (рис. 1), которые заметно увеличиваются при прокаливании до высоких температур.

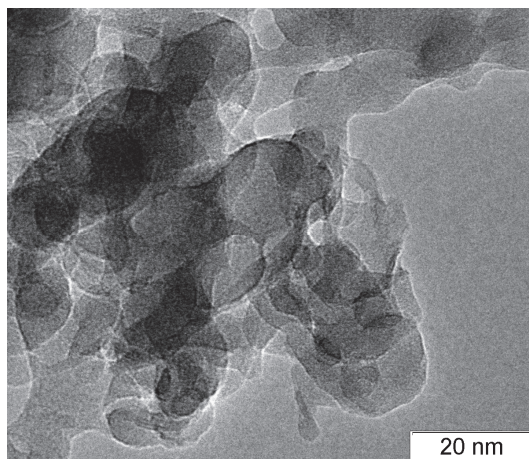


Рис. 1. Микроснимки просвечивающей микроскопии высокого разрешения аэрогеля $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, прокаленного до 500°C

Для исследования активных центров на поверхности полученных материалов применяли метод ЭПР спиновых зондов. Для тестирования слабых электроакцепторных центров, способных отрывать электрон от ароматической молекулы с образованием катион-радикала, применяли раствор фенотиазина ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$) в толуоле. Для тестирования электронодонорных центров, способных отдавать электрон ароматической молекуле с образованием анион-радикала, применяли раствор тринитробензола в толуоле. Активные радикальные центры на поверхности синтезированных оксидов исследовали методом ЭПР с использованием в качестве спинового зонда дифениламина.

В согласии с результатами, полученными ранее [2], на поверхности всех исследованных образцов алюминатов кальция присутствовали слабые электроакцепторные центры, способные ионизировать фенотиазин, а также электронодонорные центры, на которых образуются анион-радикалы тринитро-

бензола (рис. 2). После прокалки при температуре 900 °С их концентрация была ниже ввиду снижения удельной поверхности.

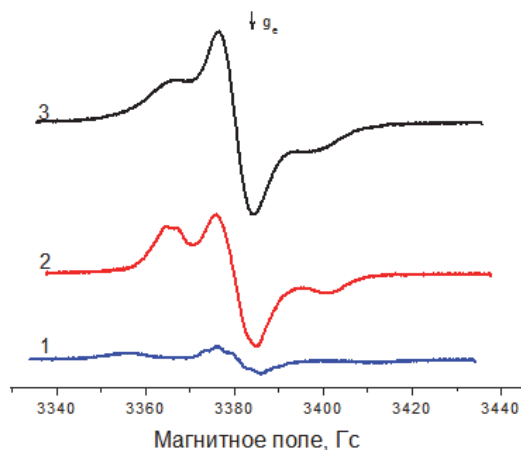


Рис. 2. Спектры ЭПР наблюдаемые на образцах C12A7, синтезированных в водной среде и прокаленных при температуре 500 °С, после адсорбции 1,3,5-тринитробензола (1), фенотиазина (2) и дифениламина (3)

По данным компьютерного моделирования спектры ЭПР, наблюдаемые после адсорбции дифениламина, представляют собой суперпозицию широкого синглета и триплета со сверхтонким расщеплением на атоме азота с $A_{zz} \sim 16$ Гс. Синглет соответствует продуктам поликонденсации дифениламина на слабых электроакцепторных центрах поверхности [5]. Наличие триплетного сигнала свидетельствует об образовании на поверхности образца дифенилнитроксильных радикалов, образование которых характерно для взаимодействия дифениламина с пероксидными соединениями. Подобные радикалы были обнаружены ранее при адсорбции дифениламина на поверхности образцов, содержащих фазу майенита [2]. Их образование на всех исследованных образцах, прокаленных при температуре 500 °С, свидетельствует о существовании заметных концентраций радикалов O^- или OH^- на поверхности высокодисперсных образцов майенита и присутствии на поверхности майенитных ячеек, стабилизирующих кислородные радикалы.

Синтезированные образцы катализаторов были исследованы в реакции окисления CO в условиях, близких к условиям работы дизельных двигателей. Образцы C12A7 без палладия не проявили существенной каталитической активности в реакции окисления CO. Хотя обращает на себя внимание существование плеча при температуре около 400 °С, по-видимому, связанного с каталитическим образованием кислородных радикалов на поверхности майенита. Нанесение палладия и увеличение концентрации с 0,3 до 1 масс.% приводит к росту каталитической активности и снижению T50.

Таким образом, в настоящей работе были синтезированы образцы высокодисперсного алюмината кальция со структурой майенита по двум методикам – из смешанных гидроксидов в водной среде и по аэрогельной методике в смеси метанола, изопропанола и толуола с последующей сушкой в автоклаве. Полученные нами высокодисперсные алюминаты кальция представляются перспективными материалами для синтеза катализаторов на их основе.

Работа выполняется при поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

Литература

1. Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor // Nature. – 2002. – V. 419. – P. 462-465.
2. Volodin A.M., Bedilo A.F., Stoyanovskii V.O., Zaikovskii V.I. High-temperature synthesis of finely dispersed oxide materials and C12A7:e electrides in carbon nanoreactor conditions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – V. 9. – P. 558-567.

3. Meza-Trujillo I., Devred F., Gaigneaux E.M. Production of high surface area mayenite (C12A7) via an assisted solution combustion synthesis (SCS) toward catalytic soot oxidation // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – V. 119. – 110542.

4. Ilyina E.V., Gerus Y.Y., Cherepanova S.V., Bedilo A.F. Synthesis of C12A7 calcium aluminate aerogels // *Materials Letters*. – 2021. – V. 293 – 129699.

5. Bedilo A.F., Shuvarakova E.I., Rybinskaya A.A., Medvedev D.A. Characterization of electron-donor and electron-acceptor sites on the surface of sulfated alumina using spin probes // *J. Phys. Chem. C* – 2014 – V. 118. – P. 15779-15794.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ МЕДИ НА СПОСОБНОСТЬ СМЕШАННОГО ФЕРРИТА ЦИНКА-МЕДИ К ВОССТАНОВЛЕНИЮ И ЕГО ЭЛЕКТРО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Висурханова Я.А.^{1,2}, Соболева Е.А.², Иванова Н.М.², Бейсенбекова М.Е.²

¹*Карагандинский университет им. Е.А. Букетова*

²*Институт органического синтеза и углекислотной Республики Казахстан, Караганда, Казахстан*
E-mail: yakhavisurkhanova@bk.ru

В настоящее время уделяется особое внимание смешанным ферритам металлов MFe_2O_4 , в которых катионы M могут быть представлены различными металлами (двумя и более), оказывающие заметное влияние на каталитические и электрохимические свойства, структурные и морфологические особенности ферритов. Так, в работе [1] было показано, что введение меди в состав Ni-феррита позволяет улучшить его электрокаталитическую активность в гидрировании ацетофенона. В то время как сам феррит никеля (II) оказался неспособным к электрохимическому восстановлению и проявлению электрокаталитических свойств в исследуемом процессе. В работе [2] установлено, что введение полимерного стабилизатора в среду соосаждения и частичное сохранение его в составе прекурсоров позволяет получить Fe- и Cu-содержащие композиты на основе феррита меди (II), проявляющие электрокаталитическую активность в электрогидрировании ацетофенона, обусловленную осуществлением электрохимического восстановления катионов Fe(III) и Cu(II) из их феррита.

В данной работе изучено влияние катионов меди в составе смешанного феррита цинка-меди ($Zn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$) и поливинилового спирта (ПВС), добавляемого в реакционную среду соосаждения, на его строение, способность к восстановлению и электрокаталитическую активность в процессе электрогидрирования *n*-нитроанилина (*n*-НА) по сравнению с ферритом цинка ($ZnFe_2O_4$).

Образцы феррита цинка и цинка-меди были получены методом совместного соосаждения из водных растворов нитратов цинка (II), меди (II) и железа (III) гидроксидом натрия без и с введением в реакционную среду 3% водного раствора ПВС. Высушенные порошки подвергали термической обработке (ТО) при 500°C, 700°C и 900°C в течение 2 ч. Электрохимическое восстановление проводили в водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30°C и нанесении ферритовых образцов на поверхность медного катода (анод – Pt-сетка). Электрокаталитические свойства восстановленных ферритов металлов были исследованы в электрогидрировании *n*-НА, основным продуктом которого является *n*-фенилендиамин, имеющий широкое практическое применение.

Фазовые составы полученных образцов $ZnFe_2O_4$ и $Zn_{0,5}Cu_{0,5}Fe_2O_4$ были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) до и после применения в электрогидрировании *n*-НА в качестве электро-катализаторов. Так, в составе термически обработанных образцов $ZnFe_2O_4$ (без полимера) присутствуют кристаллические фазы только феррита цинка (II), кристалличность которых увеличивается с повышением температуры ТО. В фазовых составах образцов $ZnFe_2O_4$ после попыток их электрохимического восстановления никаких изменений не

происходит, и как результат эти образцы не проявляют электрокаталитических свойств. Однако соосаждение гидроксидов и оксидов металлов в присутствии ПВС и их дальнейшая термическая обработка оказывают заметное влияние на фазовые составы формирующихся Fe- и Zn-содержащих композитов (рис. 1).

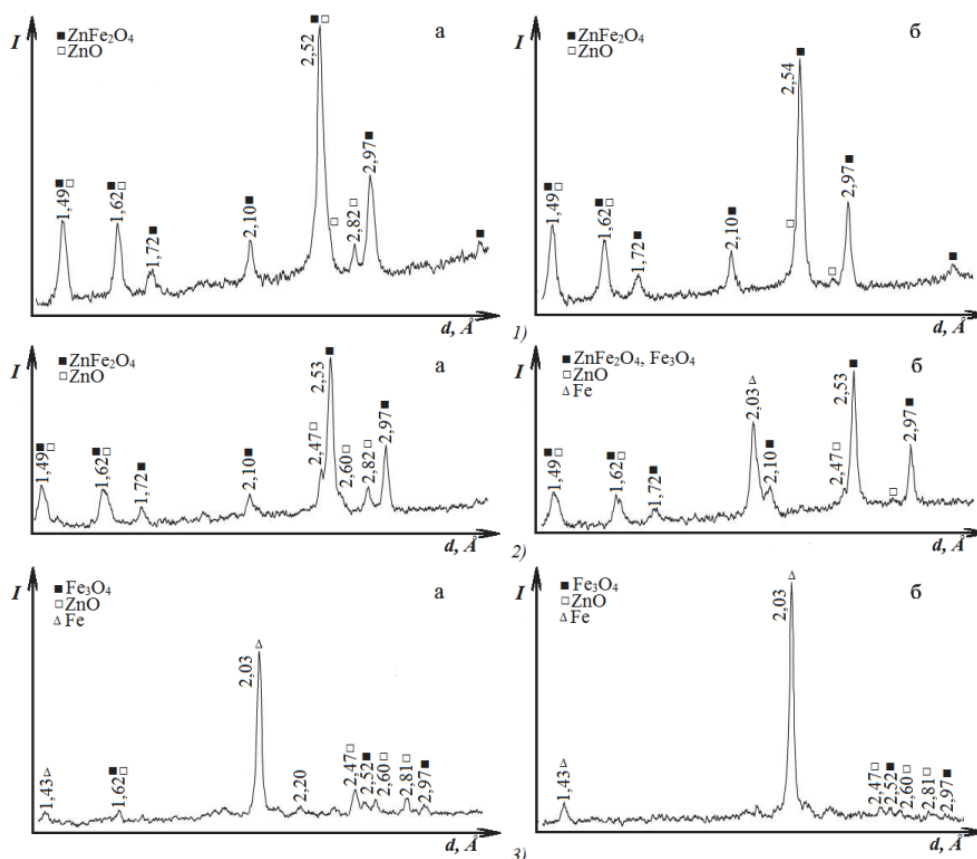


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $ZnFe_2O_4+PVC$ до (а) и после (б) гидрирования *n*-НА: 1 – 500°C, 2 – 700°C и 3 – 900°C

Образцы $ZnFe_2O_4+PVC$, выдержанные при 500°C и 700°C, имеют в своих составах кристаллические фазы феррита и оксида цинка (II) (рис. 1). Рентгенограмма образца $ZnFe_2O_4+PVC$ (900°C) содержит пики, соответствующие кристаллическим фазам восстановленного железа (Fe^0), остаточным количествам магнетита (Fe_3O_4) и оксида цинка (рис. 1,3а). После электрохимического восстановления образцов $ZnFe_2O_4+PVC$, термически обработанных при 700°C и 900°C, и применения в электрогидрировании *n*-НА их составы представлены, соответственно, появившимися или возросшими кристаллическими фазами восстановленного железа, магнетита и оксида цинка (рис. 1, 2б и 3в).

Согласно результатам РФА, в составе всех трех термически обработанных образцов $ZnCuFe_2O_4$ (без полимера), присутствуют кристаллические фазы Zn-Cu-феррита и оксида меди(II) с незначительным содержанием. При этом кристалличность ферритов цинка-меди также возрастает с увеличением температуры ТО.

После электрохимического восстановления и электро-каталитического гидрирования *n*-НА уже в составе образца $ZnCuFe_2O_4$ (500°C) появляются кристаллические фазы Cu^0 и Fe^0 ;

в образце $\text{ZnCuFe}_2\text{O}_4$ (700°C) содержание железных фаз резко возрастает, присутствуют также оксид цинка (II) и магнетит. Состав образца $\text{ZnCuFe}_2\text{O}_4$ (900°C) почти такой же, какой формируется при 700°C . Т.е. появление в составе феррита цинка катионов меди придаёт смешанному ферриту способность к электрохимическому восстановлению.

В образцах Zn-Cu-феррита, приготовленного с добавлением ПВС, также происходят изменения в фазовых составах как при ТО, так и в электрохимической системе (рис. 2).

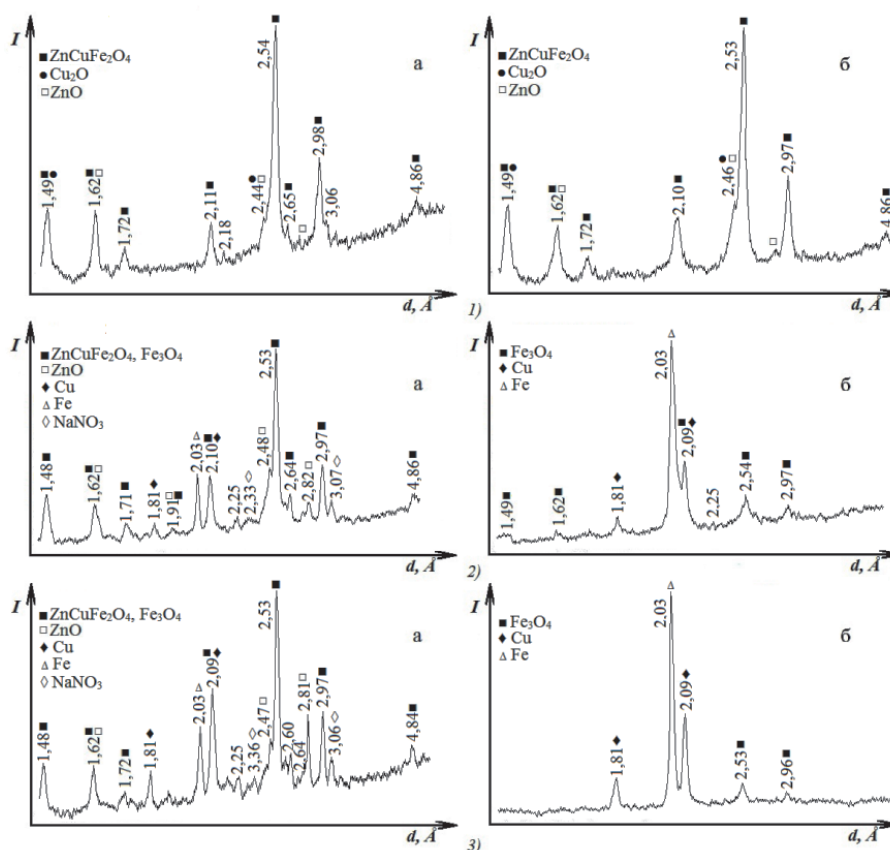


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{ZnCuFe}_2\text{O}_4$ +ПВС до (а) и после (б) электрогидрирования *p*-НА: 1 – 500°C , 2 – 700°C и 3 – 900°C

Во-первых, частичное восстановление этих образцов осуществляется в ходе ТО, и уже в составе образца с ТО при 700°C появляются кристаллические фазы восстановленных металлов Fe^0 и Cu^0 . Во-вторых, дополнительное электрохимическое восстановление этих металлов приводит к почти полному исчезновению кристаллических фаз феррита и магнетита, как его остатка, в образце с ТО при 700°C . Этот результат также можно отнести к влиянию катионов меди (II) в составе феррита $\text{ZnCuFe}_2\text{O}_4$. Кроме того, ТО при 900°C сопровождается частичным выпариванием цинка, а в электрохимической системе – переходом его оксида в водно-щелочной раствор католита и слабым цинкованием катода.

Образующиеся после электрохимического восстановления металлокомпозиты были применены в качестве электрокатализаторов в гидрировании *p*-НА. Эксперименты показали, что электрокаталитическую активность в этом процессе проявили все образцы ферритов цинка

и цинка-меди, синтезированных в присутствии полимера ПВС: повысились скорость гидрирования *n*-НА и его конверсия по сравнению с электрохимическим восстановлением *n*-НА на медном катоде. При этом значения этих характеристик при применении образцов обоих ферритов отличаются незначительно.

Литература

1. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А. Влияние полимерного стабилизатора на способность никель-медного феррита к восстановлению // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2020. – № 8. – С. 1428-1435.
2. Иванова Н.М., Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Мулдахметов З. Электрохимическое получение Fe-Cu-композитов на основе феррита меди(II) и их электрокаталитические свойства. – Электрохимия. – 2020. – Т. 56, № 7. – С.579-590.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON La – Mg – Mn – Ni – Al IN CATALYTIC OXIDATIVE REFORMING OF METHANE

Kaumenova G.N.^{a,b}, Xanthopoulou G.^c, Aubakirov Y.A.^a, Sarsenova R.O.^d, Sovetbek Y.K.^{a,b}, Kazybekkyzy N.^a, Manabayeva A.^c, Tungatarova S.A.^{a,b}, Baizhumanova T.S.^{a,b}

^a*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

^b*D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan*

^c*Institute of Nanoscience and Nanotechnology, NCSR Demokritos, Athens, Greece*

^d*Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan*

^e*Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan*

Scientific supervisor: Tungatarova S.A.

tungatarova58@mail.ru

Introduction. Natural gas is the main source for the production of synthesis gas from methane. The production of synthesis gas is constantly improving, as the need for this feedstock in the petrochemical industry is growing every year. Also, synthesis gas is used as an environmentally friendly source of energy. It is known that the activity of multicomponent catalysts is a complex function of the chemical composition and parameters of the micro- and macrostructure. The nature of active centers, dispersion of active components, surface morphology, presence of microstresses and defects in the structure are determined by the conditions of synthesis and subsequent heat treatment of the samples. Therefore, in recent years, there has been an intensive search of the new methods for preparing catalysts for producing of synthesis gas. Solution combustion synthesis (SCS), self-propagating high-temperature synthesis (SHS), and other methods of preparation, in which the energy of exothermic reactions is used to obtain active components of catalysts, are among such promising methods. The main advantages of these methods are low energy costs; short synthesis times; no need to use expensive equipment; the possibility of one-stage transformation of inorganic materials into final products using the chemical energy of the reaction; increase in non-stoichiometric phases of products due to high thermal gradient and fast cooling rate.

Experimental. Catalyst preparation. A series of catalysts with different percentages of active components was synthesized to produce synthesis gas. For the preparation of a series of La – Mg – Mn – Ni – Al catalysts, certain amounts of nitrate salts (Sigma, Aldrich) and glucine (LLP Labhimprom, Kazakhstan) are used: The metal nitrates were used as oxidizing agents, and glucine as the fuel. The catalysts were prepared by SCS method. No preliminary calcination and salt treatment was performed. All salts used were weighed and thoroughly mixed in an agate mortar. Then the mixture of salts was transferred to a quartz glass. 10 ml of distilled water heated to 80°C was poured. The glass with the solution was moved to a muffle furnace, preheated to 500°C, after

complete dissolution of the salts. After 5-8 minutes, the prepared solution completely burned out, acquiring a several times increased volume. Urea is added to the composition of SCS catalysts to improve the combustion process.

Catalyst characterization. Catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) using $\text{CuK}\alpha_1$ radiation on a Siemens Spellman DF3 spectrometer with 10% KCl as an internal standard for semi-quantitative XRD analysis. The Scanning Electron Microscopy (SEM) of catalysts was examined with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). Morphology and particles size of initial and spent catalysts were performed on transmission electron microscope TEM-125K with enlargement up to 50000-120000 times by replica method with extraction and micro diffraction.

Catalytic reaction. The catalytic reaction was carried out at 600 - 900°C using $\text{CH}_4 : \text{O}_2$ mixture in flow installation with on-line analysis of products. A mixture of gases $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{Ar}$ (2 : 1 : 2.8), (34% : 17% : 49%) was used for research. The reaction products were analyzed on the Agilent 6890N chromatograph with computer software equipped with flame ionization and thermal conductivity detectors.

Results and discussion. Characterization of catalysts. The developed catalysts were investigated by a complex of physicochemical methods, as a result of which it was found that in the course of testing on a flow-through catalytic unit, a number of changes take place in the catalyst structure.

The phase composition of the La - Mg - Mn - Ni - Al + glucine series of catalysts was studied by XRD. As a result of X-ray phase studies, it was found that in the samples are present: Ni (reflexes: 2.0335; 1.8952; 1.7612; 1.2694; 1.2453 - ASTM, 4-850); MgO periclase (reflexes: 2.5154; 2.4182; 1.4852; 1.3626; 1.3304; 1.2159 - ASTM, 4-829); La_2NiO_4 (reflexes: 3.7875; 3.1240; 2.9015; 2.7266; 2.1871; 2.0967; 1.6877; 1.6520 - ASTM, 34-314); as well as Mn_3O_4 (low-intensity reflections 5.0411; 2.5384; 3.3303 - ASTM, 4-732).

During the study on a transmission electron microscope, photographs of a catalyst with the composition 5% La + 10% Mg + 5% Mn + 20% Ni + 10% Al + 50% glycine before and after testing in a flow-through unit were obtained. An accumulation of large isothermal particles with a size of 100 - 500 nm was shown. The microdiffraction pattern is represented by a small set of reflections, which can be attributed to MgNiO_2 (JSPDS, 24-712). An aggregate of large semitransparent particles with sizes of 70, 100 nm and more semitransparent particles was presented. However, inside these particles, small amorphous particles with a size of 10 - 15 nm are visible at the semitransparent edges. The microdiffraction pattern is represented by a small set of reflections located along the rings, which can be equally attributed to $\text{Al}_9\text{N}_7\text{O}_3$ (JSPDS, 35-830) or possibly $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JSPDS, 33-699). The catalyst was also tested after methane oxidative conversion tests. An accumulation of carbon nanotubes and dense rounded particles with a size of 50 - 70 - 100 nm was shown. The microdiffraction pattern is represented by a large set of rings and reflections corresponding to $\delta\text{-MgAl}_{26}\text{O}_{40}$ (JSPDS, 20-660), possibly in a mixture of La_2O_3 (JSPDS, 24-554) and LaN (JSPDS, 15-892). A small aggregate of dense particles with a size of 60 - 100 nm (nanotubes are present) was shown, which can be attributed to $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ (JSPDS, 33-699). TEM analyzes revealed the presence of carbon nanotubes. Elastic nanotubes, often wrapped in spirals, the diameter of which reached 40 - 50 - 70 nm.

Elemental analysis revealed a decrease in oxygen in the sample, as well as the absence of nitrogen. This is due to the fact that at high temperatures, these elements are cleaved from the catalyst. The percentage of nickel and lanthanum increased, which indicates the compaction of these components in the catalyst mass.

The texture properties and pore structure of various samples were measured using nitrogen adsorption / desorption isotherms. Fig. 1 shows the curves of adsorption / desorption of nitrogen of the 5% La + 10% Mg + 5% Mn + 20% Ni + 10% Al + 50% glycine catalyst.

For the initial catalyst, the isotherm corresponds to hysteresis type A with cylindrical pores (Fig. 1a). Fig. 1b shows the adsorption / desorption isotherm of a spent catalyst, which is classified as type C. Their smaller hysteresis loops illustrate a wedged shape. The textural characteristics of the catalysts were determined. The pore size distribution of the synthesized La + Mg + Mn + Ni + Al +

+ glycine catalysts was determined by the Barrett - Joyner - Halenda method. The cumulative pore volume in the initial catalyst was $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$, and in the spent catalyst it reached $0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$.

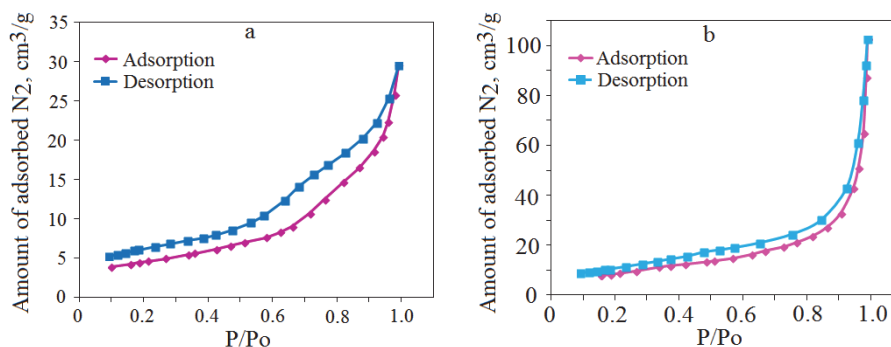


Fig. 1. Nitrogen adsorption / desorption isotherms of the initial and spent 5% La + 10% Mg + 5% Mn + 20% Ni + 10% Al + 50% glycine catalyst; a – initial, b – spent

Catalytic results. From the analysis of a series of catalysts of various compositions, it was found that 5% La + 10% Mg + 5% Mn + 20% Ni + 10% Al + 50% glycine catalyst showed the best results, where the CO and H₂ yields were 21% and 65%, respectively. The research results at various space velocities are shown in Fig. 2.

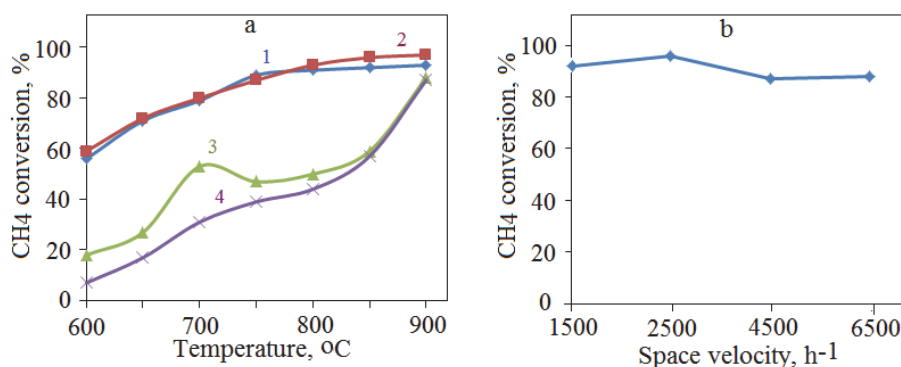


Fig. 2. Conversion of methane over 5% La + 10% Mg + 5% Mn + 20% Ni + 10% Al + 50% glycine catalyst at different space velocities: 1 – 1500 h^{-1} , 2 – 2500 h^{-1} , 3 – 4500 h^{-1} , 4 – 6500 h^{-1}

An increase in the space velocity does not contribute to an increase in the conversion of methane to synthesis gas. This is due to the fact that in the process of increasing the volumetric velocity, the gas flow does not have time to come into full contact with the catalyst for the destruction of the organic molecule to constituent products.

Conclusion. 5% La + 10% Mg + 5% Mn + 20% Ni + 10% Al + 50% glycine catalyst is the most optimal for conversion of methane to synthesis gas from the numerous catalyst compositions with the following set of La – Mg – Mn – Ni – Al components prepared by the SCS method. The most optimal conditions for the operation of this catalyst are: space velocity 2500 h^{-1} at a temperature of 900°C .

Acknowledgements. This publication has been made within the projects (AP08855562) which are funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

**КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИТИЧЕСКИ УМНЫХ СИСТЕМ
«НАНОМЕТАЛЛ-ПОЛИМЕР-ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ» ДЛЯ СИНТЕЗА
ВЫСОКООКТАНОВЫХ ДОБАВОК**

**Алимуханбетова М.М.¹, Абдюсупов Г.Г.², Кадирбеков К.А.², Югай О.К.²,
Серебрянская А.П.², Абюров А.Ж.²**

¹ *Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан*

² *АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»
e-mail: maral.alimukhanbetova@mail.ru*

Наиболее перспективными катализаторами в реакциях алкилирования являются каталитические системы, получаемые путем нанесения полимерметаллических комплексов на твердые неорганические носители [1]. Принцип действия таких катализаторов подобен так называемым «умным системам» (intelligent systems), где полимерные лиганды закрепляют комплексы металла на поверхности, но при этом сохраняют относительную структурную подвижность и обладают высокой каталитической активностью.

Как известно каталитическая активность цеолитов связана с кислотными свойствами их поверхности. Декатионированные и деалюминированные цеолиты имеют брэнстедовскую и льюисовскую кислотности, что обуславливает их каталитические свойства [2,3]. В данном сообщении рассмотрены кислотные свойства новой «умной системы» состава нанометалл-полимер/природный цеолит (Мо-ПАК/НКл) в сравнении с кислотоактивированным природным цеолитом (НКл) и каталитической системой полимер/природный цеолит (ПАК/НКл). Каталитически умные системы приготовлены путем нанесения на кислотоактивированный природный цеолит Шанханайского месторождения (Казахстан) ПАК и соединение Мо, соответственно, в количестве до 1,0 и 10% вес. Влияние компонентов-модификаторов системы нанометалл/полимер/природный цеолит на его кислотные характеристики определены с применением метода ТПД NH₃.

Результаты ТПД NH₃ катализаторов НКл, ПАК/НКл, Мо/ПАК/НКл представлены в таблице.

Максимумы температуры десорбции аммиака с катализаторов НКл, ПАК/НКл и Мо/ПАК/НКл

Катализатор	Температура максимума пиков, °С						
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	∑ кол-во десорбированного NH ₃ , 10 ⁻⁴ мол./г кат-ра
НКл	125	-	-	-	-	545	8,21
ПАК/НКл	120	180	260	400	520	575	12,72
Мо/ПАК/НКл	115	-	-	420	530	640	7,83

Выявлено, что десорбция аммиака с исследуемых катализаторов происходит в интервале температур 115...640°С. Для катализатора НКл температуры максимума десорбции наблюдаются при низкой (125°С) и высокой (545°С) температуре. Модифицирование уже декатированного минеральной кислотой природного цеолита полимером (1% полимер) приводят к смещению наблюдаемых пиков в сторону высоких температур и появлению ступенчатой кривой с максимумами при 575, 520, 260, 180 и 120°С, что свидетельствуют, в общем, увеличении силы кислотных центров.

Наличие на поверхности полимер/НКл, дополнительно, наночастиц молибдена (Мо/ПАК/НКл), получаемых путем нанесение гетерополикислоты РМо₁₂-ГПК на сложный

носитель (полимер/НКл), отражается в спектре температуры десорбции аммиака появлением дополнительных пиков в области температур выше 573 °С.

Если учесть, что в интервале температур 323–473К идет десорбция аммиака со слабых кислотных центров, а в интервале 473–573К средних и выше 573К – с наиболее сильных кислотных центров, то полученные результаты свидетельствуют о присутствии на катализаторе НКл средних и сильных по силе кислотных центров, на поверхности полимер/НКл – сильных, средних и слабых по силе кислотных центров. На Мо/ПАК/НКл – сильные по силе кислотные центры преобладают над средним по силе кислотных центров.

Величины суммарного количества десорбированного аммиака с поверхностей катализаторов, которые составляют $8,21 \cdot 10^{-4}$; $12,72 \cdot 10^{-4}$ и $7,53 \cdot 10^{-4}$ моль/г катализатора, указывают на снижение прочности связи аммиака с поверхностью в ряду: Мо/ПАК/НКл – НКл – ПАК/НКл.

Установлено, что в каждом этапе приготовления умной системы нанометалл-полимер/природный цеолит добавление в систему очередного компонента-модификатора приводит к удалению слабых, снижению доли средних и образованию сильных по силе льюисовских кислотных центров на ее поверхности.

Каталитические активности умных систем, в частности, влияния сочетания металлических и полимерных компонентов на конверсию исходных веществ и на выход целевого продукта испытаны при синтезе высокооктановых эфирных добавок [4]. Результаты проведенных экспериментов показали, что использования в качестве модификаторов Мо к увеличению выхода и росту селективности по целевому продукту - эфиру, а увеличение содержания полимера на поверхности цеолита в два раза приводит к повышению выхода эфира в четыре раза при оптимальной температуре.

Литература

1. Селенова Б.С., Голубева Н.Д., Дюсеналин Б.К. и др. Кинетика и катализ. 2011. – Т. 52, № 2. – С. 250-255.
2. Soto R., Fité C.*, Ramírez E., Bringué R., Cunill F.. Chemical Engineering Research and Design. 2013. P.13
3. Vlasenko N.V., Kochkin Y.N., Serebri, T.G., Strizhak P.E. Adsorption Science & Technology, 2015. 33(6-8), 545–551.
4. Sassykova, L.R.,Kadirbekov, K.A.,Zhakirova, N.K.,Zhumakanova, A.S.,Sendilvelan, S., Abildin, T.S.,Baturbayeva, A.A.,Azhigulova, R.N. Ponomarenko, O.I., Ryskaliyeva, R.G. Rasayan Journal of Chemistry. Volume 13, Issue 4, 2020, Pages 2085-2091.

КИНЕТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕДНЫХ РУД РАСТВОРАМИ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ

Сыздыкова Л.И., Нуртазина Н.Д., Ерденбекова А.Н.

*Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
nurtazina.nn@gmail.com*

Известно, что наиболее распространенным видом выщелачивания руд, концентратов и хвостов обогащения является кислотное выщелачивание с использованием разных кислотных реагентов. Следует отметить, что соляная кислота является важным кислотным реагентом при переработке полиметаллического сырья. Это связано с тем, что ион хлора в соляной кислоте является эффективным лигандом, который может связывать металл в комплексное соединение [1-2]. Для солянокислотного окислительного выщелачивания практический интерес представляет окислитель – гипохлорит натрия, одним из продуктов химического взаимодействия которого с минералами являются хлориды металлов [3].

Целью данной работы является изучение кинетики выщелачивания хвостов обогащения растворами гипохлорита натрия в кислой среде для перевода меди из твердой фазы в раствор и подбор оптимального режима выщелачивания. Были исследованы влияние концентрации и природы реагентов-растворителей на извлечение меди в раствор.

Методика эксперимента

Процесс выщелачивания меди из образцов медьсодержащего остатка, полученного в результате процесса обогащения на Балхашском горно-обогатительном заводе (ПО «Балхашцветмет») массой 7.5 г в присутствии соляной кислоты и гипохлорита натрия осуществляли при комнатной температуре с помощью устройства фильтрационной колонки (рис. 1). В качестве фильтрационной колонки была взята стеклянная цилиндрическая трубка. Процесс заключается в подаче из емкости (1) выщелачивателя-растворяющего реагента с помощью резинового шланга (2) в фильтрационную колонку (4), в которую помещен образец хвостов обогащения. Растворяющий реагент, перемещаясь через слой образца попадает в емкость для сбора продуктивного раствора (5), отфильтрованного от хвостов обогащения. В каждом эксперименте были проведены два параллельных опыта. Анализ концентраций ионов меди в продуктивном растворе после выщелачивания проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрофотометре Shimadzu AA-6200.

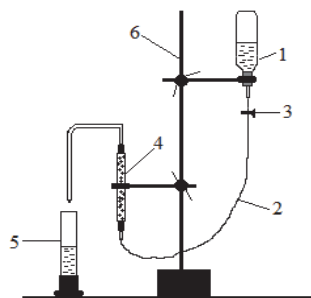


Рис. 1. Схема устройства для фильтрационного выщелачивания хвостов обогащения:

- 1 - резервуар для растворяющего реагента;
- 2 - резиновый шланг; 3 - зажим; 4 - колонна, заполненная образцом;
- 5 - ёмкость для сбора продуктивного раствора; 6 - штатив

Результаты и обсуждение

Для определения содержания меди в медьсодержащем остатке полностью разлагаем хвосты обогащения и переводим металлы в раствор по методике [4], концентрация ионов меди в растворе определялась методом ААС. При полном разложении образца концентрация ионов меди в растворе составила 603.15 мг/л.

Окисленные соединения меди в хвостах обогащения легко растворить с помощью кислых реагентов, а для растворения соединений меди в сульфидной форме необходимо проводить процесс выщелачивания в присутствии окисляющего реагента. В связи с этим выщелачивание хвостов обогащения было проведено в системе «0.5М HCl-0.1М NaOCl» в течение четырёх дней, чередуя ежедневно по 5 ч обработку HCl и NaOCl (рис. 2). В первый день в результате выщелачивания образца 0.5 М HCl через час концентрация меди в продуктивном растворе достигла 120.30 мг/л меди. На следующий день эксперимент, выполненный с HCl, был продолжен с 0.1 М NaOCl, в результате которого было извлечено 7.93 мг/л меди, что оказалось намного меньше по сравнению с предыдущим опытом. На третий день снова была проведена обработка образца с 0.5 М HCl, при котором концентрация извлеченных ионов меди составила

– 12.70 мг/л. Здесь можно заметить, что при добавлении кислоты к образцу обогащения, насыщенным окислителем, концентрация ионов меди, перешедших в продуктивный раствор, намного выше, чем при добавлении окислителя к образцу, насыщенному кислотой. На четвертый день аналогично был повторен эксперимент с 0.1 М NaOCl, концентрация ионов меди в продуктивном растворе составила 6.98 мг/л. Суммарная степень извлечения ионов меди из хвостов обогащения в раствор за 4 дня эксперимента достигла 28.83 %. Согласно результатам, время выщелачивания не оказывает существенного влияния на процесс, следовательно повысить эффективность режима выщелачивания можно путем изменения последовательности обработки образца реагентами – кислотой и окислителем.

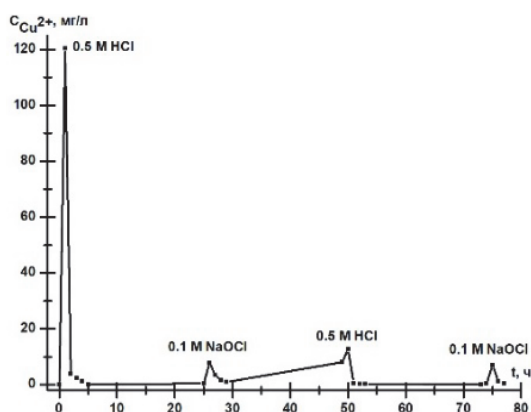


Рис. 2. Зависимость концентрации ионов меди в растворе от времени при последовательном выщелачивании хвостов обогащения растворами 0.5 М HCl и 0.1 М NaOCl

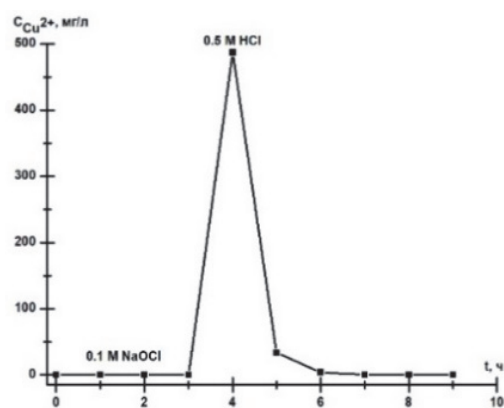


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов меди в растворе от времени при последовательном выщелачивании хвостов обогащения сначала 0.1 М NaOCl, а затем 0.5 М HCl

Предыдущий опыт показал эффективность обработки хвостов обогащения первоначально окислителем – NaOCl, а затем кислотным реагентом – HCl. Поэтому в следующем эксперименте сначала выщелачивали хвосты обогащения 0.1 М раствором NaOCl в течение 2 ч, затем с третьего часа 0.5 М раствором HCl в течение 7 ч (рис. 3). По результатам ААС было определено, что при выщелачивании хвостов обогащения 0.1 М NaOCl за 2 ч в продуктивный раствор перешло 0.22 мг/л меди, что свидетельствует о практическом отсутствии извлечения. Это связано с тем, что окисляющая способность гипохлорит-иона и хлорноватистой кислоты в нейтральной среде значительно ниже, чем в кислой среде. Далее при добавлении 0.5 М раствора HCl на третий час после NaOCl можно увидеть, что концентрация меди, перешедшей в продуктивный раствор, сразу увеличилась и достигла 487.51 мг/л. Всего за 9 ч эксперимента было извлечено 87.10 % меди. Проведение выщелачивания хвостов обогащения по такой методике позволяет ускорить процесс, соответственно сократить его продолжительность.

Заключение

В ходе работы была показана эффективность использования соляной кислоты в качестве кислотного реагента и гипохлорита натрия как окислителя для выщелачивания меди из хвостов обогащения Балхашской обогатительной фабрики, основанная на высокой окислительной способности гипохлорит-ионов и хлорноватистой кислоты в кислой среде и комплексообразующей способности хлорид-ионов. Установлено, что последовательность чередования реагентов (соляная кислота, гипохлорит натрия) при обработке образца в процессе выщелачивания оказывает существенное влияние на извлечение меди из твердой фазы в раствор.

Литература

- [1] Yoo K., Kim S., Lee J., Ito M., Tsunekawa M., Hiroyoshi N. Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite // Minerals Engineering. – 2010. – № 23(6). – P. 471–477.
- [2] Beiza L., Quezada V., Melo E., Valenzuela G. Electrochemical Behaviour of Chalcopyrite in Chloride Solutions // Metals. – 2019. – № 9(1), 67. doi:10.3390/met9010067.
- [3] Tiburcio-Munive G., Salazar-Campoy M. M., Valenzuela-García J. L., Hernández-Negrete O., Vázquez-Vázquez V. Dissolution of Silver and Gold with Sodium Hypochlorite and Hydrochloric Acid in Refractory Minerals (Mangano-Argentiferous) // Mining, Metallurgy & Exploration. – 2020. – № 37. – P. 1213-1220.
- [4] Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. – М.:Металлургиздат, 1953. – 832с.

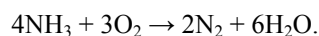
АНАЛИЗ РАБОТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Капустин А.А.¹, Островский Ю.В.^{1,2}, Заборцев Г.М.²

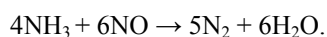
*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
ООО НПЦ «ЭЙДОС», Новосибирск, Россия
ostrovsky@sibmail.com*

На аффинажном производстве ОАО «КЗЦМ» образуются технологические растворы с высоким содержанием аммонийных солей. Для снижения содержания в них ионов аммония проводят обработку растворов гашеной известью и отдувку паров аммиака сжатым воздухом в пульсационных колоннах при температуре 85-90 °С.

Для обезвреживания полученной аммиачно-воздушной смеси предложено использовать селективное каталитическое окисление аммиака (СКО), до азота и паров воды:



Установлено, что минимальная генерация вторичного загрязнителя - оксидов азота наблюдается при использовании двухслойного катализатора. Первый слой SK-201-2 (Дания), второй слой АОК-78-55 (Россия) в соотношении 1:2, что может быть объяснено восстановлением оксидов азота на контакте АОК-78-55 по реакции:

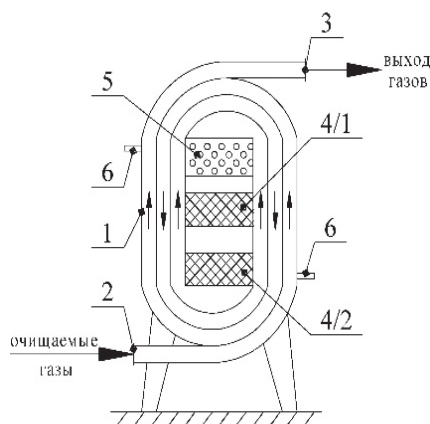


В процессе СКО аммиака в отдувочных газах пульсационных колонн, содержащих до 17-54 г/м³ паров аммиака при температуре катализаторов SK-201-2 $t > 300$ °С и АОК-78-55 $t > 260$ °С, наблюдается высокая конверсия аммиака (от 99,48 до 99,87 %) при остаточной концентрации оксидов азота < 15 мг/м³.

На предприятии была создана опытно-промышленная установка селективного каталитического окисления паров аммиака в отдувочных газах пульсационных колонн, производительностью 1500 м³/час, которая включает в себя каплеотделитель, теплообменник, ёмкость-сборник, огнепреградитель, 2 каталитических реактора, 2 вентилятора и пульт управления.

В качестве каталитического реактора предложено использовать реактор типа «КРОТ», содержащий двухходовой спиральный теплообменник, внутри которого размещены электронагреватель и двуслойная каталитическая секция.

На рисунке представлено схематическое устройство реактора «КРОТ» с двухходовым спиральным теплообменником и двумя каталитическими секциями [1].



Устройство реактора «КРОТ»:

- 1 – корпус; 2,3 – патрубки входа и выхода газов;
 4/1, 4/2 – каталитические секции; 5 – электронагреватель,
 6 – пробоотборные патрубки

Установка по селективному каталитическому окислению (СКО) паров аммиака на базе реактора «КРОТ-1500» [2] в течение ряда лет обеспечивала высокую эффективность очистки от паров аммиака в газовой смеси (ГВС) пульсоколонн на уровне не менее 90-93%, что позволило снизить выброс паров аммиака ниже предельно-допустимого выброса (ПДВ).

Вместе с тем, впоследствии, на основании периодических замеров в последнее время было отмечено снижение эффективности очистки ГВС ниже 90 % одновременно с повышенным содержанием оксидов азота (NO_x) в очищенных газах, что вызвало определённое беспокойство со стороны специалистов предприятия.

В ходе выполнения работы по выяснению причин снижения эффективности было проведено обследование установки окисления аммиака и выполнен сравнительный анализ проектных характеристик и параметров работы, имеющих место в процессе эксплуатации установки.

Были отобраны пробы катализатора и АОК-78-55 и проведены физико-химические исследования образцов свежих и отработанных образцов.

Анализ активности свежего и отработанного катализаторов SK-201-2 и АОК-78-55 был выполнен на проточной установке и выявил снижение активности отработанного катализатора по сравнению со свежим, повышенное содержание NO_x в очищенных газах.

В структуре катализатора SK-201-2 была обнаружена новая неравномерно распределённая фаза - карбонат кальция, что свидетельствует о попадании кальций-содержащих твёрдых частиц из пульсоколонн в газовый тракт и далее в реактор, что может со временем привести к полной дезактивации катализатора. Отмечено уменьшение удельной поверхности исследуемого катализатора, по сравнению со свежим.

В отработанном катализаторе АОК-78-55 также появилась новая фаза NH_4VO_3 . Можно сделать вывод, что часть оксида ванадия V_2O_5 перешла в ванадат аммония NH_4VO_3 и это, в свою очередь, привело к снижению степени очистки установки от оксидов азота.

Образование ванадата аммония, по всей видимости, связано с проскоком не окислённого аммиака из верхней корзины в нижнюю, что объясняется несоблюдением температурного режима работы катализатора SK-201-2.

Вместе с этим выявлено отклонение от рекомендованных режимов работы реакторов – 2–3^x кратное снижение объёма ГВС, поступающих на обезвреживание, что, несомненно,

приводит к нарушению гидродинамики работы реакторов и, в конечном счёте, к снижению степеней очистки установки.

Выданы рекомендации техническому персоналу предприятия по устранению причин снижения показателей работы установки селективного каталитического окисления аммиака до безвредных компонентов.

Литература

1. Патент РФ № 2306172 от 29.07.2005г. Каталитический аппарат / Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Эпоян Ж.Х. Оpubл. 20.09.2007. Бюлл. № 26.

2. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Гусев М.А., Собачинский Н.Н., Кучин Н.М. Обезвреживание аммиачно-воздушной смеси при переработке технологических растворов аффинажного производства. Химическая промышленность сегодня. № 5, 2014, С. 50-56.

PRODUCTION OF SYNGAS OVER Ni-Co CATALYST PREPARED BY SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS METHOD

**Zhang X.^{a,b}, Alaidar Y.^a, Kazybekkyzy N.^a, Baizhumanova T.S.^{a,b}, Tungatarova S.A.^{a,b},
Murzin D.Y.^c, Maki-Arvela P.^c**

^a*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

^b*D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan*

^c*Åbo Akademi University, Turku, Finland*

Scientific supervisor: Baizhumanova T.S.

baizhuma@mail.ru

Introduction. In recent years, due to the burning and emission of a large number of fossil fuels, the global greenhouse effect has intensified, and solving the greenhouse effect has become an increasingly important issue. Methane and carbon dioxide gas are the main factors that cause global warming. The methane carbon dioxide reforming reaction converts methane and carbon dioxide into synthesis gas (H₂ and CO), and the ratio is about 1:1, which is very reasonable and effective. The ratio of utilization can generate a large number of important chemical products through the Fischer-Tropsch reaction, such as ammonia, urea and methanol, which can realize the effective use of resources, solve greenhouse gas emissions, and pursue better economic benefits. One. The key to reforming the reaction is a catalyst with high activity and high stability.

This catalyst adopts the SCS (solution combustion synthesis) method, which can produce nano-level catalysts simply and quickly in large quantities. Nano-level catalysts generally have the characteristics of good stability. Nickel is the most important catalyst used in this reaction. At present, there are no articles about using only nickel and cobalt elements and using SCS method to make catalysts for the production of synthesis gas.

Catalyst preparation. Take the production of 50% Ni-50% Co as an example, prepare a total of 250ml beaker, pour 5g Ni(NO₃)₂*6H₂O and 5g Co(NO₃)₂*6H₂O, then add appropriate amount of urea (such as adding 10g urea) , Add an appropriate amount of deionized water (such as 26ml deionized water), mix well and place it on the heating plate. When the liquid temperature reaches 80°C, put the beaker into the 500°C muffle furnace, and wait until the liquid is fully burned. Take out the beaker and let it cool at room temperature, and grind the catalyst into powder.

Characterization techniques. Analysis of the initial mixture and the reaction products was performed using "Chromos GC-1000" (Russia) chromatograph, which was equipped with packed and capillary columns. The packed column is used for the analysis of H₂, O₂, N₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃-C₄ hydrocarbons, CO and CO₂.

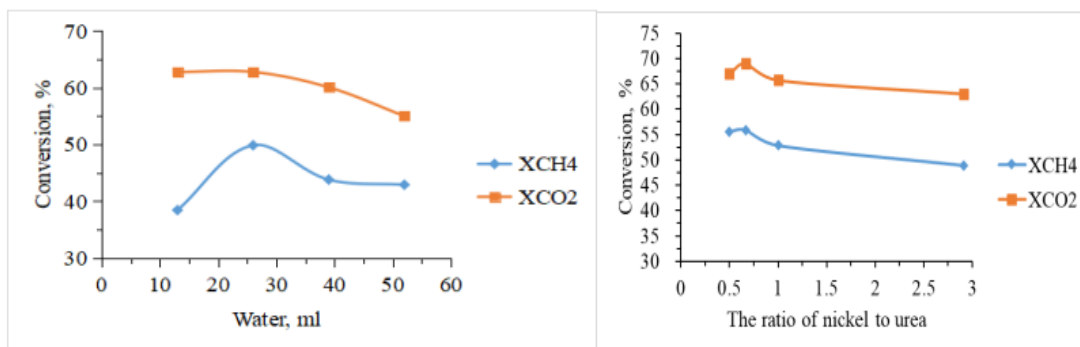


Fig.1. Influence of water quantity in SCS of Ni catalyst.

Fig.2. Influence of urea quantity in SCS of Ni catalyst

When making pure Ni catalyst, the amount of water added when making the catalyst was changed. It is found that when 26ml of water is added, the catalyst has the best catalytic performance. When the added water is 13 ml, 39 ml, 52 ml, its performance is not as good as that of 26ml. The conversion of carbon dioxide increases as the amount of water decreases, and the conversion of 13ml and 26ml of water is very similar at 62.8%. However, as the amount of water decreased, the methane conversion dropped rapidly from 49.8% at 26ml of water to 38.4% at 13ml.

When making the catalyst, when the ratio of nickel to urea is 10:15, that is, 0.67, the catalyst has the best catalytic performance, and the conversion of methane and carbon dioxide reach 55.9% and 69.1%, respectively. When the ratio of nickel to urea is changed, its catalytic performance will decrease. For example, when the ratio of nickel to urea is 10:3.4, the conversion of methane and carbon dioxide will decrease to 48.9% and 63.1%, respectively. When the molar ratio is 1, the effect is not good. After increasing the molar ratio, it will reach 4.36 (that is, the quality ratio is 1:1.5) and this effect is the best.

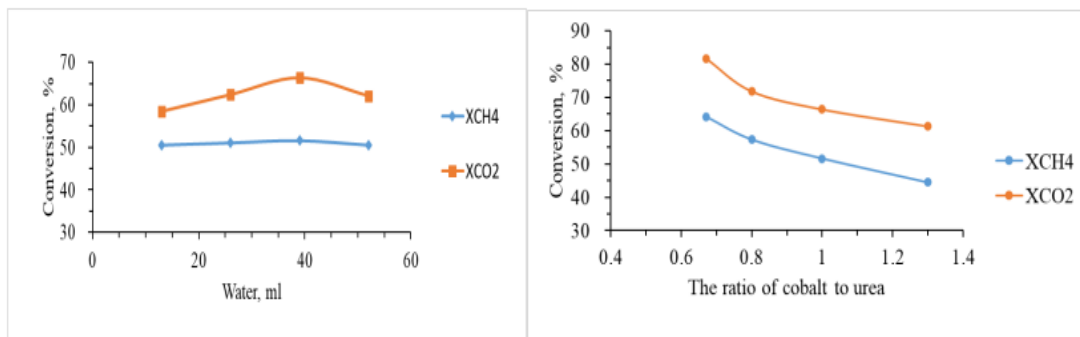


Fig.3. Influence of water quantity in SCS of Co catalyst.

Fig.4. Influence of urea quantity in SCS of Co catalyst

When making pure Co catalyst, the amount of water added when making the catalyst was changed. It is found that when 39 ml of water is added, the catalyst has the best catalytic performance. When the added water is 13 ml, 26 ml, and 52 ml, its performance is not as good as that of 39 ml. The conversion of methane and carbon dioxide increased with the increase of water volume, and the conversion were 51.7% and 66.4% when the water volume was 39 ml. However, as the amount of water increased, the conversion of methane and carbon dioxide decreased to 50.5% and 62.2% of 52 ml water.

From this figure 4, we can see that with the increase in the amount of urea in the production of the catalyst, the conversion of methane and carbon dioxide is also increasing, but when we compare

the catalysts used after the completion of the experiment, we will find that more urea is used. When the ratio of cobalt to urea is 0.67 and 0.8, the volume and mass of the catalyst are greatly reduced. When the ratio is 1 and 1.3, the volume and mass of the catalyst have little change. And the stability of the catalysts with ratios of 0.67 and 0.8 is very poor, and the catalysts with ratios of 1 and 1.3 have better stability. Since the conversion of methane and carbon dioxide is better when the ratio is 1, we believe that the catalyst with the ratio of 1 is the best.

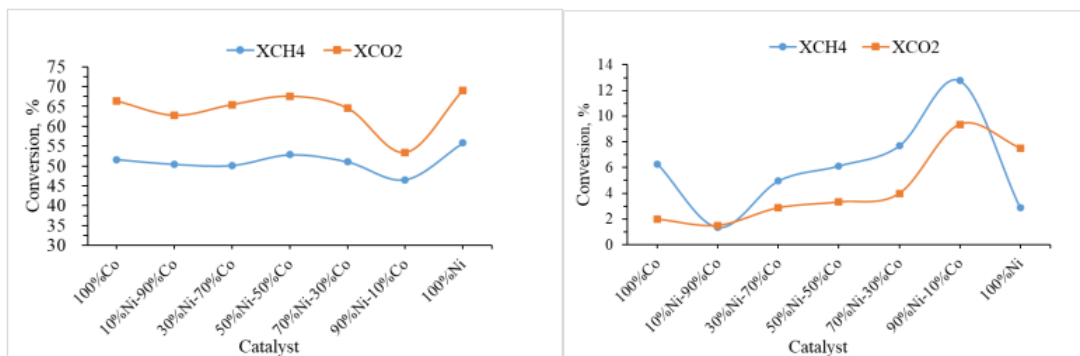


Fig.5. Comparison of methane and carbon dioxide conversion of Ni, Co and Ni-Co catalysts at 700°C.

Fig.6. Comparison of deactivation degree of methane and carbon dioxide conversion of Ni, Co and Ni-Co catalysts within 2-12 hours

From the figure 5, we can see that the conversion of the dual catalyst gradually changes and the conversion is highest in the middle, that is, 50% Ni-50% Co. The single-catalyst pure Ni catalyst has the highest activity, which is higher than the others. The pure cobalt catalyst is relatively The dual catalyst is not as good as the 50% Ni-50% Co catalyst, but it is also better than some dual catalysts. At present, there is no conclusive conclusion about the activity of dual-catalyst Ni-Co or single-catalyst Ni or Co catalyst.

The lowest deactivation of the seven catalysts is the 10% Ni-90% Co catalyst. The deactivation of methane and carbon dioxide are only 1.4% and 1.5% within 2-12 hours. This may be due to the Ni-Co bimetallic sample. With the increase of Ni, the deactivation of the dual catalyst increases relatively, and the deactivation of the 90%Ni-10%Co catalyst is the highest. The deactivation of a single catalyst is in the middle of a series of double catalysts. For methane, the deactivation of 100% Ni catalyst is lower, and for carbon dioxide, the deactivation of 100% Co catalyst is lower.

Conclusion. When making nickel-cobalt catalysts, the amount of water and the amount of urea will have a great impact on the performance of the catalyst. For pure nickel catalysts, we only changed the amount of water without changing other conditions. We found that the performance of the catalyst was the best when 26ml of water was used. When we changed the amount of urea as the catalyst fuel, we found that when nickel and urea When the ratio is 10:15, that is, 0.67, the catalytic performance of the catalyst is the best; at this time, the conversion of methane and carbon dioxide at 700°C are 55.9% and 69.1%, respectively. For pure cobalt catalysts, 39ml of water and a ratio of cobalt to urea of 1:1 is the best when the catalyst is made. At this time, the conversion of methane and carbon dioxide at 700°C are 51.7% and 66.4%, respectively. The performance of the pure nickel or pure cobalt catalyst has not changed significantly within 12 hours, and the catalyst with the best stability is 10%Ni-90%Co.

Acknowledgements. This publication has been made within the projects (AP08052090) which are funded by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan.

TECHNOLOGY FOR TRANSFORMATION OF HIGH-VISCOSITY AND HIGH-PARAFFIN OIL RAW MATERIALS USING ELECTROMAGNETIC PROCESSING

Zhakirova N.K.^a, Salakhov R.Kh.^b, Nasim Zh.K.^a, Bakyt A.M.^a, Sassykova L.R.^a,
Seilkhanov T.M.^c

^aAl-Farabi Kazakh National University, Almaty, 050040, Kazakhstan

^bRSE "Institute for Combustion Problems", Almaty, Kazakhstan

^cSh. Ualikhanov Kokshetau State University, Kokshetau, Kazakhstan

email: nasimzhanerke@gmail.com

Abstract

The article presents the results of electromagnetic activation of petroleum raw materials in the vortex layer apparatus. It is shown that under electromagnetic influence, there is a significant increase in the proportion of straight-run gasoline fraction distillate, as well as a change in the physicochemical parameters of the light fractions obtained. It is established that the processes of wave action on oil, which take place in the zone of the electromagnetic field, lead to a change in the group hydrocarbon composition of the distillates obtained. NMR spectroscopy was used to study the effect of electromagnetic radiation on the properties of oil raw materials on the physicochemical properties and structure of oil.

Keywords: high-viscosity oil, high-paraffin oil, electromagnetic activation, devices with a vortex layer, resinous-asphaltene substances

1. Introduction

The oil and gas industry will have to pay more and more attention to the development and commissioning of heavy, high-viscosity, hard-to-recover oil fields. The extraction, preparation and transportation of such oils is often complicated and sometimes impossible due to its low mobility due to the high viscosity of this oil. The field of scientific activity during the introduction of heavy high-viscosity oils into development is expanding. In the world, light oils are extracted no more than 50 %, heavy high-viscosity oils in the range of 10 to 30 %, depending on the characteristics of oil, water and reservoir [1-2].

At present, scientific developments have been intensified using non-traditional methods of activating oil, oil residues and bottom sediments.

Activation of petroleum raw materials by wave, including electromagnetic processing, for example, before the stage of primary atmospheric-vacuum distillation is one of the extraordinary ways to extract and increase light and medium distillate fractions beyond their potential content in oil and cubic heavy oil residues of secondary processes of advanced processing. At the same time, many physical and chemical properties, operational characteristics and technical and economic indicators of the resulting petroleum products are improved. It is known that the activation of petroleum raw materials is accompanied by a qualitative and quantitative change in the fractional, chemical, elemental and group compositions of light distillates obtained under atmospheric conditions and fractions during vacuum distillation of heavy residual oil products [3]. It is shown that under wave effects, reactions of moderate cracking of high-molecular hydrocarbons of mixed structure and polycondensed components of hydrocarbon raw materials occur under milder conditions than thermal cracking or visbreaking processes, which leads to changes in the hydrocarbon, fractional and component compositions of the distilled fractions [4].

In this paper, experimental studies on the electromagnetic activation of high-viscosity and high-paraffin oil samples are studied. Laboratory studies of physical and chemical parameters, low-temperature properties and rheological parameters of high-viscosity and high-paraffin oil samples before and after electromagnetic treatment were carried out.

2. Experimental part

It is known that any change in the rheological and physico-chemical properties of oil dispersed systems (ODS) is accompanied by the transmission of energy to the system through thermal, mechanical, electronic, electromagnetic, acoustic, cavitation, radiation, and chemical effects. The evolution of the structural and chemical states, the stability of ODS, depends on the type of impact, the device through which the energy is transmitted, the time of energy transfer, and the amount of energy communicated to the medium. Practical intensification of the processes of field oil preparation and improvement of the efficiency of its processing with the use of electromagnetic processing the main attention is paid to the development of a laboratory apparatus with a vortex layer (AVL) and experimental studies on the electromagnetic activation of high-viscosity and high-paraffin oil samples. The device is capable of emitting a rotating electromagnetic field with a frequency of up to 300 Hz in the presence of ferromagnets. The initial oil feedstock in the tank, together with ferromagnets made in the form of needles, was placed in the working chamber of the device with a vortex layer. During the operation of the device, not the rotational motion of ferromagnetic particles is observed, but the Brownian motion resulting from repeated magnetization.

As a result of experimental studies during processing under static operating conditions of the laboratory AVL, we came to determine the efficiency of low-temperature cracking of hydrocarbon raw materials, improving the low-temperature properties and rheological parameters of activated oil, increasing the selection of light distillates in excess of their potential content in the feedstock, and improving the performance characteristics of the distillates obtained after atmospheric distillation of activated petroleum raw materials.

3. Results and discussion

The results of studies of the properties of oil and the fractional composition of its light part showed that the oil is sulfurous and contains a small amount of light distillates, namely: the gasoline fraction (200°C) – 14.97% by wt., the average distillate fraction (200-300°C) – 17.37% by wt. (Table 1).

Table 1. Physico-chemical characteristics of the oil studied

Indicator	Value
Relative density (ρ^{20}_4):	0.890
Kinematic viscosity, mm ² /s:	
at 20 °C	22.77
at 60 °C	11.68
The water content, % by wt.	traces
The sulfur content, % by wt.	3.56
The content of surfactants, % by wt.	15.46
The yield of fractions, by wt.:	
initial boiling point - 200 °C	14.97
200 - 300 °C	17.37

The results obtained in the study of the group compositions of gasoline fractions (Table 2) indicate that under electromagnetic influence on oil raw materials, as a result of the reactions of naphthene dehydrogenation and isoparaffin dehydrocyclization in a vortex magnetic activator, medium-low-temperature cracking occurs, which is accompanied by the destruction of the active intermolecular structures of the high-molecular part of the oil dispersed system and the chemical transformation of relatively low-molecular hydrocarbons, the formation of preferred mono-isomer compounds. Due to the fluctuation, the productivity of aromatic hydrocarbons, in general, and the gasoline fraction increases. It is accompanied by the transition of polycyclic aromatic hydrocarbons

and their complex structural unit (CSU), obtained from the adsorption-salt layer of the adsorption solvent in the extreme state, to the oil-loading dispersion system. This leads to the redistribution of hydrocarbons between phases and fractions, the transition from high-boiling oil fractions to low-boiling ones. To confirm the hypothetical assumptions, experimental studies were conducted to identify possible changes in the quantitative composition of resinous-asphaltene substances (RAS) in oil before and after electromagnetic treatment.

A decrease in the number of RAS during activation was found. This fully corresponds to the data given in Table 1. In particular, the content of aromatic hydrocarbons in activated oil increases from 14.1% to 21.7% during a 3-minute electromagnetic exposure. Compared to the content of cyclanes in the feedstock, only 50% of the chemical transformation occurs as a result of the naphthene dehydrogenation reaction. At the same time, the naphthene content in the activated oil will decrease only by 2%, that is, from 20.7 to 18.8%. Consequently, the rest of the chemical transformations associated with the increase in arenes are associated with the transition of complex structural units to the active extreme state, and then with their decay and the phase transition of intermolecular structures.

Table 2. Group composition of straight-run gasoline fractions obtained before and after activation

Group composition	Without activation	Time of activation 3 min	Time of activation 5 min
paraffins	29.455	30.149	29.842
isomers	35.754	29.335	32.219
aromatics	14.113	21.666	20.108
naphthenes	20.669	18.787	17.759
olefins	0.027	0.057	0.06

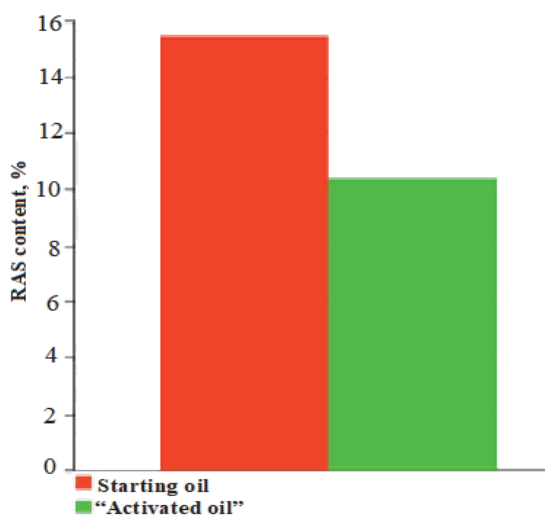


Fig. 1. The content of SAV in oil before and after electromagnetic treatment

Any chemical transformations of petroleum hydrocarbons lead to a transformation not only of the composition of the feedstock, but also to a change in its physical and chemical properties and operational characteristics.

In order to identify the correlation between the component composition of the oil under study and its fragment composition, the study of hydrocarbons treated with electromagnetic by the action of

NMR spectroscopy was carried out. To determine the fragmentary composition of oil by NMR spectroscopy, the ^1H and ^{13}C spectra of hydrocarbons were divided into a number of ranges of chemical shifts corresponding to different molecular fragments according to the accepted works [5]. This correlation of the fragment-structural characteristics of oil and petroleum products to the ranges of chemical shifts of the ^1H and ^{13}C NMR spectra is the most frequently used by researchers recently. The proton region of the chemical shifts of oil covers the range from 0.5 to 9.0 ppm (Table. 3), the considered carbon region of chemical shifts included from 0 to 193 ppm. Given that the sensitivity of proton spectra is 100 times greater than carbon, the greatest information in the NMR spectra of oil can be obtained from ^1H spectra.

Figure 2 shows the integrated sections of the ^1H NMR spectra of the initial oil (Figure 2a) and the oil after electromagnetic exposure (Figure 2b). By integrating the specified regions of the ^1H NMR spectra (Fig.2) the fragmentary composition of the studied oil was determined (Table 1).

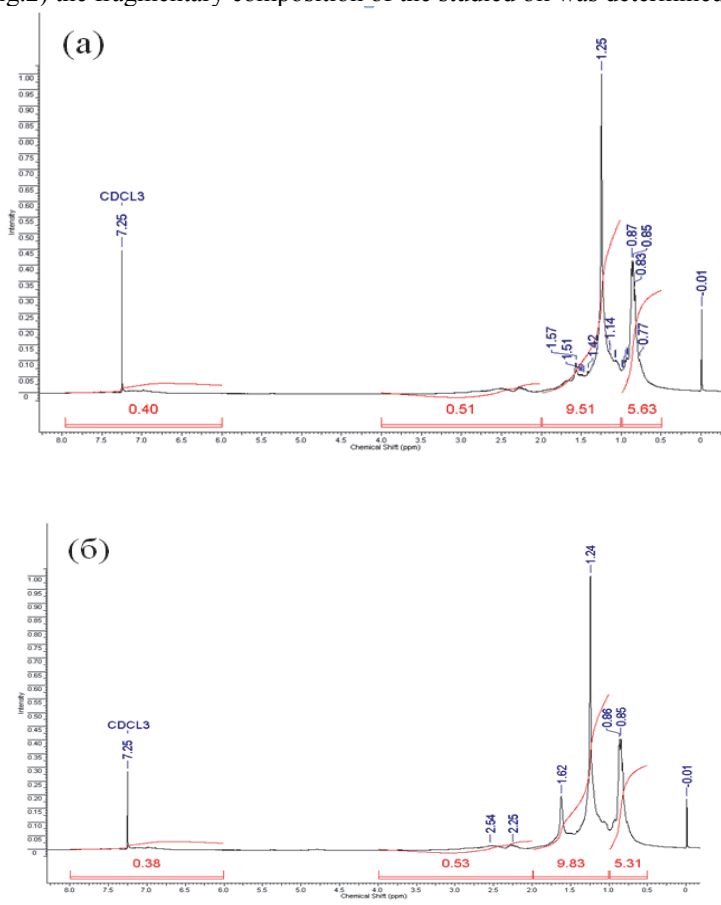


Fig. 2. NMR spectra of initial fuel oil (^1H spectrum)

The results obtained show that the composition of the oil samples under consideration contains terminal CH_3 groups of long alkyl chains, which are manifested at a chemical shift value of 0.87 ppm. The presence of long alkyl chains of oil components gives the latter a high viscosity and bituminous consistency. In the initial oil and its samples, after exposure to electromagnetic radiation, there are no signals belonging to the range of 4.5-6.0 ppm, characterizing the presence of protons of

an olefin nature. Therefore, these sections of the spectra in Figure 2 are not integrated. In commercial oils, the content of olefin hydrocarbons usually does not exceed 1%.

The content of aromatic protons according to the integral ^1H NMR intensities in the source oil does not exceed 2.1% during electromagnetic treatment.

The highest content of the fraction of Nu-type protons is observed in oil after electrohydraulic action. This is probably due to a slight break in the hydrocarbon chains and an increase in the terminal CH_3 groups in the oil. At the same time, the viscosity of the oil should be reduced by reducing the length of the hydrocarbon chains.

Table 3. The ranges of chemical shifts of ^1H petroleum products NMR

$\delta(^1\text{H})$, ppm	Atom designation	Functional group
0.5-1.0	H_γ	CH_3 –groups of saturated compounds. CH_3 –groups in γ - and farther positions to the aromatic ring.
1.0-2.0	H_β	CH_2 and CH groups of saturated compounds. Hydrogen atoms of β -methyl, β -and farther methylene and methine groups at the aromatic ring
2.0-4.0	H_α	Hydrogen atoms in α -position to aromatic and carbonyl carbons, heteroatoms
4.5-6.3	H_{olef}	Hydrogen atoms of olefin groups
6.3-9.0	H_{ap}	Hydrogen atoms of aromatic nuclei, phenolic hydroxyls

4. Conclusions

The results of the study presented in this paper showed the possibility of increasing the productivity of the gasoline fraction during electromagnetic oil treatment. It was shown that the increase in the yield of the open fraction in the zone of wave phenomena is accompanied by a significant change in the physical and chemical properties, the group composition of the resulting gasoline, opens up the possibility of using the direct distillation fraction obtained as a result of the activation of petroleum raw materials as a component of motor fuel for gasoline engines.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. R.Kh. Salakhov, M. Seitzhanova, D.U. Bodykov, L.R. Sassykova, N.K. Zhakirova, T.M. Seilkhanov, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 22 (2020) 315–321, <https://doi.org/10.18321/ectj999>
2. L.R. Sassykova, N.K. Zhakirova, Y.A. Aubakirov, S. Sendilvelan, Z.K. Tashmukhambetova, T.S. Abildin, B. D. Balgysheva, A. A. Omarova, M. A. Sarybayev and L. K. Beisembaeva. 2020. Catalytic cracking using catalysts based on hetero polyacids. *Rasayan Journal of Chemistry*. 13(3):1444-1450. <https://doi.org/10.31788/RJC.2020.1335822>.
3. S. Fukase and F. Maruyama. 1994. Catalytic Cracking of VGOs Derived from Hydroprocessing (Part 1). Properties of VGO Fractions and Their Catalytic Cracking Characteristics. The Japan Petroleum Institute. 37(6):611-619. <https://doi.org/10.1627/jpi1958.37.611>.
4. R. Kh. Ibrasheva, V.S. Yemelyanova, L.R. Sassykova, U. N. Dzhatkambayeva, T.V. Shakiyeva, B.T. Dossumova, N.K. Zhakirova, S. Sendilvelan and T. M. Seilkhanov. 2020. Catalytic cracking of vacuum distillates on composite catalysts. *Rasayan Journal of Chemistry*, 13(4):2370-2375. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2020.1345948>
5. Guido F. Pauli, Birgit U. Jaki, David C. Lankin. Quantitative ^1H NMR: Development and Potential of a Method for Natural Products Analysis. *J. Nat. Prod.* 2005, 68, (1). P. 133–149.

ПЛАМЕННОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Островский Ю.В.^{1,2}, Заборцев Г.М.²

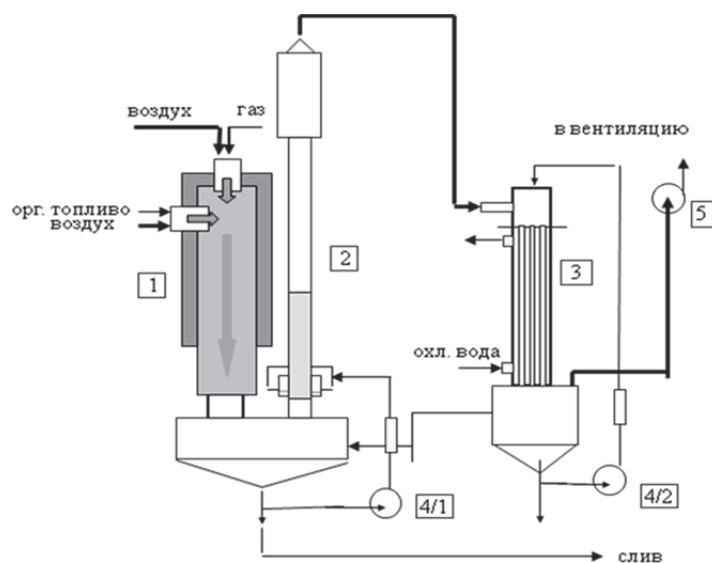
¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Научно-производственный центр «ЭЙДОС», Новосибирск, Россия
ostrovsky@sibmail.com

На гидрометаллургических урандобывающих предприятиях России и Казахстана в процессе производственной деятельности происходит накопление низкоактивных жидких органических радиоактивных отходов (ЖОРО), содержащих в своем составе отработанные промышленные и вакуумные масла, растворители, экстракционные смеси, загрязнённые соединениями урана и другими радионуклидами.

Технология каталитического окисления в кипящем слое (Патент РФ № 2130209) не позволяет обезвреживать весь диапазон имеющихся органических отходов, поскольку отработанные экстракционные смеси содержат в своём составе фосфор и хлор, являющиеся каталитическими ядами. Обезвреживать такие отходы можно при использовании пламенного сжигания.

Для обезвреживания ЖОРО разработана и испытана установка пламенного сжигания (УПС) [1], которая содержит в своём составе пламенный реактор циклонного типа (1), пенно-струйный скруббер (2), абсорбер-конденсатор (3), центробежные насосы (4/1, 4/2) и вентилятор (5).



При производительности установки 1,5 кг/ч и температуре сжигания 900-1000°C обеспечивается практически полная деструкция жидких органических отходов и их окисление до простых соединений.

В пенно-струйном скруббере происходит резкое охлаждение дымовых газов с одновременным поглощением газообразных загрязняющих веществ и твёрдых включений размером до 7 мкм. Температура газов падает до 80-90°C.

В абсорбере-конденсаторе реализуется финишная доочистка газового потока – доулавливание газообразных компонентов и твёрдой фазы размером до 1 мкм. Температура отходящих газов снижается до 30-35°C.

Концентрация загрязняющих веществ в очищенных газах: $CO \leq 100 \text{ мг/м}^3$, твёрдых частиц $\leq 1 \text{ мг/м}^3$.

При необходимости газоочистной тракт можно дополнить волокнистым фильтром и каталитическим блоком доокисления монооксида углерода до диоксида.

Компоновка УПС исключает накопление отложений продуктов сжигания ЖОРО.

Сочетание циклонного пламенного реактора с эффективной системой улавливания твёрдых и газообразных продуктов сгорания позволяет не только снизить объем ЖОРО на предприятиях, но и извлечь для повторного использования весь содержащийся в них уран и другие ценные компоненты.

Литература

1. Гончаров Ю.В., Буймов С.А., Островский А.Ю., Хлытин А.Л., Островский Ю.В., Заборцев Г.М. Пламенное сжигание жидких органических радиоактивных отходов ОАО «НЗХК». Вопросы радиационной безопасности. № 1, 2015. С. 24-28.

БЕСПЛАМЕННОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ТВЁРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Островский Ю.В.^{1,2}, Заборцев Г.М.²

¹*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

²*Научно-производственный центр «ЭЙДОС», Новосибирск, Россия
ostrovsky@sibmail.com*

На гидromеталлургических уранодобывающих предприятиях России и Казахстана в результате производственной деятельности накапливаются твердые органические радиоактивные отходы (ТОРО), загрязненные ураном и другими радионуклидами. Это полимерные и целлюлозные материалы, резина, ионообменные смолы и др. Повторное использование таких отходов не представляется возможным и, согласно нормативной базе, они подлежат переработке и захоронению.

Одним из перспективных методов обезвреживания ТОРО является беспламенная низкотемпературная термохимическая деструкция отходов в расплавах солей и щелочей, которая удовлетворяет всем экологическим требованиям.

ТОРО, попадая в расплавы солей и щелочей, газифицируются до диоксида углерода, паров воды и пироуглерода. Последний, циркулируя в эрлифтном реакторе, окисляется кислородом воздуха до углекислого газа, причём расплав поглощает все продукты пиролиза, играя роль эффективной ступени газоочистки.

В ходе выполнения работы изучен окислительный пиролиз модельных твердых органических отходов (иониты ВП-1АП, ЧФО, СФ-3, ТВЭКС-Ф, ТВЭКС-Д, ткань Петрянова, лавсан, резиновые перчатки, пластикат, обтирочная ткань и ряд других) на лабораторной установке производительностью 1 кг/час.

Показано, что пиролиз ТОРО при температуре расплава гидроксида натрия 450–550 °С достаточно эффективен, и процесс протекает с высокими скоростями и удельной нагрузкой. Каталитические добавки существенно ускоряют процесс. Основная масса радиоактивных включений концентрируется в расплаве.

Установка пиролиза отличается простотой конструкции и низкой чувствительностью к дисперсному составу обезвреживаемых ТОРО. Специально для этих целей был разработан

трехзонный эрлифтный деструктор [1], содержащий в центральной части зону пиролиза органических отходов, а по периферии две зоны окислительной регенерации расплава.

Предложена комплексная аппаратурно-технологическая схема переработки твердых органических радиоактивных отходов [2].

Литература

1. Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Балахонов В.Г., Скорынин Г.М. и др. Термохимическая деструкция твердых радиоактивных отходов в реакторе эрлифтного типа. / Материалы VI научно-технической конференции СХК. Часть 3. Северск. Изд-во НИКИ СХК. 2001. с. 170-176.

2. Патент РФ № 2160300 от 15.09.98 г. Способ переработки твердых органических отходов, установка и деструктор для его осуществления /Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Матюха В.А. Опубл. 10.12.00. Б.и. № 34.

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CATALYSTS BASED ON MESOPOROUS ALUMINOSILICATES

Abdrassilova A.K., Umbetkaliyeva K.M., Zakirov Zh.E., Vassilina G.K., Dosmail T.Sh.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
albina06.07@mail.ru*

Mesoporous materials with adjustable pore size have attracted much attention due to their unique structure with ordered porosity, large surface area and pore volume, as well as potential applications, mainly in the field of catalysis, adsorption, separation, sensors, and fuel cells [1]. One of the mesoporous materials that are of great interest for study is mesoporous aluminosilicates, since they are widely used as catalysts for the conversion of n-alkanes into their branched isomers. Mesoporous aluminosilicates contribute to the high selectivity of the isomerization process (> 90%) at medium conversion rates (60-75%), as well as through the use of various methods of their synthesis, it becomes possible to regulate the size of their pores and, as a result, obtain a larger molecular size than that of zeolites and other catalysts [2-4].

The authors prepared a series of mesoporous aluminosilicates for the synthesis of which hexadecylamine was used as a structure-forming template. The synthesis of mesostructured aluminosilicate was based on the method of copolycondensation of tetraethyl orthosilicate $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and secondary aluminum butoxide $(\text{second-BuO})_3\text{Al}$ /aluminum triisopropylate $\text{Al}(\text{i-OPr})_3$ in the presence of alcohol. Synthesized aluminosilicate was mixed with activated bentonite Al-HMS/H-bentonite in a ratio of 35/65 by mass.%. The promotion of the catalyst was carried out by the method of impregnation of dried and heat-treated catalysts by the calculated amount of nickel and molybdenum salt aqueous solution. The amount of the incorporated promoter was 5 mass.% and 1 mass.% from the mass of catalyst, correspondingly.

According to the isotherms of nitrogen adsorption/desorption on synthesized aluminosilicate and catalysts based on them, they belong to type IV according to the classification of Brunauer, Emmet and Teller, the presence of a hysteresis loop in it, as well as a narrow pore size distribution indicate their ordered pore structure in the mesoporous range. The nitrogen adsorption / desorption isotherm for the Al-HMS sample is characterized by a wider hysteresis loop compared to the Ni/Al-HMS-H-bentonite and Mo/Al-HMS-H-bentonite samples, which are likely due to the presence of larger pores in the Al-HMS. Promotion of samples of catalysts based on mesoporous aluminosilicate with nickel and molybdenum leads to significant changes in the structural characteristics of the catalyst. On the pore size distribution curve for effective diameters, three maxima are observed, one of which corresponds to mesoporous aluminosilicate, the second to bentonite, and the third to the promoting additive. The surface area, average pore diameter, and pore

volume decreased from 511 m²/g to 151.7 m²/g, from 3.82 nm to 2.17 nm, and from 1.47 cm³/g to 0.21 cm³/g, respectively, as a result of Ni and Mo impregnation. These results showed that most of the Ni and Mo were penetrated into the mesopores and deposited on the pore surface of this catalyst. This was also facilitated by a shift in the pore size distribution towards smaller pores as a result of Ni and Mo impregnation.

To confirm the mesoporosity and order of the porous structure of the synthesized materials, the X-ray diffraction method was used. According to the small-angle XRD patterns of the Al-HMS mesoporous sample, the presence of a pronounced peak in the range of 2 θ 2.1° angles indicates the presence of a mesoporous structure. For the Al-HMS and Mo/HMS-H-bentonite samples, the peak intensity is in the region of 2.1°, and for Ni/HMS-H-bentonite – 2.3°, which, at the wavelength of the radiation used, corresponds to the interplane distances of 4.2 nm and 3.9 nm, respectively.

To determine the relative strength of the Brønsted and Lewis acid centers on the surface of mesoporous aluminosilicates and bifunctional catalysts based on them used in this study, an analysis of IR spectroscopy with diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT) of adsorbed pyridine samples was performed. The absorption bands of the absorption bands at 1445, 1490, and 1595 cm⁻¹ are recorded on the studied samples. The observed bands at 1445 and 1595 cm⁻¹ in the spectra are explained by the presence of hydrogen-bound pyridine adsorbed at the Lewis acid sites [5]. The band observed at approximately 1490 cm⁻¹ is due to the adsorption of pyridine at both the Lewis and Brønsted acid sites. Introduction to mesoporous Ni aluminosilicate (5 wt.%) and Mo (1 wt.%) leads to a significant decrease in the intensity of the bands 1445, 1490 and 1595 cm⁻¹, indicating that a part of the aluminum-oxygen tetrahedra is blocked by the modifier.

Thus, ordered mesoporous aluminosilicate and bifunctional catalysts based on them were synthesized. The synthesized samples were examined using various physical and chemical analysis methods. The presence of a mesoporous and ordered structure in the synthesized aluminosilicates is confirmed by the data of low-temperature nitrogen adsorption/desorption, X-ray diffraction. According to DRIFT analysis, it is shown that the surface of the synthesized materials mainly contains Lewis acid centers. We are currently studying the possibility of using these materials as acidic components of bifunctional catalysts for petrochemical processes.

The work was founded by a grant for young scientists for the implementation of scientific research on scientific and technical projects: No. AP08052032 "Development of technology for the production of new catalysts based on mesoporous aluminosilicates for the production of diesel fuel with improved low-temperature properties".

References

- [1] Wu Sh., Huang J., Wu T., Song K., Wang H., Xing L., Xu H., Xu L., Guan J., Kan Q. Synthesis, characterization, and catalytic performance of mesoporous Al-SBA-15 for tert-butylation of phenol // *Chin. J. Catal.* 2006. N 27. P. 9-14.
- [2] Linsen T., Cool P., Vansant E.F., Aldea S., Poncelet G. Octane hydroisomerization over hexagonal mesoporous aluminosilicates synthesized from leached saponite // *J. Porous Mater.* 2005. N 12. P. 35-40.
- [3] Chen C.Y., Ouyang X., Zones S.I., Banach S.A., Elomari S.A., Davis T.M., Ojo A.F. Characterization of shape selective properties of zeolites via hydroisomerization of n-hexane // *Microporous and Mesoporous Mater.* 2012. N 164. P. 71-81.
- [4] Tuktin B.T., Tenizbaeva A.S., Samshat N.A., Abilmagzhanov A.Z., Shapovalov A.A. Hydroprocessing of diesel oil fractions on modified alumina catalysts // *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan. Series chemistry and technology.* 2019. N 435. P. 56-62.
- [5] Huirache-Acuna R. Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Ni(Co)-Mo-W catalysts supported on Al-HMS and Al-SBA-16 substrates // *Appl.Catal.A.* 2012. N 125. P. 473-485.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ЭНЕРГИИ ДЕФОРМАЦИИ ИОНА ТЕТРА-Н-БУТИЛАММОНИЯ

Тяпкин П.Ю.¹, Рычков Д.А.^{1,2}, Асанбаева Н.Б.^{1,2,3}, Уваров Н.Ф.^{1,2,4}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»

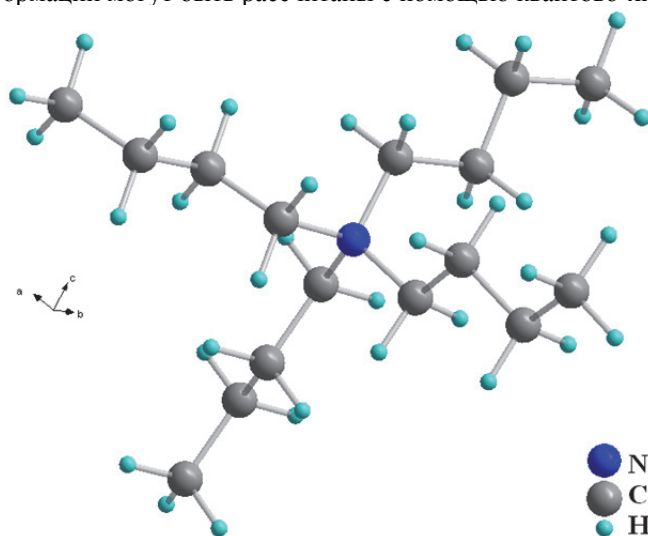
³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

⁴Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

p.yu.tyapkin@gmail.com

Органические ионные пластические кристаллы, в частности, содержащие ионы тетра-н-бутиламмония ($n\text{-C}_4\text{H}_9$) $_4\text{N}^+$ (Рис.1), представляют огромный интерес для электрохимии [1]. Благодаря высокой проводимости таких соединений (по сравнению с твердыми полимерными электролитами), а также тому, что углеродные «хвосты» рассматриваемого иона способны легко деформироваться под действием напряжений, данная категория материалов является многообещающим кандидатом на роль высокопроводящих твердых электролитов [2]. Наличие пластичности приводит к тому, что контакт на интерфейсе электрод/электролит не должен сильно ухудшаться при циклировании вследствие морфологических изменений материалов электродов и электролита при протекании электрохимических процессов.

Наиболее вероятный механизм переноса анионов в соединениях, содержащих ионы тетра-н-бутиламмония, включает кооперативное движение анионов и локальные смещения и повороты молекулярных фрагментов органического катиона. Эти смещения позволяют расширить канал проводимости, т.е. понизить активационный барьер для переноса анионов. Энергии таких деформаций могут быть рассчитаны с помощью квантово-химических методов.



Оптимизированная структура иона тетра-н-бутиламмония, построенная с помощью программы визуализации структуры кристаллов и молекул Diamond 3 [3]

Для оптимизации геометрических параметров иона тетра-н-бутиламмония, а также для расчета энергий его деформаций был использован программный пакет Gaussian 09 [4] с применением теории функционала плотности (ТФП) на уровне теории B3LYP/6-311+G(d,p) с дисперсионной поправкой Grimme GD3BJ. В рамках данной работы были рассчитаны изменения энергии иона при сближении или удалении углеродных «хвостов» (при сканировании по углу C-N-C) и при вращении групп -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇ и -C₄H₉. Построены профили энергии как функции от изменения соответствующих углов. Выдвинуто предположение о наиболее вероятном изменении конформаций ионов тетра-н-бутиламмония в высокопроводящих твердых электролитах на основе проведенных расчетов и кристаллографического анализа [5]. Полученные результаты будут приведены в докладе.

Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00302).

Литература

1. MacFarlane D.R., Forsyth M. Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics // Adv. Mater. 2001. V. 13, is. 12-13. P. 957-966.
2. Zhu H., MacFarlane D.R., Pringle J.M., Forsyth M. Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes // Trends Chem. 2019. V. 1, is. 1. P. 126-140.
3. Brandenburg K. Diamond 3 (2004).
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. GAUSSIAN:09 (2009).
5. Asanbaeva N.B., Rychkov D.A., Tyapkin P.Y., Arkhipov S.G., Uvarov N.F. The unique structure of [(C₄H₉)₄N]³⁺[Pb(NO₃)₅]⁻ one step forward in understanding transport properties in tetra-n-butylammonium-based solid electrolytes // Struct. Chem. 2021. V. 9. P. 171-175.

DEVELOPMENT OF NEW CARBON SUPPORTS FOR RHODIUM IN THE CREATION OF BENZENE HYDROGENATION CATALYSTS

Konuspaev S.R.¹, Shaimardan M.², Nurlan A.¹, Abildin T.S.¹, Suleimenov Y.Y.¹

¹*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan*

²*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan*

e-mail: shaimardan_m@enu.kz

Abstract. In this article, the results of hydrogenation of benzene and toluene on rhodium catalysts supported on activated carbons obtained from rice husk (RH) and apricot kernel shell (AkSh) in ethanol and the temperature range of 40 - 80°C, hydrogen pressure of 20 - 100 atm are presented. It is shown that the best carrier is AkSh, where the strength of the starting material is preserved while RH is volatile and difficult to separate from the reaction mass. The activity of the Rh / AkSh catalyst is comparable to that of Rh supported on sibunite (Siberian carbon carrier) and birch activated carbon (BAC), and on Rh / RH the reaction rate is five times lower.

Key words: benzene, hydrogenation, Rhodium, catalyst, activated carbon.

1. Introduction

The removal of benzene from gasoline has become a pressing problem, since benzene containing gasoline forms the strongest carcinogen benzopyrene in exhaust during incomplete combustion. According to the Euro 4 international standard, the amount of benzene in gasoline must not exceed 1%, and according to the standards of CIS countries, it must not exceed 5%. The European Union is preparing a more stringent limit of the benzene content in gasoline, which is 0.1%. However, the content of aromatic compounds, which are formed in the reforming process of straight run gasoline, reaches 50%, of which 10-15% is made up by benzene.

It should be noted that the key to the problem here is the selective hydrogenation of benzene in the presence of other aromatic compounds in gasoline, since when other aromatic compounds are

hydrogenated, the octane number of gasolines decreases significantly. Therefore, the creation of new catalysts for selective and complete hydrogenation of benzene is one of the most important ways to solve such a global problem as the production of environmentally friendly gasoline.

In recent years, activated charcoal from rice husks and fruit bones has begun to attract the attention of researchers [1-2], because they are obtained from the remains of agricultural products, lower price and more environmentally friendly.

In this paper, the activity and selectivity of the rhodium catalyst supported on activated carbon carrier from rice husks (RH) and apricot kernel shell (AkSh) in the hydrogenation of benzene and toluene was considered.

2. Materials and Methods

Benzene hydrogenation was carried out in a well-mixed 70 ml autoclave under isobaric–isothermal conditions. The hydrogen pressure and temperature were varied between 2.0 and 10.0 MPa and 15-100°C respectively. Ethanol was used as diluent. In a typical run 2 ml of benzene and 0.3 g of 3% Rh/C in 50 ml of the solvent were put into the reactor.

Findings

To compare the activity of a rhodium catalyst supported on different coal carriers, series of experiments were conducted on hydrogenation of benzene with catalysts of 1% Rh/C [3-4], C stands for carbon carriers such as BAC (birch activated carbon), sibunite, rice husk activated carbon, and apricot kernel shell. In accordance with the obtained results, the highest speed was indicated by a rhodium catalyst that supported on sibunite, and the lowest speed was indicated by activated carbon from rice husks. In particular, the catalysts placed on the first three carriers showed a speed of 80-150 cm³/min, while the catalyst supported on the RH carrier did not exceed 15 cm³/min.

To investigate the possibility of selective hydrogenation of benzene in the presence of other aromatic compounds in gasoline experiments of hydrogenation of benzene and toluene on the Rh/AkSh catalyst was conducted. The initial hydrogenation rate of benzene was 100 mL/min, the average rate was 60 - 40 mL/min, while the hydrogenation rate of toluene was 20 mL/min. catalyst Rh/AkSh has higher selectivity than the catalyst Rh/RH.

It should be noted that, the apricot kernel shell preserves the solid structure of the Apricot, while the loose form of the rice husk makes it inconvenient to operate, and also difficult to separate the catalyst from the products after hydrogenation.

3. Results

To obtain environmentally friendly gasoline, it was ensured that the coal carrier (AkSh) obtained from apricot kernel shell as a carrier to the rhodium catalyst is effective in hydrogenating benzene. It is not recommended to use activated carbon from rice husks (RH) as a carrier for the rhodium catalyst.

References:

1 Hoa Thai Ma, Van Thi Thanh Ho, Nguyen Bao Pham, Dat Chi Nguyen, Kieu Thi Diem Vo, Hung Cam Ly, Tuan Dinh Phan.(2017). Effect of the carbonization and activation process on the adsorption capacity of rice husk activated carbon. / Vietnam Journal of Science and Technology. 55 (4). pp.485-493.

2 Sadaf A., Hamed G., Berat A., Serkan K., Macid N., Hüseyin A. (2018) A novel approach for water treatment by using activated carbon: Apricot kernel shell / The Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskisehir Osmangazi University 26(1). pp.1-7.

3 Konuspaev S. R., Shaimardan M., Nurbaeva D. R., Auezov A. B., Boronin A. I. / [2010]. Rhodium Catalysts for the Hydrogenation of Benzene and Its Homologues in Various Solvents. Petroleum Chemistry 50(1), pp. 47–50.

4 Nurlan F., Shaimardan M., Konuspayev S.R. (2019) Ekologiyalikh taza benzene alw uxin Rh/SIRAL-40 katalizatory khatisinda benzoldy gidrlew [Benzene hydration in the presence of the Rh / SIRAL-40 catalyst to get environmentally friendly gasoline] / X Beremzhanovskij s'ezd po him. i him. tehn. Almaty, Kazakhstan, – Almaty, pp.231-232. [in Kazakh].

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТА И ШАМОТНОЙ ГЛИНЫ

Баранчиева З.Е., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
bar.zar.1566@gmail.com

На сегодняшний день из всех существующих стресс-факторов одним из наиболее опасных воздействий на человеческий организм считается влияние тяжелых металлов (ТМ). В наибольшей степени ионы ТМ содержатся в сточных водах химической, металлургической, машиностроительной, электротехнической, текстильной и других отраслей промышленности [1-3]. Поэтому для снижения отрицательного воздействия ионов ТМ существует необходимость в эффективной очистке сточных вод, качественной водоподготовке.

Наиболее изученным и часто используемым способом очистки сточных вод является адсорбционный [4]. Данный способ очистки имеет ряд преимуществ: высокая работоспособность, легкость в эксплуатации, возможность повторного использования адсорбента после регенерации с использованием подходящего процесса десорбции и др. [5].

В последнее время популярно использование глинистых и алюмосиликатных материалов в качестве адсорбентов, ввиду их доступности, эффективности, нетоксичности и низкой цены. В связи с чем основной задачей данного исследования является изучение и сравнение сорбционных свойств материалов на основе цеолита (Ц) и шамотной глины (ШГ) относительно ионов Cd^{2+} .

В табл. 1 представлены текстурные характеристики исходных и модифицированных объектов.

Таблица 1

Текстурные характеристики объектов исследования

Характеристика	ШГ	ШГ+ПВП	Ц	Ц+ПВП
Удельная поверхность, m^2/g	9.49	11.93	3.51	2.93
Удельный объем пор, cm^3/g	0.004	0.005	0.016	0.018

Из табл. 1 видно, что модификация ШГ полимером приводит к небольшому увеличению удельной поверхности и объема пор с 9,49 до 11,93 m^2/g и с 0,004 до 0,005 cm^3/g , соответственно. В то же время обработка ПВП цеолита наоборот, приводит к уменьшению удельной поверхности с 3,51 до 2,93 m^2/g . Отсюда можно предположить, что в случае ШГ взаимодействие с ПВП происходит за счет образования связей между поверхностными функциональными группами глины и группами ПВП. В случае цеолита взаимодействие происходит за счет как хемосорбции полимера (образование связей между функциональными группами), так и физисорбции (забивание пор цеолита полимером). Именно наличие вклада физисорбции может приводить к уменьшению значений удельной поверхности сорбентов. Однако стоит отметить, что введение ПВП в состав сорбентов на основе обоих материалов приводит к небольшому увеличению пористости сорбентов, что сопровождается ростом значений удельного объема пор.

Далее была изучена сорбционная активность Ц и ШГ по отношению к Cd^{2+} . Процесс сорбции проводился в статических условиях при температуре 298 К. Ввиду того, что степень извлечения ионов Cd^{2+} исходными объектами составляет порядка 51-61%, они были модифицированы полимером – поливинилпирролидоном (ПВП). Результаты адсорбции ионов кадмия исходными и модифицированными объектами представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степени извлечения ионов Cd^{2+} ($T=298K$, $C_{исх}=10$ мг/л, масса сорбента 1 г, $V=100$ мл)

Степень извлечения (E, %)	Время контакта, мин				
	20	60	120	180	240
Ц	45,03	50,95	51,02	51,08	51,11
Ц+ПВП	50,14	56,09	70,21	73,08	74,67
ШГ	55,87	57,08	59,22	60,53	61,04
ШГ+ПВП	77,33	78,01	82,07	82,74	83,03

Таким образом, в настоящей работе проведен анализ сорбентов на основе цеолита Чанканайского месторождения и шамотной глины. Установлено, что исходные материалы извлекают ионы кадмия из водных растворов на 51-61%. После модифицирования степень извлечения повысилась до 75-83%. Повышение сорбционной активности модифицированных материалов обусловлено связыванием адсорбтива посредством физического фактора (развитой поверхностной структурой), а также комплексообразованием ионов кадмия с функциональными группами полимера.

Данная работа выполнена в рамках гранта *ИРН AP09260116 «Разработка агентов на основе минерального сырья Казахстана для опреснения соленой воды»*, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

1. Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // Journal of Environmental Management. – 2011.
2. Землянова М.А., Тарантин А.В. Нарушения белкового профиля человека в условиях воздействия тяжелых металлов // Экология человека. – 2012.
3. Gunatilake S.K. Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater // Multidiscip. Eng. Science Stud. – 2015.
4. Zhi-liang C. Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature // J. Integr. Agric. CAAS. Published by Elsevier Ltd.. - 2019. - Vol. 18. - № 1. - P. 201–210.
5. Sheibak V.M., Pavliukovets A.Y. Immunotoxic and immunoregulatory effects of lead impact on mammals // Health and ecology problems. – 2012.

ПОЛУЧЕНИЕ ДЛИННОЦЕПНЫХ α -ОЛЕФИНОВ КРЕКИНГОМ ПАРАФИНА НА ГПК, НАНЕСЕННОМ НА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ЦЕОЛИТ

Кребаева Л.У., Есенбаева А.Н., Коңуспаев С.Р.

*КазНУ им. Аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан
E-mail: krebaeva@mail.ru*

Длинноцепные α -олефины являются промежуточными в синтезе целого ряда важнейших соединений для народного хозяйства, среди них особо выделяются базовые масла, без которых невозможно функционирование современной техники. Исходными сырьем для получения базовых масел являются парафины, выделяемые из дизельного топлива при получении его зимних видов. При крекинге парафинов 50% продуктов являются олефинами и 50% - алканами. В качестве катализаторов крекинга в промышленности используется синтетические

цеолиты, однако они очень дороги, поэтому продолжается поиск более дешевых природных цеолитов.

Сочетание природных цеолитов с синтетическими гетерополикислотами может дать хороший результат. Известно [1-6], что катализаторы, полученные из ГПК являются активными для различных реакций. Если в работе [1] приведены общие закономерности получения и свойства ГПК, то в [2,3] приведены сведения о синтезе и анализе ГПК, а в [4,5] приводятся сведения о крекинге парафинов на катализаторах, полученных из ГПК, в работе [6] приводятся сведения об окислении углеводов на ГПК, а в [7] переработка биомассы.

В настоящем сообщении приведены сведения о крекинге парафинов на ГПК, нанесенном на модифицированный природный цеолит Шанканайского месторождения. ГПК 12-молибденового и вольфрамового рядов синтезированы по методике [8].

Крекинг проводили в проточном реакторе на стационарном слое катализатора при атмосферном давлении, объем катализатора в реакторе составляет 5 см³. После пропуска 10 см³ парафина проводили регенерацию катализатора в токе пара-воздушной смеси до полного отсутствия углекислого газа в контактных газах. Результаты крекинга представлены в таблице.

Крекинг парафина на ГПК 12-молибденового и вольфрамового рядов, нанесенных кислотномодифицированный природный цеолит Шанканайского месторождения при скорости подачи парафина 2 час⁻¹

Состав жидких продуктов крекинга парафина, % массовый						
Углеводородный состав	Приготовленные катализаторы					
	10% PW ₁₂ -ГПК/ПЦН ⁺				10% PMo ₁₂ -ГПК/ПЦН ⁺	
Температура, °С	450	500	525	550	500	
Парафины	12,0	30,0	2,0	28,6	17,2	
Изопарафины	3,1	5,8	3,0	8,7	10,6	
Арены	10,2	5,5	2,8	10,5	30,1	
Нафтеновые	4,1	1,8	1,1	6,9	5,4	
α-олефины	Линейные α-олефины	41,5	30,5	37,4	25,2	31,7
	Изо-α-олефины	28,5	24,8	28,9	17,6	5,1
Сумма α-олефинов		70,0	55,3	66,3	42,8	36,8
в том числе:	α-олефины C ₇ -C ₁₄	64,8	31,4	52,0	17,7	25,1
	α-олефины C ₁₅ -C ₂₄	3,7	15,1	14,3	7,5	9,6
	α-олефины C ₂₅ -C ₃₄	0,2	10,4	2,1	5,6	1,0
Бромное число, г		104,8	67,0	65,7	72,4	78,0

На 10 % PW₁₂-ГПК/ПЦН⁺ температуру меняли от 450 до 550⁰С. Определение состава продуктов реакции проводили хроматографическим методом. В жидких продуктах реакции содержание олефинов контролировали с помощью бромного числа. Максимальная сумма олефинов в жидких продуктах составляет 70,0 % при 450⁰С. Рост температуры приводит к увеличению содержания газообразных продуктов. В сравнительных условиях на 10 % PW₁₂-ГПК/ПЦН⁺ содержание олефинов составляет 55,3 %, на 10 % PMo₁₂-ГПК/ПЦН⁺ 36,8 %.

Полученные олефины сгруппированы по признаку линейные α -олефины и изо- α -олефины, а также по числу углеродных атомов C₇-C₁₄, C₁₅-C₂₄ и C₂₅-C₃₄.

При крекинге парафинов на изученных катализаторах можно получать линейные парафины на 10 % PMo12-ГПК/ПЦН⁺ при 450°C 41,5 % и изо-олефины 28,5 %, с повышением температуры содержание олефинов практически уменьшается.

Показано, что нанесенные ГПК на модифицированный цеолит Шанканайского месторождения увеличивает активность катализатора.

Литература

1. Kozhevnikov I.V. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase. *Reactions. Chem. Rev.* -1998. -No.98. - P.171-198.
2. Fedotov M. A., Maksimovskaya R. I. NMR structural aspects of the chemistry of the V, Mo, W polyoxometalates. *J. of Struct. Chem.* -2008, V.47, No.1. -P 952-978.
3. Junjie Zhu., Takehiko Goto., Satoshi Nakai., Masahiro Sadakane. Synthesis and Characterization of a Novel Heteropoly Acid/Hydrogel Composite MATEC // *Web of Conferences.* -2021. -P.333.
4. Konuspayev S. R., Kadirbekov K. A., Nurbayeva R. K., Sarsekova A. T. New Catalysts Based on the Heteropoly Acid-Zeolite System for the Synthesis of Higher α -Olefins by Paraffin Cracking // *Catal. in Ind.* 2011. -V.3. -No.1. - P.76-80.
5. Younjin Park., Won Sik Shin., Sang-June Choi., Ammonium salt of heteropoly acid immobilized on mesoporous silica (SBA-15): An efficient ion exchanger for cesium ion // *Chem. Eng. J.* -2013. -V.220. -P.204-213, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.01.027>
6. Odyakov V.F. and Zhizhina E.G. Products of Homogeneous Two-Stage Oxidation of 1-Butene to Butanone with O₂ Over the Catalyst Pd⁺ Heteropoly Acid. *J. of Siberian Federal Univ. Chem.* -2013, V.3, No. 6. -P. 221-229.
7. Xiaoxiang Luo., Hongguo Wu., Chuanhui Li., Zhengyi Li., Hu Li., Heng Zhang., Yan Li., Yaqiong Su., Song Yang. Heteropoly Acid-Based Catalysts for Hydrolytic Depolymerization of Cellulosic Biomass // *Frontiers in chemistry.* -2020. -V.8. -P.1-29, <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.02223>
8. Ильясова А.К., Молчанова О.А., Нурлыбаев И.Н., Кентаева М.М. К изучению фосфорно-ванадиевомолибденовых и фосфорномолибденовых гетерополиосоединений. *Ж. неорг. хим.*, 1979, Т. 24, Вып. 12, с.3269-3273.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ ШЕРСТНОГО ЖИРА ИЗ ПРОМЫВНЫХ ВОД. ПОЛУЧЕНИЕ ЛАНОЛИНА, ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ШЕРСТНОГО ЖИРА

Дузелбаева С.Д.¹, Ахатова З.С.², Касенова Б.А.², Конуспаев С.Р.¹.

¹Казахский Национальный Университет им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Казахский Национальный Аграрный Исследовательский Университет, Алматы, Казахстан
E-mail: samal_25_78@mail.ru

В Казахстане до настоящего времени не обращается должного внимания на переработку продукции овцеводства. Состояние проблемы по первичной переработке (мойке) шерсти в настоящее время следующее. Действующие фабрики ПОШ не выделяют шерстный жир из промывных вод, а просто сливают в канализацию или окружающую среду. В стране начинают возникать сезонные фабрики ПОШ в овцеводческих регионах, которые в конце мая начинают работу (в это время стригут овец). Работают в теплое время года, а на зиму консервируются и закрывают производство до следующего сезона. Как правило, эти ПОШ действуют в сельских регионах, где нет канализации и промывные воды сливаются в окружающую среду, нанося регионам значительный экологический ущерб. Некоторые сезонные ПОШ в сельских регионах не знают, что надо выделять шерстный жир из промывных вод шерсти. При этом теряется ценный продукт – шерстный жир, содержание которого в шерсти зависит от породы, для

тонкорунных овец составляет до 25 % от веса шерсти. Фабрики ПОШ, работающие в больших городах, как например Таразская фабрика ПОШ, уплачивают большие штрафы за слив воды в канализацию.

Из шерстного жира производят ланолин, являющийся идеальной мазевой основой в фармации, ветеринарии и косметике. Цена ланолина на международном рынке колеблется от 6 до 25 долларов США за 1 кг в зависимости от его модификации. Если учесть, что в Казахстане имеется более 18 млн. овец, то можно видеть, что ежегодно страна теряет 4500 тонн шерстного жира, соответственно 3600 тонн ланолина при выходе его 80 % от веса шерстного жира (технического жиропота), что в пересчете на ланолин по минимальным ценам составляет более 20 млн. долларов США, т.е. эти деньги просто утекают в канализацию, нанося экологический вред.

Промывные воды шерсти наносят вред окружающей среде, фабрики ПОШ, находящиеся в городах, платят огромные штрафы за слив промывных вод в канализацию. Для мойки одной тонны шерсти расходуется от 10 до 50 тонн воды.

Разработана технология извлечения шерстного жира из промывных вод шерсти с возможностью возврата очищенной воды для повторного использования в цикл мойки шерсти [1-2]. В основе технологии количественного выделения шерстного жира из промывных вод лежит электродиализ с применением полупроницаемых катион обменных мембран. В работе [3] для ускорения извлечения процесс электрокоагуляции совмещен с процессом флотации, что на порядок сокращает время процесса. Степень извлечения шерстного жира составляет 95 %, тогда как на сепараторах, используемых в промышленности, не превышает 40 %. Промывная вода после процесса осветляется, шерстный жир выплывает наверх, а механическая грязь в виде глины, песка и навоза выпадает в осадок. Очищенную воду можно вернуть для повторного использования в цикл мойки шерсти. Следует заметить, что не использованные моющие средства, которые содержатся в избытке вместе с водой возвращаются для повторного использования. Вопросы химических процессов, протекающих при электрокоагуляции промывных вод шерсти опубликованы следующих работах [4-5].

Разработана технология получения фармакопейного ланолина из технического жиропота любых сортов. Составлен технологический регламент на производство 250 – 300 тонн ланолина в год.

Закономерности электродиализа могут быть применены для разделения различных масляных эмульсий, а также при коагуляции природных коллоидных растворов, каковым является молоко, различные соки, природные и синтетические полимеры.

Применение данной технологии в Казахстане сделает республику экспортером ланолина на международный рынок, способствует созданию в стране производства ланолина, новые рабочие места, даст стимул по глубокой переработке ланолина с получением холестерина и его гомологов. Наличие ланолина и холестерина оживит и простимулирует развитие фармации и косметики. Данный проект должен быть реализован в Казахстане.

Нами проведены *гидролиз шерстного жира* в щелочной среде. Гидролиз шерстного жира проводили при температуре 60⁰С в щелочной среде в круглодонной колбе ёмкостью 250 мл снабженным с обратном холодильником в аппарате Сокслета. В качестве растворителя использовали этанол, а в качестве органических добавок - гексан. Продуктов гидролиза шерстного жира анализировали с помощью газожидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Идентифицированы стериновые спирты, среди которых содержится 90% холестерина.

При глубокой переработке шерстного жира можно получать стериновые спирты, являющиеся сырьем для получения стероидных лекарственных препаратов. Так цена холестерина колеблется от 3 до 5 долларов за 1 г. Из шерстного жира можно получать до 25 % смеси стериновых спиртов, где более половины приходится на холестерол. Кроме того, из шерстного жира можно получать терпеновые и алифатические спирты, а также смесь солей жирных кислот. Терпеновые спирты могут применяться как лекарственные и душистые

вещества. Соли жирных кислот используются в качестве эмульгаторов в фармацевтике, ветеринарии и косметике. Разработка методов глубокой переработки даст возможность получать ценные в практическом плане соединения из возобновляемого сырья, каковым является шерстный жир.

Литература

1. Предпатент № 19097. Устройство для выделения шерстного жира из сточных вод // Конуспаев С.Р., Мартыанова Н.И., Касенова Б.А., Ахатова З.С. и др. подано 12.04.2006; опубл. 26.11.2007.
2. Патент РК № 4182. Устройство для выделения шерстного жира из сточных вод // Конуспаев С.Р., Ахатова З.С., Конуспаев Е.С. и др. подано 20.12.2017; опубл. 17.07.2019.
3. Патент РК № 4182. Устройство для выделения шерстного жира из сточных вод // Конуспаев С.Р., Ахатова З.С., Конуспаев Е.С., Нурбаева Р.К., Касенова Б.А., Омаров С.С., Шаропин А.Н., Воронина Н.А. регистр., 17.07.2019 г.
4. Предпатент № 18624. Способ гидролиза ланолина // Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Ахатова З.С. и др. подано 21.02.2005; опубл. 05.05.2007.
5. Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Ахатова З.С., Нурбаева Р.К. Щелочной гидролиз шерстного жира (ланолина) в среде протонных и апротонных растворителей. Вестн. КазНУ сер. хим. 2018, № 1(88), с. 3–9.

METAL ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON COPPER(II) COMPOUNDS IN CATALYSIS

Omirezakova A.T., Maksotova K.S., Smagulova I.A., Bakirova B.S.

*Research supervisor - d.c.s., associate professor Akbayeva D.N.
al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: omirezakova.arnur@gmail.com*

Nowadays, Metal-organic frameworks (further MOFs) have a significant attraction in scientific research goals despite their recent appearance, characterized by unique atomic arrangement structures and high dispersion and porosity. Consequently, it permits an extremely large structural variety moreover the plausibility of synthesizing substances along with modified properties intended for precise applications, for instance drug delivery, catalysis, gas storage, separation processing, energy conversion and light harvesting, and so on. Their solid pattern consists of a periodic repetition of the alternation of an inorganic unit with an organic unit, connected by a donor-acceptor bond. Organic branches serve as binder, linking the inorganic cluster entities within a unified skeleton. Secondary building units (further SBUs) – inorganic parts, which are potential to coordinate polytopic binders into a structured 3D wicker [1]. The organic binders are commonly polytopic binders, for instance, phosphonates, azole, carboxylates, sulphates as well as heterocyclic compounds. The reference in the beginning to MOFs was detailed the combination of MOF-5 in 1995 by Yaghi et.al [2]. From the time when followed by a huge quantity of these compounds have been researched furthermore gathered beneath several denominations.

Efficiently developed metal-organic framework/coordination polymer (MOF/CP) catalysts possess serial benefits regarding their homogeneous analogues[3], among them possibility of recycling as well as reapplying, and successful occurring reaction excretion of the hazardous catalytic constituents from the organic outputs. Nowadays, exist different approaches and conditions for synthesis whether are generally applicable for MOF preparation. The straight way to synthesis is commonly implemented in liquid-phase through integration polymer linkers, metal SBU, in addition to a solvent on behalf of definite moment in time. The rejoined product is dehydrated by evaporation towards get hold of a cleansed MOF. The applied technique in favour of the MOF combination is hydrothermal as well as solvothermal synthesis by the use of conventional electrical warming by the side of a managed thermal condition. Generally, as a solvent in solvothermal reaction is used water

due to high-solubility for water-soluble organic polymers despite their organic nature. Solvothermal combination can be accomplished on dissimilar thermal conditions. Due to the modified Bjerrum's method is defined the optimal thermal condition for solvothermal method of synthesis. By the side of the let down temperatures, glass dishes as glass watch are applicable. Hydrothermal production of MOFs contains a supplementary environmentally friendly tactic that substitutes the employing of organic solvents for water. All things considered, these syntheses more often than not necessitate time-consuming response in support of a best possible crystallization so that to go faster the crystallization as well as achieve extra consistent crystals among let fall bulk, erstwhile another synthesis methods have been investigated, for example, microwave-assisted, sonochemical, electrochemical, mechanochemical, also spray-drying combination. These strategies appraise to synthesize MOFs within an abridged period moreover together with elevated quality, except way, when organic binders role is played by polymer linkers. The selection of the solvent is important in liquid-phase interactions as well as on the basis of several characteristics like redox potential, solubility, reaction ability, stability and so on. The type of the solvent in addition decides the thermodynamic along with synthesis activation energy, which can be determined by a graphical data processing method of Bjerrum by variation of pH medium. The long-winded evaporation of combination does not require whichever outside power source. On the other hand, the advantage of ambient temperature application results during meaningfully longer production times comparatively other approaches. During this complexation, the primary mix is gradually concentrated through the slow on the uptake evaporation of the solvent. During the process, the method employments a mix of solvents towards intensify the solvency of the reagents as well as increase speed of the process by the quicker evaporation of low-boiling solving agents.

The accomplishment of MOFs arrived not the same applications can be progressed through modifying own chemical groups otherwise different parts. MOF functionalization can be accomplished through two dissimilar approaches. The primary is on the basis of the synthesis of the MOF functionalization by means of an organic binder containing the required working groups. This methodology maintains a strategic distance from the modification of a previously synthesized MOF. Conversely, this method has approximately confinements as well as it might not to be simply generalized for the reason that each of the bunches possibly will hold up among the arrangement of the desired substance otherwise the properties, such as stability, thermal, solubility, of the functionalized binder might not be consonant among the engineered conditions. The additional complex the routines to be presented, the extra demanding the production through self-assembly for the reason that their reaction ability by the metallic precursors. The secondary functionalization methodology is post-synthetic modification (further PSM), comprising within the functionalization of an already produced MOF. The basic problem among PSM is to not deform the assembly of the initial matter by the procedure. Diverse steps have been progressed to get into post-functionalized MOFs on the basis of discrete chemical exchanges as keeping the identical environmental structure. There are four types of PSM, in our work is covalent PSM, which is obtained through the covalent modification of the polymer linker through donor-accepter O-Cu(II) bond between copper(II) salts with poly(vinyl alcohol) (further PVA). Designed for covalent and dative PSM, the MOF as a rule requests to an engage on a response cluster current arranged a binder. This cluster is frequently alluded towards while a "tag", which is characterized like an assembly or else functionality whether is enduring as well as non-structure-defining during MOF arrangement; however, it can be distorted by a PSM.

The SEM method is usually applied intended for MOFs characterization. It produces high-pitched perseverance two-dimensional (2D) descriptions to exhibit the morphological structure of the substance as well as its spatial alternates, revealing data on the subject of the outer morphology, along with combination of shapes, dispersion. The permeable assembly whether shapes, for instance, bars, rhombohedra, cubes then others, a diverse morphology of yielding. MOF patterns described by SEM, shows a metal-polymer complex formation mechanism by periodical repeating structural characteristics.

The considered MOFs of copper(II) salts with PVA are tested to phosphorus acid production with aim to control their catalytic activities through the volumetry, potentiometry as well as the synthesis time with affect to yielding. MOFs are tested as a catalyst in homogeneous aqua solution due to their high-solubility on the basis of water-soluble polymers; in addition, there is studied promoting effect of polymers to MOF structure during the catalytic oxidation process of tetrahedral phosphorus in aqueous media.

References

1. Yaghi O.M., O’Keeffe M., Ockwig N.W., Chae H.K., Eddaoudi M. K.J. Reticular synthesis and the design of new materials // Nature. - 2003. - Vol. 423, Iss. 6941. - P. 705–714.
2. Yaghi O.M., Li G L.H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework // Nature. - 1995. - Vol. 378. - P. 703–706.
3. Shirley Nakagaki, Gabriel Kaetan Baio Ferreira, Geani Maria Ucoski K.A.D. de F.C. Chemical Reactions Catalyzed by Metalloporphyrin-Based Metal-Organic Frameworks // Molecules. - 2013. - Vol. 18, Iss. 6. - P. 7279–7308.

ПОЛУЧЕНИЕ КОКСА УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕМ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Ермекбаева Г.Т.

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Научный руководитель: к.х.н., доцент Смагулова Н.Т.

yermekbayeva99@gmail.com

Аннотация

Исследованы каталитические свойства ненанесенных никельсульфидных катализаторов в реакциях гидрирования и гидрообессеривания каменноугольной смолы полукоксования угля Шубаркульского месторождения (Республика Казахстан) с получением данных, необходимых для интенсификации технологии переработки смолы, увеличения выхода и повышения качества получаемого игольчатого кокса. В качестве исходного сырья использовали смолу без предварительного обезвоживания (содержание воды 3,4 %) и дистилляции в смеси с приготовленным катализатором и остатком дистилляции с т. кип. выше 320°C нефти месторождения Кумколь (Республика Казахстан), взятых в массовом соотношении 1:1.

Ключевые слова: кокс, каменноугольная смола, никельсульфидный катализатор, гидрогенизация.

Введение

Процесс гидрооблагораживания тяжелого углеводородного сырья протекает при высокой температуре, высоком давлении водорода и в присутствии активных катализаторов. После многолетних исследований становится очевидным тот факт, что первичная каменноугольная смола без предварительного обезвоживания и ее фракции – это ценнейшее нефтехимическое сырье с огромным химическим потенциалом, из которого можно получить ряд множество полезных химических веществ.

Жидкие продукты гидрогенизации первичных каменноугольных смол содержат в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. Если удаление гетероциклических соединений, а также получение углеводородных топлив с улучшенными экологическими характеристиками в нефтепромышленности не вызывает трудностей [1], то для уменьшения содержания ароматических углеводородов (с 45-50% до 20% и менее) в составе каменноугольных смол, согласно стандартам [2], необходимо применение на стадии гидрооблагораживания новых каталитических систем.

Экспериментальная часть

Приготовление катализатора осуществляли добавлением в смолу водного раствора нитрата никеля 3,0 % (мас.) от сырья, а также сульфидирующей добавки элементной серы (в порошкообразном виде) в количестве 0,03 % от массы катализатора. Концентрация Ni составляла 0,025 % (мас.) в расчете на сырье. Полученную смесь диспергировали в гомогенизаторе при температуре 130°C и скорости вращения пластин 1500 об/мин.

Опыты проводили в условиях лабораторной установки высокого давления с пустотелым реактором объемом 0,25 дм³ и перемешивающим устройством. Рабочее давление водорода составляло 5,0 МПа, температура 350-450°C, время реакции 15 мин. Эти технологические параметры были выбраны на основании результатов ранее проведенных наших исследований по гидрооблагораживанию каменноугольной смолы полукоксования угля Шубар-кульского месторождения в присутствии наногетерогенного молибденсульфидного катализатора, синтезированного *in situ* из водного раствора парамолибдата аммония [3], в результате которых было установлено, что 5 МПа и 400°C оптимальные технологические параметры осуществления глубокой переработки смолы.

Для получения сырья для производства кокса гидрогенизаты смолы фильтровали при температуре 180°C, под давлением 1,0 МПа через ткань бельтинг с двумя слоями фильтровальной бумаги при скорости фильтрования 14-15 кг в мин/м². Фильтраты разгоняли дистилляцией на фракции с т. кип. до 280°C и остаток с т. кип. выше 280°C (сырье для получения электродного кокса), который подвергали коксованию в лабораторном реакторе при конечной температуре 620°C.

Результаты и обсуждения

По данным в таблице можно увидеть, что суммарный выход дистиллятных фракций моторных топлив в присутствии молибденового катализатора составил максимально 76,8 % при температуре 400°C. При гидрооблагораживании смолы в присутствии никелевого катализатора в аналогичных условиях выход жидких продуктов был несколько выше – 78,3 %.

**Результаты гидрогенизации смолы
(5,0 МПа, τ = 15 мин, смола : нефтяной пастообразователь = 1:1,
лабораторная установка высокого давления)**

Показатели осуществления процесса	T, °C	Выход жидких продуктов с т. кип. °C, % (мас.)			Суммарный выход дистиллятных фракций, %	Газ+H ₂ O, % (мас.)	Шлам, % (мас.)	Потери, % (мас.)
		до 180	180-250	250-320				
Без катализатора и добавок серы	350	5,3	11,4	13,2	29,9	36,0	16,2	17,9
	400	7,8	15,3	24,0	47,1	36,3	9,1	7,5
	450	10,3	7,6	12,9	30,8	36,0	19,3	13,9
С применением наногетерогенных Ni и Mo-содержащих катализаторов								
0,025 % Ni + 0,03 % S	350	2,3	15,8	43,4	61,5	15,5	14,1	8,9
	400	2,7	23,2	52,4	78,3	8,7	9,0	4,0
	450	2,8	17,0	48,4	68,2	15,5	13,3	3,0
0,025 % Mo + 0,03 % S	350	2,3	15,2	42,0	58,5	22,8	14,5	4,2
	400	2,7	22,8	52,3	76,8	8,2	9,2	5,8
	450	2,8	11,5	38,8	51,5	26,4	14,2	7,9

Выходы фильтратов составили 90 % для гидрогенизата, полученного в присутствии молибденового катализатора, и 94,5 % – в присутствии никелевого. Содержание в них твердых

веществ было 1,7 и 1,3 %, соответственно, а содержание твердых в осадке составляло 34,7 и 50,9 %, т.е. при применении никелевого катализатора получается гидрогенизат, более пригодный для фильтрования. Содержание Мо в фильтрате составляло 0,0003 %, в остатке фильтрования – 1,3 %, Ni – 0,0013 % и 0,8 %, соответственно, что свидетельствует о том, что основное количество применяемого катализатора концентрируется в твердом остатке и может быть возвращена в процесс добавлением к новой порции смолы. Дистиллятные фракции с т. кип. до 280°C состояли, в основном, из моно- и бициклических ароматических углеводов, в том числе нафталина до 15 %, монометилнафталинов – до 7 %, и должны направляться на переработку совместно с продуктами гидрооблагораживания смолы.

Для определения показателей качества образец кокса был прокален при 1300°C с выдержкой 5 ч в соответствии с ГОСТ 22898-78 кокс имеет показатель истинной плотности, характерный обычно для рядового неизотропного кокса, характерные для коксов с высокой степенью текстурированности.

Литература

1. Кричко А.А., Гидрогенизация угля в СССР. – М.: Библиотечка инженера, 1984. – 47с.
2. Кричко А.А., Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б. Новая концепция переработки коксохимической смолы // Химия твердого топлива. - 2006. - №5.- С. 22-29.
3. Смагулова Н.Т., Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Кудреева Л.К., Сабитова А.Н. // Химия твердого топлива. 2020. №4. С.32-36.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER/DIATOMITE NANOCOMPOSITE

Kubasheva Zh.B., Ospanova A.K.

*Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
e-mail: bekisanova@gmail.com*

Currently, natural minerals are actively used as carriers for bioactive metals. Environmentally sound natural minerals in chemical technology play an important role as components of many nanocomposite materials. The interests to mineral matrices are since in the case of conventional synthesis of metal nanoparticles in the form of colloidal solutions, problems such as, for instance, instability of nanoparticles, agglomeration between nanoparticles and subsequent formation of clusters are revealed [1,2].

In the synthesis of the nanocomposite was used the sedimentary rock (Western Kazakhstan), a diatomite consisting of, mainly from siliceous leaves of mineral diatomaceous water plant. It is proposed to use the obtained nanocomposite in chemical for antimicrobial treatment of wastewater, pharmaceutical as antibacterial agents and food industry for the production of packaging materials.

Silver/diatomite nanocomposite synthesis was carried out by impregnation of diatomite with aqueous silver nitrate solutions. A suspension of natural diatomite weighing 1 g was added to a silver nitrate solution (100 ml) with a certain concentration of Ag⁺ ions. The resulting suspension was stirred for 30 minutes. Further reduction of the resulting silver oxide was carried out with hydrogen peroxide. The reducing agent was added in a molar ratio of silver nitrate/ascorbic acid 1:3. The suspension was stirred for 15 minutes at 300 rpm until complete silver reduction.

The synthesized silver/diatomite nanocomposite was studied by the following physicochemical methods of analysis: IR spectroscopy, SEM to study changes in surface characteristics, TEM to determine the size of the obtained nanoparticles and distribution on the surface of the carrier, XRD method was used to determine the mineral composition of natural diatomite and the formation of Ag nanoparticles.

Preliminary investigations have shown that the thus modified diatomite has pronounced antibacterial properties for Gram-negative and Gram-positive bacteria by using varied microorganisms, and can also be used as a good carrier for wound dressings.

Acknowledgments

This research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP09260629).

References

1. de Jesu', A.L.; Rui'z-Baltazar, S. Green composite based on silver nanoparticles supported on diatomaceous earth: Kinetic adsorption models and antibacterial effect. *J. Clust. Sci.* 2018, *29*, 509–519, doi:10.1007/s10876-018-1357-7.
2. Zhu, H.Y.; Orthman, J.A.; Li, J.Y.; Zhao, J.C.; Churchman, G.J.; Vansant, E.F. Novel composites of TiO₂(anatase) and silicate nanoparticles. *Chem. Mater.* 2002, *14*, 5037–5044, doi:10.1021/cm0205884.

ASSESSMENT OF CO₂ FLOODING AS ENHANCED OIL RECOVERY

Makhambetov A.Y., Azilkhanov N.D.

Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Almaty

Scientific supervisor – Nasibullin B.M.

makhambetov.akhat@gmail.com, ibndones@gmail.com

Abstract. This article discusses evaluating CO₂ injection as an enhanced oil recovery method. Carbon dioxide injection is a secondary and tertiary enhanced oil recovery method and is used in the final stage of development. Carbon dioxide mixes well with oil and can dissolve heavy components. Also, CO₂ maintains reservoir pressure, which prevents the flow rate from dropping. In order for carbon dioxide and oil to mix, it must be brought to a critical state by increasing the temperature and pressure. After reaching the required conditions, both substances are fully compatible. The result of this combination is a medium that can easily seep through a porous medium. In fact, gas injection would be appropriate to use in a carbonate reservoir, and in our country and all over the world there are many oil fields that are located in carbonate rock. This work is based on data on a field located in the Krasnoyarsk region, which is part of the Angara fold zones. The field itself is represented mainly by carbonate reservoirs. Also, application of this method for Kazakhstani oilfield will be considered, using an example Zhetybay oilfield.

Keywords: CO₂ flooding, phase behavior, gas displacement, modeling, viscosity decreasing.

Introduction. The main part of the current world oil production is accounted for by fields that are at the last stage of development. Increasing recoverable oil reserves from these reservoirs is a leading task in the oil and gas industry. And one of the most effective ways to do this is to injecting gas with a further miscibility of the process. Injecting gas into a reservoir is a good decision for maintenance of reservoir pressure and vaporization of heavy components.

This process is based on the injection of a CO₂, in which the reagent is mixed with the initially oil in place. During the light gases injection, they mixed with reservoir oil, increasing the volume of oil and reducing its viscosity. The use of carbon dioxide is achieved by extracting the petroleum fractions and called Vaporizing Gas Drive.

Body part

Sedimentary rocks are most suitable for hydrocarbons accumulation out of three rock types. Sedimentary rocks, due to composition, consists of several subgroups. They differ from each other in case of mineralogy. Carbonate rocks gained their name, because of minerals based on CO₃ ion. As good example, we can take such rocks as dolomite and limestone. Another subgroup called Siliclastic group, due to its composition, where the major part is silicate materials: as sandstones and conglomerates.

Type of carbonate reservoirs are chosen, because big amount of world's oil reserves are found in it. As any type of rock, it has its own specifications. Carbonate layers are made of reefs, clastic limestone, chemogenic limestone, and dolomites. However, most often, their structure includes limestones and dolomites. Their distinctive feature is the filtration and reservoir system, which has a complex structure, as well as the deposits contained in them, which interact with the surface of the reservoir rock in a very specific way. Main difference between sedimentary rock types as carbonate and siliclastics being able to affect to carbonate layers filtration and volume properties with different types of acid treatment. Even in carbonate rock layers big amount of oil accumulated, siliclastic rock layers are widespread. Mean value of porosity values is about 20%, when permeability is one out of tens, hundreds of square mm. When this type is spread locally in some areas, carbonate rock layered oilfields sizes are imposing. [5]

The oilfield which is researching is oil-gas-condensate reservoir of Upper-Proterozoic period and located in Krasnoyarsk Region. This oilfield is located between rivers Angar and Podkamennaya Tunguska. It is also called Angar zone of folds. There are also neighbor oilfields as Ilbokichskoye and Agaleevskoye. To talk from tectonic side, the productive zones are is located on Southern West of Siberian platform. There are two surfaces, from which this area is consisted of, the crystal base and sedimentary cover. The last one is divided into 2 structural periods: the Riphean and the Vend-Devonian periods. Essential to note that, some terms including Riphean and some other ages only belong to Proterozoic stratigraphy of Russia. Geological structure is made partially by metamorphic formations of Archean and Proterozoic eons and sedimentary formations are Proterozoic and Paleozoic eras. There was observed the Riphean, Vend, Cambrian and Ordovician deposits, in the first two there are an effective reservoir and horizon. The reason of such phenomena is because of oskobinskoye and vanavarskoye age deposits. In here, there are B-3, B-9 and B-1 layers were outstanding. These deposits are presented with carbonate and siliclastic rocks, which has simple and dual porosity. To talk about Riphean deposits, there are 3 effective horizons called P-0, P-1 and P-2, and they are separated from each other with shale lines. Riphean deposits are mostly carbonate and cavern- fracture and rarely cavern-pore-fracture type of matrix. It is important to note that; productive horizon is mostly located in Riphean dolomites. After some operations, like intensive paleohypergenesis, it was formed extra pores, micro and macro fractures and caverns. [5]

For the simulation this oilfield was chosen, because fluid and reservoir conditions are available in open source. Let's try to choose relevant method for rock conditions. Carbonate rock layers usually have low porosity and can have fractures. Implementing EOR technologies in a carbonate reservoir, the injected reagent will in most cases pass through a system of fractures and faults, and bypass the oil in the rock matrix. Gas injection is still the most common way for this type of lithology.[1]

On the other hand, the screening criteria is a totally significant for superficial inspection in order to find out, if reservoir conditions are suitable or not. The depth, viscosity, permeability were considered to provide gas injection. To make sure, materials were taken from various sources and compared. From table below is illustrated a reservoir characteristics and oil properties.

Table 1. Reservoir characteristics and oil properties

Oil properties			Reservoir characteristics			
Viscosity, (cP)	Gravity, (API)	Composition	Formation type	Average permeability, (md)	Depth, (feet)	Temperature, (K)
0.5	41°	High percent of C1 to C7	Carbonate	<10, NC	>6000	373, NC

Enhanced oil recovery methods are a tertiary methods, which increase amount recoverable oil. From figure below, we can identify, that in order to inject a gases to achieve miscibility, require to fluid is locate deeper than 6000 ft, and has a value of viscosity smaller than 10 cp. To inject carbon

dioxide the small value of depth is suitable, it means in order to achieve miscibility enough low value of pressure.[2]

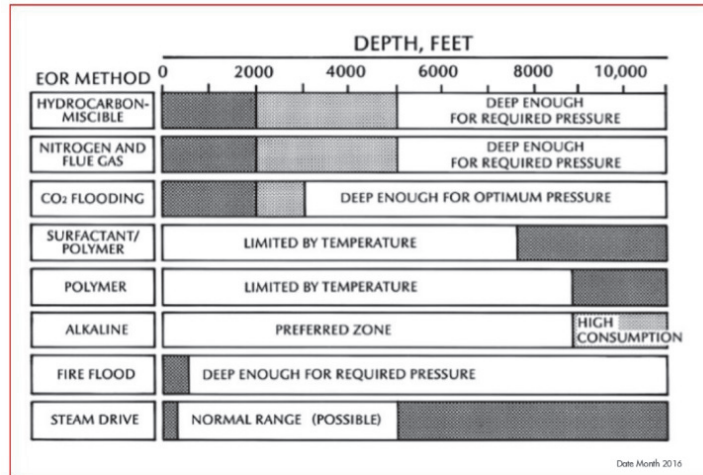


Figure 1. EOR screening with depth criteria

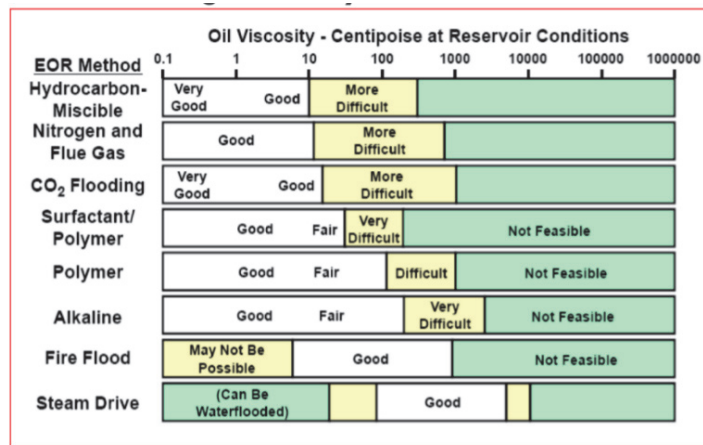


Figure 2. EOR screening with viscosity criteria

These figures were taken from Shell guest lecture “Gas flooding”.

When we inject CO₂ into an oil reservoir, it becomes mutually soluble with the residual crude oil as light hydrocarbons from the oil dissolve in the CO₂ and CO₂ dissolves in the oil. This occurs most readily when the CO₂ density is high (when it is compressed) and when the oil contains a significant volume of “light” (i.e., lower carbon) hydrocarbons (typically a low-density crude oil). Below some minimum pressure, CO₂ and oil will no longer be miscible. As the temperature increases (and the CO₂ density decreases), or as the oil density increases (as the light hydrocarbon fraction decreases), the minimum pressure needed to attain oil/CO₂ miscibility increases. For this reason, oil field operators must consider the pressure of a depleted oil reservoir when evaluating its suitability

for CO₂ enhanced oil recovery. Low pressured reservoirs may need to be re-pressurized by injecting water. [2]

According to field simulation model was constructed in ECLIPSE 300 software. ECLIPSE 300 is usually used for constructing models where compositional change take place, which is similar to the purpose of this work. 5 spot wells were constructed, 1 injection well, 4 production wells. Figure-3 shows profile of oil saturation for CO₂, and injection process.

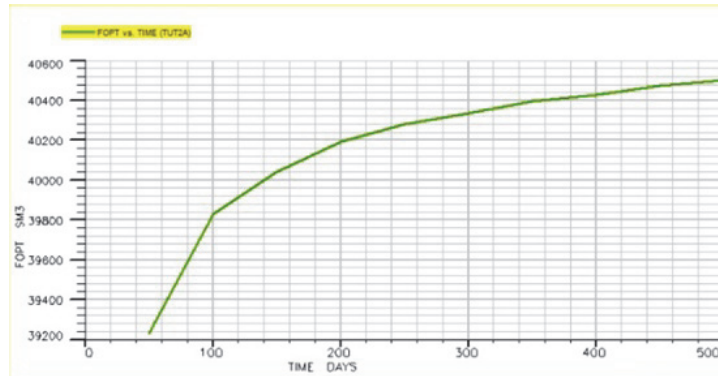


Figure 3. Oil saturation profile for CO₂

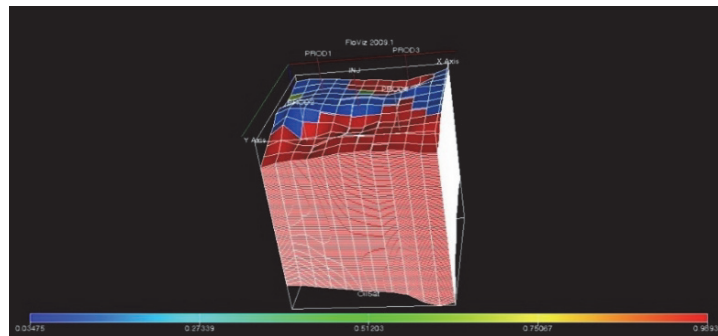


Figure 4. Field Oil Production Total for CO₂

From Figure-4 we can observe a increasing of field oil production total, it means CO₂ good affects to reservoir, dissolving heavy components, after that mixing with oil. [3]

Aim of this work is based on application of this method to Kazakhstani oilfield. The Kazakhstan field, which coincides with the characteristics of the formation with the Krasnoyarsk region, is Zhetybay. At the Zhetybay field, drilled wells have uncovered the thickness of the Paleo-Meso-Cenozoic sediments with a maximum depth of 4502 m, represented by rocks of the undifferentiated Carboniferous, Triassic, Jurassic, Cretaceous, Paleogene and Neogene systems. The uncovered section of carboniferous deposits in well 25 in the range of 3722-4502 m is represented by an interbedded layer of dense dark gray multi-grained polymictic sandstones with interbeds of gravelites and small-pebble conglomerates, siltstones, black clay shales, fine-grained carbonate rocks and carbonated tuffs. Rocks are cataclysmic, cracks are sometimes made of carbonate materials, the angle of incidence of the layers is 30-45°. [4]

Table 2. Current properties of reservoir oil on the horizon

Horizon	Pr, MPa	Psat, MPa	Gas content		Formation volume factor	Oil shrinkage, %	Oil density at reservoir condition, g/sm ³	Oil viscosity at reservoir condition, mPa*s	Compressibility factor *10 ⁻⁴ /MPa	Coefficient gas solubility, m ³ /m ³ MPa
			m ³ /t	m ³ /m ³						
J-2	15,9	15,7	88	76	1,220	18	0,778	2,98		4,84
J-3	15,9	15,7	88	76,5	1,220	18	0,778	2,98		4,84
J-4	16,6	12,4	70,6	62,1	1,178	16,0	0,807	3,99	16,1	5,01
J-5	16,6	12,4	70,6	62,1	1,178	16,0	0,807	3,99	16,1	5,01
J-6	16,8	13,5	75,5	67	1,216	17,8	0,805	3,99	17,6	4,96
J-7	17,5	14,2	99,3	85,3	1,251	19,7	0,768	1,7	17,2	6,01
J-8	18,2	14,2	99,3	85,3	1,251	19,7	0,768	1,7	17,2	6,01
J-9	18,8	14,2	108,9	92,6	1,282	22,0	0,749	1,44	15,6	6,52
J-10	19,4	14,4	123,6	103,7	1,330	24,9	0,720	1,33	15,1	7,20
J-11	19,9	14,4	123,6	103,7	1,330	24,9	0,720	1,33	15,1	7,20
J-12	20,5	14,4	113,8	96,1	1,300	23,0	0,751	1,30	15,1	6,67
J-13	20,9	14,4	113,8	96,1	1,300	23,0	0,751	1,30	15,1	6,67

J-13 horizon is suitable for carbon dioxide flooding according to Table-2. This decision was applied based on viscosity, density of oil, gas content, saturation, reservoir conditions. [4]

Conclusion

In this article data were taken from the field located in the Krasnoyarsk region, which is part of the Angar fold zones. The lithology of this field is a carbonate, and has a fractured-cavernous structure. Also, it is worth noting that in order to conduct carbon dioxide injection, the reservoir must have a certain conditions, which are shown in the screening table. The gas displacement is great for reservoirs that are deeper than 6,000 ft and not containing heavy hydrocarbons. After that, CO₂ flooding was held in simulation, obtaining FOPT graph with time. Most of Kazakhstani oilfields are located in carbonate layers, Zhetybay field has comprehensive rocks, such as a multi-grained polymictic sandstones with interbeds of gravelites and small-pebble conglomerates, siltstones, black clay shales, fine-grained carbonate rocks and carbonated tuffs. Actually, rocks of Zhetybay field are strong, therefore carbon dioxide flooding is suitable for enhanced oil recovery. According to Table-2 J-13 horizon was chosen to provide gas flooding. The parameters are similar with Krasnoyarsk region, viscosity, deep, density of oil, reservoir conditions are compatible. To conclude, CO₂ injection are recommended for Zhetybay field.

References

1. Mikhail Panfilov. Physicochemical Fluid Dynamics in Porous Media. Applications in Geosciences and Petroleum Engineering- Institute Elie Cartan – University of Lorraine CNRS bd. Aiguillettes, BP 70239 54506, Vandoeuvre-lés-Nancy France.
2. Shell International Exploration and Production. Gas Flooding lectures,2016.
3. Ali Danesh. PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids-Elsevier Science & Technology Books, 1998.
4. Author's supervision monitoring the implementation of the updated project development of the Zhetybay field, 2011.

5. Kozyaev A.A., Shukovskiy R.M., Zakrevski K.E. Fracture Modeling. DFN practicum in Petrel 2016-2019- Moscow, 2019.

WATER-SOLUBLE POLYMERS AS THE ENHANCERS OF CO₂ SORPTION BY LIME-BASED SORBENTS

Derevshchikov V.S. Selyutina O.Y.

*Borshkov Institute of Catalysis,
V.V. Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion,
Novosibirsk State University,
Novosibirsk State Technical University
derevshchikov@mail.ru*

Nowadays, the most popular and widely used non-regenerable solid sorbent for CO₂ removal from closed breathing systems is soda lime, since it is lower in cost, more mature in technology and more stable in nature than other non-regenerable CO₂ sorbents. This material was originally developed by Prof. Robert E. Wilson of Massachusetts Institute of Technology (MIT) to meet the urgent need for an effective absorbent in military gas masks to absorb toxic gases (CO₂, Cl₂, SOCl₂, HCl).

The principal component of soda lime is calcium hydroxide, but it also contains a smaller amount of the more active sodium hydroxide, which is used as an activator of CO₂ sorption. The moisture content is within 10–20 wt. %. The H₂O content in soda lime plays an important role in CO₂ sorption performance of the material. The process of CO₂ dissolving in H₂O is quite slow, but it is the key step of the whole reaction. It was shown previously that the introduction of water soluble polymers to the material composition may effect on the dynamic of CO₂ sorption and sorption capacity of the sorbent. To improve this hypothesis several sorbents samples with equal mass content of different water soluble polymers (namely polyethylene oxide, polyvinylpyrrolidone and carboxymethyl cellulose) were synthesized and their sorption ability was determined in plug flow reactor. According to the results of sorption experiments, the times of the protective action of the sorbent layer were determined as the moment of reaching the breakthrough concentration of 1 vol% CO₂ at the outlet from the reactor (Table).

Breakthrough times (BT) of the sorbents and diffusion coefficient (D) of CO₂ in various water-polymer solutions. The hinge weight of the sorbents was 5 g

Sorbent	BT, min	D, 10 ⁻⁵ cm ² /s
Without polymer	86	0,0221±0,04
With CMC	81	0,0183±0,0002
With PVP	87	0,08±0,0137
With PEO	95	0,0904±0,0008

The results of sorption experiments suggest that introduction of PEO to the sorbent increases the dynamic sorption capacity and improves its protection time approximately for 10 %. The introduction of PVP does not affect significantly to the sorption performance of the sorbent and the introduction of CMC slightly decrease the breakthrough time.

Molecular dynamics simulations have been applied to explain the obtained experimental dependence of the water polymer composition impact on the dynamics of CO₂ sorption in soda lime sorbents. For all simulations, GROMACS 2018.4 molecular dynamics package was used. According

to simulation results, in the absence of a polymer, CO₂ molecules gather into a single cluster. If a polymer molecule is present in the box, CO₂ is localized in the cavities formed by polymer fragments. The fragments of polyvinylpyrrolidone and carboxymethylcellulose form more branched structures in water than polyethylene glycol, the distribution of CO₂ in the box in the case of these two systems is more uniform. The fragments of polyethylene glycol form a cylinder, into the cavity of which CO₂ molecules enter. In systems containing PVP and PEO, an increase in the diffusion coefficients of CO₂ molecules is observed in comparison with a system without a polymer, while in the presence of CMC the diffusion coefficient is close to the value for a system without polymers. This can be explained by differences in the structure of the associates formed by polymers. In the case of PVP, a branched structure is formed, uniformly filled with CO₂ molecules, while maintaining the possibility of diffusion of CO₂ molecules inside the structure. In the case of PEO, although CO₂ molecules are localized inside a single cylinder composed of polymer fragments, due to the sufficiently large volume of the cavity and the absence of contact with water molecules, the possibility for free diffusion of CO₂ molecules can also be preserved. In the case of CMC, although the distribution of CO₂ molecules in the volume becomes more uniform, spherical structures of a small radius filled with CO₂ molecules are formed. Thus, probably, the small radius of these cavities significantly limits the diffusion of molecules.

A joint analysis of the experimental and model data allows us to conclude that the introduction of water-soluble polymers into the sorbent composition can enhance the sorption activity of the sorbent. Apparently, the water-soluble polymer acts as a reservoir in which CO₂ is retained. As a result, the time of contact of CO₂ with an aqueous medium increases and the efficiency of dissolution of carbon dioxide increases. In general, this leads to an improvement in the sorption properties of the sorbent. The chemical nature of the polymer seems to effect on the strength of the interaction of CO₂ with the polymer. In the case of PEO, a rather weak interaction between CO₂ is observed and the polymer ensures high mobility of CO₂ molecules within the water-polymer structure, that enhances the CO₂ dissolution in water media. In the case of CMC, CO₂ binding is strong enough and CO₂ absorption in water is less efficient.

Acknowledgements

This work was supported by the Government of the Novosibirsk Region (Russian Federation) and RFBR (research project No. 19-43-543013).

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ ОЗОНИРОВАННОЙ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Отыншиев Е.Б., Смагулова Н.Т.

*РГП «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», Алматы, Республика Казахстан
e-mail: eldar_98_16@mail.ru*

Одним из возможных способов увеличения выхода и повышения качества получаемых коксохимических продуктов является процесс озонирования каменноугольной смолы (КУС) поскольку его использование позволяет решить ряд теоретических и практических задач.

В этом отношении большое научное и практическое значение представляли в ходе реализации проекта экспериментальные исследования по определению оптимальных технологических параметров осуществления озонирования КУС и гидрооблагораживание озонированной смолы в присутствии наногетерогенных молибденсульфидных катализаторов, полученных *in situ* в каменноугольной смоле с добавлением сульфидирующего агента – элементной серы [1-3].

В качестве сырья использовали каменноугольную смолу АО “Сары Арка Спецкокс” (г. Караганда, Республика Казахстан) и остатка дистилляции с т. кип. выше 320 °С нефти месторождения Кумколь (Республика Казахстан), взятых в соотношении 1:1.

Плотность смолы при 20 °С составляла 1,071 г/см³; содержание воды 3,4 %; полиароматических углеводородов 60,0 %; серы 0,35 %; фракций, выкипающих при температуре до 180 °С 2,4%; 180-330°С 19,0 %; выше 330 °С 78,6 %. Нефтяной остаток имел следующие характеристики: плотность при 20 °С 0,8077 г/см³; вязкость 969 мм²/с; содержание, мас. %: парафины 14,73; асфальтены 1,52; смолы 8,2; элементный состав, мас. %: С 83,85; Н 11,27; S 1,81; N 0,80; O 2,27.

Озонирование смолы проводили в лабораторном озонаторе ПВ-5 при 20°С и атмосферном давлении. В озонаторе использовался традиционный способ получения озона в газовом разряде барьерного типа. Синтез озона осуществлялся из осушенного воздуха методом короткоциклового безнагревной адсорбции воздуха в реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озонозодушной смеси (2,16 мол. % озона) со скоростью 0,25 мл/мин. Озонатор охлаждали окружающим воздухом. Продолжительность озонирования составляла 30, 60 и 90 мин. Опыты по гидрооблагораживанию смолы проводили в условиях лабораторной установки высокого давления с пустотелым реактором объемом 0,25 дм³ и перемешивающим устройством в присутствии наногетерогенных молибденсульфидных катализаторов (содержание Мо 0,025 % и 0,05 %), полученных *in situ* в каменноугольной смоле с добавлением в первом случае сульфидирующего агента – элементной серы в количестве 0,03 мас. % на сырье, и без добавления серы – во втором. Сульфидирование катализатора с содержанием Мо 0,05 % осуществлялось за счет серы, содержащейся в смоле.

Катализаторы синтезировали добавлением в смолу водного раствора парамолибдата аммония (3,0 мас. % от сырья) и диспергированием полученной смеси в гомогенизаторе при температуре 130°С и скорости вращения пластин 1500 об/мин. Затем смесь смолы с катализатором нагревали до 70-80°С и загружали в реактор, который предварительно продували аргоном и заполняли водородом при начальном давлении 2-3 МПа. Включали обогрев реактора съемной электропечью, а при достижении 150°С – перемешивающее устройство. Температуру замеряли термпарой и автоматически поддерживали с точностью ±2 °С. Рабочее давление водорода составляло 5,0 МПа, температура 350-450°С, время реакции 15 мин. Результаты гидрооблагораживания смолы, подвергнутой озонированию, показано, что озонолиз уже при времени озонирования 30 мин и изменении температуры гидрооблагораживания от 350 до 450 °С способствует увеличению образования легких и средних дистиллятов по сравнению с проведением процесса в сопоставимых условиях, но без озонирования. При времени озонирования смолы 60 мин и температуре 400°С (оптимальные технологические параметры) отмечен максимальный суммарный выход указанных дистиллятов (48,2 %), что по-видимому, связано с углублением протекания процесса крекинга, о чем свидетельствует более высокое образование бензиновой и дизельной фракций (14,8 и 33,4 %, соответственно) по сравнению с временем воздействия озона на смолу 30 и 90 мин при той же температуре. Следует отметить, что при изменении температуры гидрооблагораживания смолы в интервале 350-450 °С и времени озонирования от 30, 60 до 90 мин суммарный выход дистиллятных фракций и выход дистиллятных фракций с т. кип. до 180 °С и 180-320 °С в отдельности имеют максимум при температуре 400°С. По-видимому, при температуре 350 °С замедляются реакции распада макромолекул смолы на радикалы с меньшей молекулярной массой, а при повышенной температуре (450°С) протекают реакции реком-бинации радикалов, которые приводят к уплотнению смоляных продуктов [3].

В ходе исследования были наработаны дистиллятные фракции с т. кип. до 180°С гидрооблагораживанием озонированной КУС, характеристика которых приведена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики дистиллятных фракций с т. кип. до 180°C, полученных из гидроочищенной смолы (5,0 МПа, 400 °С, τ = 15 мин, скорость подачи озона 0,25 мл/мин, смола: нефтяной пастообразователь = 1:1, лабораторная установка)

Показатель	Катализатор	
	0,025 % Мо + 0,03 % S	0,05 % Мо без добавок S
Время озонирования 0 мин		
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,7913	0,7533
Содержание, %:		
ароматических углеводородов	22,9	37,6
серы	0,02	0,07
Йодное число, содержание г J ₂ /100 г топлива	38,4	42,7
Время озонирования 30 мин		
Плотность, 20 °С, г/см ³	0,7443	0,7531
Содержание, %:		
ароматических углеводородов	17,2	23,4
серы	0,003	0,006
Йодное число, содержание г J ₂ /100 г топлива	24,9	30,2
Время озонирования 60 мин		
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,7439	0,7475
Содержание, %:		
ароматических углеводородов	12,8	19,8
серы	0,001	0,004
Йодное число, содержание г J ₂ /100 г топлива	23,6	30,3
Время озонирования 90 мин		
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,7430	0,7226
Содержание, %:		
ароматических углеводородов	13,9	29,1
серы	0,002	0,002
Йодное число, содержание г J ₂ /100 г топлива	24,4	35,2

Таблица 2

**Групповой углеводородный состав гидроочищенных бензиновых фракций с т. кип. до 180 °С
(5,0 МПа, 400 °С, τ = 15 мин, скорость подачи озона 0,25 мл/мин, смола: нефтяной
пастообразователь = 1:1, лабораторная установка)**

Углеводороды	Осуществление процесса гидрооблагораживания смолы	
	без озонирования	время озонирования 60 мин
Парафины	56,40	25,65
Изопарафины	10,14	11,41
Ароматические	17,20	55,10
Нафтенy	1,40	6,27
Олефины	2,30	1,57

Установлено, что низкотемпературное озонирование смолы в течение 60 мин позволяет при последующей гидрогенизационной переработке удалить серу из смолы на 95 % и получить низкосернистые бензиновые фракции с содержанием серы 0,001 % (табл. 1) и с содержанием аренов до 55 % (табл. 2). При этом в реакции с озоном вступают главным образом полициклические арены, непредельные соединения и алкильные заместители ароматических структур с образованием моноциклических аренов и новых соединений с циклоалкильным углеводородным каркасом.

Из таблицы 2 видно, что при проведении гидрооблагораживания смолы после воздействия озона содержание ароматических углеводородов фракции с т. кип. до 180 °С увеличилось с 17,2 до 55,1 %, изопарафиновых+нафтенowych – с 11,54 до 17,68 %, а содержание олефинов снизилось с 2,3 до 1,57 %, что показывает эффективность предварительной обработки смолы озоном. Кроме того, при гидрооблагораживании озонированной смолы в присутствии наногетерогенного дисульфида молибдена происходит изменение химического и группового углеводородного состава.

Таким образом, определены физико-химические и эксплуатационные свойства наработанных образцов компонентов бензина и дизельного топлива.

Литература

1. Smagulova N.T., Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Kudreeva L.K., Sabitova A.N. Application of nanoheterogenic molybdenum sulfide catalogs to the hydrofining of the semicoking tar of coal Shubarkul deposit // Solid Fuel Chemistry. – 2020. – V.54, No.4. – P.214-218
2. Каирбеков Ж.К., Малолетнев А.С., Смагулова Н.Т. Усовершенствование технологии переработки сырого коксохимического бензола и его смесей с фракциями смолы // Промышленность Казахстана. – 2020. – №1 (109). – С.41-44.
3. Ж. Каирбеков, Н. Смагулова, А. Малолетнев, Ф. Доскалиева, Гидрооблагораживание каменноугольной смолы с применением процесса озонлиза// Промышленность Казахстана, 2020г, № 2, с. 70-74.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ МУЛЬТИСЛОИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Токсанбай А., Кубашева Ж.Б.

*Казахский Национальный Университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Научный руководитель: х.г.д., проф. Оспанова А.К.
akimzhanovna@gmail.com*

Получение антибактериальных покрытий на основе глинистых материалов, содержащих в своем составе ионы биоцидных металлов, широко используется в современной фармацевтической химии. Глинистые минералы являются экологически безопасными и дешевыми реагентами для использования их в качестве носителей для композитных материалов с определенными физико-химическими характеристиками.

Целью нашего исследования было получение антибактериальных покрытий на основе глинистых материалов и дешевых полиэлектролитов, используя метод Layer by Layer (LBL). В данной работе для получения нано покрытий одним из объектов был использован отечественный минерал каолин, месторождение Сергеевское, Кокчетавской области РК.

Предварительно образцы каолина были модифицированы 10-30% фосфорной кислотой с последующей термической обработкой при 500⁰С. Таким способом были увеличены удельная поверхность практически в два раза. Для получения мультислоев модифицированного каолина (МКАО) водный раствор данного образца были диспергированы ультразвуковой (Bandelin Sonogex Digitec) обработкой в течение 72 часов при комнатной температуре.

В качестве модельной поверхности были использованы кремниевые пластинки, поверхность которых были активизированы раствором серной кислоты в присутствии пероксида водорода. На подготовленные таким методом пластинки был нанесен один слой ПЭИ для усиления связи мультислоев с поверхностью. Приготовление мультислоев ПАК (полиакриловая кислота)/каолин на поверхности ПЭИ проводили поочередным нанесением раствора ПАК концентрации 0,2 мг/мл при pH 3,0 в ацетатном буфере и с концентрацией 0,4 мг/мл при pH 2,0 в воде и диспергированными частицами каолина. Каждый слой ПАК и каолина были адсорбированы в течении 6 мин, достаточной для получения монослоя. Каждая стадия нанесения сопровождалась промыванием образцов водой при pH 3,0. Последним слоем наносилась глина. Подготовленные таким образом мультислои служили резервуаром для антибактериальных агентов.

Получение антибактериальных покрытий, содержащих нано частицы серебра, проводили методом пропитки. В качестве восстановителя был использован пероксид водорода. Были разработаны оптимальные условия получения нано частиц серебра, которые и были нанесены в мультислои ПАК/МКАО.

Для оценки свойств полученных покрытий и их антибактериальную активность были проведены физико-химические методы исследования, такие как: элементный анализ для подтверждения наличие ионов серебра в образцах, анализ СЭМ образцов до и после модификации, а также после нанесения нано частиц. Элементный анализ показывает, что в составе нано пленок содержатся нано частицы серебра. Были определены дзета потенциалы использованных растворов, изменение которых однозначно подтвердили, что между частицами каолина и ПАК происходит электростатические взаимодействия. Исследования биологической активности полученных нано пленок показали хорошую антибактериальную активность и пресективность глинистых материалов как носителей лекарственных веществ.

Работа выполнена по проекту ГФ МОН РК ИРН АР 09260629 «Установление условий нанесения антибактериальных покрытий на поверхности шовных и биомедицинских материалов» 2021-2023 гг.

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЕТЕРОФАЗНЫМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ И СПЛАВЛЕНИЕМ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

Попов М.В.^{1,2,3}, Коган В.М.¹, Максимов В.В.¹, Иванова И.И.^{1,3}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, г. Москва

²Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
popovmaxvik@gmail.com

В июне 2018 года Япония приняла пятый Стратегический энергетический план, предполагающий построение «водородного» общества. По состоянию на апрель 2021 г. водородные стратегии приняты в таких странах, как Германия, Австралия, Южная Корея, Великобритания, Нидерланды, США и Россия. Проблемы, связанные с интенсивным выбросом CO₂ в результате традиционной конверсии метана, стимулировали поиск эффективных методов производства чистого водорода из метана. Поэтому одним из перспективных способов получения водорода является процесс каталитического разложения метана, преимуществом которого является образования чистого водорода без примесей оксидов углерода, одностадийность процесса и образования ценного продукта – нановолокнистого углерода [1].

Для осуществления этого процесса необходим катализатор, который может удовлетворить условиям, таким как: достаточно развитая удельная поверхность, высокая каталитическая активность, длительное время жизни и низкая себестоимость.

Ni-содержащие катализаторы уже зарекомендовали себя как самые эффективные для данного процесса. Также введение меди в состав никелевого катализатора препятствует образованию углерода и спеканию активной фазы.

В данной работе были приготовлены катализаторы методами гетерофазный золь-гель синтеза и сплавление солей металлов с процентным содержанием никеля 82-90 масс. %.

Показано, что добавление в никелевый катализатор меди, позволяет значительно увеличить время жизни катализатора, и, соответственно, приводит к увеличению суммарных выходов водорода и нановолокнистого углерода.

Авторы выражают благодарность программе развития научных школ Института органической химии им. Н.Д. Зелинского.

Литература

1. Попов М. В., Шинкарев В. В., Брезгин П. И., Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г. Влияние давления на процесс получения водород и нановолокнистого углерода каталитическим пиролизом метана на Ni-содержащих катализаторах // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, №. 4. С. 507—513

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

Аубакиров Е., Ахметова Ф.*, Ташмухамбетова Ж., Сасыкова Л.,
Курмангалиева А., Каламгали Т.

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, 050040, Казахстан
*firuza.92@mail.ru

Ключевые слова: природный цеолит, переработка отходов, отходы пластика, топливо.

Аннотация: В последнее время рассматриваются пути получения альтернативных энергетических ресурсов при производстве бензина и дизельного топлива. Она способна определять пределы применения, изучая структуру и свойства способов получения новых энергетических ресурсов. В настоящее время перспективным методом является переработка полимерных материалов в жидкие топливные фракции и органические продукты. Эти процессы протекают в диапазоне 400-450 °С и при атмосферном или высоком давлении, в присутствии катализатора или без катализатора. В статье рассматривается технология, позволяющая не только ликвидировать отходы, но и получить большое количество товарной продукции. С этой целью разработан оптимальный состав бескислотного активированного природного цеолита Тайжузгенского месторождения (Казахстан) для ресурсосберегающей технологии термокаталитической гидрогенизационной переработки полимерных отходов и определены его свойства, а также показаны поверхностные и структурные свойства полученных катализаторов на основе природного цеолита Тайжузгенского месторождения.

Введение

Пластмассы для различных применений растут с каждым годом из-за их выдающихся преимуществ, но после их использования переработка и вторичная переработка остаются проблемой [1].

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов переработки и утилизации полимерных отходов является низкотемпературная термическая и термокаталитическая деструкция. [2].

Для достижения высокой эффективности рекомендуется перерабатывать отходы двухступенчатым способом. На первой стадии исходный материал разрушается с целью получения жидкой фракции крекинга, на второй стадии жидкий промежуточный продукт гидрируется до товарного моторного топлива [3].

В настоящее время каталитический крекинг считается единственным процессом переработки пластиковых отходов. Процесс эффективный и перспективный. Это связано с тем, что он не требует каких-либо конструктивных изменений, а также обеспечивает получение высокооктанового бензина и ценных газов с высоким выходом [4].

Экспериментальная часть

Разработан активированный цеолитный катализатор «Тайжузген» для ресурсосберегающей технологии гидрогенизационной термокаталитической переработки полимерных отходов в жидкое моторное топливо.

В качестве сырья использовалась смесь «полимерные отходы-мазут» с размером частиц 2,0-6,0 мм и цеолитный катализатор «Тайжузген». Природный цеолит месторождения Тайжузген активировался 1 М раствором NH_4Cl . Полученный катализатор в процессе составляет 2,0% от общей массы. Процесс проводили в режиме непрерывного перемешивания при давлении 0,5-0,6 МПа и температуре 450 °С. Продолжительность эксперимента – 15 мин.

Поверхностные и структурные свойства полученного катализатора определяли методом электронной микроскопии. Морфологию образца катализатора анализировали с помощью электронной микроскопии JEOLJSM 6460LV. Первичные и бескислотные образцы активированного цеолита исследовали методом электронной микроскопии с увеличенным значением 10000х. На поверхности образцов неактивированного цеолита и активированного цеолита наблюдаются мелкодисперсные свободные образования пористой структуры [5].

Результаты и обсуждения

Природный цеолит Тайжузген по своей морфологии относится к аморфной мезопористой фазе. Мелкие кубические частицы указывают на наличие структуры цеолита. На рис. 1 показаны изотермы N_2 -адсорбции/десорбции и распределение пор по размерам катализатора. Для катализатора наблюдается резкое увеличение адсорбционной ветви изотермы в области более высоких относительных давлений. Это связано с многослойной адсорбцией N_2 в мезопорах этих катализаторов. При P/P_0 между 0,30 и 0,40 наблюдается подъем кривой, что можно объяснить капиллярной конденсацией в мезопорах. Резкость этой кривой является показате-

лем равномерности распределения пор по размерам. Это указывает на адсорбцию азота в мелких микропорах цеолита. Это показывает, что этот цеолит имеет больше мезопор.

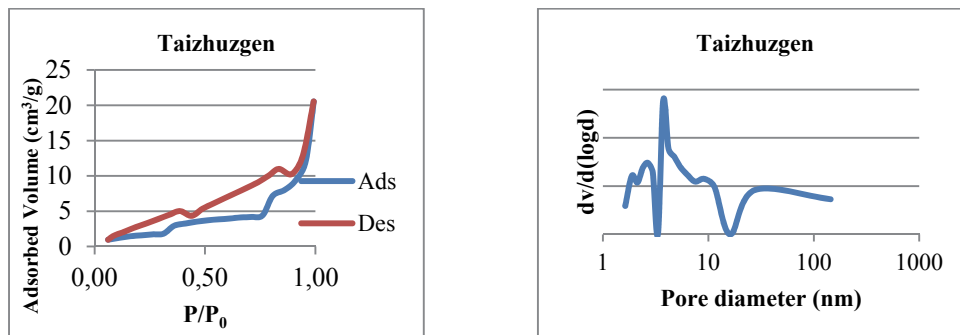


Рис. 1. Изотерма адсорбции и распределение пор по размерам цеолитного катализатора Тайжужена

Распределение пор по размерам, обсуждаемое ниже, также подтверждает этот факт. В областях низкого давления изотерма адсорбции N_2 цеолита аналогична изотерме типа I. Однако при увеличении давления наблюдается большая адсорбция N_2 , характерная для мезопористых катализаторов.

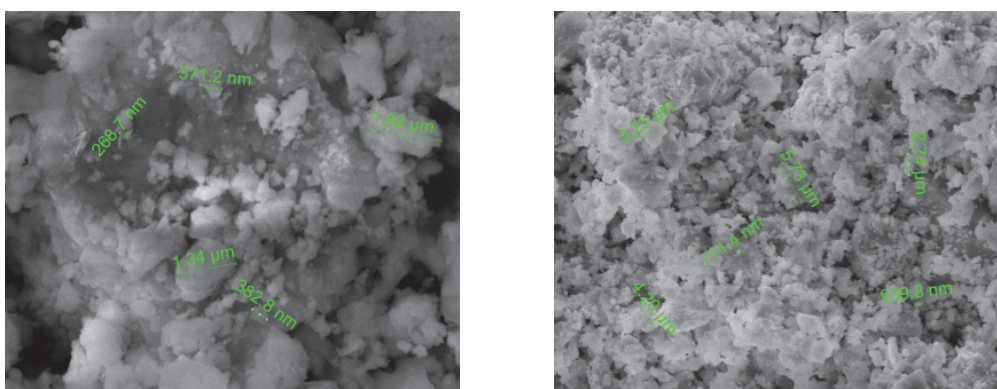


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности цеолитного катализатора

Изображения активированного цеолита, полученные электронно-микроскопическим анализом, представлены в увеличенных масштабах $\times 5000$, $\times 30000$.

Изучена и установлена неоднородность морфологии поверхности крупногабаритных частиц размером до 5,73 и 1,82 мкм при 711,4 и 268,7 нм соответственно в увеличенном масштабе $5000\times$ и $30000\times$.

В целом частицы катализатора проявляют крупногабаритные гранулированные свойства. Модификация поверхности активированного цеолита приводит к выравниванию края и неравномерности пор.

В результате физико-химических исследований были получены продукты в присутствии цеолитного катализатора Тайжужена в процессе термokatалитического гидрирования. Продукты могут быть использованы в качестве синтетического моторного топлива, что выгодно для ресурсосбережения. Цеолитный катализатор исследовали методом электронно-микроскопического анализа. Было замечено, что изменение структуры влияет на активность.

Изотерма адсорбции азота подтверждает наличие мезопор как в цеолитном катализаторе, так и в некоторых микропористых областях.

References

1. Mangesh V.L. et al. Experimental investigation to identify the type of waste plastic pyrolysis oil suitable for conversion to diesel engine fuel // J. Clean. Prod. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 246. P. 119066.
2. Davidson M.G., Furlong R.A., McManus M.C. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review // J. Clean. Prod. Elsevier BV, 2021. Vol. 293. P. 126163.
3. Fajardo S. et al. We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 % // Intech. 2016. Vol. i, № tourism. P. 13.
4. Kohli K. et al. Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic // J. Anal. Appl. Pyrolysis. Elsevier B.V., 2019. Vol. 140. P. 179–187.
5. Aubakirov Y.A. et al. Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum // Rasayan J. Chem. 2019. Vol. 12, № 4. P. 1701–1709.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ХЛОРИДОМ НАТРИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТОЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШАМОТНОЙ ГЛИНЫ

Рахым А.Б., Сейлханова Г.А.

*Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
akmaral.rahym@gmail.com*

Шамотная глина (ШГ) является перспективным альтернативным сырьем для применения в качестве сорбентов. Так, ШГ была использована для очистки биодизельного топлива от ядрового пальмового масла [1]. Также ШГ оказалась эффективной в процессе адсорбции ионов свинца и кадмия из водных растворов [2,3].

Известно, что одним из наиболее распространенных механизмов удаления загрязнений из водных растворов является ионный обмен. Обработка природного минерального сырья NaCl приводит к достижению гомоионного состояния, тем самым увеличивая эффективность в процессе ионного обмена [4].

Кислотная обработка глины приводит к выщелачиванию обменных катионов, таких как Na, K, Ca, Mg с поверхности глины, в результате чего она может адсорбировать «потерянные» катионы обратно [5]. Это может быть полезно для применения в процессах опреснения морских вод и промышленных стоков.

Таким образом, обработка ШГ солью и кислотой открывает новые перспективы для увеличения эффективности в водоочистке, а исследование влияния данных видов обработки на физико-химические характеристики глины позволят получить информацию о возможных механизмах взаимодействия глины с загрязнениями.

Целью настоящего исследования является исследование физико-химических характеристик ШГ, а также оценка влияния солевой и кислотной обработки на структурные, морфологические и текстурные свойства исходного материала. Объектами данного исследования являются исходная ШГ; обработанная 1М раствором NaCl ШГ (Na-ШГ); и обработанная 3 М раствором HCl ШГ (H-ШГ).

На рисунке представлены СЭМ-изображения объектов исследования. Частицы исходной ШГ (рис., а) имеют хлопьевидную форму различного размера. После обработки хлоридом натрия (рис., б) практически никаких изменений не наблюдается, в то время как частицы обработанной кислотой глины (рис., в) имеют совершенно иной вид. На рисунке можно

В ИК-спектре ШГ присутствуют следующие пики: при 3692 и 3621 см^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям ОН-групп, адсорбированных на поверхности минерала; при 1639 см^{-1} – валентные колебания внутренних ОН (АL-ОН)-связей; при 1027 и 1005 см^{-1} – плоские колебания Si-O; при 910 см^{-1} отнесен к деформационным колебаниям Al-OH на внутренней поверхности; при 789 и 746 см^{-1} – симметричные валентные колебания связей Si-O-Al; и при 692 см^{-1} отнесен к колебаниям Mg (Al-OH).

Катион-обменная емкость (КОЕ) является важной характеристикой, позволяющей количественно оценить способность минералов и почв вступать в реакции ионного обмена. В табл. 2 представлены значения КОЕ для исследуемых материалов. Таким образом, КОЕ исходной ШГ составила 291,29 м-экв/100 г, что является средним значением для глинистых материалов. Обработка хлоридом натрия привела к предполагаемому эффекту – увеличению значения КОЕ до 353,88 м-экв/100 г. При кислотной обработке ожидаемо выщелачивание обменных катионов, что должно приводить к значительному уменьшению значений КОЕ, в нашем случае до 129,34 м-экв/100 г.

Таблица 2

Результаты определения КОЕ					
Образец	КОЕ, м-экв/100г				
	Na	K	Ca	Mg	Итого
ШГ	166,89	11,28	5,65	50,23	291,29
Na-ШГ	239,76	8,74	1,90	35,55	353,88
3H-ШГ	95,78	7,45	0,25	0,67	129,34

Таким образом, в результате анализа физико-химических характеристик исследуемых материалов можно сделать вывод, что обработка ШГ солью и кислотой приводит к достижению результатов, благодаря которым возможно прогнозировать перспективы применения полученных материалов для различных сорбционных процессов.

Данная работа выполнена в рамках гранта *ИРН АР09260116 «Разработка агентов на основе минерального сырья Казахстана для опреснения соленой воды»*, финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

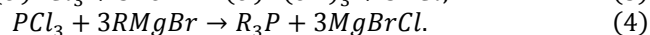
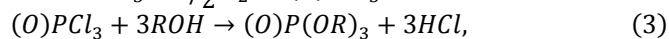
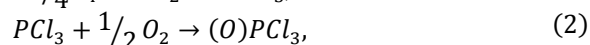
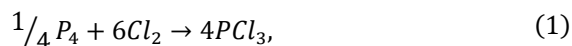
- 1 Santos F.D., da Conceição L.R. V., Ceron A., de Castro H.F. Chamotte clay as potential low cost adsorbent to be used in the palm kernel biodiesel purification // *Applied Clay Science*. - Elsevier, 2017. - Vol. 149. - P. 41–50.
- 2 Rakhym A.B., Seilkhanova G.A., Kurmanbayeva T.S. Materials Today □: Proceedings Adsorption of lead (II) ions from water solutions with natural zeolite and chamotte clay // *Materials Today: Proceedings*. - Elsevier Ltd, 2020. - Vol. 31, Is. Part 3. - P. 482–485.
- 3 Rakhym A.B., Bekturganova U.Z., Seilkhanova G.A., Csavdari A. Chamotte clay sorbent for the extraction of lead and cadmium ions from aqueous solutions // *International Journal of Biology and Chemistry*. - 2019. - Vol. 12, Is. 2. - P. 129–134.
- 4 Peng S., Tang Z., Jiang W., Wu D., Hong S., Xing B. Mechanism and performance for adsorption of 2-chlorophenol onto zeolite with surfactant by one-step process from aqueous phase // *Science of the Total Environment*. - 2017. - Vol. 581–582. - P. 550–558.
- 5 Gibb N.P., Dynes J.J., Chang W. Synergistic desalination of potash brine-impacted groundwater using a dual adsorbent // *Science of the Total Environment*. - Elsevier B.V., 2017. - Vol. 593–594. - P. 99–108.

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHOD OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS SYNTHESIS

Omirezakova A.T., Maksotova K.S., Suleimenova A.A., Smagulova I.A., Bakirova B.S.

*Research supervisor - d.c.s., associate professor Akbayeva D.N.
al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
e-mail: omirezakova.arnur@gmail.com*

The present paper of research is arranged on top of the chlorine-free straight arrangement of the P-O bond on the basis of tetrahedral phosphorus, in other word, avoiding the usage of phosphorus halides as intermediate products, which are toxic for environment. Traditionally, organophosphorus compounds are synthesized scheduled manufacturing range by elemental phosphorus while sizeable amount good which is initial halogenated in the direction of phosphorus(III) chloride, PCl_3 . During a following stage, the chlorine atoms are replaced among organic molecules through salt metathesis, producing the considered necessary phosphine R_3P along with three molar counterparts of chlorinated waste. However, $(O)PCl_3$ rejoinder in the company of an alcohol manages the equivalent organic phosphate, $(O)P(OR)_3$, plus three times the molar quantity of HCl (Equations 1-4). Otherwise, the traditional manufacturing technology is atom- as well as power unproductive furthermore totally apart from spirit an economical plus environmentally caring progression. Consequently, the straight also selective technologies are required towards prevent the employ of chlorine gas, whose manufacture furthermore transportation is greatly gamble as well as two bypass the arrangement of halogenated semi products in addition to side products, which are ecologically damaging moreover necessitate an elevated price to remove of [1].



One of the mainly known methods is on the basis of the transition metal employ, whichever early or else late, whether can initially make active white phosphorus by coordination towards the metal center, as well as then one coordinated P_4 -moiety is inclined to act in response furthermore along with a reasonable organic reagent. On the matter, a target has been the research by Ginsberg together with Lindshell in 1971 [2], who proposed in favour of the earliest period so as to white phosphorus can attach en route for a transition metal-ligand coordination, called as the rhodium Winkinson's complex. While around a half century of research has centered at the key function played through a transition metal otherwise a basic group element else compound, which basically can occurred the initiation as well as afterwards any aggregation else disintegration of P_4 towards yield a type of open P_x units ($x \leq 24$) perfectly capable on the way to attach one else some metals. In spite of the fact that following P_4 -moiety functionalization as well as release reactions as of the metal centers are not general consequently the stable binding amid the metal and P_4 -moiety.

With regard to "chlorine-free" method of di-, tri-alkyl phosphates and other derivatives synthesis, under the mild catalytic oxidative P_4 alkoxylation in arene/alcohol solution through $Cu(II)$ and $Fe(III)$ catalysts within aerobic condition, O_2 required as oxidizing agent was developed in 1990s by Dorfman together with Abdreimova [3]. Knowingly, it was practical in the event of copper whether the product spreading was powerfully impacted through the environment of the ligands. Copper halides presence affects to form alkyl phosphate as main output, at the same time as copper sulfate else acetate improved the production of alkyl phosphite. Yet, these catalytic frameworks did not execute suitably with phenol else aryl alcohols as well as require of narrow selectivity.

It is supposed that in the KOH-DMSO solution, the P_4 else white phosphorus experiences “redox disassembly” beneath the accomplishment of enacted hydroxide anion towards firstly produce polyphosphide (A) then polyphosphinite (B) anions (Figure 1).

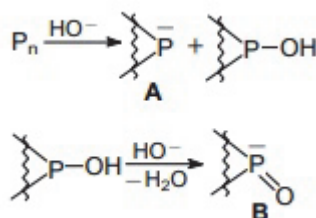


Figure 1. Redox disassembly

These phosphorus-oriented supernucleophiles react together with electrophilic substrates, which conclusively manages each phosphines, if the race condition intended for the electrophilic centre is won by polyphosphide anions A otherwise phosphine oxides as well as phosphinic acids, condition of polyphosphinite anions B complete extra powerfully. In the redox reaction, particular of the P_n is oxidized towards hypophosphites as well as phosphites, as on the other hand, co-products consequential as of further reactants reduction, phosphine with hydrogen, are produced in insignificant sums. This common reaction was applied to investigate preparative methods intended for straight phosphination as well as phosphinylation of electrophiles (alkenes, organic halides, alkynes) plus rare obtain, before obscure else difficult-to-obtain phosphines, phosphine as well as phosphinite acids (Figure 2).

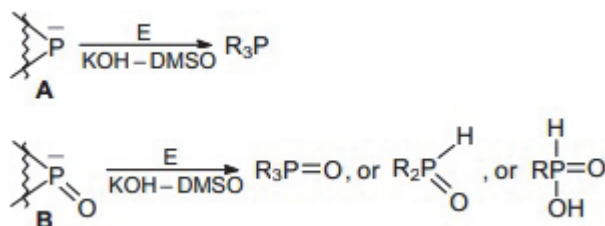


Figure 2. Organophosphorus compound synthesis

The environmentally friendly method of organophosphorus compounds synthesis was performed by chlorine-free technique, which was developed by Dorfman et.al. The catalytic effect of new binary $Fe(NO_3)_3$ - $FeBr_3$ -4PVP (PVP - polyvinylpyrrolidone) и $Fe(NO_3)_3$ - $FeCl_3$ - $6H_2O$ catalysts was studied during catalytic oxidative alkoxylation reaction of primary (BuOH, OctOH) and secondary (i-BuOH) alcohols at mild conditions.

References

- [1] Corbridge D.E.C. Phosphorus 2000. Chemistry, biochemistry & technology. Amsterdam: Elsevier, 2000. - 920 p.
- [2] Ginsberg, A.P.; Lindshell W.E.. Rhodium complexes with the molecular unit P_4 as a ligand // J. Am. Chem. Soc. - 1971. - Vol. 93. - P. 2082–2083.
- [3] Dorfman Y.A., Aleshkova M.M., Polimbetova G.S., Levina L.V., Petrova T.V., Abdreimova R.R., Doroshkevich D.M., Dorfman Y.A., Aleshkova M.M., Polimbetova G.S., Levina L.V., Petrova T.V., Abdreimova R.R. Doroshkevich D.M. New reactions involving the oxidative O-, N-, and C-phosphorylation of organic compounds by phosphorus and phosphides in the presence of metal complexes // Russ. Chem. Rev. - 1993. - Vol. 62. - P. 877–896.

CARBOXYLATION OF HYDROXYARENES WITH POTASSIUM ETHYL CARBONATE

Kanapiyeva F.M., Kudaibergenov N.Zh., Zhaksylykova G.Zh., Tursynkhankyzy M.

Department of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
e-mail: tk.maira@mail.ru

Carbon dioxide in the future may become one of the most important sources of carbon raw materials for chemical synthesis [1,3]. Oil and coal reserves are gradually being depleted. After oil and coal natural gas reserves will also run out. Carbon dioxide reserves are almost inexhaustible. The most promising sources of CO₂, as carbon raw materials can be waste gases of chemical industry enterprises and power plants, as well as natural gas deposits, in some of the which the CO₂ content reaches 30%. Carbon dioxide recovery in chemical synthesis is also of great environmental significance, since it is one of the ways to reduce CO₂ emissions, the main component greenhouse gases into the atmosphere [2].

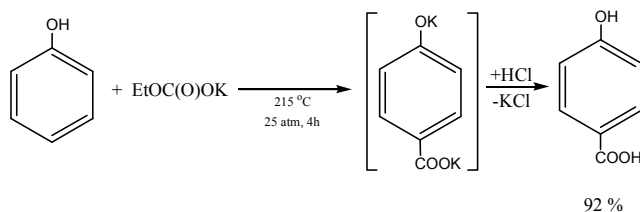
In the Republic of Kazakhstan, the development of petrochemistry is very acute. All three oil refineries existing in the republic do not have the so-called petrochemical wing-petrochemical plants based on petroleum hydrocarbons and carbon oxides.

Oxybenzoic acids are widely used o-hydroxybenzoic acid (salicylic acid) and its derivatives exhibit biological activity and are used as pharmaceuticals (aspirin, p-aminosalicylic acid, etc.) [4,5]. o-Oxybenzoic acid is used to obtain polymeric materials and liquid crystal polyesters with high heat resistance [6].

The most common industrial method for the synthesis of hydroxybenzoic acids is carboxylation of phenol with carbon dioxide under pressure (Kolbe – Schmidt reaction) [7]. One of the big disadvantages of this method is the need for preliminary synthesis of dry sodium (potassium) phenolates, which is associated with great experimental difficulties: distillation of water in a vacuum and the extreme hygroscopicity of dry alkali metal phenolates. In connection with the foregoing, it is of interest to synthesize oxybenzoic acids that exclude the use of alkali metal phenolates. One of these methods is the carboxylation of phenol with alkaline salts of alkyl carbonic acids.

It is known that in the Kolbe – Schmidt reaction, the use of potassium phenolate promotes the formation of p-hydroxybenzoic acid. In order to verify the effect of the nature of the alkaline metal in the starting salts of carbonic esters on the direction of carboxylation, the phenol carboxylation reaction with potassium ethyl carbonate was studied.

Results and discussion. The effect of phenol carboxylation with potassium ethyl carbonate on the course of the reaction and the yield of products was studied. The pressure of the gaseous medium (carbon dioxide) of the reaction (T = 215 °C, τ = 7 h (6 h rise to 215 °C + 1 h exposure at this temperature); [phenol]: [potassium ethyl carbonate] = 1: 1,1) has a significant effect the output of p-hydroxybenzoic acid; the optimal pressure of the gaseous medium is 25 atm. Under the same conditions, the influence of temperature (from 130 to 220 °C) on the course of the phenol carboxylation reaction with potassium ethyl carbonate at a CO₂ pressure of 25 atm was studied.



Carboxylation at temperatures below 200 °C occurs with the formation of salicylic acid. The highest yield (78%) of salicylic acid is observed at 180°C. With a further increase in temperature to 195 °C, the yield of salicylic acid decreases to 45%, while the yield of p-hydroxybenzoic acid gradually increases to 20%. A subsequent increase in temperature leads to the formation of only p-hydroxybenzoic acid, the maximum yield of which (92%) is observed at a temperature of 215°C; a further increase in temperature decreases the yield of p-hydroxybenzoic acid, apparently due to a possible decarboxylation reaction.

Conclusion. In summary, it has been shown that potassium ethyl carbonate can be used as a carboxylating agent in the carboxylation reaction of phenol. It has been found that the carboxylation of proceeds regioselectively with the formation of acid p-hydroxybenzoic acid. Optimum conditions for conducting this reaction have been found. The developed simple and convenient methods for the synthesis of p-hydroxybenzoic acids can be used for their industrial manufacturing. Carboxylation of hydroxyarenes (phenols and its derivatives) with alkali salts of alkyl carbon acids (metal alkyl carbonates) is a convenient method for the synthesis of hydroxy aromatic acids. Since the appearance of the first report in this field in 1957 (I. Jones) to date, there have been relatively few publications on the carboxylation of organic compounds with metal alkyl carbonates. The analysis of the known published data on the use of alkali salts of alkylcarboxylic acids for carboxylation of hydroxyarenes shows the undoubted promise of the method for the synthesis of hydroxyaromatic acids, which are widely used, by the carboxylation of hydroxyarenes with metal alkyl carbonates.

References

- 1 Aresta M (2003) Carbon Dioxide: Recovery and Utilization. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands. (in Eng.).
- 2 Riduan SN, Zhang YG. (2010) Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions, Dalton Transactions, 39:3347–3357. <https://doi.org/10.1039/B920163G> (in Eng.).
- 3 Holscher M, Gurtler C, Keim W, Muller TE, Peters M, Leitner W. (2012) Carbon Dioxide as a Carbon Resource - Recent Trends and Perspectives Zeitschrift für Naturforschung/section B-A journal of chemical sciences, 67:961–975 (in Eng.). <https://doi.org/10.5560/znb.2012-0219>
- 4 Koroleva O, Torkova A, Nikolaev I, Khrameeva E, Fedorova T, Tsentalovich M, Amarowicz R. (2014) Evaluation of the Antiradical Properties of Phenolic Acids, Int. J. Mol. Sci., 15:16351–16380 (in Eng.). <https://doi.org/10.3390/ijms150916351>
- 5 Lidstrom P, Tierney J, Wathey B, Westman J. (2001) Microwave Assisted Organic Synthesis—A Review, Tetrahedron, 57:9225–9283 (in Russ.).
- 6 Dong D, Jiang Sh, Ni Yu, Jiang B. (2001) Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of p-hydroxybenzoic acid, Eur Polym J, 37:611-617 (in Eng.). [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(00\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(00)00123-3)
- 7 Suerbaev KhA, Chepaikin EG, Kudaibergenov NZh, Zhaksylikova G. (2016) Synthesis of Cresotic Acids by Carboxylation of Cresols with Sodium Ethyl Carbonate, Petrol Chem+, 56:646-650 (in Eng.) <https://doi.org/10.1134/S0965544116070161>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА 3-D СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ ГУДРОНА И МАЗУТА

Лазаренко Н.С.^{1,2}, Каплин Н.Д.^{1,2}, Воробьева Е.Е.², Лысиков А.И.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
9139278003@mail.ru

В данной работе представлены современные методы получения катализаторов гидропереработки мазута и гудрона с применением технологий темплатного синтеза и 3-D печати.

Both the 3D printing and the template technologies were shown for the preparation of hydrotreating catalyst in this work.

В результате большого потребления легко кипящих фракций нефти, бензина и дизеля, происходит накопление отходов производства горючих веществ, мазута и гудрона, которые являются низкокачественными источниками энергии из-за своих высоких вязкости, температуры вспышки и большим количеством примесей на основе гетероатомов: никеля, ванадия, серы, азота и т.д., – с низкой теплотой сгорания. Использовать их напрямую в качестве источников энергии становится возможным исключительно в качестве котельного топлива с большим вредом для экологии. Поэтому переработка этих отходов с получением моторных топлив становится все более актуальной задачей.

На данный момент в мире функционирует 49 крупнотоннажных установок переработки тяжелого сырья в неподвижном слое катализатора и 22 с псевдооживленным слоем катализатора [1]. Большинство из них использует процесс коксования нефтяного сырья, в результате которого образуются как легкие фракции, так и массивные частицы кокса за счет диспропорционирования углеводородов, частично выжигаемых для подвода тепла в процесс. Однако данный подход сложно назвать эффективным, поскольку он приводит к образованию полезных продуктов с низкими выходами около 30 мас.%. Современные тенденции сдвигаются к альтернативному подходу, гидропереработке остаточного сырья, и рассматривают процессы многостадийной гидропереработки, позволяющей очищать сырье от примесей, увеличить выходы моторных топлив до 70+ мас.%. Для повышения эффективности переработки процесс разбивают на многостадийную последовательную схему, в которой каждая стадия направлена на увеличение эффективности конкретных стадий переработки: первая стадия проводится для очистки от асфальтенов и металлов, затем удаляют серу и азот, и завершают процесс проведением гидрокрекинга и изомеризации [2]. Данная последовательность связана со стабильностью катализаторов отдельных стадий при высоком содержании примесей в сырье. На первой стадии в качестве катализатора в процессе очистки от асфальтенов и примесей металлоорганических частиц, содержащих Ni и V, используют широкопористые носители на основе Al_2O_3 . На второй стадии используют нанесенные на среднепористые Al_2O_3 катализаторы, активным компонентом которых выступают оксиды металлов группы VI Б (W, Mo) и VIII Б группы (Co, Ni), впоследствии сульфидированные. Для проведения третьей стадии усиливают кислотные свойства катализатора введением в носитель цеолитов, например Y или ZSM-5, на стадии смешения предшественников носителя [3].

В качестве носителя в процессах нефтепереработки выступает Al_2O_3 . Для процессов в вязких средах наибольшее значение оказывает пористая структура. Катализатор с большим объемом мезо- и макропор ($1,12 \text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$) с иерархической пористостью показывает наибольшую стабильность. В свою очередь, традиционный мезопористый Al_2O_3 с меньшим объемом пор ($0,45 \text{ мл}\cdot\text{г}^{-1}$), имеет такую же начальную скорость демееталлизации, но быстро дезактивируется. На рисунке 1 изображены процессы закупорки пор катализатора в реакторе, в то время как иерархический сохраняет работоспособность.

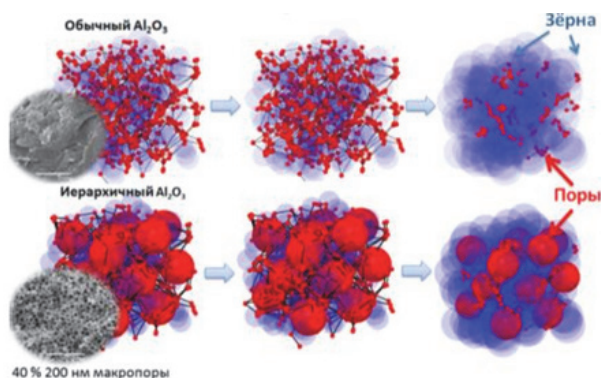


Рис. 1. Процесс закупорки пор катализаторов в реакторе

Большинство способов получения макропористых катализаторов базируются на создании дефектов в решетке носителя. Основным их недостатком является отсутствие какого-либо контроля над размерами пор и их распределением [4]. Однако темплатный метод синтеза пористого носителя позволяет контролировать текстуру материала при изменении пор по размеру [5]. Данным методом возможно создание пор с размером в диапазоне 0,1-1,0 мкм. При синтезе подобного носителя необходимо соблюдать баланс пористости и прочности структуры, так как носитель должен представлять собой целостную структуру в условиях активной работы реактора гидропереработки.

Несмотря на все преимущества макропористых катализаторов, в силу геометрической формы гранул не решена проблема ограниченной внешней диффузии вязких реагентов к гранулам и в их внутренний объем. В настоящий момент решением данной проблемы является добавление инертных частиц в слой между гранулами катализатора.

Более оптимальным решением может оказаться использование носителя, полученного с помощью технологии 3-D печати. Применяя данный метод, можно полностью контролировать геометрию загрузки катализатора в реактор, задавать расстояние между элементами катализатора, а также достичь минимального вклада от внешнего диффузионного сопротивления и снизить гидродинамическое сопротивление слоя, делая все участки катализатора в равной степени доступными для сырья.

Для приготовления катализатора со сложной геометрией на САПР был построен макет темплата для нанесения предшественника носителя, оксида алюминия, и впоследствии напечатанный на 3D принтере Wanhao Duplicator D6 из ABS пластика. Затем в пластиковый темплат вдавливали пасту предшественника оксида алюминия, содержащего 20 мас.% полистирольных микросфер, создающих макропоры, к массе готового носителя, а также различные органические добавки (диэтиленгликоля, этиленгликоля, глицерина, промышленного масла и их смеси), с целью увеличения пластичности пасты и, вследствие, снижения количества дефектов прокалики, возникающих при выжигании формы. Далее предшественнику давали затвердеть и удаляли полимер путем выжигания в печи при прокаливании носителя. Графическая схема преобразования катализатора представлена на рисунке 2. Для проведения сравнения пасту того же носителя гранулировали стандартными методами в виде цилиндров на экструдере.



Рис. 2. Принципиальные ступени создания спроектированного катализатора с развитой геометрией

Полученный носитель анализировали методом ТПД аммиака, во всех образцах, приготовленных с применением органических добавок, наблюдалась значительное снижение кислотности. При этом стоит отметить, что введение органических пластификаторов приводит к росту объема пор носителей, и в заданной линейке добавок увеличение объема пор пропорционально вязкости и молекулярному весу добавок. Так, для оксида алюминия с добавкой этиленгликоля и промышленного масла наблюдается увеличение объема пор до 1 мл/г. при этом весомый вклад в пористость дают макропоры, что делает полученные материалы наиболее перспективными для применения в процессах гидродеметаллизации и деасфальтезации остаточных нефтяных фракций.

Таким образом, в ходе данной работы были получены новые алюмооксидные носители, пригодные для проведения каталитических испытаний в процессах деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья. Возможность моделирования носителей позволила добиться структурирования слоя катализатора в соответствии с конструкционными особен-

ностями лабораторного реактора, а применение органических добавок в ходе синтеза позволило значительно повысить его механическую прочность.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН, за что авторы приносят благодарность Министерству науки и высшего образования РФ.

Литература

1. Пархомчук, Е В; Окунев, А Г; Лысиков, А И; Парунин П.Д. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. 2015. № 9 (84). С. 981-999.
2. Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing // Applied Catalysis A: General. 1998. № 2 (171). С. 177–206.
3. Pashigreva A. V. [и др.]. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: Intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface // Catalysis Today. 2010. № 3–4 (150). С. 164–170.
4. Antonietti M. [и др.]. Synthesis of mesoporous silica with large pores and bimodal pore size distribution by templating of polymer latices // Advanced Materials. 1998. № 2 (10). С. 154–159
5. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Куликовская Н.А., Пармон В.Н. Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов и иерархических цеолитов // Катализ в промышленности. 2012.(4). С.23-32.

СОВРЕМЕННЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ЭНЕРГЕТИКЕ И ТРАНСПОРТЕ

Загоруйко А.Н.

*Институт катализа СО РАН, пр.Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия
e-mail: zagor@catalysis.ru*

Доклад посвящен современным функциональным материалам и технологиям на их основе, предназначенным для решения задач охраны окружающей среды и утилизации вредных отходов.

В частности, рассматриваются следующие области их применения:

- очистка отходящих газов промышленных предприятий от токсичных органических примесей, СО, соединений серы и азота;
- очистка выхлопных газов на транспорте;
- очистка дымовых газов ТЭЦ от оксидов серы и азота, золы и соединений ртути;
- экологически чистое сжигания углеводородных топлив;
- трансформация и накопление энергии для экологически чистой электроэнергетики;
- переработка твердых бытовых и промышленных отходов;
- дезинфекция воздуха.

Обсуждаются новейшие достижения и тенденции развития в данной сфере.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДО-УГОЛЬНОЙ СУСПЕНЗИИ

Наурызбай А.Х., Мухит А.Т., Керимкулова М.Ж., Сейиткан К., Мусабеков К.Б.

*Казахский Национальный университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан
E-mail: ayzhan.tyleshova@mail.ru*

Уголь занимает второе место по значению в мировом производстве первичных энергетических ресурсов, по этой причине очень важно использовать уголь в максимально полном объеме. Самой большой проблемой использования угля является низкая экологичная приемлимость, так как его отрицательное влияние на окружающую среду превосходит все достоинства использования угля. Решением данной проблемы является - внедрение жидкого водо-угольного топлива (ВУТ), которое представляет собой смесь из мелкодисперсного угольного шлама, воды и пластификатора. Основная проблема производство ВУТ – обеспечение максимальной седиментационной устойчивости при наименьшей вязкости.

Цель работы состояла в изучении влияния добавок лигносульфаната натрия и натрийевой соли карбоксиметилцеллюлозы на реологические параметры водо-угольной суспензии.

В настоящем исследовании было получено ВУТ с содержанием угля (Шубаркульского месторождения) 40% и 50% от массы суспензии. Угольная фракция состояла из 3% - 125 μ m, 20% - 63 μ m, 77 % >63 μ m, так как данный состав имеет более прочную структуру при меньших концентрациях дисперсной фазы. Так же разность размеров частиц в суспензии обеспечивает меньшую коагуляцию дисперсной фазы. Такой эффект достигается за счет того, что мелкие частицы угля размещаются между крупными частицами. Как следствие меньшие частицы вытесняют в агрегатах воду и вязкость суспензии уменьшается, а степень наполнения дисперсной фазы увеличивается.

В виде пластификаторов были выбраны лигносульфанат натрия (ЛСТ натрия) и натрийевая соль карбоксиметилцеллюлозы (натрия КМЦ). В суспензию добавлялись NaOH и KOH для регулирования концентрации иона водорода в суспензии. Основные реологические параметры ВУС, вязкость η (Па·с) и динамическое напряжение сдвига τ (Па), определяли на ротационном вискозиметре модели “RC-3” при различных скоростях сдвига. Для измерения рН использовался прибор “780 pH Meter”.

Суспензии с 50% содержанием угля имеет большую скорость сдвига, чем суспензии с 40% содержанием угля. Полученные в ходе исследования кривые имеют строение близкое к линейному, что указывает на высокую седиментационную устойчивость.

Для достижения меньших значений вязкости суспензии регулировался уровень рН, чтобы исследовать влияние уровня концентрации водородных ионов на вязкость водоугольных суспензии.

Выявлено, что действие пластификаторов наиболее эффективна при высоких значениях рН (11-12) где вязкость достигает 0,02 (Па·с). Как нам известно рН>7 соответствует щелочной среде, в которой высокомолекулярные соединения имеют оптимально развернутую конфигурацию и максимально гидрофилизуют поверхность частиц угля, тем самым защищая коагуляционно-уязвимые части их поверхности.

При малых значениях рН из-за увеличения ионной силы раствора происходит экранирование электростатических взаимодействий ионов, макромолекулы снова могут сворачиваться в относительно плотные клубки, что приводит к уменьшению силы взаимодействия между пластификатором и поверхностью угля.

Установлено, что применение в виде пластификаторов ВУТ ЛСТ натрия и натрия КМЦ (Сд=0.1-1%) позволяет достичь значений вязкости суспензии 0.01-0.08 Па·с. Так же минимальное значение динамической скорости сдвига 13,6 Па достигается при добавлений пластификатора ЛСТ натрия (Сд=0.1%) в присутствии 40% угля. Наличие щелочи значительно повышает стабильность и снижает вязкость ВУС, что указывает на совокупность электро-статического и стерического эффектов и более полную адсорбцию пластификатора.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРА ИЗОДЕЦИЛ И БЕНЗИЛ МЕТАКРИЛАТОВ ПОСЛЕ РАДИАЦИОННОГО ИНИЦИИРОВАНИЯ

Антонов И.М.¹, Варанд А.В.^{1,2}, Михайленко М.А.^{1,2}, Ельцов И.В.³, Брызгин А.А.²,
Смирнов Е.Б.⁴, Толочко Б.П.^{1,2}

Научный руководитель – Толочко Б.П.^{1,2}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск,
630128, e-mail: iliya.antonov92@yandex.ru

²ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³ФГБОУ ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

⁴Российский федеральный ядерный центр ВНИИТФ, Снежинск

Целью работы являлся синтез сополимера изодецилметакрилата (IDMA) и бензил-метакрилата (BzMA), исследование его закономерностей и свойств получаемого продукта.

Полимеризацию проводили с использованием метода радиационного инициирования. Данным методом удастся получать высокомолекулярные полимеры без использования инициаторов и ингибиторов. Получаемые полимеры позволяют синтезировать более наполненные композиты по сравнению с композитами на основе высокомолекулярных полимеров получаемых традиционными методами.

Мономеры обрабатывались пучком ускоренных электронов с использованием ускорителя ИЛУ-6 (ИЯФ СО РАН). После эквимольную смесь подвергали термообработке при различных температурах. На начальных стадиях полимеризации (степень превращения не более 5 %) производился отбор проб и выделение из них полимера. С использованием метода ¹³C ЯМР-спектроскопии в выделенном полимере производилось определение соотношения звеньев. На рис.1 приведена зависимость их соотношения в сополимере от температуры в координатах Арениуса. При температурах 70-90 °С изменение соотношения звеньев является линейным. Далее наблюдается резкое увеличение содержания в полимере изодецил-метакрилатных звеньев, и при температурах 110–120 °С в полимере абсолютно преобладает изодецилметакрилат. Подобное изменение относительной реакционной способности может быть связано с изменением геометрии изодецилметакрилата. Оптимальная температура дальнейшего получения сополимера была определена как 70 °С.

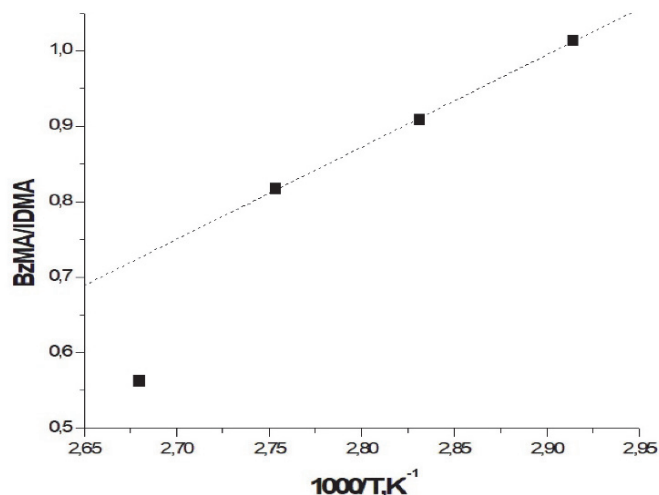


Рис. 1. Зависимость соотношения мономеров в сополимере от температуры

Полученный при 70 °С сополимер исследовали на однородность с использованием метода дробного осаждения. Выделенные фракции исследовали методами ИК-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии(ГПХ). На рис. 2. приведены результаты ГПХ исследования исходного сополимера и ряда выделенных фракций. Молекулярная масса сополимера и выделенных фракций не отличается и составляет $M_w \sim 1750000$ г/моль, степень полидисперсности – $M_w/M_n \sim 2,89$. Таким образом, можно утверждать об однородности синтезированного сополимера.

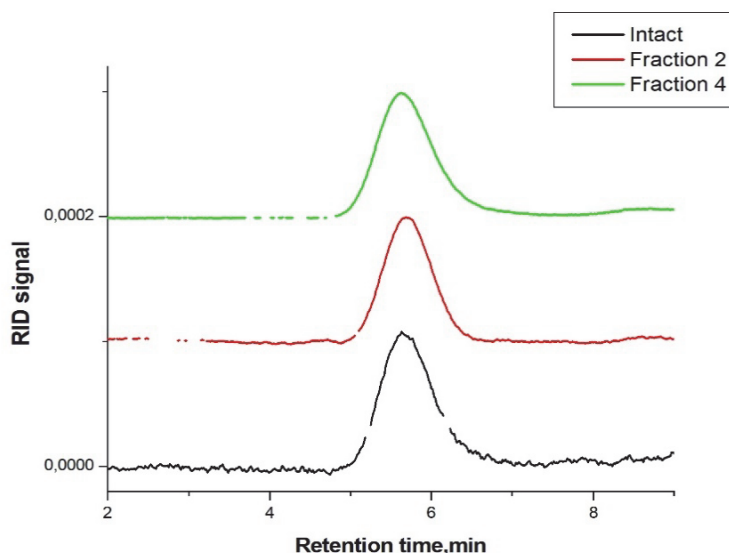


Рис. 2. Данные ГПХ сополимера и его двух фракций

Зависимость вязкости растворов сополимера в этилацетате от температуры представлена на рис.3. Она носит нетипичный для полимеров характер. При нагревании происходит увеличение вязкости, а затем ее стабилизация в пределах ошибки эксперимента. Данное поведение обычно свидетельствует о наличии перехода клубок-цепь[2].

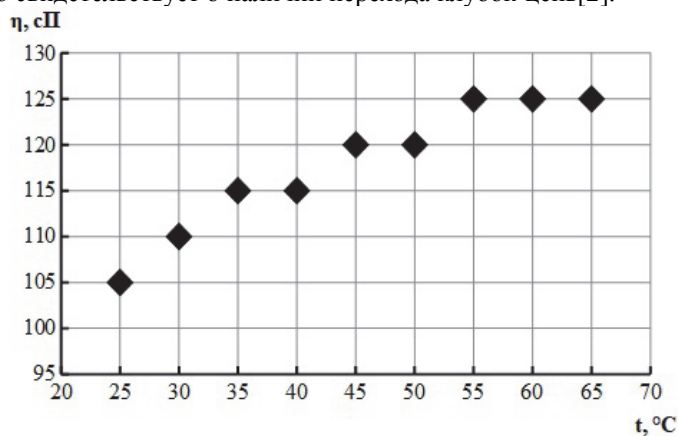


Рис. 3. Зависимость вязкости сополимера от температуры

В заключении можно сказать, что были проведены эксперименты по радиационно-инициируемой полимеризации производных метакриловой кислоты с объемными заместителями (изодецил- и бензил-). Исследованы закономерности его получения. Определены условия получения однородного сополимера. Был получен полимер с молекулярной массой более 1 млн. Показан рост вязкости сополимера при повышении температуры раствора.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект № АААА-А19-119062690004-0).

Литература

1. Nursel Ayaz, Feride Bezgin, and Kadir Demirell, Polymers based on methacrylate bearing coumarin side group: Synthesis via free radical polymerization, monomer reactivity ratios, dielectric behavior, and thermal stabilities// ISRN Polymer Science. 2012, Article ID 352759, 13 pages doi:10.5402/2012/352759
2. Т. М. Birshtein and V. A. Pryanitsyn, Coil-globule type transitions in polymers. 2. Theory of coil-globule transition in linear macromolecules //Macromolecules 1991, 24, 7, 1554–1560.

ЭЛЕКТРОИЗОЛИРУЮЩИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ РАДИАЦИОННО-ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО СОПОЛИМЕРА ИЗОДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА И БЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТА С W ОБЛАДАЮЩИЙ МАКСИМАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ

Антонов И.М.¹, Варанд А.В.^{1,2}, Михайленко М.А.^{1,2}, Ельцов И.В.³, Брызгин А.А.², Смирнов Е.Б.⁴

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: iliya.antonov92@yandex.ru

²ФГБУН Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск

³ФГБОУ ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

⁴Российский федеральный ядерный центр ВНИИТФ, Снежинск

Целью работы являлось разработка и изготовление образцов непроводящих покрытий на основе полимеров с большой молекулярной массой.

В качестве основы для получения композитов был выбран сополимер изодецил- и бензилметакрилата полученный с использованием метода радиационного инициирования путем обработки ускоренными электронами. Оптимизацией процесса последующей термической обработки удалось добиться получения однородного сополимера в мольном соотношении 1 : 1 с молекулярной массой $M_w \sim 1.7 \cdot 10^6$.

Растворы сополимера имеют аномальную зависимость вязкости от температуры – с ее ростом наблюдается её повышение, что характерно для перехода клубок-цепь [1]. Данное свойство было использовано для получения композитов в растворах. Производилось чередование циклов нагрева и охлаждения с постепенным внесением наполнителя.

В качестве наполнителя для получения композитов были использованы частицы вольфрама, получаемого методом электровзрыва, которые были стабилизированы стеариновой кислотой и представляли собой агломераты. Полученные частицы вольфрама фракционировали. Для получения композитов использовали среднюю фракцию 20-40 мкм, размеры отдельных частиц в которой не превышал 5 мкм.

Благодаря отсутствию непосредственного контакта частиц вольфрама с воздухом в композитах отсутствует или крайне незначительна доля его оксида. На рис.1 приведены результаты ДСК исследования композиций вольфрама и оксида висмута (приведен для сравнения). В случае композита с оксидом висмута при температуре выше температуры

пластического течения полимера наблюдается экзотермический эффект связанный с восстановлением оксида сополимером. В случае композита с вольфрамом данный эффект отсутствует.

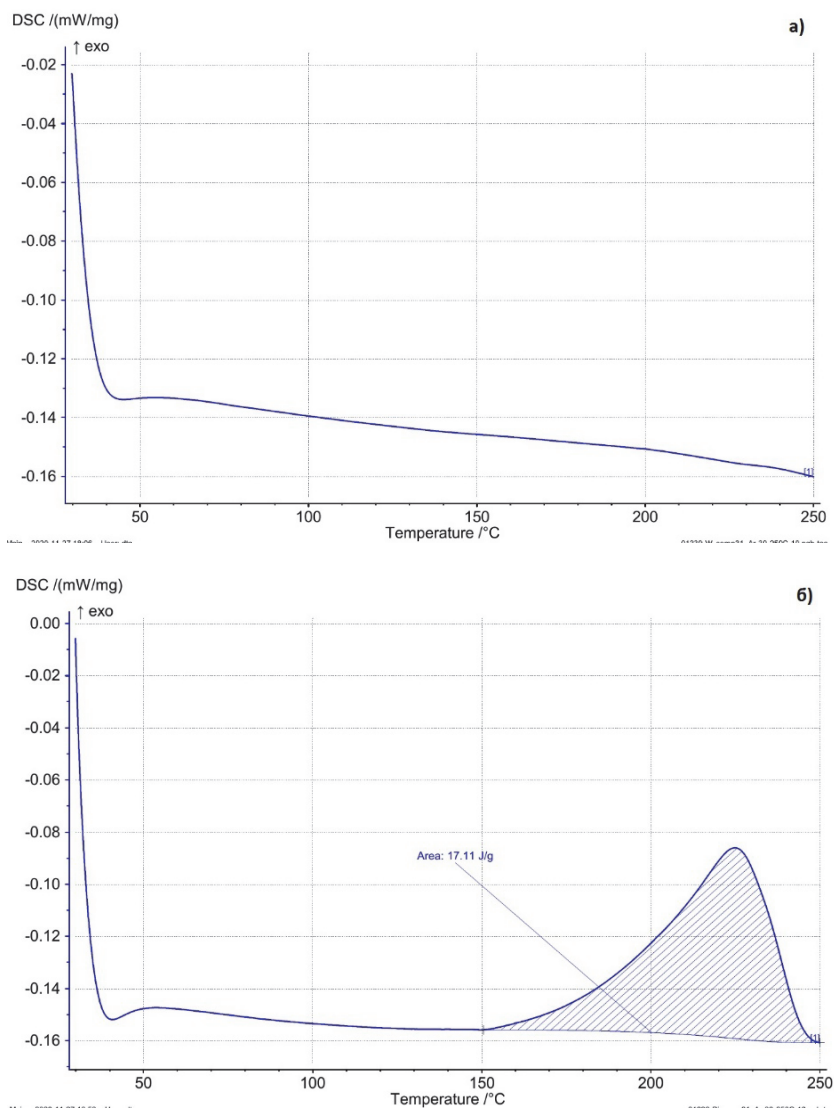


Рис. 1. Кривая ДСК композита: а) с вольфрамом, б) с оксидом висмута

Получен ряд композитов с плотностью, лежащей в диапазоне 3 - 6.8 г/см³.

Полученные композиции были нанесены на медные пластины. Результаты сканирования полученных покрытий по элементному составу с использованием энергодисперсионного анализатора электронного микроскопа свидетельствуют об равномерном характере распределения вольфрама для образцов с объемной долей наполнителя более 30% (Рис.2)

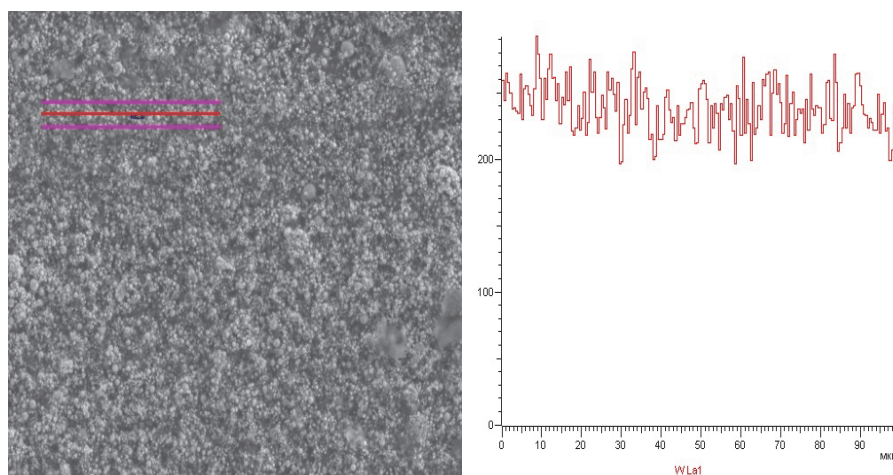


Рис.2. Распределения вольфрама для образцов с объемной долей наполнителя более 30%

Проводилось также исследование электрофизических свойств покрытия. Для этого на медную пластину наносили суспензию с таким расчетом чтобы толщина покрытия составляла порядка 50 мкм. Результаты приведены в таблице.

Электрофизические свойства композита с вольфрамом

№	Количество слоев	Сопротивление на 1000 В, кОм	Сопротивление на 2500 В, кОм
1	1	50	пробой
2	2	250-300	25
3	3	750-800	250-300

Электрофизические исследования показали отсутствие сквозной проводимости у покрытия с расчетной плотностью 6,8 г/см³.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ (проект № АААА-А19-119062690004-0).

Литература

1. Т. М. Birshtein and V. A. Pryamitsyn, Coil-globule type transitions in polymers. 2. Theory of coil-globule transition in linear macromolecules//Macromolecules 1991, 24, 7, 1554–1560

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЛАЗМОСТИМУЛИРОВАННОГО CVD-СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ПЛЕНОК АЛМАЗ / УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

Матвеева А.С.^{1,2}, Городецкий Д.В.², Окотруб А.В.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
matveeva.sci@gmail.com

В настоящей работе было изучено влияние параметров процесса плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), таких как мощность СВЧ-излучения и время синтеза, на морфологию алмазной составляющей гибридных пленок алмаз / углеродные нанотрубки (УНТ) с помощью СЭМ и КРС.

In this work, the effect of plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) process parameters such as microwave power and synthesis time on the morphology of the diamond component of diamond / CNT films was studied using SEM and Raman spectroscopy.

Из-за постоянно растущих потребностей современного общества в использовании высокотехнологических изделий и устройств, требования, предъявляемые к современным функциональным материалам, становятся все более сложными. Несмотря на огромный прогресс в области материаловедения и высокотехнологичных отраслей промышленности, все же остается необходимость в создании еще более совершенных и специализированных материалов. Углеродные гибридные материалы, которые обладают совокупностью свойств входящих в их состав компонентов, имеют перспективу использования в многочисленных сложных электронных устройствах. В настоящее время активно исследуются и внедряются материалы на основе разнообразных составляющих углеродных аллотропных форм. Интересной комбинацией таких аллотропов является сочетание УНТ / алмаз. В этом случае наблюдается взаимодействие sp^2 - и sp^3 -гибридизованного углерода, обладающего различными физико-химическими свойствами, такими как электро- и теплопроводность, механическая прочность, химическая инертность. Таким образом, сочетание диэлектрических и оптических свойств алмаза в сочетании с высокой электропроводностью УНТ делает гибриды УНТ / алмаз привлекательными для различных практических приложений, таких как локальные люминесцентные источники света, теплоотводы, стабильные автоэлектронные эмиттеры.

Методом плазмохимического газофазного осаждения (PECVD) на кремниевых подложках были выращены гибридные пленки алмаз/УНТ при различной мощности подаваемого СВЧ-излучения, возбуждающего плазму, и при разном значении продолжительности синтеза. Рост алмазных пленок осуществлялся в микроволновом плазменном реакторе пониженного давления без автономного подогрева подложки. Генерация плазмы осуществлялась микроволновым излучением частотой 2,45 ГГц мощностью до 3 кВт. Рабочее давление в камере составляло 110 торр. Основным плазмообразующим газом служил водород. В качестве углеродосодержащего газа использовался пентан.

Было исследовано влияние мощности СВЧ-излучения и времени синтеза на морфологию алмазной составляющей гибридных пленок алмаз/УНТ. По результатам анализа снимков сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) было установлено, что при мощности СВЧ-излучения 3 кВт формируются низкодефектные алмазные кристаллиты со средним размером ~ 20 мкм. Увеличение времени синтеза приводит к повышению общего числа и среднего размера алмазных кристаллитов различной морфологии.

ПОЛУЧЕНИЕ ВИСМУТ-АММОНИЙ ЦИТРАТА

© Коледова Е.С.[@], Юхин Ю.М.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18
E-mail: naydenko@solid.nsc.ru*

Висмут-аммоний цитрат используется для приготовления противоязвенных лекарственных препаратов [1], в синтезе висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводящих материалов [2], а также при получении металлического висмута наноразмерного диапазона [3].

В настоящей работе исследовано взаимодействие цитрата висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ с водными растворами гидроксида аммония различной концентрации с получением висмут-аммоний цитрата состава $\text{NH}_4\text{BiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Проведенные исследования взаимодействия цитрата висмута с растворами гидроксида аммония при температурах (23 ± 2) и (50 ± 2) °С показали (рис. 1), что зависимость в системе $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{--H}_2\text{O--NH}_4\text{OH}$ проходит через максимум в области исходной концентрации аммиака 2,4–3,0 моль/л. При исходной концентрации раствора аммиака 2,4 моль/л концентрация висмута в растворе при температуре процесса 23 и 50 °С составляет 210 и 260 г/л соответственно. При дальнейшем увеличении концентрации раствора гидроксида аммония до 3–6 моль/л происходит снижение концентрации ионов висмута в растворе до 100–130 г/л и последующее постепенное их возрастание до максимального значения 360 г/л при исходной концентрации раствора гидроксида аммония 14 моль/л. Высокие концентрации висмута в растворе при взаимодействии висмута цитрата с водными растворами аммиака могут быть использованы при синтезе висмут-калий-аммоний цитрата – субстанции для приготовления эффективных противоязвенных препаратов типа «Де-Нол» (Нидерланды).

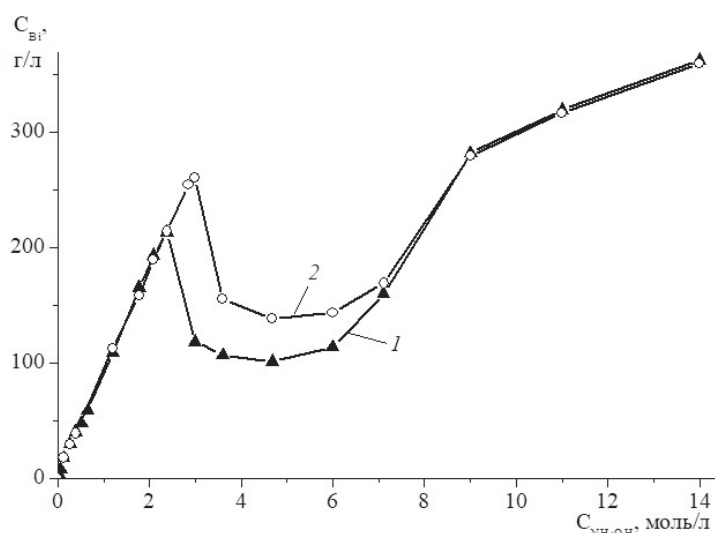
Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), при обработке цитрата висмута состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ растворами гидроксида аммония на восходящем участке зависимости $C_{\text{Bi}}\text{--}C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ до значения концентрации гидроксида аммония ~ 1 моль/л на дифрактограммах наряду с дифракционными максимумами исходного цитрата висмута (d/n 9.12, 5.59, 4.04, 3.08, 2.10 Å присутствуют также дифракционные максимумы соединения (d/n 9.56, 7.00, 5.13, 4.45, 3.15, 2.80, 1.97 Å), которое далее, вплоть до максимумов на кривых взаимодействия со значениями концентрации висмута в растворе 210 и 260 г/л, присутствует в осадке в чистом виде. При концентрации раствора гидроксида аммония 1 моль/л и температуре процесса 50 ± 2 °С продукт по данным РФА однофазен и содержит (в %):

висмута – 47,89, цитрат-ионов – 39,16, углерода – 16,08, водорода – 2,74, азота – 3,05, молярное отношение азот : висмут : цитрат : вода в осадке равно 1 : 1 : 1 : 2, что соответствует составу $(\text{NH}_4)\text{BiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4].

В области концентраций гидроксида аммония 4–6 моль/л осадок представляет собой рентгеноаморфный продукт. Анализ рентгеноаморфного продукта, полученного при $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5$ моль/л, свидетельствует, что он содержит, %: висмута – 50,51, цитрат-ионов – 30,14, азота – 2,8, молярное отношение $\text{N} : \text{Bi}^{3+} : \text{Cit}^{3-}$ в осадке составило 0,83 : 1 : 0,66. Соединению с подобным составом и отношением азот : висмут : цитрат, равным 1 : 0,66 : 1, в литературе приписана формула $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8\text{Cit}_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$ [5].

Проведенные исследования по получению висмут-аммоний цитрата по реакции взаимодействия в системе цитрат висмута – гидроксид аммония – вода с последующей сушкой полученного продукта при температуре (90 ± 10) °С свидетельствуют, что при молярном отношении гидроксида аммония к цитрату висмута менее 1,0 реакция протекает не полностью и продукт содержит примесь цитрата висмута, а при данном отношении 1,1–2,0 продукт представляет собой висмут-аммоний цитрат состава $(\text{NH}_4)\text{BiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с дифракционными максимумами d/n 13.82, 11.70, 11.18, 10.05, 8.73, 3.28 Å. Состав данного соединения

подтверждается химическим анализом (содержание, в %): висмута – 41,96 (вычислено 43,72), цитрат-ионов – 38,3 (вычислено 39,33), углерода – 14,67 (вычислено 15,06), водорода – 3,26 (вычислено 3,14), азота – 3,06 (вычислено 2,93), молярное отношение азот : висмут : цитрат : вода в осадке равно 1 : 1 : 1 : 3. Данные ИК-спектроскопии и дифференциально-термического анализа также подтверждают состав соединения $(\text{NH}_4)\text{BiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



Зависимость концентрации висмута в растворе (C_{Bi}) от исходной концентрации гидроксида аммония ($C_{\text{NH}_4\text{OH}}$).
Температура (°C): 1 – 23, 2 – 50

Установлено, что в результате обработки цитрата висмута концентрированными растворами гидроксида аммония могут быть получены растворы, содержащие 210–360 г/л висмута. Показано, что при обработке цитрата висмута водным раствором гидроксида аммония при молярном отношении гидроксида аммония к висмуту, равном 1,1–1,2, и при весовом отношении водного раствора гидроксида аммония к цитрату висмута, равном 2,0–4,0, с последующей сушкой полученного продукта при $(90 \pm 10)^\circ\text{C}$ образуется висмут-аммоний цитрат состава $\text{NH}_4\text{BiC}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а степень извлечения висмута в продукт составляет 99,5%.

Литература

1. Briand G.G., Burford N. Bismuth Compounds and Preparations with Biological or Medicinal Relevance // Chem. Rev. 1999. V. 9, N 9. P. 2601–2957.
2. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. С. 181–203.
3. Tien L.C., Lai Y.C. Nucleation control and growth mechanism of pure $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ nanowires // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 290. P. 131–136.
4. Herrmann W.A., Herdweck E., Pajdla L. The crystal and molecular structure of the ammonium bismuth citrate dihydrate $[(\text{NH}_4)^+\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)^-] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Z. Kristallogr. 1992. V. 198. P. 257–264.
5. Asato E., Katsura K., Mikurija M., Fujii T., Reedijk J. Synthesis, Structure and Spectroscopic Properties of Bismuth Citrate Compounds and Bismuth-Containing Ulcer-Healing Agent Colloidal Bismuth Subcitrate (CBS). 4. Crystal Structure and Solution Behavior of a Unique Dodecanuclear Cluster $(\text{NH}_4)_{12}[\text{Bi}_{12}\text{O}_8(\text{Cit})_8](\text{H}_2\text{O})_{10}$ // Inorg. Chem. 1995. V. 34, N 9. P. 2447–2454.

ВЛИЯНИЕ КАРБИД КРЕМНИЕВЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОГО ЧУГУНА И ЧУГУНА С ШАРОВИДНЫМ ГРАФИТОМ

Полубояров В.А.^{1,3}, Черепанов А.Н.², Кузнецов В.А.³,
Коротасева З.А.¹, Жданок А.А.^{1*}

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия,

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
*E-mail: a-zhdanok@mail.ru

Известно, что изменения микроструктуры матрицы чугуна в результате использования ультрадисперсных порошков SiC приводят к повышению прочности, твердости и износостойкости. В предыдущих работах [1, 2] авторами было исследовано влияние карбид-кремниевых модификаторов, полученных механохимическим способом, на свойства серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом. Установлено, что незначительные количества добавки, не более 0,05 масс. % SiC, оказывают влияние даже на низкомарочный серый чугун GG-10 (меняют соотношение фаз феррита и перлита, вплоть до полного удаления ферритной составляющей). Для чугунов GG-15, GG-25 (при содержании 0,01-0,4 масс. % SiC) кроме увеличения количества перлитной составляющей, наблюдаются более тонкие и короткие включения графита хлопьевидной формы по сравнению с немодифицированным образцом. Для чугуна с шаровидным графитом GGG-50 (при содержании 0,1 масс. % SiC) уменьшается радиус графитовых включений и наблюдается более однородное его распределение. В данной работе будет рассмотрено влияние карбид-кремниевых модификаторов на физико-механические характеристики этих марок чугунов. Модификаторы были получены механохимическим методом – совместной обработкой порошков карбида кремния и хрома (в качестве металла-протектора) в мельнице-активаторе АГО-3 (в течение 40-60 с, при 60g). Модифицирование чугунов проводили в ковше (модификатор в алюминиевой фольге помещали на дно разливочного ковша). Расплав металла заливали в ковш и гомогенизировали в течение ~ 5 мин; затем заливали в цилиндрическую песчаную форму размерами Ø30×250 мм. Обозначение образцов и условия их получения представлены в таблице.

Условия получения образцов

Образцы чугуна	GG-15			GG-25				GGG-50			
	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	2.4	3.1	3.2	3.3	3.4
Содержание SiC, масс. %	0	0,1	0,4	0	0,01	0,05	0,1	0	0,01	0,05	0,1

Механические испытания. На рис. 1 представлены механические свойства серого чугуна с различным содержанием SiC. Предел прочности при растяжении, МПа, и твердость, НВ, изменяются в разной степени в зависимости от количества SiC. При содержании 0,1% SiC предел прочности при растяжении образцов GG-15 увеличился на 22,7% (рис. 1a), GG-25 на 8% (рис. 1b). Максимальное увеличение прочности при растяжении для GG-15 наблюдается при концентрации SiC 0,1 масс. %, для GG-25 – 0,01 масс. %.

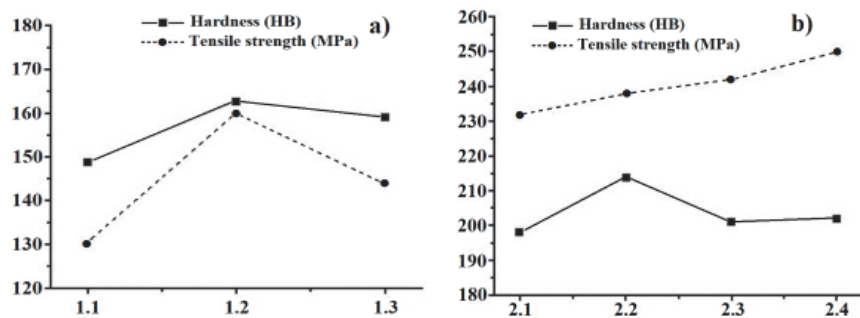


Рис. 1 – Механические свойства серого чугуна: а) GG-15; б) GG-25

Предел прочности при растяжении, (рис. 2а) и твердость, (рис. 2б) модифицированных образцов GGG-50 незначительно увеличились, то есть, упрочняющее воздействие SiC на чугун с шаровидным графитом не было столь велико, как на серый чугун. Но ударная энергия, J/cm^2 , упрочненных образцов повысилась соответственно на 170%, 21% и 194% (рис. 2с), что указывает на значительное увеличение ударной вязкости чугуна с шаровидным графитом.

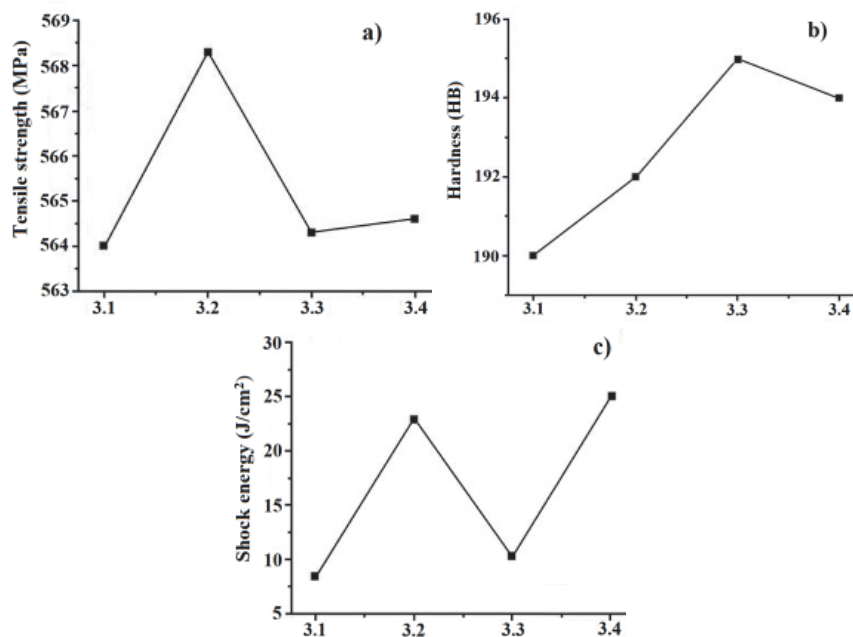


Рис. 2 – Механические свойства GGG-50 при различном содержании SiC: а) предел прочности при растяжении; б) твердость по Бринеллю; в) ударная энергия

Износостойкость. На рис. 3 представлены результаты исследования износа чугунов в условиях смазки жидким смазочным материалом. Для всех приложенных нагрузок (50, 100, 150, 200, 250, 300 N) объем износа, cm^3 , немодифицированного образца 1.1 (GG-15) был наибольшим (рис. 3а); объем износа 1.2 (0,1 масс. % SiC) уменьшился соответственно на, %: 10, 20, 69, 69, 78 и 71, тогда как данные для 1.3 (0,4 масс. % SiC) составляли соответственно, %: 33, 40, 77, 75, 33 и 47. При нагрузке менее 100 N все образцы обнаруживали нормальные условия износа. При достижении нагрузки 150 N объем износа образца 1.1 значительно

возрос. Для образцов 1.2 и 1.3 это явление не наблюдалось, пока нагрузка не достигла соответственно 250 и 200 N. Результаты указывают на то, что при увеличении количества ультрадисперсных порошков SiC до 0,4 масс. % износостойкость GG-15 повышается. Такое же улучшение износостойкости можно наблюдать при всех нагрузках для образца GG-25 (рис. 3b). Для одного и того же материала объем износа увеличивается с увеличением нагрузки; для одной и той же нагрузки объем износа уменьшается с увеличением содержания SiC. Среди всех образцов образец 2.4 с содержанием SiC 0,1% имел самую высокую износостойкость. При всех нагрузках объем износа 2.4 уменьшился соответственно на, %: 80, 39, 57, 71, 71 и 59. Для образца GGG-50 (рис. 3c) при достижении нагрузки 250 N объем износа немодифицированного образца 3.1 значительно увеличился, тогда как упрочненные материалы имели наилучшую износостойкость при всех нагрузках. Наименьший объем износа имел образец 3.3 (0,05 SiC). При самой большой нагрузке 300 N объем износа 3.3 составлял только 23% от износа немодифицированного образца 3.1.

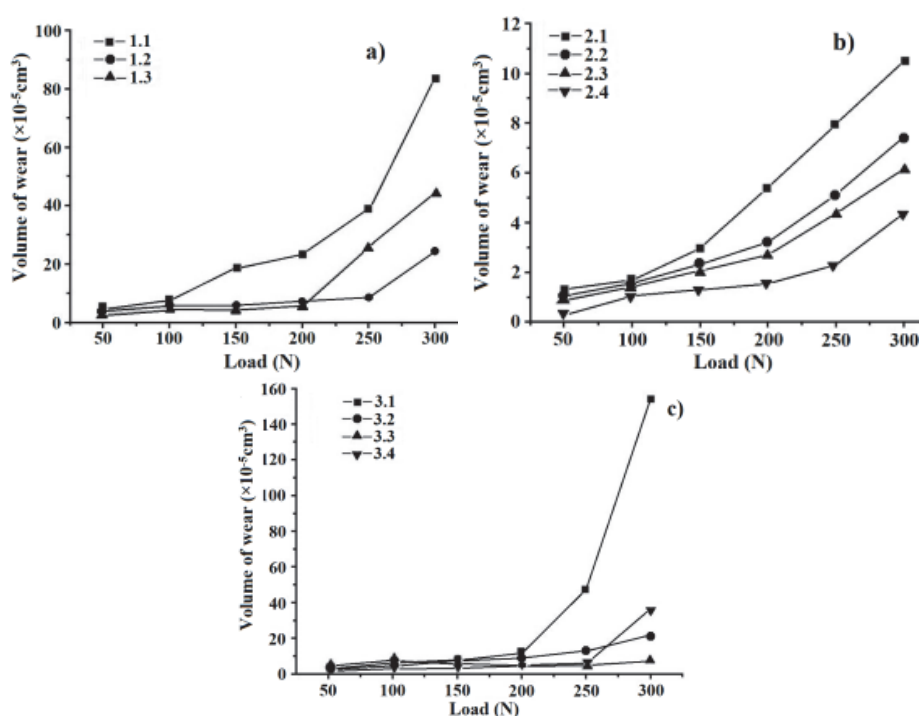


Рис. 3 – Соотношение между объемом износа и нагрузкой для образцов чугуна с различным содержанием SiC: а) GG-15; б) GG-25; в) GGG-50

SEM изношенных поверхностей. На рис. 4 показаны поверхности образцов чугуна GG-15 и GGG-50 с различным содержанием SiC, подвергшиеся износу абразивными частицами при нагрузке 250 N. Для GG-15 (рис. 4 а, б) следы износа исходного образца 1.1 (рис. 4а) были глубже и шире, чем модифицированного образца 1.2 (рис. 4б). Кроме того, на поверхности 1.1 появились удлиненные скопления, тогда как это явление было незаметно у образца 1.2. На поверхности немодифицированного GGG-50 (рис. 4с, образец 3.1) появилось много более глубоких и широких дорожек, тогда как поверхность модифицированного образца 3.3 (рис. 4д) была очень ровной с очевидными рельефными полосками.

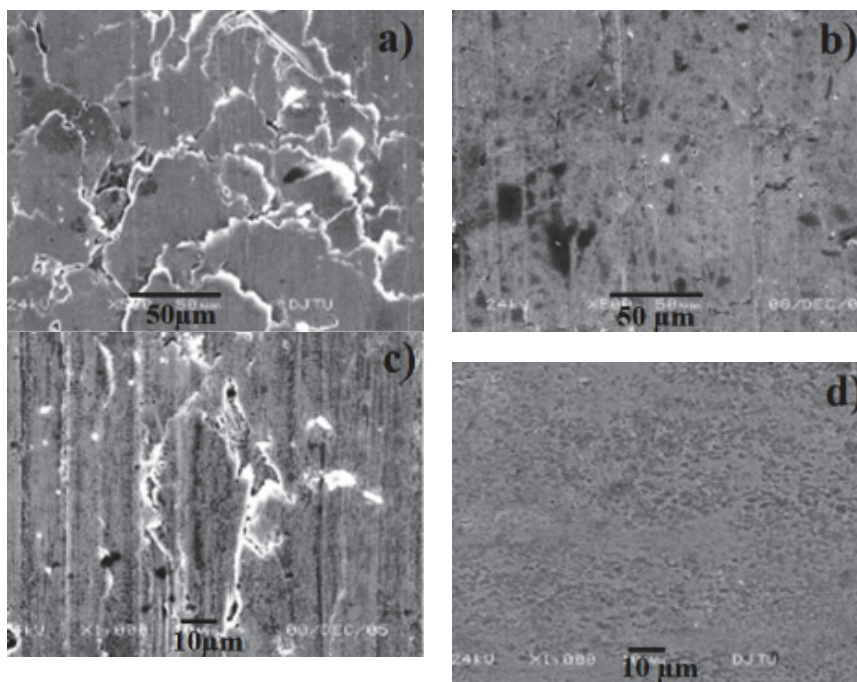


Рис. 4 – Морфология изношенных поверхностей образцов чугуна с различным содержанием SiC (%): GGG-15 – a) 0; b) 0,1; GGG-50 – c) 0; d) 0,05

Заключение. Чтобы частицы SiC могли изменять свойства материала, они должны смачиваться этим материалом [3], равномерно и быстро распределяются в объеме металла. Получать такие модификаторы позволяет обработка в высокоэнергетических мельницах-активаторах. Введение SiC в качестве гетерогенной затравки кристаллизации чугунов оказывает влияние на температуру переохлаждения расплава, что приводит к появлению преимущественно перлитной структуры у серых чугунов [2] и, как следствие, к повышению прочности, твердости и износостойкости. Модифицированные образцы чугуна с шаровидным графитом имеют меньший радиус и более округлую форму шаровидного графита более равномерное его распределение [2], что способствует уменьшению повреждений, вызванных концентрацией напряжений, и повышению целостности матрицы при испытаниях на износостойкость. Повышенная ударная вязкость из-за более высокого содержания феррита в модифицированном образце обеспечивает большее пространство для деформации матрицы при нормальной нагрузке, а деформированная матрица может компенсировать поры, вызванные выпадающим шаровидным графитом, что позволяет избежать появления царапин.

Литература

1. А.Н. Черепанов, В. Манолов, В.А. Полубояров, В.О. Дроздов. Влияние нанопорошков тугоплавких соединений на свойства серого чугуна // Тяжелое машиностроение. 2012. № 8. С. 8-11.
2. В.А. Полубояров, А.Н. Черепанов, З.А. Коротаева, А.А. Жданок, В.А. Кузнецов / Модифицирование серого и высокопрочного чугуна карбид-кремниевыми составами // Материалы 6-ой международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», 15-16 июня 2020 года. – Алматы: Казак университеті, 2020. – С. 130-135.
3. Миркин Л.И. Физические основы прочности и пластичности (Введение в теорию дислокаций). М.: МГУ, 1968. 538 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИОННОГО ОБМЕНА $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ И ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОДНОМЕРНЫХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ГИДРОКСИДА ЛИТИЯ

Симоненко Е.В., Зима Т.М.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
liz.simonenko@yandex.ru

Обсуждаются результаты гидротермального синтеза $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, в ходе которого изучался ионный обмен $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ с целью получения $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие получение двухфазного наноструктурированного материала, который имеет высокую теоретическую емкость, обладает превосходной стабильностью в ходе циклирования и способен сохранять высокий рабочий потенциал в процессе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития.

The results of the hydrothermal synthesis of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ are discussed, during which the ion exchange $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Li}^+$ was studied in order to obtain the $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. The optimal parameters of the process have been determined, ensuring the production of a two-phase nanostructured material that has a high theoretical capacity, excellent stability during cycling, and is able to maintain a high operating potential during intercalation / deintercalation of lithium ions.

Для получения порошка наноструктурированной литий титановой шпинели были синтезированы одномерные слоистые наноструктуры $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с межслоевым расстоянием около 1.2 нм. При атмосферном давлении эти наноструктуры $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ выдерживались в течение различных промежутков времени в водных растворах LiOH с концентрацией от 0.5 до 2.5 М при комнатной температуре и при кипячении. Результаты проведенных исследований показали, что после обработки наноструктурированного $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в водных растворах LiOH при атмосферном давлении полного замещения ионов Na^+ на ионы Li^+ не происходит. Морфология структурированного материала после обработки при комнатной температуре и после кипячения в водных растворах LiOH при атмосферном давлении, независимо от концентрации раствора и времени выдержки, полностью сохраняется.

Гидротермальная обработка компонентов проводилась при 180 °С в течение 4, 6 и 24 ч. Высушенные продукты гидротермальной реакции прокаливались на воздухе при 300, 550 и 750 °С. Результаты проведенных исследований показали, что фазовый состав непрокаленных продуктов, образующихся в результате гидротермальной реакции, зависит от концентрации водного раствора щелочи и времени термостатирования исходных компонентов. Полное химическое взаимодействие компонентов происходит при проведении гидротермальной реакции в течение 24 ч (рис. 1а). Положение рефлексов на дифрактограмме этого образца (см. рис. 1а) соответствует чистой фазе метастабильного кубического титаната лития $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (JCPDS, № 3-1024). С увеличением температуры прокаливания до 350 °С, интенсивность рефлексов $\alpha\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (рис. 1б) немного снижается при небольшом увеличении полуширины пиков. После прокаливания образца при 550 °С, рефлексы соответствуют смеси двух фаз – моноклинного титаната лития $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ (JCPDS, №33-0831) и шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS, №49-0207).

СЭМ изображения порошков, полученных в результате 24-х часовой гидротермальной обработки компонентов и высушенных при 80 °С свидетельствуют о фрагментах одномерных протяженных структур. Индивидуальные частицы размером около 300-350 нм, локализованные на поверхности этих структур, и рыхлые агрегаты, состоящие из объединенных наночастиц, диаметром около 200-250 нм. По данным элементного энергодисперсионного анализа, фрагменты одномерных структур и наночастицы,

образующиеся при гидротермальной обработке компонентов, не содержат натрия. Ионы натрия полностью удаляются в результате многократной промывки образующихся осадков.

Морфология прокаленного при 750 °С образца почти не отличается от морфологии исходного продукта. Тем не менее, можно заметить более плотную упаковку агрегированных частиц и формирование из них пористых агломератов.

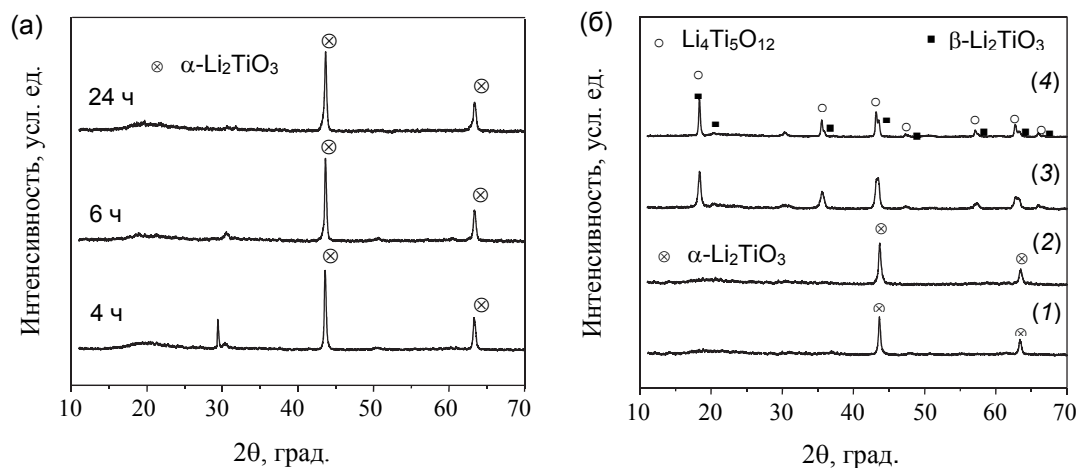


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов гидротермальной обработки компонентов: (а) – после различного времени термостагирования; (б) – после термообработки 24-х часового образца при 80 (1); 350 (2); 550 (3) и 750 (4) °С

Из полученных данных следует, что длительная гидротермальная обработка слоистых наноструктур $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в водном растворе LiOH приводит к полному замещению ионов Na^+ на ионы Li^+ . В результате химического взаимодействия компонентов, образуется двухфазный наноструктурированный материал $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в виде некомпактно агрегированных частиц и одномерных структур, на поверхности которых локализованы индивидуальные наночастицы.

Литература

1. Zima T., Baklanova N., and Bataev I. Synthesis and characterization of hybrid nanostructures produced in the presence of the titanium dioxide and bioactive organic substances by hydrothermal method // J. Solid State Chem. 2013. V. 198. P. 131-137.
2. Lou S., Zhao Y., Wang J., Yin G., Du C., and Sun X. Ti-Based Oxide Anode Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage: Lithium/Sodium Ion Batteries and Hybrid Pseudocapacitors // Small. 2019. V. 15. P. 1904740.
3. Ходяшев Н.Б. Ионнообменные свойства и структурные характеристики наноразмерной литийсодержащей фазы катионов на основе диоксида титана // Химия и химич. технология. – 2007. – Т. 50, №12. – с. 112 – 115.
4. Стенина И.А., Ильин А.Б., Ярославцев А.Б. Синтез и ионная проводимость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, №1. – с. 69 – 75.

МАГНИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Петрова Ю.Ю.¹, Севастьянова Е.В.¹, Булатова Е.В.¹, Матейшина Ю.Г.^{2,3}

¹Сургутский государственный университет, Сургут, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
petrova_juju@surgu.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) относятся к классу двумерных анионных глин, имеющих слоистую структуру подобную структуре брусита. Интерес к этим материалам связан с их хорошими сорбционными свойствами и легкостью их модификации [1]. Это позволяет использовать их в качестве мультифункциональных материалов. Например, перспективно было бы сочетание сорбционных и магнитных свойств слоистых материалов.

В данной работе были синтезированы магнитные материалы на основе Mg,Fe(III)- и Mg,Al-СДГ и исследованы их сорбционные свойства. Синтез Mg,Fe(III)-СДГ и Mg,Al-СДГ проводили методом соосаждения с последующим их прокаливанием при 400, 500 и 600 °С в течение 2-4 ч. Интеркалированные Mg,Fe(III),Al- и Mg,Al-СДГ получали также методом соосаждения с последующим прокаливанием при 400°С, регидратацией в растворах цитрата (или оксалата) железа(III) и повторным прокаливанием при 400°С в течение 2-4 ч.

СДГ и продукты их термического разложения были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, лазерной дифракции, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в окислительной среде (скорость нагрева 5°/мин, атмосфера – воздух).

В ИК-спектрах прокаленных СДГ отсутствовали полосы валентных колебаний ОН-групп (3500-3300 см⁻¹), а также валентных асимметричных колебаний О–С=О (1353 см⁻¹) карбонат-иона. В ИК-спектре интеркалированных Mg,Al- и Mg,Fe(III)-СДГ (Mg,Al-FeCit- и Mg,Fe(III)-FeCit-СДГ) наблюдали полосы валентных колебаний карбоксильных групп и С-О связей, а также деформационных колебаний С-Н связей комплекса цитрата железа(III) Fe(NH₄)₃(C₆H₅O₇)₂.

Уменьшение среднего диаметра частиц после прокаливании (от 35 до 30 мкм в случае Mg,Al-СДГ и от 8 до 3 мкм для Mg,Fe-СДГ) можно объяснить разрушением слоистой структуры с последующим растрескиванием кристаллов и изменением плотности электрического заряда на поверхности частиц. Последующая регидратация прокаленных Mg,Al-СДГ водным раствором цитратного комплекса железа (III) приводит к дальнейшему диспергированию твердой фазы и уменьшению среднего диаметра частиц Mg,Al-FeCit-СДГ до 9 мкм. Однако, в случае Mg,Fe-СДГ регидратация приводит к увеличению среднего размера частиц до 15 мкм и исчезновению крупной фракции СДГ. По-видимому, происходит агрегация мелких частиц СДГ между собой за счет электростатического взаимодействия трехзарядного комплекса железа с заряженной поверхностью СДГ.

Согласно данным рентгенофазового анализа (излучение CuK_α, λ 1.5418 Å, шаг сканирования по 2θ - 0.01°, диапазон углов 10-80°) после прокаливании Mg,Al-СДГ при 400°С интенсивность слоевых рефлексов резко падает, они уширяются, что указывает на разрушение металл-гидроксидной структуры и образование аморфных метастабильных смешанных оксидов (СДО); прокаливании Mg,Fe(III)-СДГ при 500 и 600 °С сопровождается полным разрушением слоистой структуры и образованием смешанных оксидов со структурой магнетита, шпинели и периклаза. Термолиз интеркалированных цитратными (или оксалатными) комплексами железа(III) Mg,Al- и Mg,Fe(III),Al-СДГ приводит к образованию рентгеноаморфных продуктов, содержащих фазу магнетита Fe₃O₄ (карточка JCPDS 65-3107).

На ДСК кривых Mg,Al-СДГ наблюдали два эндотермических эффекта: при 195-200°С, соответствующего удалению межслоевой воды и началу дегидратации металлогидроксидных

слоев, и 395–400°C, соответствующего разложению бруситоподобных слоев и карбонат-ионов. В случае термического разложения Mg₂Fe(III)-СДГ на ТГА кривых наблюдали три ступени: низкотемпературная область (50–180°C) соответствует удалению межслоевой и адсорбированной воды, в интервале температур 180...275°C удалению межслоевой воды, а высокотемпературную область 275–465 °C относят к разложению металлгидроксидных слоев и межслоевых карбонат анионов. Суммарная потеря массы для Mg₂Fe(III)-CO₃-СДГ составила – 33,1 %, Mg₂Fe(III)-FeCit-СДГ в диапазоне температур от 30°C до 600 °C – 18,0 %. На ТГА и ДСК кривых термолиза Mg₂Al-FeCit-СДГ в диапазоне 50...220°C (18% потеря массы) наблюдали процессы дегидратации (эндотермический пик 125°C), а в широком диапазоне 220...535°C (20% потеря массы) – процессы декарбоксилирования и окислительной деструкции цитрат-аниона (экзотермический пик 335°C).

Сорбционный эксперимент с использованием продуктов термолиза СДГ проводили в статических условиях при комнатной температуре, начальная концентрация глутаминовой кислоты составляла 10 мг/л. Максимальная сорбционная емкость составила 6,6 и 5,4 мг/г (степень извлечения 76 и 62 %) для прокаленных при 400°C Mg₂Fe(III)-СДГ и Mg₂Al-FeCit-СДГ с соотношением металлов в металлгидроксидном слое Mg/Fe 4 и 2 соответственно, это можно объяснить частичным восстановлением слоистой структуры СДГ в растворе. Показано, что кинетика сорбции глутаминовой кислоты продуктами термического разложения интеркалированных Mg₂Al- и Mg₂Fe(III),Al-СДГ описывается моделью псевдо-второго порядка, а прокаленным при 400°C Mg₂Fe(III)-СДГ – моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Магнитные свойства Mg₂Al- и Mg₂Fe(III),Al-СДГ, прокаленных при 400°C, и Mg₂Fe(III)-СДГ, прокаленного при 500 и 600°C, сохранялись после сорбции, что позволяет легко отделить сорбент от раствора в магнитном поле.

Литература

1. Jiao, F.; Shuai, L.; Yu, J.; Jiang, X.; Chen, X.; Du, S. Adsorption of glutamic acid from aqueous solution with calcined layered double Mg–Fe–CO₃ hydroxide // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2014. – V.24. – P. 3971.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОЛЬФРАМА С ЖИДКИМ ГАЛЛИЕМ

Григорьев В.Д.^{1,2}, Восмериков С.В.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
zebc98@mail.ru

Известно, что скорость гетерогенной химической реакции зависит от величины контактной поверхности. Для твердофазных компонентов контакт имеет точечный характер, поэтому общая контактная поверхность невелика и процесс носит длительный характер, что приводит к значительному загрязнению продукта материалом мелющих тел и продуктами механохимического взаимодействия компонентов смеси с атмосферой, в которой проводится синтез, что существенно ограничивает применимость метода. Наиболее эффективный путь минимизации этого ограничения – значительное уменьшение времени пребывания веществ в условиях механической активации (МА), что возможно, в частности, за счет увеличения скорости химических реакций.

Одним из наиболее эффективных способов увеличения скорости взаимодействия в гетерофазных системах является увеличение межфазной поверхности исходных компонентов при одном и том же количестве дисперсной смеси. Наибольшая величина контактной поверхности при одном и том же размере частиц твердофазных компонентов может быть достигнута, если одна из составляющих находится в жидком состоянии. В этом случае

контактной поверхностью становится вся суммарная площадь поверхности твердой фазы при условии, что она полностью смачивается жидкостью

Хорошая смачиваемость твердого металла жидким обеспечивает большую контактную поверхность между реагентами. Контактная поверхность при жидкофазном втором компоненте возрастает на несколько порядков по отношению к твердофазному взаимодействию.

Поэтому для таких систем следует ожидать экстремально высоких скоростей механохимического взаимодействия и других отличительных от твердофазного синтеза особенностей.

Анализ литературных данных свидетельствует, что исследованию процесса механохимического синтеза в системах твердый – жидкий металлы не уделялось должного внимания, особенно с системами, имеющими малые теплоты смешения.

Данная работа посвящена исследованию механохимического взаимодействия в системе W-Ga, энтальпия смешения для которой, согласно расчетам по способу Миедемы, составляет 1 кДж/моль.

Система W-Ga мало изучена, равновесная диаграмма состояния для неё пока не разработана. Есть сообщения о существовании очень незначительной растворимости [1] и о появлении при высоких давлениях двух метастабильных интерметаллидов, Ga_5W_2 и Ga_3W_3 , которые при обычных условиях распадаются на элементы [1,2], а также о чрезвычайно низкой коррозии вольфрама в галлии, которая при 1173-1473 К составляет 10^{-6} г/м²·ч (для сравнения коррозия меди в галлии при 373-573 К – 1000 г/м²·ч).

Было проведено исследование взаимодействия вольфрама с жидким галлием как при механической активации, так и без неё. Жидкий галлий в количестве 20 ат.% за несколько минут растекается по поверхности микрометрического порошка вольфрама тонким дифракционно невидимым слоем (рис.1 а), в то время как при 40 ат.% - полностью не растекается (рис.1 б).

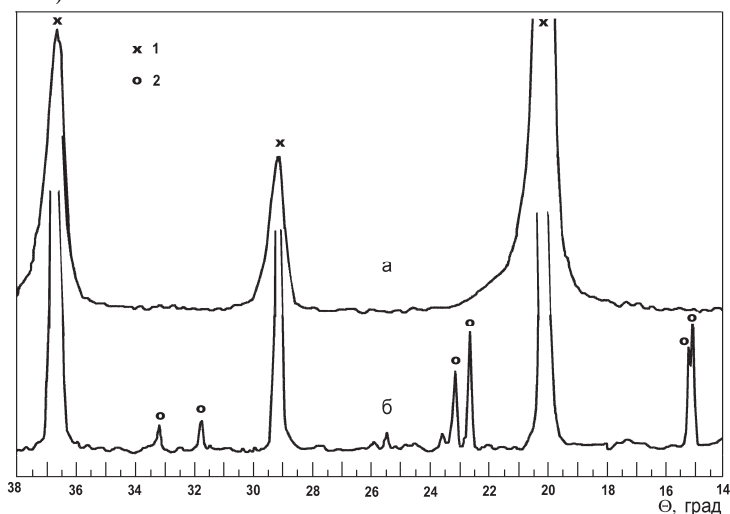


Рис. 1. Рентгенограммы смеси W + 20 ат.% Ga (а) и смеси W + 40 ат.% Ga (б) после выдержки при 37°C в течение 5 ч. 1 – W, 2 – Ga

Однако механическая активация смеси W + 40 ат.% Ga в течение уже минуты также приводит к полному растеканию галлия по поверхности вольфрама, на рентгенограммах фиксируются только отражения вольфрама (рис.2 а), при этом дифракционные отражения галлия исчезают без заметного уширения отражений вольфрама.

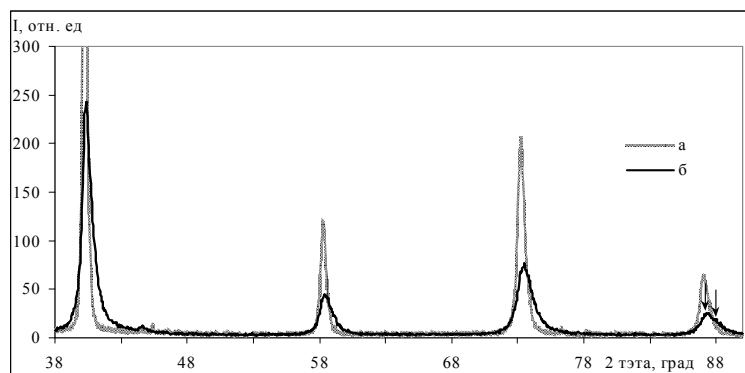


Рис. 2. Рентгенограммы смеси W + 40 ат.% Ga после 1 (а) и 20 мин (б) МА

Отсутствие дифракционных отражений галлия позволяет предположить, что он распределился по поверхности частиц вольфрама чрезвычайно тонким слоем и не имеет своей кристаллической структуры, так как, согласно данным химического анализа, галлий присутствует в системе в исходном количестве.

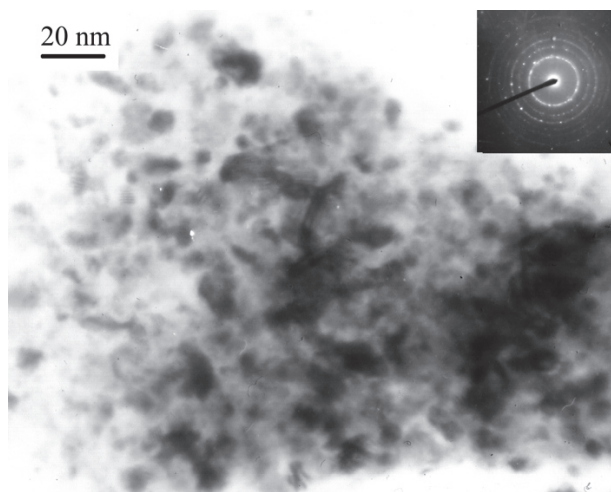


Рис. 3. Микрофотография высокого разрешения образца W + 20 мас.% Ga после активации в течение 20 мин

Дальнейшая активация таких композитов ведет к значительному снижению интенсивности и уширению отражений вольфрама (рис. 2б), а также к расщеплению дифракционного отражения 220. Образующаяся фаза имеет нанометрический размер (рис. 3).

При сравнении дифракционных картин образцов W + Ga после активации в течение одной и 20 мин видно, что при длительной активации появляется явная асимметрия отражений вольфрама, которая свидетельствует о начале формирования твердого раствора W(Ga) (рис. 2).

Таким образом, проведенные исследования позволяют предположить, что при механохимическом взаимодействии твердого металла с жидким идет растекание жидкого по поверхности твердого, в т.ч. и по вновь образующейся в ходе диспергирования, формирование композита, в котором наноразмерный твердый металл покрыт тонким слоем жидкого. Согласно данным электронной микроскопии и рентгеновской дифракции можно сказать,

что внедрение галлия в решетку вольфрама с образованием твердого раствора идет только при достижении зернами последнего некоторого критического наноразмера (в среднем размер твердофазного компонента ~ 10 нм).

Литература

1. Яценко С.П. Галлий. Взаимодействие с металлами. Москва: Наука, 1974. – 219 с.
2. Popova S.V., Fomicheva L.N. Crystallization of tungsten-gallium alloys at high pressure. *Less-Common Metals*, 1981, v. 77, N 1, p. 137-140.
3. Popova S.V. New gallium- and germanium [compounds] of transition metals. *Phys. Scr.*, 1982, v. 1, p. 131-133.

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ ПО АЭРОГЕЛЬНОЙ МЕТОДИКЕ

Герус Ю.Ю.¹, Ильина Е.В.², Бедило А.Ф.^{2,3}, Баннов А.Г.¹

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский технологический институт (филиал), Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, Новосибирск
yurygerus@yandex.ru

Алюминат кальция состава $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7), известный как майенит, благодаря своей весьма необычной структуре обладает рядом уникальных химических и электрофизических свойств, показанных в частности, в работах группы Хосоно [1]. Данный материал состоит из замкнутых сферических полостей с внутренним размером около 0.44 нм, что обуславливает наличие у него собственной наноразмерной пористости. В структуре присутствует положительно заряженный каркас состава $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$, скомпенсированный варьируемой анионной подрешеткой 4X^- . Особенно интересны материалы, в которых $\text{X}^- = \text{O}^-$ или e^- , обладающие высокой химической и каталитической активностью. В связи с этим вызывает интерес разработка методов синтеза образцов майенита с высокой удельной поверхностью [2-4].

В качестве исходных реагентов для синтеза образцов использовался металлический кальций и изопропилат алюминия, при этом соотношение Ca/Al соответствовало стехиометрии фазы майенита. Предварительно получали взвесь метилата кальция путем растворения 0,72 г металлического кальция в 50 мл метанола. Затем в реакционную среду добавляли 4,284 г $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, 100 мл толуола, 40 мл изопропанола с последующим гидролизом смеси раствором соответствующего количества воды в 10 мл изопропанола. В ходе синтеза варьировалось количество добавляемой воды. В зависимости от него полученные образцы обозначены как C12A7-nH₂O, где n соответствует отношению добавленного количества воды к стехиометрическому. Полученный гель перемешивали в течение 16 ч и сушили в автоклаве при температуре 270°C. Полученные аэрогелевые образцы были дополнительно прокалены в атмосфере воздуха при температурах 500 и 900°C.

Удельная поверхность аэрогелей сразу после сушки в автоклаве варьировалась от 330 м²/г у образца C12A7-1H₂O до 90 м²/г у C12A7-5H₂O (Рис. 1). Достаточно высокие значения удельной поверхности сохранялись и после прокалки при температуре 500°C. В то же время прокалка при температуре 900 °C приводила к спеканию образцов и падению удельной поверхности до 15-20 м²/г (Рис. 1). Стоит отметить, что удельная поверхность аэрогелей C12A7-1H₂O после прокалки при 500°C примерно в 2 раза превышала наибольшие значения поверхности образцов майенита, известные из литературы [2].

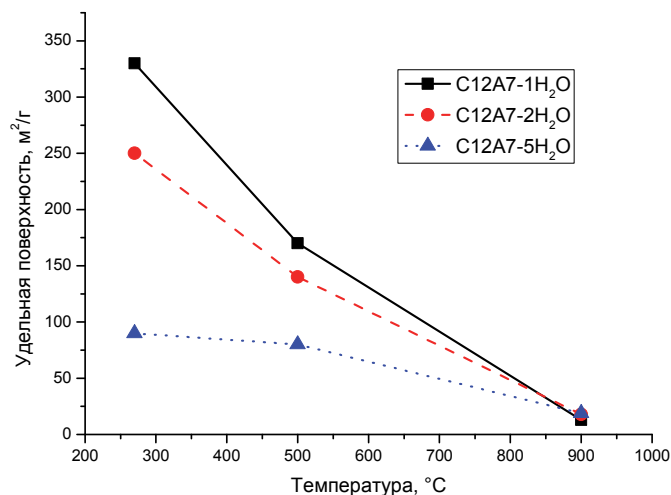


Рис.1. Зависимость удельной поверхности полученных аэрогелей от температуры термообработки

Результаты исследования синтезированных образцов методом рентгеновской дифракции приведены в таблице. Заметим, что во всех образцах сразу после сушки в автоклаве присутствовало небольшое количество кристаллического $\text{Ca}(\text{OH})_2$, который превращался в CaCO_3 после прокалики на воздухе при 500°C и в CaO после последующей прокалики при 900°C .

Кристаллические фазы и средние размеры ОКР, наблюдаемые в синтезированных образцах аэрогелей

	270°C		500°C		900°C	
	Фаза	<D>, нм	Фаза	<D>, нм	Фаза	<D>, нм
C12A7 - 1 H ₂ O	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	5	CaCO_3	20	CaO	40
	Гидроксид CaAl	5	Оксид CaAl	n/o*	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	45
					CaAl_2O_4	35
					$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	40
C12A7 - 2 H ₂ O	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	10	CaCO_3	20	CaO	40
	Гидроксид CaAl	5	Оксид CaAl	n/o*	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	40
	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	35	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	20	CaAl_2O_4	35
C12A7 - 5 H ₂ O	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	15	CaCO_3	30	CaO	55
	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	20	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	20	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	55
	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	45	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30	CaAl_2O_4	30

В образце C12A7-1H₂O помимо $\text{Ca}(\text{OH})_2$ изначально присутствовал исключительно аморфный алюминат кальция, который только после прокалики при 900°C превращался в смесь трех фаз, включая C12A7. В то же время, нам удалось получить фазу майенита со средним размером кристаллитов около 20 нм сразу после сушки в автоклаве при использо-

вании 5-кратного избытка воды. При этом удельная поверхность такого образца была существенно ниже.

Активные центры на поверхности синтезированных оксидов исследовали методом ЭПР с использованием дифениламина в качестве спинового зонда. Перед адсорбцией зонда из раствора в толуоле образцы активировали при температуре 500°C в течение 3 ч.

Спектры ЭПР, наблюдаемые после адсорбции дифениламина на образце C12A7 · 1 H₂O, прокаленном при 500°C и 900°C, приведены на рис. 2. По данным компьютерного моделирования эти спектры представляют собой суперпозицию широкого синглета и триплета со сверхтонким расщеплением на атоме азота с $A_{zz} \sim 16$ Гс (рис. 2, спектр 3). Синглет, по всей видимости, соответствует продуктам поликонденсации дифениламина на слабых электроноакцепторных центрах поверхности [5]. Наличие триплетного сигнала свидетельствует об образовании на поверхности образца дифенилнитроксильных радикалов, образование которых характерно для взаимодействия дифениламина с пероксидными соединениями. Подобные радикалы были обнаружены также при адсорбции дифениламина на поверхности образцов, содержащих фазу майенита [2]. Их образование свидетельствует о существовании заметных концентраций радикалов O⁻ или OH на поверхности высокодисперсных образцов майенита. Высокая концентрация активных центров на поверхности образца, прокаленного при температуре 500°C, свидетельствует о присутствии на поверхности этого рентгеноаморфного образца заметного количества майенитных ячеек, стабилизирующих кислородные радикалы.

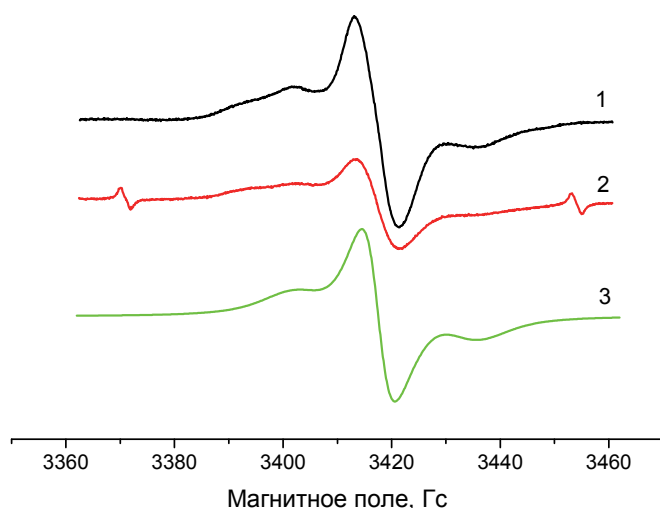


Рис. 2. Спектры ЭПР, наблюдаемые после адсорбции дифениламина на образцах аэрогелей C12A7·1 H₂O, прокалённых при температурах 500°C (1) и 900°C (2), и модельный спектр ЭПР (3)

Работа выполняется при поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

Литература

1. Hayashi K., Matsuishi S., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor // Nature. – 2002. – V. 419. – P. 462-465.
2. Volodin A.M., Bedilo A.F., Stoyanovskii V.O., Zaikovskii V.I. High-temperature synthesis of finely dispersed oxide materials and C12A7:e electrides in carbon nanoreactor conditions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – V. 9. – P. 558-567.

3. Meza-Trujillo I., Devred F., Gaigneaux E.M. Production of high surface area mayenite (C12A7) via an assisted solution combustion synthesis (SCS) toward catalytic soot oxidation // *Materials Research Bulletin*. – 2019. – V. 119. – 110542.

4. Ilyina E.V., Gerus Y.Y., Cherepanova S.V., Bedilo A.F. Synthesis of C12A7 calcium aluminate aerogels // *Materials Letters*. – 2021. – V. 293 – 129699.

5. Bedilo A.F., Shuvarakova E.I., Rybinskaya A.A., Medvedev D.A. Characterization of electron-donor and electron-acceptor sites on the surface of sulfated alumina using spin probes // *J. Phys. Chem. C* – 2014. – V. 118 – P. 15779-15794.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УРСОЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ МЕТОДОМ DPPH

Цимбулова Е.А.¹, Попов С.А.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
г. Новосибирск, etsimbulova@mail.ru

Биологическая активность пентациклических тритерпеноидов (ПТ) является пристальным объектом многочисленных исследований. ПТ, в том числе урсоловая кислота, выделяемая из различных дикорастущих и культурных растений, активно используется при разработке новых средств, обладающих противовоспалительными, антиоксидантными, цитотоксическими свойствами [1]. Гибридные производные, сочетающие структурные элементы доступных полифенолов и тритерпеноидов – галловую кислоту и урсоловую кислоту – представляют интерес как перспективные антиоксиданты и соединения с противоопухолевыми свойствами [2].

The biological activity of pentacyclic triterpenoids (PT) has been the focus of numerous studies. PT, including ursolic acid, isolated from various wild and cultivated plants, is actively used in the development of new agents with anti-inflammatory, antioxidant, and cytotoxic properties. Hybrid derivatives combining structural elements of available polyphenols and triterpenoids - gallic acid and ursolic acid - are of interest as promising antioxidants and compounds with antitumor properties.

Целью настоящей работы было получение новых гибридных производных урсоловой и галловой кислот, изучение их антиоксидантных свойств *in vitro*. Были исследованы следующие реакции:

1) Моно- и диацелирование метилгаллата в реакции ацетата урсолоилхлорида (схема 1).

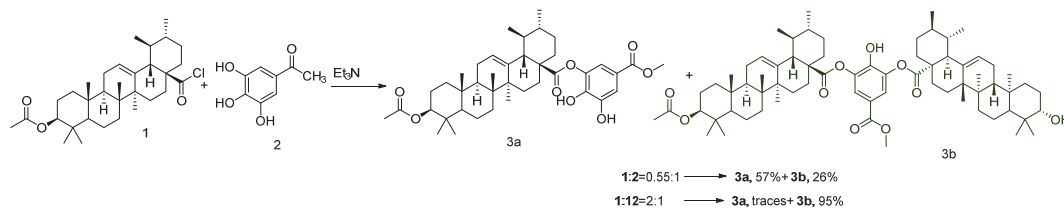


Схема 1. Реакция 3β-ацетокси-урс-12-ен-28-оилхлорида **2b** с метилгаллатом **1b**

Реакция ацетата урсолоилхлорида **1** с избытком метилгаллата **2** в присутствии Et₃N привела к смеси продуктов моно- и диацелирования **3a** (57 %) и **3b** (26 %) в пересчете на хлорангидрид **1**. Использование двойного количества хлорангидрида **1** привело к почти количественному образованию продукта диацелирования **3b**.

2) Ацилирование метил-3-гидрокси-4,5-((R,S)-метоксиметилендиокси) бензоата **4** урсолоилхлорид ацетатом **1** с последующим кислотным гидролизом до соединения **3a**.

Продукты ацилирования были идентифицированы методом ЯМР-спектроскопии.

Антиоксидантную способность соединений – активность по гашению радикалов методом DPPH – измеряли с помощью спектрофотометрического анализа при длине волны 517 нм. Проводили реакцию растворов 1,1-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH) в метанольных растворах с полученными соединениями. Активность гибридных соединений урсоловой кислоты по улавливаю радикалов DPPH сравнивали с референтными антиоксидантами, аскорбиновой кислотой и галловой кислотой.

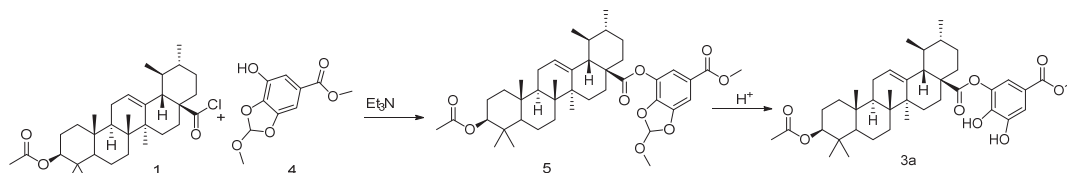


Схема 2. Ацилирование метил-3-гидрокси-4,5-((R,S)-метоксиметилендиокси) бензоата 4 урсолоилхлорид ацетатом 1 с последующим кислотным гидролизом

Данные по поглощению DPPH синтезированных соединений, урсоловой, аскорбиновой и галловой кислот представлены как IC₅₀ (таблица).

Антиоксидантная активность гибридов урсоловой кислоты и галловой кислоты по методу DPPH

№	Исследуемое вещество	Антиоксидантная активность IC ₅₀ , μM
1	Аскорбиновая кислота	23,8±1,3
2	Галловая кислота	12,3±0,73
3	Урсоловая кислота	Не активна
4	Продукт одинарного ацилирования 3a	6,3±0,22
5	Продукт двойного ацилирования 3b	176,4±5,3

Наибольшая активность DPPH была обнаружена для 3a, который даже в абсолютных значениях был сопоставим с действием аскорбиновой кислоты и уступал только галловой кислоте.

Литература

- Jing Xu, Synthesis of triterpenoid derivatives and their anti-tumor and anti-hepatic fibrosis activities / Jing Xu, Xude Wang, Hongyu Zhang, Jiayin Yue, Yuanyuan Sun, Xiaoshu Zhang & Yuqing Zhao // Journal Natural Product Research. – 2018. – С. 8.
- Melanie N. Laszczyk. Pentacyclic Triterpenes of the Lupane, Oleanane and Ursane Group as Tools in Cancer Therapy / Planta Med. – 2009. – V. 75. – pp. 1549–1560.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЧАСТИЦ ПОРОШКА Ti – 25 вес.% TiN ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ГТН И ХГН МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Дроздов В.О., Чесноков А.Е., Смирнов А.В.

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1
E-mail: drozdov@itam.nsc.ru*

В настоящее время в практике многих направлений науки и техники (металлургии, химии, напылении покрытий, биомедицине и т.д.) все более интенсивно проводятся исследования по влиянию на структурные, физические, механические электрические и другие свойства конечного продукта добавление в исходный материал ультрадисперсных частиц. Например, в современной литейной и сварочной промышленности в качестве модифицирующих добавок используют от 0,01 до 0,05 весовой доли ультрадисперсных частиц на основе нитрида титана, карбонитрида титана, карбида кремния, оксида алюминия и многих других. В процессе охлаждения наночастицы служат дополнительными центрами кристаллизации, которые формируют мелкодисперсную глобулярную структуру сплава. Такое изменение структуры приводит к увеличению твердости и повышению механических свойств материала [1, 2]. Известно, что исходные ультрадисперсные частицы тугоплавких соединений имеют низкую смачиваемость расплавом; в результате они не могут служить эффективными центрами кристаллизации. Основные методы получения композиционных частиц это – механическая обработка порошков в высокоэнергетических мельницах планетарного типа; получение композиционных компактов высокотемпературным спеканием из порошковой смеси; с использованием распылительной сушки; синтез химических соединений в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза; плакирование вакуумно-дуговым способом частиц пленками металлов. Отдельно необходимо отметить метод обработки в плазменной струе специально подготовленных композиционных порошковых гранул. Результатом плазменной обработки являются сферические, в том числе полые композиционные частицы декамикронного размера, в объеме которых равномерно распределены ультрадисперсные твердые включения карбидов и нитридов [3, 4]. К недостаткам данного метода можно отнести высокую трудоемкость и низкую производительность получения гранулированного порошка.

Целью работы является определение режима обработки порошка титана и нитрида титана, при котором ультрадисперсные частицы нитрида титана будут встроены в металлическую матрицу агломерированной частицы с размером основной фракции от 40 до 90 мкм.

В работе использовали порошок титана (марки ПТС – 1) и керамический порошок нитрида титана. Исходные частицы порошка титана имеют форму дендритов, со средним размером 101 мкм. Частицам нитрида титана характерна осколочная форма со средним размером 1,24 мкм. Определение гистограмм объемного распределения частиц по размерам проводилось на лазерном дифракционном анализаторе LS 13 320 (Beckman Coulter). Механическую обработку порошковой смеси титана с добавлением 25 вес. % частиц порошка нитрида титана, проводили в высокоэнергетической планетарной мельнице «Активатор – 2SL» в воздушной атмосфере в течение 1, 3, 6 и 9 минут с параметрами обработки: масса загружаемых шаров – 160 г для каждого барабана; ускорение мелющих тел – 117 g; масса загрузки обрабатываемого материала – 20 г. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 5 мм.

На рис. 1, а приведены экспериментальные зависимости, характеризующие изменение объёмного размера частиц порошковой смеси титана и нитрида титана в зависимости от

времени её механической обработки. Частицы титана при нагреве, обусловленном деформацией материала при соударении с мелющими телами, становятся более пластичными, взаимодействуют друг с другом и образуют агломераты больших размеров. При совместной механической обработке частиц пластичного металла и частиц порошка нитрида титана в начальный момент времени происходит их перемешивание, затем наблюдается рост агломерированных частиц. Дальнейшая механическая обработка смеси порошков сопровождается уменьшением объёмного размера частиц. В этом случае поведение частиц нитрида титана подобно роли поверхностно активного вещества при механической обработке материалов [5].

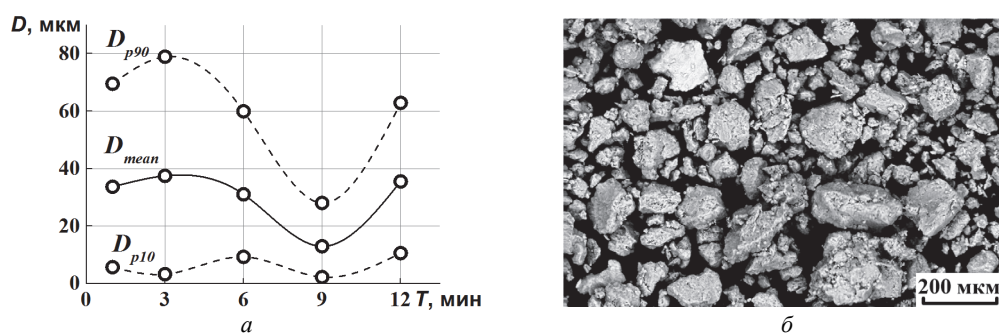


Рис. 1. Изменение объёмного размера частиц по размерам (а) и (б) общий вид механически обработанных частиц в течение 3 мин

Рентгенограммы механически обработанных частиц получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker Corporation, США) с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ – излучения, которые достаточно корректно идентифицируются – дифракционные пики практически совпадают с табличными значениями элементов титана и нитрида титана. Уширение и размытие пиков в течение всего времени механической обработки не наблюдается, следовательно, происходит только перемешивание порошков с образованием агломерированных частиц без химического превращения (см. рис. 2).

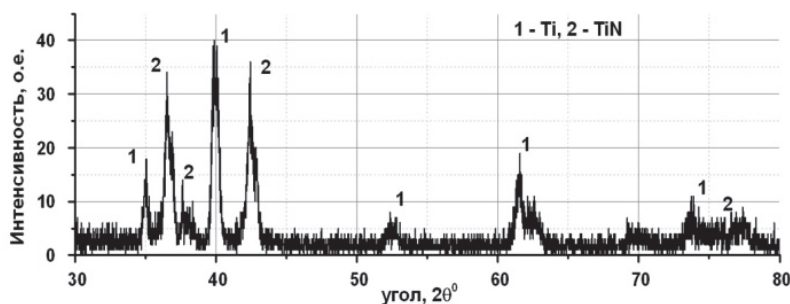


Рис. 2. Рентгенограмма механически обработанных частиц в течение 3 мин

Методом элементного анализа были получены карты распределения элементов по поверхности механически обработанных частиц. На рис. 3. Представлен элементный анализ механически обработанных композиционных частиц в течение 3 мин, необходимо отметить равномерное распределение титана и азота.

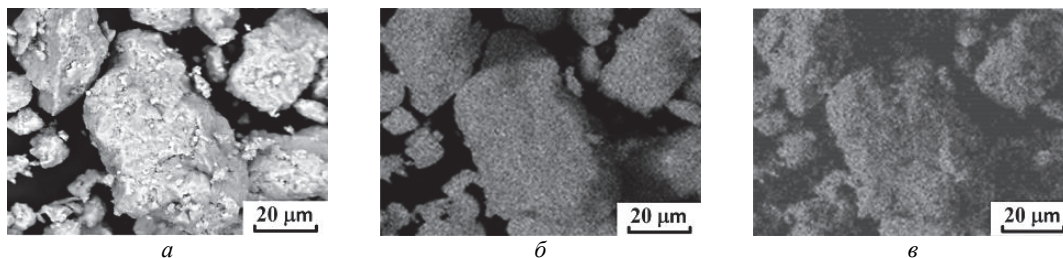


Рис. 3. Элементный анализ механически обработанных композиционных частиц в течение 3 мин, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии: (а) анализируемая область, (б) распределение фазы титана и (в) фазы азота по поверхности частиц

Результаты исследований получены частично при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (код проекта № 19 – 19 – 00335) и частично за счет Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021-2023 годы (проект – 121030500137-5) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Механика" (Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН).

Литература

1. Cherepanov A.N., Drozdov V.O., Mali V.I., Malikov A.G., and Orishich A.M. Studying the laser welding of porous metals with the application of compact inserts and nanopowders // *Physics of Metals and Metallography*. –2021. –Vol. 122 No. 3. –P. 301-306.
2. Cherepanov A.N., Orishich A.M., Ovcharenko V.E., Malikov A.G., Drozdov V.O., Pshenichnikov A.P. Influence of modifying nanoadditives on the properties of a multilayer composite coating obtained by laser surfacing // *Physics of Metals and Metallography*. –2019. –Vol. 120 No. 1. –P. 101-106.
3. Drozdov V.O., Chesnokov A.E., Cherepanov A.N., Smirnov A.V. Study of the formation of nanostructured composite powders in a plasma jet // *Thermophysics and Aeromechanics*. –2019. –Vol. 26. No. 5. –P. 739-744.
4. Chesnokov A.E., Smirnov A.V. Peculiarities of the formation of the internal structure of cermet particles during plasma processing // *Inorganic Materials*. –2019. –Vol. 55 No. 4. –P. 395-400.
5. Chesnokov A.E., Smirnov A.V., Vidyuk T.M. Influence of surface active agent on the size of metal powder particles during their ball milling in a planetary mill // *Journal of Physics: Conference Series: XVI All-Russian Seminar with international participation "Dynamics of Multiphase Media" (Novosibirsk, 30 Sept. - 5 Oct. 2019)*. –S.l.: IOP Publishing, 2019. –Vol. 1404. –P. 012011(4).

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА V_4C-ZrV_2 КАРБИДОБОРНЫМ МЕТОДОМ

Гудыма Т.С.¹, Крутский Ю.Л.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}, Баннов А.Г.¹, Апарнев А.И.¹

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

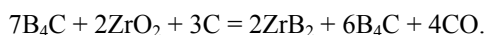
²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: gudymatan@mail.ru

Карбид бора характеризуется уникальным сочетанием низкой плотности ($2,52 \text{ г/см}^3$), высокой твердости (до 40 ГПа), химической инертности, высокой температуры плавления (2450°C), вследствие чего керамика из этого соединения нашла применение в ряде областей современной техники [1]. Однако получение плотной керамики на основе V_4C затруднительно из-за низкого значения коэффициента самодиффузии, низкой пластической деформации этого соединения и высокого сопротивления скольжения между его зернами [2]. Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик керамики на основе V_4C является

использование модифицирующих добавок диборидов переходных металлов. Их присутствие активирует процесс спекания за счет снижения энергии активации, что приводит к уменьшению размеров зерен, увеличению плотности, прочности и трещиностойкости спеченных композиций. Для этой цели часто используется диборид циркония. Возможны следующие способы изготовления композиционных порошков, используемых для приготовления керамики V_4C-ZrB_2 : а) смешивание карбида бора и диборида циркония [3]; б) смешивание бора, углерода и циркония [4]. Особенностью процессов а) и б) является необходимость тщательного смешения шихтовых материалов перед спеканием. При карбидоборном восстановлении оксида циркония при избытке карбида бора эта необходимость отпадает, поскольку образовавшиеся частицы диборида циркония явно будут равномерно распределены в матрице карбида бора. Сведения о получении шихты из карбида бора и диборида циркония таким способом в литературе отсутствуют.

Цель работы - изучение изменений, происходящих в шихте из карбида бора, диоксида циркония и углерода при ее нагреве для определения температуры полного превращения реагентов.

Для исследования была выбрана шихта для получения композиционного порошка состава, мол. %: $75B_4C - 25ZrB_2$ при осуществлении реакции



Эксперименты проводились в индукционной печи тигельного типа ВЧ-25АВ в среде аргона для предотвращения нежелательного азотирования карбида бора и образующегося диборида циркония. Время выдержки во всех случаях составляло 20 мин. Давление в реакторе было сопоставимо с атмосферным. Поскольку определение парциального давления оксида углерода в газовой смеси $Ar + CO$ было в данных условиях невозможно, температуры начала восстановления для данной реакции определялись для разных давлений CO . Результаты термодинамических расчетов приведены на рис. 1.

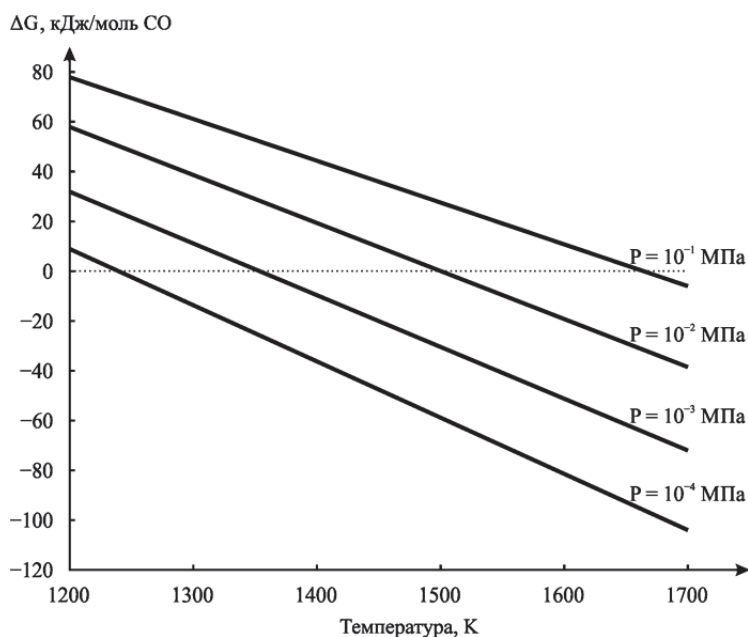


Рис. 1. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакции карбидоборного восстановления диоксида циркония для разных давлений CO

Из расчетов следует, что величина изобарно-изотермического потенциала реакции карбидоборного восстановления диоксида циркония при давлениях CO, МПа: 0,0001; 0,001; 0,01 и 0,1 составляет, К: 1240, 1340, 1510 и 1660. Для обеспечения полноты протекания реакции боридообразования могут потребоваться более высокие температуры. Расчетная убыль массы при полном протекании данной реакции составляет 16,62 масс.%. С учетом незначительного содержания примесей в реагентах (примерно по 1 масс. %) она будет немного ниже.

Термообработка шихт проводилась при температурах, °С: 1000, 1200, 1400 и 1650.

Из полученных результатов (табл.) следует, что реакция боридообразования начинается уже при температуре 1000 °С, однако явно завершается полностью только при температуре 1650 °С.

**Результаты экспериментов по синтезу образцов порошковых материалов состава, мол.%:
75B₄C-25ZrB₂ при различных температурах**

Температура синтеза, °С	Масса шихты, г	Масса твердых продуктов реакции, г	Убыль массы, г	Потеря массы фактическая, %
1000	3,125	3,098	0,027	0,86
1200	3,103	3,062	0,041	1,32
1400	3,289	3,212	0,077	2,34
1650	12,721	10,749	1,972	15,50

Для определения фазового состава порошковых композиционных материалов, полученных при разных температурах был проведен рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы образцов представлены на рис. 2.

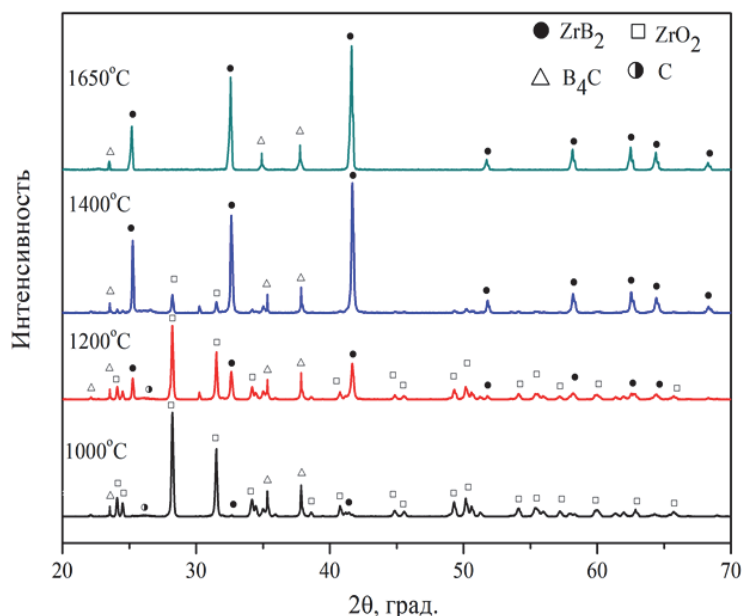


Рис. 2. Дифрактограммы образцов порошковых материалов B₄C-ZrB₂, синтезированных при разных температурах

Анализ дифрактограмм показывает, что при температурах синтеза 1000 и 1200°C отчетливо видны пики непрореагировавших фаз ZrO_2 и C, имеются лишь незначительные пики, соответствующие фазе ZrB_2 . При температуре синтеза 1400°C пики фазы ZrO_2 еще присутствуют на дифрактограмме, при этом наблюдается явное наличие целевых фаз ZrB_2 и B_4C . При температуре 1650 °C процесс протекает полностью и на дифрактограмме присутствуют пики только целевых фаз.

На рис. 3 приведены снимки растровой электронной микроскопии (РЭМ) образцов порошковых материалов, синтезированных при температурах 1000, 1200, 1400 и 1650 °C.

На снимках образцов, полученных при температурах 1000, 1200 и 1400 °C, можно наблюдать наличие разнородных частиц, часть из которых имеет осколочную форму. Образец, полученный при температуре 1650 °C, имеет однородные агрегированные частицы, размер которых не превышает несколько микрон.

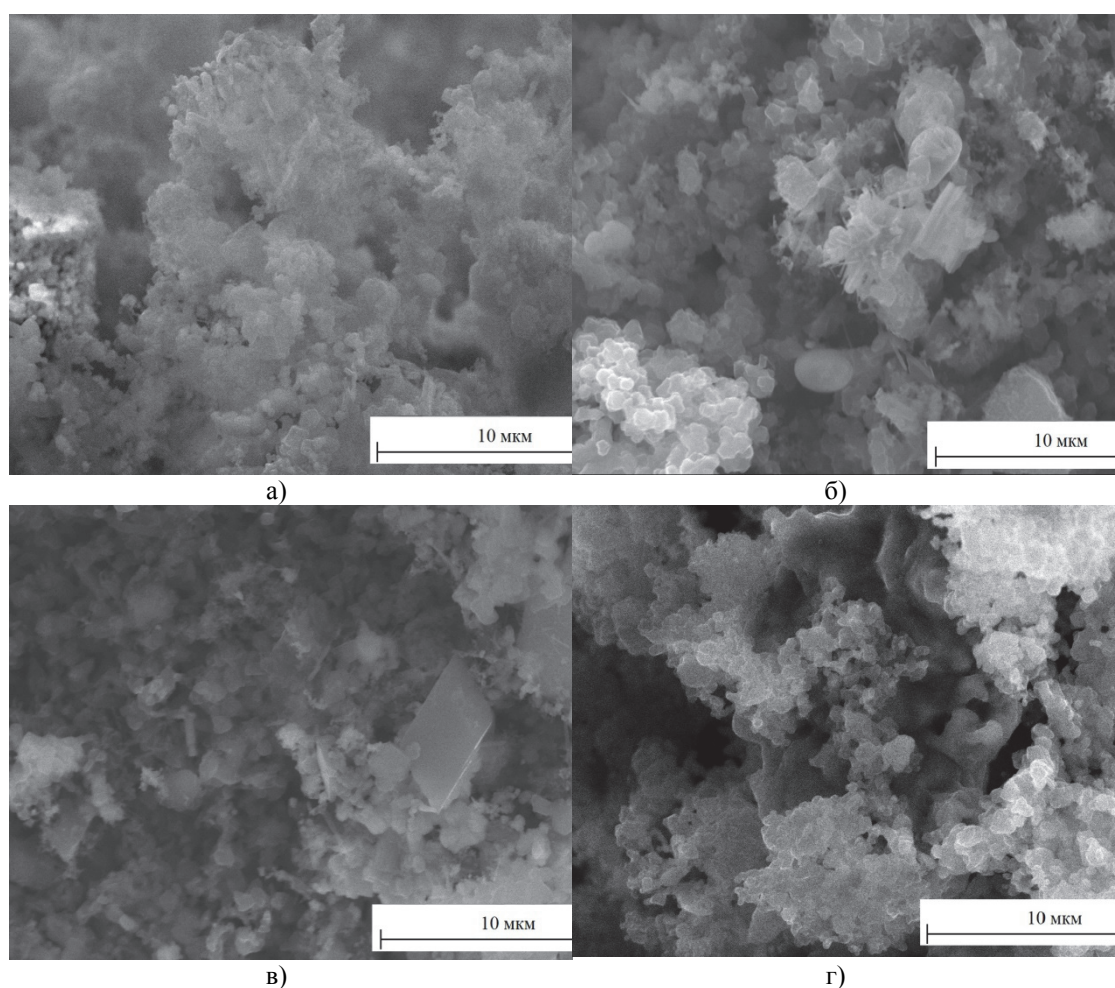


Рис. 3. Снимки РЭМ порошковых материалов B_4C-ZrB_2 , синтезированных при температурах, °C: 1000 (а), 1200 (б), 1400 (в), 1650 (г)

Таким образом, оптимальной температурой получения композиционного порошка карбид бора – диборид циркония карбидоборным восстановлением диоксида циркония

является 1650 °С. Полученные экспериментальные данные очень хорошо совпадают с расчетными, полученными термодинамическим моделированием (полное превращение реагентов в целевые соединения происходит при температурах выше 1540 °С) [5].

Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

1. Zhang, X. // Effect of pressure on densification behavior, microstructures and mechanical properties of boron carbide ceramics fabricated by hot pressing. X. Zhang, H. Gao, Z. Shang, R. Wen, G. Wang, J. Mu, H. Che // *Ceramics International*. 2017. V. 43. P. 6345–6352
2. Zhang W., Yamashita S., Kita H. Progress in pressureless sintering of boron carbide ceramics – a review // *Advances in Applied Ceramics. Structural, Functional and Bioceramics*. 2019. V. 118. P. 222–239.
3. Mestvirishvili Z, Bairamashvili I, Kvatchadze V., Rekhviashvili N. Thermal and mechanical properties of B₄C-ZrB₂ ceramic composite // *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2015. V. 5. No. 9-10. P. 385–393.
4. Shcherbakov V. A., Gryadunov A.N., Alymov A.I. Synthesis and characteristics of the B₄C–ZrB₂ composites // *Letters on Materials*. 2017. V. 7. № 4. P. 398–401.
5. Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Uvarov N.F. Determination of the optimal temperature range for synthesis of B₄C–TiB₂ and B₄C–ZrB₂ powder composite materials // *Materials Today: Proceedings*. 2020. V. 31, pt. 3.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ TiC-Cu ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ СПЕКАНИЕМ СМЕСЕЙ Ti-Cu-C(САЖА) и Ti-Cu-C(ГРАФИТ)

Видюк Т.М.^{1,2}, Дудина Д.В.^{1,3,4}, Корчагин М.А.^{1,4}, Гаврилов А.И.¹, Ухина А.В.¹, Буланова У.Э.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия*

⁴*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
Научный руководитель – д.т.н. Дудина Д.В.
e-mail: vidyuk@itam.nsc.ru

На процесс синтеза in-situ композитов электроискровым спеканием (ЭИС) оказывают влияние структура и фазовый состав порошковой смеси. За счет малых времен выдержки при ЭИС возможно сохранение мелкозернистой структуры частиц, полученных при механической обработке в высокоэнергетической мельнице. Необходимо отметить, что в отличие от других методов спекания, при ЭИС может происходить локальное плавление материала на контактах между частицами при пропускании электрического тока через порошковую насыпку.

В данной работе титан и углерод являются реагентами для синтеза упрочняющих частиц карбида титана в медной матрице. Характеристики материала-источника углерода могут влиять на процесс механической обработки порошковой смеси, а также на синтез композитов при спекании. Целью данной работы является исследование процессов структурообразования при механической обработке и последующем ЭИС смесей Ti-Cu-C(сажа) и Ti-Cu-C(графит).

Композиты 36 об.% TiC-Cu были получены с использованием двух источников углерода: сажи и графита. Сажа представляет собой субмикронные сферические частицы аморфного углерода, а графит имеет ярко выраженное пластинчатое строение (толщина пластинок менее 1 мкм). Реакционные смеси титана, углерода и меди обрабатывали в высокоэнергетической шаровой мельнице АГО-2 в течение 2-10 мин. Спекание подготовленных смесей проводили в установке SPS Labox-1575, Япония, при пропускании электрического тока с приложением давления.

В работе [1] нами было установлено, что с увеличением продолжительности мехобработки смесей Ti-Cu-C(сажа), форма получаемых частиц изменяется от пластинчатой к сферической. Такое же изменение морфологии частиц наблюдается и при мехобработке смесей, где в качестве источника углерода используется графит. Однако структура агломератов, получаемых при малых временах обработки, существенно отличается при использовании разных источников углерода. Графит, как материал, обладающий низким коэффициентом трения в парах с металлами, приводит к скольжению частиц компонентов смеси друг относительно друга при мехобработке в барабанах мельницы. В смесях Ti-Cu-C(графит) перемешивание компонентов при обработке в мельнице происходит медленнее, чем в смесях с сажой. Кристаллиты меди и титана в мехобработанных смесях в случае с графитом оказываются более крупными, чем в случае с сажой.

Тепловой взрыв в смесях Ti-Cu-C(графит) при нагреве становится возможным после 5 мин мехобработки, когда достигается достаточный уровень перемешивания компонентов. В смесях с сажой тепловой взрыв происходит уже после 3 мин обработки [2], что связано с более равномерным распределением реагентов, по сравнению со смесями с графитом.

Распределение частиц TiC в спеченных композитах определяется распределением углерода в реакционной смеси [3]. Неравномерное распределение графита в смеси при малых временах мехобработки приводит к образованию слоистой структуры композита TiC-Cu при спекании (Рис. 1). Карбид титана находится в прослойках между областями, богатыми медью. Использование сажи в качестве источника углерода приводит к более равномерному перемешиванию смеси в мельнице и получению композита TiC-Cu, в котором присутствуют частицы карбида титана сферической формы размером менее 1 мкм (Рис. 2).

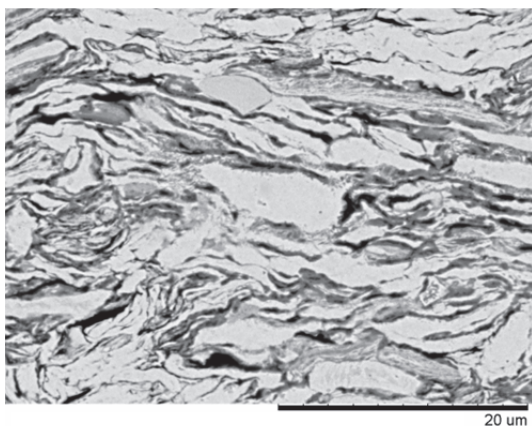


Рис. 1. Структура композита TiC-Cu, полученного при электроискровом спекании смеси Ti-Cu-C(графит), мехобработанной в течение 3 мин

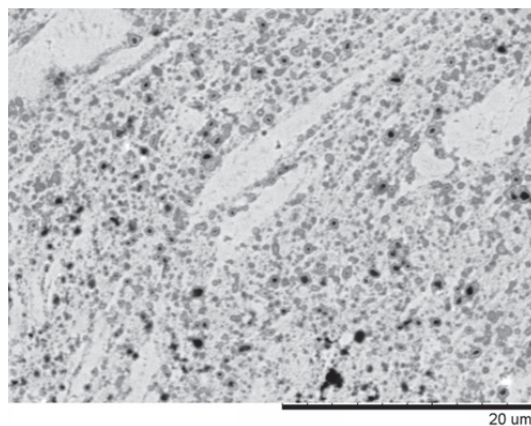


Рис. 2. Структура композита TiC-Cu, полученного при электроискровом спекании смеси Ti-Cu-C(сажа), мехобработанной в течение 3 мин

Независимо от используемого источника углерода, при ЭИС частиц, форма которых близка к сферической (после 5-10 мин мехобработки), происходит локальное плавление материала на межчастичных контактах. Образование расплава при спекании сферических частиц, площадь контакта которых очень мала, обусловлено действием электрического тока. Области, образовавшиеся при плавлении, представляют собой островки меди, свободные от частиц карбида титана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90035.

Литература

1. Vidyuk T.M., Dudina D.V., Korchagin M.A., Gavrilov A.I., Skripkina T.S., Ukhina A.V., Anisimov A.G., Bokhonov B.B. Melting at the inter-particle contacts during Spark Plasma Sintering: direct microstructural evidence and relation to particle morphology // *Vacuum*, Vol. 181, 2020, Art. 109566.
2. Dudina D.V., Vidyuk T.M., Gavrilov A.I., Ukhina A.V., Bokhonov B.B., Legan M.A., Matvienko A.A., Korchagin M.A. Separating the reaction and spark plasma sintering effects during the formation of TiC–Cu composites from mechanically milled Ti–C–3Cu mixtures // *Ceramics International*, Vol. 47, No. 9, 2021, pp. 12494–12504.
3. Dudina D.V., Vidyuk T.M., Korchagin M.A., Gavrilov A.I., Bulina N.V., Esikov M.A., Datekyu M.E., Kato H. Interaction of a Ti-Cu alloy with carbon: synthesis of composites and model experiments // *Materials*, Vol. 12, No. 9, 2019, Art.1482.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ С12А7 И КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/C12A7

Трегубова К.В.¹, Бедило А.Ф.^{2,3}, Шуваракова Е.И.^{2,3}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³Новосибирский технологический институт (филиал) Российского государственного университета

им. А.Н. Косыгина, Новосибирск, Россия

E-mail: karitregubova@yandex.ru

Уникальные химические и электрофизические свойства майенита были открыты и исследованы в многочисленных работах группы Н. Hosono [1, 2]. Эти соединения содержат стабильный катионный каркас $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ и подвижную анионную подрешетку 4X^- . Химические и электрофизические свойства получаемых материалов можно варьировать в широком диапазоне заменой анионов X^- . Таким образом, материалы с решеткой майенита являются своеобразными цеолитами наоборот, где положительный заряд каркаса компенсируется отрицательным зарядом анионной подрешетки. Особый интерес вызывают материалы, содержащие в своем составе активные радикальные формы кислорода O^- и O_2^- , которые могут выступать в качестве поставщика реакционноспособных форм кислорода для химических и каталитических реакций окисления [2].

Целью данной работы было синтезировать высокодисперсные образцы майенитов состава $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, получить нанесенные образцы с концентрацией палладия 0,3 и 1 мас.%, изучить полученные катализаторы в реакции окисления СО и исследовать активные центры на поверхности синтезированных материалов методом ЭПР спиновых зондов.

В традиционной методике синтеза С12А7 материалов в качестве прекурсора используется механическая смесь Al_2O_3 и CaO , из которой получают расплав С12А7 при ($T = 1500\text{-}1600$ °С) с последующей модификацией полученного после охлаждения стекла (либо монокристалла) анионами при температурах 1000-1300°С. Получаемые материалы подходят для физических исследований и приложений (эмиссионные, оптические и электрофизические свойства). Однако, крайне неэффективные материалы при использовании в химических реакциях либо в качестве носителей катализаторов. Поэтому в последнее время появляется всё больше работ, посвященных синтезу высокодисперсных образцов с фазой майенита [3-5].

Для синтеза майенита в водной среде, использовали смеси высокодисперсных гидроксидов алюминия и кальция в качестве прекурсоров. Гидроксид кальция в активной форме получали растворением CaO в водной суспензии, содержащей взвесь гидроксида алюминия в требуемом стехиометрическом соотношении, с последующим перемешиванием в течение 10 часов. В результате наблюдалось образование высокодисперсного смешанного гидроксида алюминия и кальция. Затем осадок сушили при температуре 110°С и прокаливали на воздухе при 500 и 900 °С. Такая методика дает

возможность существенно снизить температуру синтеза C12A7 и получать нанокристаллические материалы с кристаллической структурой майенита и удельной поверхностью около $80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Образцы с нанесенным палладием (0,3% и 1%) готовили методом пропитки по влагеёмкости водным подкисленным раствором нитрата палладия. Образцы майенита, прокаленного при температуре 500°C , пропитывали рассчитанным количеством раствора нитрата палладия, сушили при температуре 110°C и прокаливали при 500°C .

Для исследования активных центров на поверхности полученных материалов применяли метод ЭПР спиновых зондов, который заключается в селективном взаимодействии специально подобранных молекул с активными центрами с образованием катион-радикалов или анион-радикалов, детектируемых методом ЭПР. Образцы помещали в ампулу для исследования методом ЭПР, активировали на воздухе при заданной температуре, затем проводили адсорбцию зонда и измеряли концентрацию активных центров.

Для тестирования электроноакцепторных центров (способных принимать электрон от ароматической молекулы с образованием катион-радикала) применяли раствор фенотиазина ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}$) в толуоле. Для тестирования электронодонорных центров (способных отдавать электрон ароматической молекуле с образованием анион-радикала) применяли раствор тринитробензола ($\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$) в толуоле. Спектры, полученные при измерении методом ЭПР, представлены на рис. 1.

В согласии с результатами, полученными ранее [3], на поверхности всех исследованных образцов алюминатов кальция присутствовали слабые электроноакцепторные центры, способные ионизовать фенотиазин, а также электронодонорные центры, на которых образуются анион-радикалы тринитробензола. После прокалки при температуре 900°C их концентрация была ниже ввиду снижения удельной поверхности. При этом нанесение палладия не оказывало существенного влияния на их активных центров.

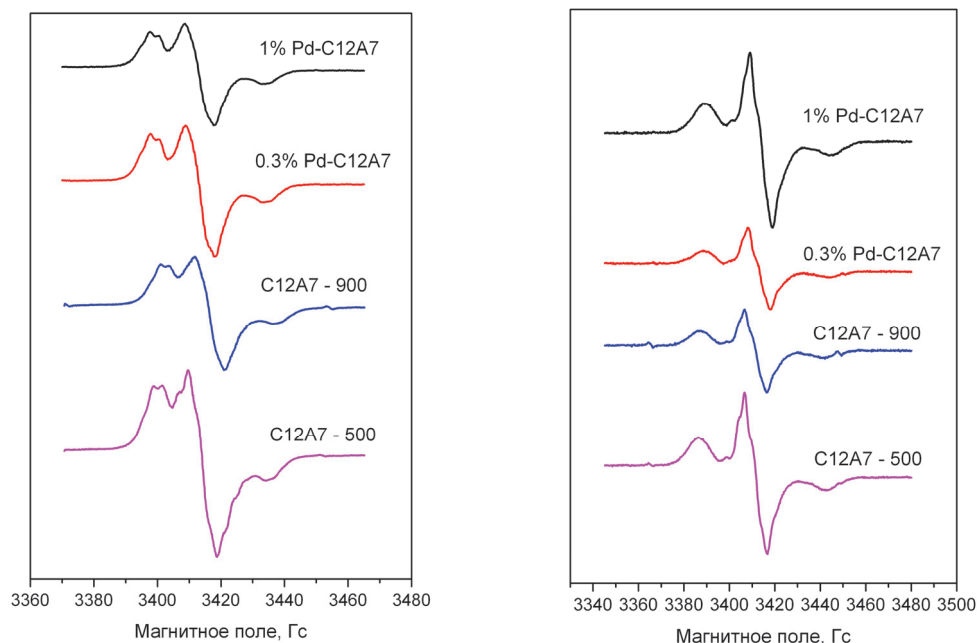


Рис. 1. Спектры ЭПР, полученные после адсорбции фенотиазина (слева) и тринитробензола (справа) на синтезированных образцах

Синтезированные образцы катализаторов были исследованы в реакции окисления CO в условиях, близких к условиям работы дизельных двигателей. Использованная смесь содержала 0,15 об.% CO,

14 об.% O₂, 0,01 об.% NO, 5 об.% воды в азоте. Скорость потока составляла 0,3 л/мин. При этом проводилось несколько испытаний с постепенным повышением температуры реакции от 50°C до температуры 320°C (серии 1 и 2), 600°C (серии 3 и 4) и 800°C (серии 5 и 6).

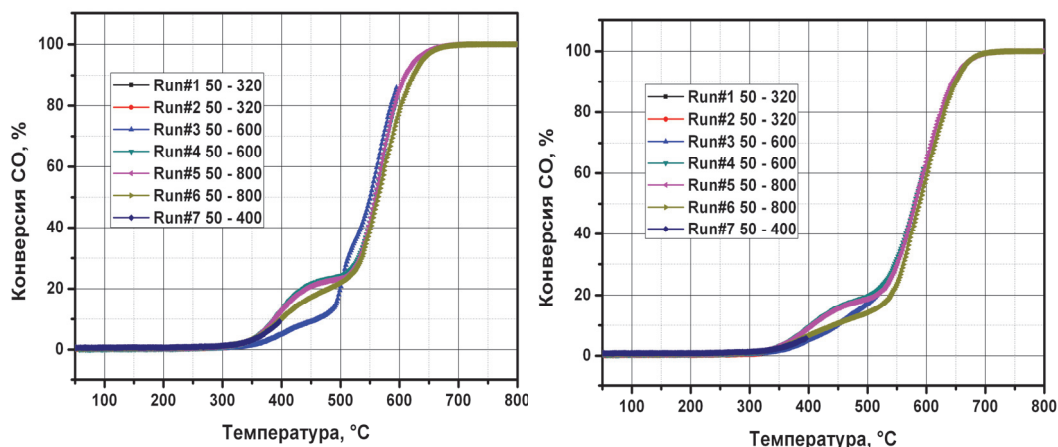


Рис. 2. Зависимость конверсии СО от температуры в условиях каталитической реакции на образцах С12А7, прокаленных при 500°C (слева) и 900 °С (справа)

Образцы С12А7 без палладия не проявили существенной каталитической активности в реакции окисления СО (рис. 2). Хотя обращает на себя внимание существование плеча при температуре около 400°C, по-видимому, связанного с каталитическим образованием кислородных радикалов на поверхности майенита. Нанесение палладия и увеличение концентрации с 0,3 до 1 масс.% приводит росту каталитической активности и снижению T₅₀ (рис. 3). При этом каталитическая активность таких образцов несколько уступала активности лучших образцов Pd/Al₂O₃ и Pd/ZrO₂, изученных ранее.

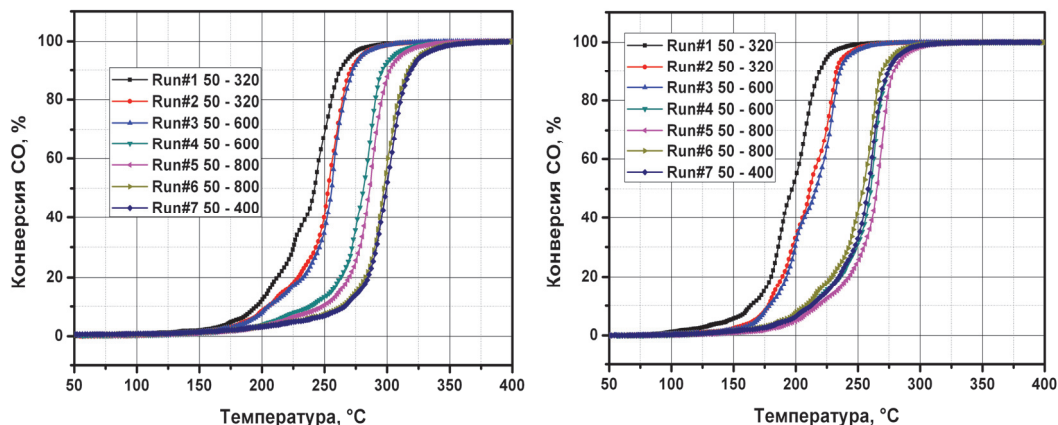


Рис. 3. Зависимость конверсии СО от температуры в условиях каталитической реакции на образцах С12А7 с нанесенным палладием 0,3%(слева) и 1% (справа)

Работа выполняется при поддержке РФФИ (Грант 19-03-00834).

Литература

1. Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor / K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono // Nature. – 2002. – V. 419. – P. 462-465.
2. Microporous crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ encaging abundant O- radicals / K. Hayashi, M. Hirano, S. Matsuishi, H. Hosono // Journal of the American Chemical Societe. – 2002. – V. 124. – P. 738-739.
3. High-temperature synthesis of finely dispersed oxide materials and C12A7:e electriles in carbon nanoreactor conditions / A.M. Volodin, A.F. Bedilo, V.O. Stoyanovskii, V.I. Zaikovskii. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2018. – V. 9. – P. 558–567.
4. Production of high surface area mayenite (C12A7) via an assisted solution combustion synthesis (SCS) toward catalytic soot oxidation / I. Meza-Trujillo, F. Devred, E.M. Gaigneaux // Materials Research Bulletin. – 2019. – V. 119 - 110542.
5. Synthesis of C12A7 calcium aluminate aerogels / E.V. Ilyina, Y.Y. Gerus, S.V. Cherepanova, A.F. Bedilo // Materials Letters. – 2021. – V. 293 - 129699.

ЭЛЕКТРОД СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Железнов Д.И., Цыганов А.Р., Викулова М.А., Горшков Н.В.

*Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина, Саратов, Россия
zheleznov_denis@internet.ru*

Различные углеродные материалы, такие как углеродные наночастицы, наносферы, углеродные нанотрубки и активированный уголь, традиционно используются при создании накопителей электрической энергии. Емкостные свойства таких углеродных материалов определяются строением образующегося двойного электрического слоя, возникающего между обкладками конденсатора, и зависят от пористости кристаллической структуры материала электрода. Интересными для изучения в данном направлении являются такие материалы как графен и его прекурсоры (оксид графена и восстановленный оксид графена) из-за возможности существования разветвленной сети функциональных групп.

В данной работе описывается симметричный суперконденсатор, электроды которого изготовлены на основе восстановленного оксида графена. Полученный модифицированным методом Хаммера восстановленный оксид графена был исследован методами РФА (рентгенофазового анализа) и Рамановской спектроскопии (Рис.1), далее измельчался в агатовой ступке, после чего полученный порошок допировался (10 масс.%) электропроводящей сажи. В полученную порошковую смесь вводилось связующее дисперсия ФТ-4 (содержание фторопласта 60 масс.%) для придания пластичности материалу из расчета 5 % массы фторопласта, после чего из массы путем каландрирования получали пленку и наносили ее на никелевую сетку путем прессования. Полученные таким путем электроды сушились в сушильном шкафу до постоянной массы для удаления связующего компонента из электродного материала, масса восстановленного оксида графена на электроде составила 6 мг. Суперконденсатор на основе углеродного материала собирался симметрично в корпусе coin cell CR2025, в качестве электролита использовали 6М раствор КОН.

Была исследована удельная емкость электрода и ее зависимость от тока заряд-разряда, сохранность заряда после циклирования, удельная мощность и удельная энергия при различных плотностях тока, получены данные импедансной спектроскопии до и после циклирования электрохимической ячейки. Исследование удельной емкости электрода было выполнено на основе данных ВАХ (вольт-амперной характеристики) и кривых симметричного заряд-разряда (Рис.2), так-же были получены и проанализированы зависимости удельной емкости от скорости развертки в случае ВАХ и от величин плотности тока для симметричного заряд-разряда (Рис.3) по известным методикам [1].

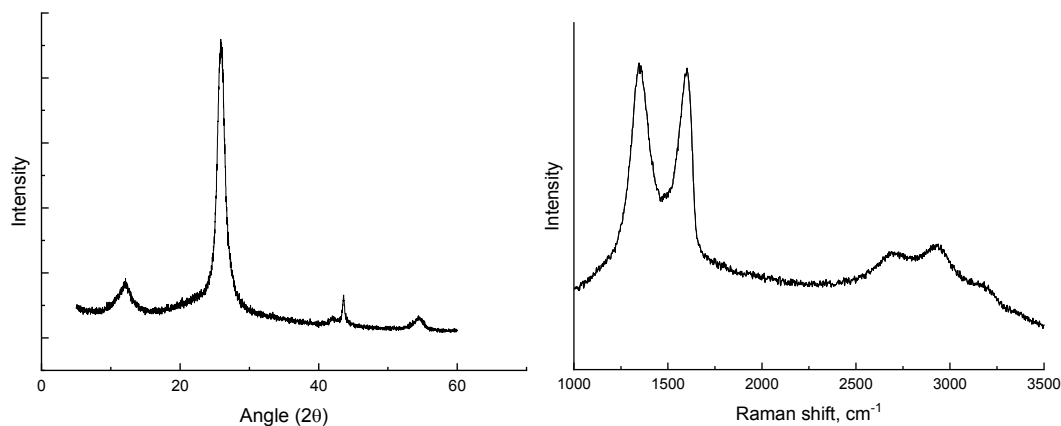


Рис. 1. Рентгенограмма (слева) и Рамановская спектрограмма (справа) восстановленного оксида графена

На основе полученной зависимости емкости от плотности тока заряда были рассчитаны соответствующие значениям плотности тока удельные мощности и энергии, построена диаграмма Рагоне (Рис.3), определены значения плотности тока при которых электрохимической ячейке характерно поведение суперконденсатора. С помощью диаграммы Рагоне было найдено оптимальное значение тока ($2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) и проведено циклирование с целью определения степени сохранности заряда (Рис.3).

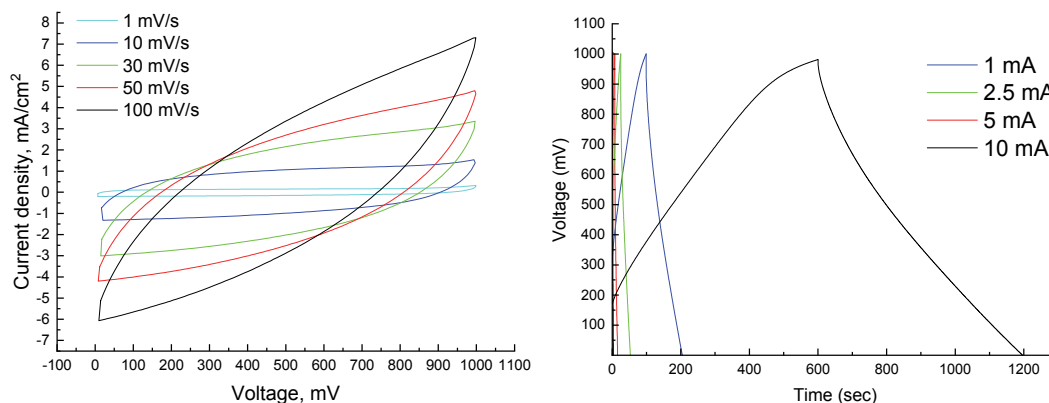


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы (слева) и кривые симметричного заряд-разряда (справа)

На основе вышеприведенных данных можно заключить, что электрод из восстановленного оксида графена с добавлением электропроводящей сажи имеет высокую удельную емкость $203.05 \text{ мФ}\cdot\text{см}^{-2}$ и высокую сохранность заряда 87.9% после 5000 циклов при циклировании током $2.5 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$. Электрод из восстановленного оксида графена показал максимальную удельную энергию $6.5 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности тока $0.25 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$ и максимальную мощность $629 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$ при плотности тока $5 \text{ mA}\cdot\text{см}^{-2}$.

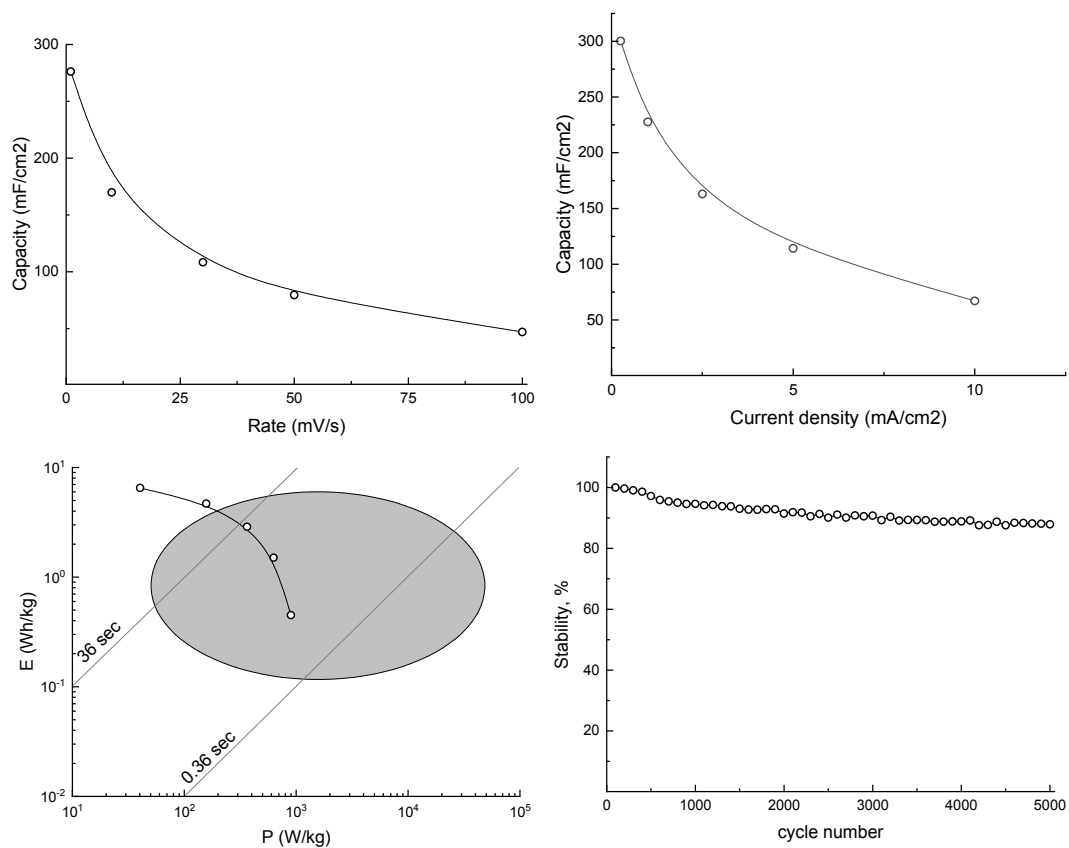


Рис. 3. Зависимость удельной емкости от скорости развертки (сверху слева), зависимость удельной емкости от плотности тока (сверху справа) и диаграмма Рагоне (снизу слева)

Финансовая поддержка этой работы была предоставлена Российским научным фондом (контракт № 19-73-10133).

Литература

1. Горшков Н.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В., Киселев Н.В., Артюхов Д.И., Артюхов И.И., Яковлев А.В. Электрод для суперконденсатора на основе электрохимически синтезированного многослойного оксида графена // Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. № 3. С. 388-396.

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПЕРЕРАБОТКИ ВИСМУТА С ПОЛУЧЕНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ

©Даминов А.С.¹, Коледова Е.С.², Мищенко К.В.², Юхин Ю.М.²

¹ООО «Завод редких металлов», Новосибирская обл., Россия

E-mail: info@cesium.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

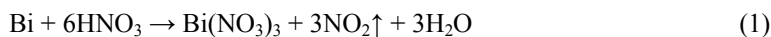
E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

Висмут относится к редким металлам. По разным оценкам среднее его содержание в земной коре составляет от $9 \cdot 10^{-7}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ %, а мировое потребление висмута составляет 15–16 тыс. тонн в год. При этом потребление висмута в виде соединений оценивается в 57,2 % [1]. Процесс получения соединений висмута связан с гидролитической переработкой азотнокислых растворов, поскольку азотная кислота является одним из лучших растворителей металлического висмута. В гидрометаллургии при переработке висмутсодержащих материалов обычно используют азотнокислые или солянокислые растворы. При этом металлический висмут практически нерастворим в растворах соляной кислоты, а процесс растворения висмута в азотной кислоте связан с выделением в газовую фазу токсичных оксидов азота.

С целью окисления висмута проведен анализ порошков, полученных в результате добавления в расплав металлического висмута ($T_{пл} = 271^\circ\text{C}$) нитрата аммония и хлорида натрия. Так, при нагревании порошка, полученного в результате введения в расплав металлического висмута хлорида натрия (20 %) при температуре 350°C с последующим перемешиванием смеси в течение 10 мин, ее охлаждением и промывкой водой на дифрактограммах наблюдаются характерные максимумы, соответствующие металлическому висмуту и α -оксиду висмута моноклинной модификации. При дальнейшем прокаливании полученной смеси в течение 4 ч при температуре 350°C продукт представляет собой смесь α -оксида висмута моноклинной модификации и оксохлорида висмута состава $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$, и он может быть использован на стадии получения солянокислых растворов.

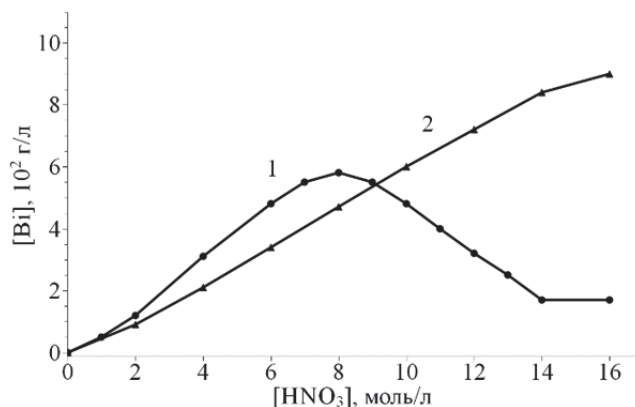
По данным РФА после введения в расплав висмута 20 % нитрата аммония при 350°C , охлаждении смеси, промывки ее водой при 60°C на рентгенограммах присутствуют основные рефлексы металлического висмута и оксида висмута моноклинной модификации. На дифрактограмме присутствуют также дополнительные рефлексы, соответствующие оксогидроксонитрату висмута состава $\text{Bi}_5\text{O}_6(\text{NO}_3)_2(\text{OH})$ и рефлексы оксонитрата состава $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$. Дальнейшее прокаливание смеси при 350°C в течение 4 ч позволяет перевести практически весь висмут в оксид. В результате растворения данных продуктов в азотной или соляной кислотах с концентрацией 6 моль/л получены азотнокислые и солянокислые растворы, содержащие 500 и 400 г/л висмута соответственно [2].

Висмут азотнокислый состава $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получают обычно из металлического висмута в результате его растворения в концентрированной (~ 14 моль/л) азотной кислоте при осторожном нагревании раствора с последующим его охлаждением [3]. При этом реакция растворения висмута протекает по уравнению (1), и при получении висмута азотнокислого пятиводного наряду с парами воды в атмосферу выделяются также пары кислоты:



Кривая растворимости в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O--HNO}_3$ при обычной температуре характеризуется двумя областями кристаллизации. При недостатке кислоты степень перехода висмута в раствор ограничена его гидролизом с образованием осадка висмута нитрата основного, а при избытке кислоты – образованием осадка висмута азотнокислого пятиводного. Исходя из данных рисунка получение висмута азотнокислого пятиводного возможно при обычной температуре процесса в результате взаимодействия оксида висмута с концентриро-

ванными растворами азотной кислоты. Он может быть получен также из концентрированных по висмуту растворов (~ 620 г/л), полученных в результате растворения оксида висмута в концентрированных (12–15 моль/л) растворах азотной кислоты при температуре 60-70°C с последующим их охлаждением.



Зависимость концентрации висмута в растворе от исходной концентрации азотной кислоты при растворении Bi_2O_3 : 1 – 22 °C; 2 – 60 °C

Разработан способ получения висмута нитрата основного фармакопейного путем переработки азотнокислого раствора (380 г/л Bi, 110 г/л HNO₃) при температуре (60±3) °C следующим образом: разбавляли висмутсодержащий раствор в 10 раз дистиллированной водой и доводили pH смеси раствором аммиака до pH 1. Прямое извлечение висмута в продукт из металлического висмута составляет 94,6 % [4]. Удельная поверхность полученного основного нитрата равна 0,58 м²/г, а насыпная плотность 1,55 г/см³. Данный оксонитрат используется для производства отечественных противоязвенных препаратов Викалин и Викаир.

Прокаливанием висмута нитрата основного при температуре (620±20) °C получен оксид висмута квалификации «хч». Удельная поверхность полученного оксида равна 0,52 м²/г, а насыпная плотность 1,90 г/см³. С целью получения мелкокристаллического оксида висмута и устранения выделения в газовую фазу оксидов азота рассмотрен вариант предварительного перевода основного нитрата висмута в основной карбонат в результате его обработки раствором карбоната аммония при молярном отношении карбоната аммония к основному нитрату висмута, равном 0,55. Прокаливанием оксокарбоната висмута при температуре (380±20) °C в течение 5 ч получен оксид висмута квалификации «хч». Удельная поверхность полученного оксида висмута составляет 1,45 м²/г, а насыпная плотность 1,81 г/см³.

Проведенные исследования свидетельствуют, что получение висмута цитрата в результате обработки висмута нитрата основного водным раствором лимонной кислоты при молярном отношении цитрат-ионов к висмуту, равном 1,01–1,15, и весовом отношении раствора лимонной кислоты к висмуту нитрату основному, равном 2,06–6,0, позволяет за час полностью перевести висмут нитрат основной в цитрат состава $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Для получения висмут-калий-аммоний цитрата осадок висмута цитрата обрабатывали раствором, содержащим гидроксид калия, лимонную кислоту, добавляли к смеси водный раствор аммиака до pH = 8 и вели растворение при температуре 70°C в течение 3 ч. В результате вакуумной сушки раствора получен висмут-калий-аммоний цитрат, который используется ООО «Велфарм» (г. Курган) для производства отечественного противоязвенного препарата Витридинол типа Де-Нол (Нидерланды).

Висмута 2,4,6-трибромфенолят широко используется в медицине в качестве лекарственного средства Ксероформ. В работе исследован процесс получения оксогидроксотрибромфенолята висмута путем добавления в раствор азотнокислого висмута последовательно при перемешивании ацетат натрия и раствор трибромфенолята натрия. Устанавливали pH реакционной среды 6,5–7,5 добавлением раствора гидроксида натрия и проводили процесс синтеза при температуре 90–95°C. Показано, что висмут осаждается при этом в виде оксогидроксо-2,4,6-трибромфенолята состава $C_6H_2Br_3O(BiO)_2OH$, а сушка продукта может проводиться при температуре до 200°C.

Литература

1. *Российский рынок висмута 2015: аналит. обзор, авг. 2015, MetalResearch LLC. – 2015. С. 12.*
2. Юхин Ю.М., Мищенко К.В., Даминов А.С. Получение растворов солей висмута с предварительным его окислением // Теоретические основы хим. технологии. – 2017. – Т. 51, № 4. – С. 470–477.
3. *Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 2 / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. – 338 с.*
4. Патент № 2657673 Российская Федерация, МПК С 01 G 29/00, С 22 В 30/06, С 22 В 3/44. Способ получения висмута нитрата основного. Даминов А.С., Юхин Ю.М., Даминов В.С.; заявл. 09.08.17, опубл. 14.06.18, Бюлл. № 17.

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА К МЕХАНОХИМИЧЕСКОМУ И РАДИАЦИОННОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Хасенова К.М.¹, Восмериков С.В.²

¹*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

²*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отдела Российской академии наук, Новосибирск, Россия
e-mail: kmkhassenova@gmail.com*

Проблема индивидуальной защиты человека, портативной электронной аппаратуры и техники от многофакторного ионизирующего излучения является актуальной, и в настоящее время для ее решения идет активный поиск новых материалов. Получение легких и легко формуемых материалов наиболее перспективно на основе полимерных композиций, в которых используются индивидуальные поглощающие способности полимеров и модификаторов. Для создания композитных материалов радиационной защиты используют полимеры с высокой степенью полимеризации и важным моментом является наличие их промышленного производства.

В данной работе использовался промышленно доступный сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), который является привлекательным материалом для радиационной защиты, благодаря склонности к образованию перекрестных сшивок между макромолекулами при облучении, высокой молекулярной массе и высокому содержанию водорода.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен обладает высокой прочностью, износостойкостью, ударной вязкостью, очень высокой устойчивостью к агрессивным веществам, влагостойкостью, температуростойкостью в диапазоне от -200 до +90°C, которая обеспечивает обширные возможности применения [1].

Использование механохимического подхода для создания композиционных полимерных материалов приводит к тому, что полимерная составляющая кроме радиационной устойчивости должна обладать хорошими механическими свойствами.

Поскольку в процессе формирования наполненных полимерных композиционных

материалов и полимеры, и неорганические наполнители подвергаются кроме механической активации, давлению и нагреванию при горячем прессовании, были проведены исследования влияния этих процессов на структурно-морфологические характеристики СВМПЭ.

Полимер СВМПЭ является аморфно-кристаллическим материалом, состоящим из кристаллических складчатых полимерных структур и аморфных областей, в которых молекулярные цепи остаются в неупорядоченном состоянии. Внутри кристаллических образований атомы углерода располагаются в конформации плоского транс-зигзага. Кристаллическая структура представлена орторомбической фазой с параметрами элементарной ячейки $a=0.74$ нм, $b=0.493$ нм, $c=0.254$ нм [2]. Кристаллиты СВМПЭ ориентированы преимущественно по плоскости (110), так как интенсивность рефлекса, отвечающего данной плоскости, значительно превосходит остальные (рис. 1, кривая 1). Размеры кристаллитов составляют около 20 нм.

Аморфная область СВМПЭ представляет собой случайно ориентированные и проходные полимерные цепи, входящие одновременно в два или более соседних кристаллита.

При ударно-сдвиговом импульсном воздействии, реализуемом в АГО-2, на дифрактограммах чистого СВМПЭ регистрируется увеличение интегральной интенсивности рефлекса (010) (рис. 1, кривые 2-4). Размер кристаллитов СВМПЭ при МА в течение 2 мин

изменяется незначительно от 26 нм для исходного до 29 нм после МА.

На ИК-спектрах СВМПЭ до и после МА регистрируются полосы поглощения: дублет 2913 см^{-1} и 2846 см^{-1} , относящийся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям $\nu(\text{CH}_2)$, дублет 1472 см^{-1} и 1463 см^{-1} – деформационные ножничные колебания *транс*-метиленовых групп $\delta(\text{CH}_2)$, 730 и 720 см^{-1} – маятниковые колебания $\rho(\text{CH}_2)$ (рис. 2). Дополнительно в ИК-спектрах полиэтилена в диапазоне деформационных колебаний $1450\text{--}1475\text{ см}^{-1}$ могут быть идентифицированы полосы поглощения метиленовых групп, которые относят к промежуточной (переходной) и аморфной его части:

1) полосы 1471 , 1468 и 1464 см^{-1} – к смешанным δ -колебаниям *гош*- и *транс*-метиленовых групп в промежу-

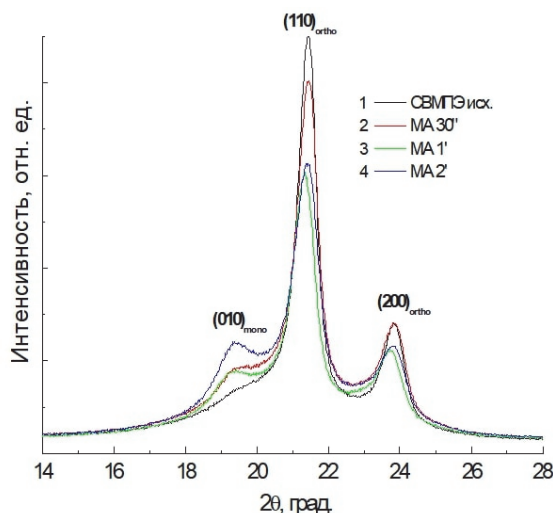


Рис. 1. Дифрактограммы СВМПЭ в исходном состоянии (1) и после механической обработки (2-4)

точной области;

2) 1466 см^{-1} – к δ -колебаниям *гош*-метиленовых групп в аморфной области и 1456 см^{-1} – к смешанным неупорядоченным δ -колебаниям *гош*- и *транс*-метиленовых цепей в аморфной области. К аморфной фазе полиэтилена также относятся полосы 1303 , 1370 и 1350 см^{-1} , последние являются конформационно-чувствительными и соответствуют *транс*- (вытянутым) и *гош*- (свернутым) поворотным изомерам.

С учетом зависимости вязкоупругого поведения полимера от скорости и времени деформации, можно полагать, что при малой длительности высокоскоростного импульсного механического воздействия порошок СВМПЭ ведет себя преимущественно как упругое тело. Деформация в структуре глобулы связана с сегментальной подвижностью молекул, приводящей к уменьшению межмолекулярных расстояний в соответствии с приложенным полем напряжений, в результате чего на ИК-спектрах наблюдается общее увеличение интенсивности полос поглощения. Энергии в выбранных режимах МА недостаточно, чтобы разорвать С-С связи [3], но достаточно,

чтобы частично изменить надмолекулярную структуру полимера. Степень кристалличности СВМПЭ после механической активации незначительно увеличивается от 40 до 44 об. %.

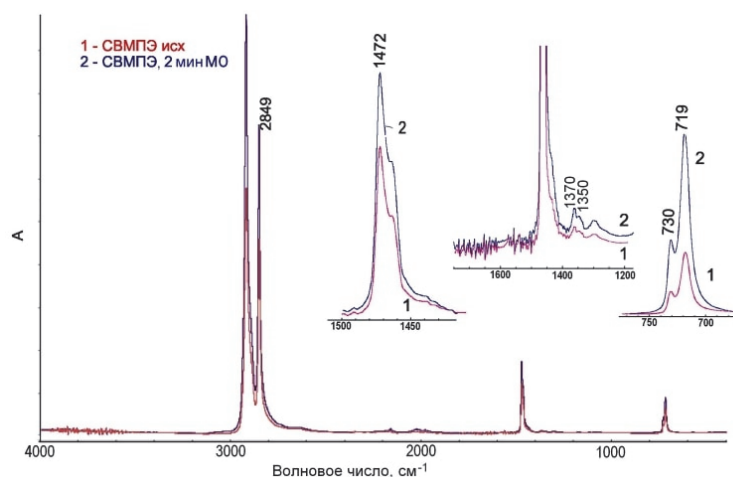


Рис. 2. ИК-спектры СВМПЭ в исходном состоянии (1) и после механической обработки (2)

СЭМ изображения частиц СВМПЭ свидетельствуют об уменьшении размеров частиц в 2–4 раза после механической активации в течение 2 мин по сравнению с исходными. Форма частиц изменяется с глобулярной на чешуйчатую.

По данным ДСК плавление исходной аморфно–кристаллической структуры СВМПЭ начинается при 90–95°C и завершается при ~180–200°C. Слабый пик в районе 120°C свидетельствует о существовании в полимере молекулярной структуры с более низкой температурой плавления.

По данным рентгеновской дифракции облучение пучком нейтронов не приводит к изменению фазового состава образцов, в то же время сопровождается структурными изменениями компонентов, что влияет на механические свойства материала. С увеличением поглощенной дозы увеличивается интенсивность рефлексов полимера, что связано с увеличением размеров его кристаллитов от 26 до 62 нм. Увеличивается и уровень микронапряжений, обусловленный появлением радиационных дефектов. Механическая активация приводит к росту кристаллитов СВМПЭ с последующим их измельчением, сопровождающимся также ростом микронапряжений. По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) при облучении размер кристаллитов СВМПЭ увеличивается в 2.3 раза, а элементарный объем ячейки увеличивается на 4%. Механоактивация способствует снижению скорости роста кристаллитов СВМПЭ в 1.2 раза и увеличению элементарного объема до 0.4%.

В результате проведенных исследований по ослаблению рентгеновского излучения ($\lambda = 1.512 \text{ \AA}$) измеренное значение коэффициента поглощения для образцов СВМПЭ составляет 0.20 мм^{-1} .

Литература

1. Водяков В.Н., Куликовская К.В. Оптимизация режимов механоактивации сухосмешанных порошков СВМПЭ и наномодификаторов в планетарно-шаровой мельнице Pulverizette 7 // Инженерные технологии и системы. – 2020. – Т. 30, № 4. – С. 576–593.
2. Peacock A.J. Handbook of polyethylene: structure, properties and applications // New York: Marcel Dekker. 2000. 536 p.
3. Okhlopko A.L., Gogoleva O.V., Shits E.Yu. Polymeric composite materials for triboengineering applications based on superhigh molecular polyethylene and ultradispersed compounds // Journal of Friction and Wear. – 2004. – Vol. 25, Iss. 2. – pp. 202–206.

АДСОРБЦИЯ ИОНА SCN^- НА ГРАНИ $\text{Au}(111)$

Рогожников Н.А.

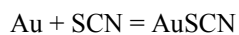
*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия
rogna@mail.ru*

Изучение взаимодействия тиоцианат-ионов с поверхностью металлов представляет интерес как с практической точки зрения (для процессов, происходящих на металлах при контакте со средами, содержащими эти ионы), так и в отношении развития теории (исследование взаимодействия ионных адсорбатов с металлической фазой). Одной из систем, для которой такие исследования актуальны, является поверхность золота, контактирующая с электролитом, содержащим ионы SCN^- . Цель работы - изучение взаимодействия тиоцианат-ионов с термодинамически наиболее устойчивой гранью $\text{Au}(111)$.

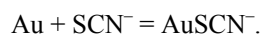
Исследования были выполнены посредством квантово-химического моделирования взаимодействия ионов с 30-атомным кластером Au, плоская часть которого из 18 атомов отображала поверхность золота. Все исследования проводились на незаряженной поверхности золота. Вычисления проводились с помощью программных пакетов GAMESS-US[1] и Orca [2].

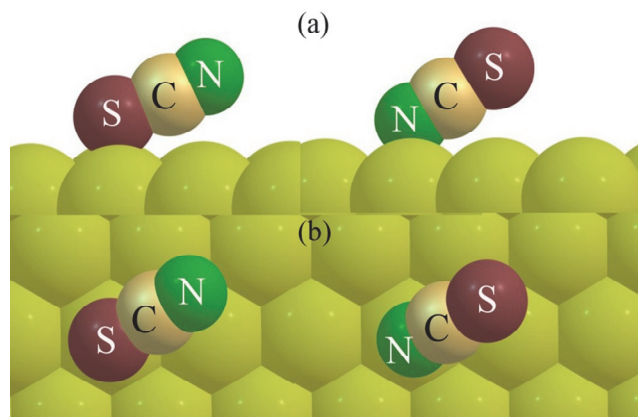
Положение иона SCN^- в наиболее стабильном адсорбированном состоянии (положение “top” при ориентации атомом серы к поверхности золота) показано на рисунке. Ряд параметров свободного и адсорбированного иона SCN^- представлен в табл.1. Адсорбция в положениях “bridge” и “hollow” слабее на 7 и 19 кДж/моль. Во всех случаях ось SCN^- ориентирована под углом к поверхности. При адсорбции геометрические параметры иона практически не изменяются. При адсорбции происходит смещение электронной плотности с аниона на золото. В результате ион SCN^- в адсорбированном состоянии приобретает заряд от -0.31 (“top” и “bridge”) до -0.36 (“hollow”) в зависимости от места адсорбции. Распределение заряда в свободном и адсорбированном SCN^- сильно различается. Наиболее значительно в результате адсорбции изменяется заряд атома серы.

Были проведены исследования образования нейтральной (AuSCN) и заряженной (AuSCN^-) форм тиоцианата золота, представляющие собой нелинейные структуры. Образование нейтральной молекулы AuSCN по реакции



сопровождается заметно большим (почти вдвое) выделением энергии, чем при образовании заряженной молекулы AuSCN^- по реакции





Вид сбоку (a) и сверху (b) адсорбированный на поверхности золота ион SCN^- , ориентированный к поверхности атомом серы или азота

Энергия адсорбции иона SCN^- на золоте при связи через атом серы занимает промежуточное положение между энергиями этих двух процессов (см. таблицу). Энергия адсорбции тиоцианата на золоте в форме радикала (наиболее энергетически выгодна его адсорбция в положении “top”) существенно уступает энергии адсорбции ионной формы, а также энергиям образования нейтрального и заряженного тиоцианатов золота. Адсорбированный радикал приобретает заряд -0.24 . По своим геометрическим параметрам адсорбированные в положении “top” ион и радикал SCN практически одинаковы. Однако сходство их атомных зарядов менее значительно.

Длина связи Au-S и угол связи Au-S-C при адсорбции аниона SCN^- на золоте и в заряженной молекуле AuSCN^- весьма близки. Геометрические параметры иона SCN^- практически одинаковы, как в свободном, так и в адсорбированном состояниях, а также при его вхождении в нейтральный и заряженный тиоцианаты золота. Однако распределение зарядов в адсорбированном тиоцианат-ионе гораздо ближе к такому распределению в нейтральной молекуле AuSCN , чем в заряженной.

Адсорбция при связи через атом азота также возможна, но она энергетически менее выгодна (на 20 кДж/моль) по сравнению со связью через атом серы. Наиболее стабильна адсорбция в положении “top” (показано на рисунке). Ион адсорбирован под углом к поверхности, но несколько большим, чем при адсорбции через атом серы.

Адсорбция через азот по величине энергии занимает промежуточное положение между энергиями образования AuNCS и AuNCS^- . Смещение электронной плотности на поверхность золота при связи через азот меньше, чем при адсорбции через атом серы. Заряд иона составляет -0.49 . По своим геометрическим и зарядовым параметрам связанный через азот NCS^- ближе к нейтральной молекуле AuNCS , чем к заряженной.

Связанный с золотом через атом серы тиоцианат-ион является достаточно стабильным состоянием. Его превращение в адсорбированный радикал SCN требует затрат энергии в 390 кДж/моль. Эти затраты сопоставимы с энергией аналогичного превращения в свободном состоянии (339 кДж/моль). Т.е. для окисления иона SCN^- требуются достаточно сильный окислитель. Диссоциация адсорбированного SCN^- до адсорбированных на золоте атома S и иона CN^- (процесс, обратный одной из реакций получения тиоцианат-иона) требует затрат энергии 143 кДж/моль.

**Параметры частицы SCN⁻ в ионной и незаряженной формах
в свободном и адсорбированном состоянии
и молекулярной и ионной формах роданида золота**

Частица	ΔE	z_X	R_{AuX}	R_{SC}	φ	Q_S	Q_C	Q_N
SCN ⁻ , free				0.164		-0.45	0.04	-0.59
SCN, free				0.164		0.26	-0.03	-0.23
AuSCN, free	-186		0.233	0.169	101	-0.09	0.02	-0.33
AuSCN ⁻ , free	-100		0.260	0.168	106	-0.27	0.05	-0.50
AuNCS, free	-154		0.202	0.159	126	0.02	0.11	-0.67
AuNCS ⁻ , free	-81		0.220	0.164	159	-0.35	0.14	-0.65
SCN ⁻ , ads (top)	-137	0.258	0.258	0.168	110	-0.01	0.06	-0.36
SCN ⁻ , ads (bridge)	-130	0.238	0.279	0.168	116	-0.01	0.05	-0.35
SCN ⁻ , ads (hollow)	-118	0.253	0.304	0.167	114	-0.03	0.05	-0.38
SCN ⁰ , ads (top)	-86	0.256	0.256	0.167	112	0.04	0.04	-0.32
NCS ⁻ , ads (top)	-117	0.236	0.236	0.162	122	-0.07	0.12	-0.54

где ΔE - энергии адсорбции роданид-иона из газовой фазы и энергии образования роданидов золота, геометрические параметры z_X - расстояние по нормали к поверхности до атома серы при связи через атом серы или атома азота при связи через атом азота, R_{AuX} - длины связей золото-сера или золото-азот, R_{SC} - длина связи сера-углерод, R_{CN} - и углерод-азот, φ - угол между нормалью к поверхности и осью адсорбированного иона и углы связей Au-S-C или Au-N-C в роданидах золота), Q - эффективные атомные заряды серы, углерода и азота. Энергия дана в кДж/моль, расстояния в нм, углы в град.

Литература

1. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. vol. 14. P. 1347.
2. Neese F. The ORCA program system // WIREs Comput. Mol. Sci., 2012. vol. 2. P. 73.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ SrAl₂O₁₉, СФОРМИРОВАВШЕГОСЯ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ, НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Антропова К.А., Калугина Я.Г., Черкасова Н.Ю.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Научный руководитель: к.т.н. Черкасова Н.Ю.

e-mail: akrist2017@gmail.com

В работе исследовано изменение плотности и микротвердости керамических материалов системы Al₂O₃-ZrO₂ с различным количеством гексаалюмината стронция. Установлено, что увеличение гексаалюмината стронция от 0 до 15 вес. % приводит к снижению относительной плотности от 93,2 до 76,4 % от теор. и снижению микротвердости от 1690 до 1350 HV_{0,5}, при этом трещиностойкость увеличивается от 7,0 до 12,3 МПа·м^{1/2}. Определено рациональное содержание гексаалюмината стронция, при котором достигается оптимальное соотношение физико-механических свойств – до 6 вес. %.

Керамическим материалам системы $Al_2O_3-ZrO_2$ присуще сочетание химической стойкости и высоких механических характеристик, таких как прочность, твердость, износостойкость. Это сочетание позволяет найти применение данным материалам не только в машиностроении, космической и авиационной технике, но и в медицине, например, для производства эндопротезов тяжело нагруженных суставов [1].

Повышение надежности материалов рассматриваемой системы возможно за счет формирования в их структуре пластинчатых соединений, например, гексаалюминатов, повышающих вязкость разрушения [2]. Но введение подобных добавок оказывает влияние и на другие свойства материала [3]. В данной работе исследуется влияние количества гексаалюмината стронция, сформировавшегося в материале во время спекания, на плотность и микротвердость керамических материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$.

Экспериментальные образцы были подготовлены из порошка Al_2O_3 (*Almatis CT 3000 SG*, чистота 99,9%), $3Y-ZrO_2$ (*PSZ-5.5YS, Stanford Materials*) и порошка $SrCO_3$. Последний подвергали термическому разложению до SrO при 1200 °C с изотермической выдержкой в течение одного часа. Формирование гексаалюмината происходило *in situ*. Подготавливали водные 40 % суспензии Al_2O_3 , $3Y-ZrO_2$ и SrO с использованием дефлокулянта *Dolapix*. Количество SrO определяли из расчета формирования в спеченной керамике 3-15 вес. % $SrAl_{12}O_{19}$; количество $3Y-ZrO_2$ во всех образцах составляло 50 вес. %. После введения специальных добавок выпаривали влагу при температуре до 100°C. Дробили керамическим пестиком в керамической ступе до получения гранул размером 60-100 мкм. На установке *Instron 3369* проводили одноосное прессование. Спекание осуществляли в воздушной среде в течение 5 часов при температуре 1520°C.

Плотность и пористость полученных материалов определяли методом гидростатического взвешивания. С увеличением доли гексаалюмината стронция пористость материала увеличивается от $3,5 \pm 0,5$ % для образцов без добавки до $20,0 \pm 0,5$ % для образцов с 15 % $SrAl_{12}O_{19}$ (табл.1). При этом значение относительной от теоретической плотности снижается.

Определение микротвердости проводили на микротвердомере *Wolpert Group 402MVD* методом Виккерса при нагрузке 0,5 кг. С увеличением содержания добавки значение микротвердости материала уменьшаются с $1694 \pm 17 HV_{0,5}$ для образцов без добавки до $1354 \pm 44 HV_{0,5}$ для образцов с 15 % $SrAl_{12}O_{19}$ (табл.).

Изменение свойств алюмоциркониевой керамики при различном содержании $SrAl_{12}O_{19}$

	Содержание $SrAl_{12}O_{19}$, вес. %					
	0	3	6	9	12	15
Пористость, %	3,5±0,5	4,1±0,5	5,4±0,5	7,2±0,5	12,1±0,5	20,0±0,5
Отн. плотность, % от теор.	93,2±0,2	91,1±0,2	90,1±0,2	87,0±0,2	83,9±0,2	76,4±0,2
Микротвердость, $HV_{0,5}$	1690±17	1690±36	1630±47	1610±41	1490±36	1350±44

Для возможности выбора оптимального содержания гексаалюмината стронция проводили определение трещиностойкости данных образцов методом индентирования. При испытании нагрузка составляла 10 кг. Расчет производили по формуле *K. Niihara* [4]. Установлено, что критический коэффициент интенсивности напряжений увеличивается от $7,0 \pm 0,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для материала, не содержащего $SrAl_{12}O_{19}$, до $12,3 \pm 1,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при содержании $SrAl_{12}O_{19}$ в количестве 15 вес. %.

В данной работе рассмотрено влияние различного содержания гексаалюмината стронция на материалы системы $Al_2O_3-ZrO_2$: с увеличением весовой доли данной добавки увеличивается трещиностойкость и пористость материала, снижается микротвердость. Оптимальным является содержание $SrAl_{12}O_{19}$ в количестве порядка 6 вес. %, т.к. при этом уровень

трещиностойкости значительно повышается ($10,6 \pm 1,1$ МПа·м^{1/2}), а значения относительной от теоретической плотности и микротвердости близки к значениям без добавки, т.е. снижение незначительно: оно составляет примерно по 5 % для каждой характеристики.

Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ.

Литература

1. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. – М.: Научтехлитиздат, 2003. – 384 с.
2. *Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates* / R. Salomão, V.L. Ferreira, I.R. de Oliveira, A.D. Souza, W.R. Correr // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 36, iss. 16. – P. 4225-4235.
3. *Techniques of SrAl₁₂O₁₉ Platelets Formation in ZTA* / N. Belousova, S. Veselov, N. Cherkasova, A. Lazarev, R. Kuzmin, M. Perepyolkin // *In Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 788. – P. 246-251.
4. *Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios* / K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman // *Journal of materials science letters*. – 1982. – Vol. 1, iss. 1. – P. 13-16.

ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ СПЕКАНИЕ И КОВКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ, УПРОЧНЕННОГО ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Fe₆₆Cr₁₀Nb₅V₁₉

Квашнин В.И.^{1,2}, Дудина Д.В.^{1,2,3}, Леган М.А.^{1,2}, Анисимов А.Г.²

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

² Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Научный руководитель: д.т.н. Дудина Д.В.

e-mail: slava.kvashnin@mail.ru

Композиционные материалы (КМ) с алюминиевой матрицей представляют практический интерес благодаря высоким значениям удельной механической прочности. В последнее время активно исследуются КМ с алюминиевой матрицей, упрочненные частицами металлического стекла [1,2]. Технология электроискрового спекания (ЭИС) позволяет получать данные КМ, сохраняя аморфное состояние упрочняющих частиц [3].

Целью работы являлось исследование структуры и механических свойства композиционных материалов Al-Fe₆₆Cr₁₀Nb₅V₁₉, полученных ЭИС и ковкой.

В качестве исходных материалов использовали порошки алюминия (средний размер частиц 6 мкм) и металлического стекла Fe₆₆Cr₁₀Nb₅V₁₉ (размер < 45 мкм). Смеси, содержащие 20 об.% Fe₆₆Cr₁₀Nb₅V₁₉, засыпали в графитовую пресс-форму и спекали при температурах 540 и 570°C с приложением давления, равного 40 МПа. Образцы, спеченные при 540°C, подвергали ковке в установке ЭИС. Микроструктурные исследования проводили при помощи растровой электронной микроскопии. Твердость КМ и отдельных фаз определяли по методу Виккерса. Предел текучести спеченных образцов определяли в ходе испытаний на сжатие.

На микрофотографиях образцов композитов, спеченных при 540 и 570°C в течение 3 мин, различимы области, соответствующие алюминию, частицам металлического стекла и продуктам химического взаимодействия между фазами (интерметаллидам). В случае спекания при 540°C слой продуктов взаимодействия состоит только из Al₃Fe, в то время как в случае спекания при 570°C слой представлен фазами Al₃Fe и Al₃Fe₂. Толщина слоя возрастает с увеличением температуры.

Введение частиц аморфного сплава способствует повышению твердости материала. При формировании слоя интерметаллидов толщиной 15 мкм твердость КМ возрастает примерно в 4 раза относительно материала без промежуточного интерметаллидного слоя.

Выявлено положительное влияние процессаковки на предел текучести спеченного КМ. Послековки предел текучести композита увеличился на 20 %.

Литература

1. Zhou X., Long W., Zhou X., Study on microstructure and mechanical properties of Fe-based amorphous particle-reinforced Al-based matrix composites, *Advanced Composites Letters*, 2020, V.29, 1–10.
2. Wang Z., Scudino S., Stoica M., Zhang W., Eckert J., Al-based matrix composites reinforced with short Fe-based metallic glassy fiber, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, V.651, 170–175.
3. Maurya R.S., Sahu A., Laha T. Effect of sintering temperature on phase transformation during consolidation of mechanically alloyed $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_6\text{Co}_2$ amorphous powders by spark plasma sintering, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016, V.453, 1–7.

МОСVD Pt, Ir – ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Петухова В.В., Доровских С.И.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: doktor2015@mail.ru*

Одна из актуальных проблем современной медицины своевременная диагностика и оперативное лечение сердечно – сосудистых заболеваний. По статистическим данным одна треть смертей в мире приходится на заболевания сердца и сосудов. Всемирная организация здравоохранения считает, что в России в ближайшие 10-15 лет получится спасти около 3,5 миллионов человек благодаря улучшению средств ранней диагностики заболеваний [1].

Имплантируемые медицинские электроды (эндокардиальные электроды для электрокардиостимуляторов, электрофизиологические диагностические электроды, электроды для нейростимуляции и т.п.) широко используются при лечении и диагностике заболеваний сердца и сосудов головного мозга [2].

Самым главным критерием при выборе материалов для медицинских электродов является их высокая биологическая совместимость, коррозионная стойкость при анодном и катодном потенциалах, возникающих во время стимуляции сердечных тканей, рентгеноконтрастность, что позволяет врачу контролировать положение электрода во время операции по имплантации или диагностике, низкое омическое сопротивление, оптимальная теплопроводность, устойчивость к процедуре стерилизации, необходимые электрохимические характеристики. Покрытия платины и биметаллические слои $\text{Pt}_x\text{Ir}_{(1-x)}$ сочетают в себе все требуемые характеристики.

Для получения платиносодержащих покрытий на полюсах электродов в настоящее время применяют методы электролитического осаждения, магнетронного напыления, физического осаждения из газовой фазы. Вышеперечисленные методы имеют ряд ограничений, в частности в качестве подложек в основном используют планарные электроды (выполненные в виде диска и т.п.), что в случае тенденции к миниатюризации электродов является критичным. Перспективной альтернативой является метод МОСVD, поскольку характеризуется возможностью получения однородных покрытий на объектах сложной геометрической формы (к которым относятся детали электродов), прецизионным многопараметрическим контролем, позволяющим управлять характеристиками получаемого покрытия, высоким коэффициентом использования прекурсора. Применение МОСVD и его комбинации дает возможность получать покрытия нужного состава и структуры при низких (до 350°C) температурах [3, 4],

что актуально для медицинских изделий, выполненных из полимерных материалов. Настоящее исследование направлено на изучение потенциала применения метода МОСVD и разработку процесса создания функциональных $Pt_xIr_{(1-x)}$ пленок с развитой структурой поверхности на медицинских электродах, применяемых при диагностике заболеваний сердца.

МОСVD эксперименты проводили в реакторе проточного типа с холодными стенками с использованием $Pt(acac)_2$ и $Ir(cod)(acac)$ комбинации прекурсоров.



Фотография МОСVD установки

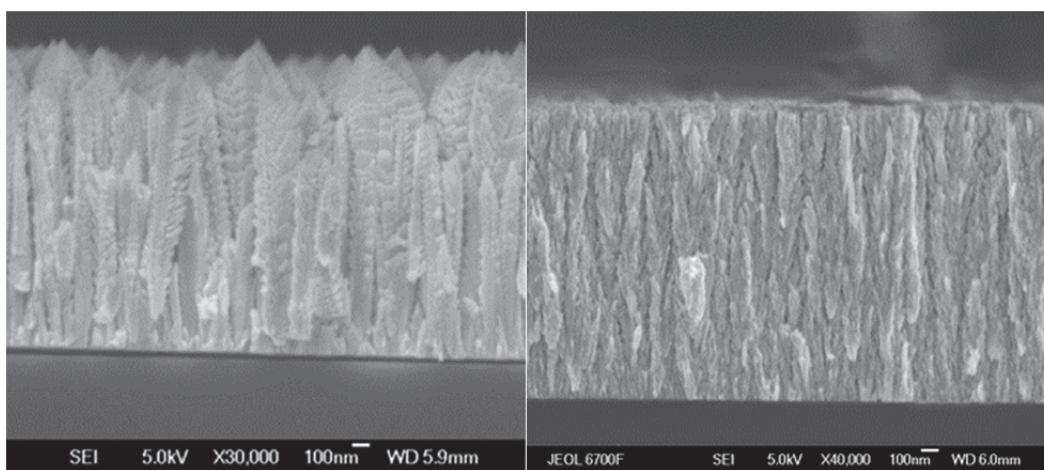
В качестве подложек использовали Si (100) пластины 1×1 см² и контакты диагностических электродов (цилиндры, $S = 0.2$ см², нержавеющая сталь, ООО ЭЛЕСТИМ-КАРДИО, Россия), далее маркированные как Si и e, соответственно, подложки располагали совместно в реакторе для создания идентичных условий осаждения (таб.).

Условия осаждения и состав $Pt_xIr_{(1-x)}$ покрытий

Образец	$Pt(acac)_2$ $T_{исп}/v(Ar)$, °C/ см ³ ·мин ⁻¹	$Ir(cod)(acac)$ $T_{исп}/v(Ar)$, °C/ см ³ ·мин ⁻¹	$Pt_xIr_{(1-x)}$ Заданное отношение (мол.%)	$Pt_xIr_{(1-x)}$ По данным РФА для Si образцов	$Pt_xIr_{(1-x)}$ По данным ЭДС для e образцов
Si-1, e-1	165/10	110/10	$Pt_{0.85}Ir_{0.15}$	$Pt_{0.77}Ir_{0.23}$	$Pt_{0.84}Ir_{0.26}$
Si-2, e-2	165/10	120/10	$Pt_{0.70}Ir_{0.30}$	$Pt_{0.74}Ir_{0.26}$	$Pt_{0.71}Ir_{0.29}$
Si-3, e-3	165/10	128/10	$Pt_{0.63}Ir_{0.37}$	$Pt_{0.60}Ir_{0.40}$	$Pt_{0.66}Ir_{0.34}$
Si-4, e-4	165/10	138/10	$Pt_{0.52}Ir_{0.48}$	$Pt_{0.55}Ir_{0.45}$	$Pt_{0.51}Ir_{0.49}$
Si-5, e-5	160/10	123/10	$Pt_{0.41}Ir_{0.59}$	$Pt_{0.36}Ir_{0.64}$	$Pt_{0.45}Ir_{0.55}$
Si-6, e-6	160/10	138/10	$Pt_{0.30}Ir_{0.70}$	$Pt_{0.21}Ir_{0.79}$	$Pt_{0.32}Ir_{0.68}$

Осаждение проводили в окислительной атмосфере ($v(O_2) = 17$ см³·мин⁻¹), при общем давлении 10 Торр и температуре осаждения 310°C. Для каждого прекурсора экспериментально определяли скорости сублимации при потоке газа-носителя аргона ($v(Ar) = 1$ Л·ч⁻¹) и температурах источников ($T_{исп.} = 150-160$ °C и 133-138°C, для $Pt(acac)_2$ и $Ir(cod)(acac)$, соответственно). Отношения Pt/Ir металлов в пленках регулировали на основании этих данных (таблица), предполагая квазиравновесные условия сублимации. Навески прекурсоров подбирали таким образом, чтобы обеспечить сопоставимые толщины образцов: общая масса веществ, перешедших в паровую фазу, 150 ± 10 мг. Время эксперимента варьировали в интервале 40-60 мин, чтобы обеспечить непрерывную сублимацию каждого вещества и избежать формирования монометаллических фаз.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что образцы состоят из фаз твёрдых растворов $Pt_xIr_{(1-x)}$ на основе ГЦК, а отношение металлов в образцах близко к заданному в независимости от типа подложки. Отношение компонентов в образцах определяли методами энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) и РФА (закон Вегарда), подтверждающими получение образцов в широком интервале отношений металлов. Структура Si образцов до отношения металлов 1:1 сходна со структурой Pt пленок [3], и образованна кинжал-подобными столбами, состоящими из крупных кристаллитов 32-45 нм (рис. а). Повышение доли Ir в образцах приводит к уменьшению диаметра столбов в ~ 2 раза, вследствие уменьшения размеров образующих их кристаллитов до $\langle 25 \rangle$ нм (рис. б).



а) б)
СЭМ снимок поперечного сечения полученных образцов:
а) с содержанием платины 80%; б) с содержанием платины 30%

Данные структурные особенности приводят к различию емкостных характеристик Pt_xIr_{1-x} слоев, нанесенных на электроды. По данным ЦВА наилучшими электрохимическими характеристиками обладают образцы с x от 0,3 до 0,5 (от 174 до 250 мКл/см², H₂SO₄, 100 мВ/с).

Литература

1. Всемирная организация здравоохранения: [электронный ресурс]. URL: <https://www.who.int/ru/news-room/fact-sheets/detail/cardiovascular-diseases-cvds>.
2. Selvaraj, R.J., Picton, P., Nanthakumar, K., Mak, S., & Chauhan, V.S. (2007). Endocardial and epicardial repolarization alternans in human cardiomyopathy: evidence for spatiotemporal heterogeneity and correlation with body surface T-wave alternans. *Journal of the American College of Cardiology*, 49(3), 338-346.
3. S.F. Cogan, Neural stimulation and recording electrodes, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 10 (2008) 275-309.
3. Gelfond, N.V., Krisyk, V.V., Dorovskikh, S.I., Kal'nyi, D.B., Maksimovskii, E.A., Shubin, Y.V., Trubin, S.V., Morozova, N.B. Structure of platinum coatings obtained by chemical vapor deposition // *J. Struct.Chem.* – 2015. – V. 56(6). – P. 1215-1219.
4. Патент 2630400, Российская Федерация. Способ получения покрытий на основе металлов платиновой группы на полюсных наконечниках эндокардиальных электродов / И.Ю. Ильин, С.И. Доровских, Т.В. Басова, Н.В. Гельфонд, Н.Б. Морозова. - № 2016117819; заявл. 2016.05.05; опубл. 2017.09.07.

МАГНИТНО- И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Лавренова Л.Г.

Институт неорганической химии СО РАН им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия
e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (спиновый переход) в комплексах 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 – одно из самых интересных явлений в химии координационных соединений [1-3]. Обратимое изменение спинового состояния $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ в комплексах железа(II) происходит под влиянием внешних воздействий – температуры, давления или облучения светом определенной длины волны. Соединения железа(II), обладающие свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S=0$) и высокоспиновом ($S=2$) с достаточно продолжительным временем жизни, могут служить материалами для устройств молекулярной электроники, в частности, для создания дисплеев и систем памяти. В комплексах меди(II), которые имеют полядерное строение за счет мостиковой функции лиганда или аниона, проявляются сильные кооперативные взаимодействия, что приводит к проявлению обменных взаимодействий между парамагнитными центрами [4]. Кроме того, комплексы меди(II) с рассматриваемым классом лигандов могут проявлять выраженную цитотоксическую активность [5].

В докладе будут представлены синтез и исследование координационных соединений железа(II) и меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами, которые обладают повышенным откликом на воздействие внешних условий. Нами получены представительные ряды комплексов различных железа(II) с двумя классами азолов: 1,2,4-триазолом и его 4-R-производными состава $Fe(L)_3A_m \cdot nH_2O$ ($m=1, 2; n=0-2$) [2] и *трис*(пиразол-1-ил)метанами $[Fe(L^2)_2]A_m \cdot nH_2O$ ($m=1, 2; n=0-2$) [2-4]. Соединения имеют октаэдрическое или псевдо-октаэдрическое строение, в них формируется координационный узел FeN_6 , что является предпосылкой для проявления спин-кроссовера. Комплексы с 1,2,4-триазиолами имеют полядерное строение за счет бидентатно-мостиковой координации лигандов атомами N_1, N_2 гетероцикла к соседним ионам железа(II), что приводит к образованию линейной цепочечной структуры. Комплексы с *трис*(пиразол-1-ил)метанами, напротив, имеют моноядерное строение координационного полиэдра вследствие тридентатно-циклической координации лиганда. Изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ показало, что в обоих рядах соединений проявляется спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$, характер которого зависит от типа координации лиганда. В обоих классах наблюдается существенная зависимость T_c от состава соединения – природы лиганда, аниона, присутствия и числа молекул кристаллизационной воды. Исследования показали, что комплексы железа(II) с данными классами лигандов обладают термохромизмом (изменение цвета розовый (пурпурный) \leftrightarrow бесцветный (белый)). Переход воспроизводится многократно без изменения стехиометрии комплекса.

В настоящее время проводится работа по синтезу и исследованию комплексов железа(II) с новым классом данных лигандов – 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридинами. Получены новые соединения $Fe(II)$ с 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином и 2,6-бис(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридином состава $[Fe(L)_2]A_n \cdot nH_2O$ ($n = 0-2$). Комплексы изучены методами статической магнитной восприимчивости, электронной (спектры диффузного отражения), ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии, РСА, РФА. Исследования показали, что комплексы имеют моноядерное строение, 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридины координируются к $Fe(II)$, подобно *трис*(пиразол-1-ил)метанам, тридентатно-циклическим способом с образованием координационного узла FeN_6 . Изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ соединений в интервале температур 80-520 К показало, что в них проявляется спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$.

В группе ИНХ СО РАН синтезирован и исследован большой ряд соединений меди(II) с различными гетероциклическими лигандами, производными пиразола, имидазола, тетразола и 1,3,4-тиадиазола. Изучена зависимость $\mu_{\text{эфф}}(T)$ соединений в интервале температур 2-300 К и показано, что между ионами меди(II) наблюдаются обменные взаимодействия антиферро- или ферромагнитного характера.

Синтезированы новые координационные соединения хлоридов и бромидов меди(II) с 4Н-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом, 4-метил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом, 2-метил-1,2,4-триазоло[1,5-а]бензимидазолом; 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1,5-а] бензимидазолом и 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом различного состава. На клеточной линии Нер-2 изучены цитотоксические свойства лигандов и синтезированных комплексов.

Полученные данные показали, что наиболее токсичен комплекс меди(II) с 2-(3,5-диметилпиразол-1-ил)бензимидазолом (L) состава CuLCl_2 , его воздействие приводит к гибели клеток на уровне 50% (1 мкмоль). Следует отметить, что комплексообразование приводит к увеличению цитотоксичности исследуемых лигандов.

Литература

1. Halcrow M.A. Spin-crossover Materials Properties and Application. U.K.: J. Wiley&Sons Ltd, 2013. 562 p.
2. Лавренова Л.Г. Известия АН. Сер. хим., 2018. № 7. С. 1142-1152.
3. Shakirova O.G., Lavrenova L.G. Crystals. 2020. V. 10. P. 843.
4. Бучаченко А.Л. Изв. АН. Сер. хим. 2011. №12. С. 2393.
5. L.G. Lavrenova, T.A. Kuz'menko, A.D. Ivanova et al. New J. Chem. 2017. V. 41. P. 4341.

Работа частично поддержана Российским научным фондом, грант № 20-63-46026.

СИНТЕЗ N-МЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ФТОРИРОВАННЫХ БРОМСОДЕРЖАЩИХ ХИНОЛИН-2-ОНОВ

Калижникова Е.Е.

*Новосибирский государственный технический университет. Новосибирск, Россия
Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия
Научный руководитель: к.х.н, доцент Селиванова Г.А.
e-mail: zhe2712@gmail.com*

Соединения, содержащие фрагмент хинолин-2-она и обладающие широким спектром биологической активности как лекарственные средства, активно изучаются в последнее десятилетие. Фрагмент хинолин-2-она, содержащего атом фтора в бензольном кольце, входит в структуры соединений, обладающих противораковой, противовирусной и антибактериальной активностью. Введение различных функциональных групп в хинолин-2-он открывает доступ к более глубокой его модификации. Так, бромсодержащие хинолин-2-оны сами обладают перспективной биологической активностью, наличие атома брома позволяет вводить хинолоновый фрагмент в более сложные молекулы посредством реакции кросс-сочетания. А наличие нескольких атомов фтора может позволить модифицировать структуру реакциями нуклеофильного замещения и в тоже время оказать специфическое влияние на физиологическую активность. Синтез новых производных на основе хинолин-2-онов, способных к дальнейшим модификациям с целью выхода на перспективные биологические структуры является актуальной задачей.

На основе коммерчески доступных фторированных анилинов, нами ранее был синтезирован ряд фторированных по бензольному кольцу бромсодержащих хинолин-2-онов 1-7 (рис. 1) [1], которые мы планировали модифицировать их взаимодействием с аминами.

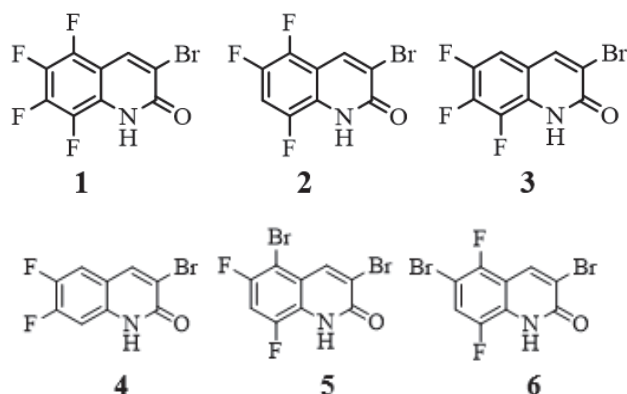


Рис.1. Фторированные бромсодержащие хинолин-2-оны 1-6

Известны примеры замещения атома брома в хинолин-2-онах при действии анилинов в присутствии палладиевых катализаторов, что требовало предварительной защиты атома азота хинолин-2-она. Реакция Бухавальда-Хартвига 3-бромпроизводных хинолин-2-онов с анилинами в бутаноле и в диоксане позволяет получать продукты C-N сочетания с высокими выходами (рис. 2).

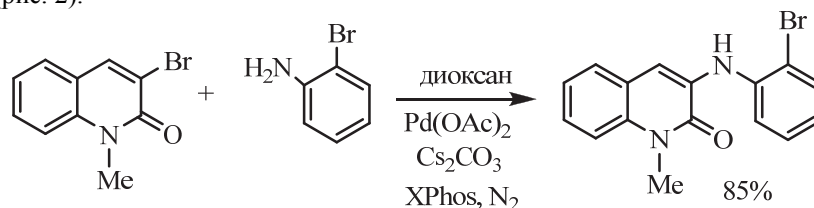


Рис. 2. Замещение атома брома в хинолин-2-оне по реакции Бухавальда-Хартвига

Полагая, что метильная группа будет приводить к наименьшим стерическим затруднениям при последующих превращениях фторированных бромсодержащих хинолин-2-онов 1-7, изучили возможность получения их N-метилпроизводных.

При действии метилирующих агентов на хинолин-2-оны возможно получение двух продуктов метилирования: как по атому азота, так и по кислороду вследствие реализации кето-енольной таутомерии, что известно как для негалогенированных аналогов, так и для перфторированных хинолонов [2,3]. При действии диазметана на смесь изомерных перфторированных хинолин-4- и -2-онов показали, что из последнего образуются два продукта в соотношении 1.7:1 (рис. 3) с преобладанием N-метильного производного.

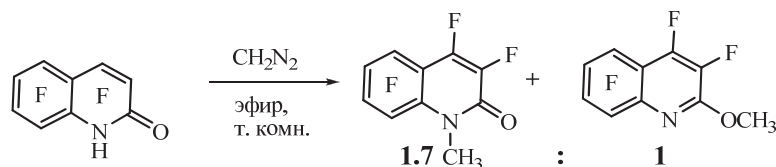


Рис. 3. Взаимодействие перфторхинолин-2-она с диазметаном

Действие CH_3I в присутствии основания на содержащие один атом фтора производные 7-фторхинолин-2-она в системах: ДМФА/ K_2CO_3 или ДМСО/ $t\text{-BuOK}$, а также $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AgCO}_3$ приводили только к метоксипроизводным с выходом 62-74%. Из 7-фтор-8-метилхинолин-

2-она в системе $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMCO}/t\text{-BuOK}$ с выходом 84% получили соответствующий 2-метоксихинолин (рис. 4) [4].

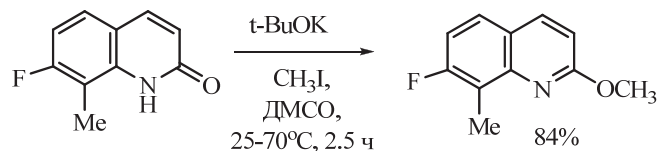


Рис. 4. Метилирование 7-фтор-8-метилхинолин-2-она в системе $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMCO}/t\text{-BuOK}$

В тоже время известны примеры получения в основном N-метилпроизводных при действии метилирующих систем на основе CH_3I на нефторированные хинолин-2-оны. При действии на хинолин-2-оны систем $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMFA}/\text{K}_2\text{CO}_3$ или $\text{CH}_3\text{I}/\text{MeOH}/\text{KOH}$ [5] получены N-метилпроизводные (рис. 5) с высокими выходами.

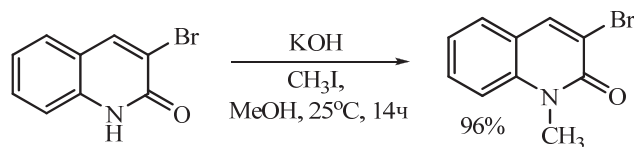


Рис. 5. Метилирование 3-бромхинолин-2-она в системе $\text{CH}_3\text{I}/\text{MeOH}/\text{KOH}$

Однако действие системы $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMFA}/\text{K}_2\text{CO}_3$ на 8-бромхинолин-2-он приводит в основном к метоксипроизводному (рис. 6).

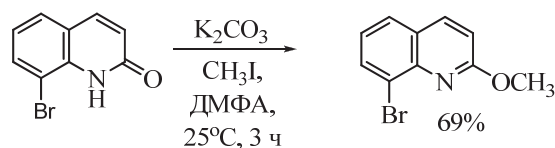


Рис. 6. Метилирование 8-бромхинолин-2-она в системе $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMFA}/\text{K}_2\text{CO}_3$

Как можно видеть из приведенных данных, результат метилирования хинолин-2-онов определяется совокупностью факторов: строением субстрата, т.е. природой и расположением заместителей в остоле, природой метилирующего агента, основания, растворителя, температурным режимом.

Нами обнаружено, что из хинолин-2-онов **2-6** с использованием двух систем: $\text{CH}_3\text{I}/\text{DMFA}/\text{K}_2\text{CO}_3$ и $\text{CH}_3\text{I}/\text{MeOH}/\text{KOH}$, образуются в качестве единственных или преимущественно N-метилпроизводные **7-11** (рис. 7). Выявлено, что дибромсодержащие хинолин-2-оны **5** и **6** метилируются труднее, чем моновромсодержащие хинолин-2-оны **1-4**.

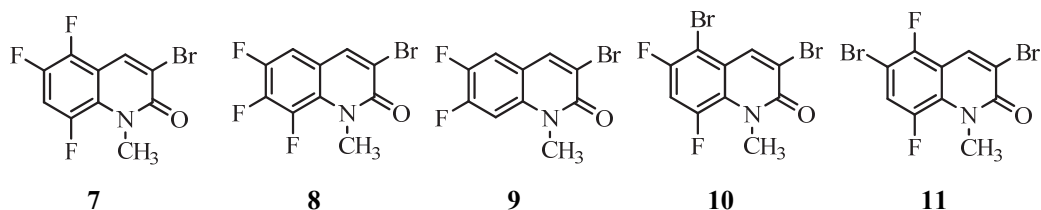


Рис. 7. N-Метилпроизводные хинолин-2-оны **7-11**

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Литература

1. Калижникова Е.Е., Сколяпова А.Д., Селиванова Г.А. Бромирование фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов // XIV Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации». Сборник научных трудов: в 9 ч., Новосибирск, 30 ноября-4 декабря 2020 г. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2020. – Ч. 3. – С. 25-28.
2. Chambers R.D., Hole M., Musgrave W.M.R., Storey R.A. Polyfluoroheterocyclic Compounds. Part IX. Tautomerism in polyfluorohydroxy-quinolines and -isoquinolines. *JCS, C, Org.*, 1967, 1, 53-7.
3. Chambers R.D., Hole M., Musgrave W.M.R., Thorpe J.G. Polyfluoroheterocyclic Compounds. Part XVIII. Reactions of heptafluoro-quinoline and -isoquinoline and pentafluoropyridine with hydrogen halides. *JCS, C, Org.*, 1971, 1, 61-7.
4. Sridhar P., Alagumuthu M., Arumugamb S., Reddy S.R. Synthesis of quinoline acetohydrazide-hydrazone derivatives evaluated as DNA gyrase inhibitors and potent antimicrobial agents. *RSC Advances* 2016, 6(69), 64460-64468.
5. Franck P., Hostyn S., Dajka-Halasz B., Polonka-Balint A., Monsieurs K., Ma'tyus P, Maes B.U.W. Pd-catalyzed intramolecular direct arylations at high temperature. *Tetrahedron* 2008, 64, 6030-6037.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МАГНИЕМ

Удалова Т.А.^{1,2}, Восмериков С.В.¹, Григорьева Т.Ф.¹, Девяткина Е.Т.¹, Ляхов Н.З.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет (НГУ), Новосибирск, Россия

E-mail: udalova@solid.nsc.ru

Развитие методов получения высокодисперсных порошков ниобия и тантала, связано с созданием современных материалов, обладающих необходимыми физико-химическими характеристиками, применяемыми, например, в новых электролитических конденсаторах ниобия и его оксида, в сверхпроводящих радиочастотных полостях для ускорителей частиц [1, 2]. Существуют различные способы получения порошков металлов с развитой поверхностью, одним из них является восстановление оксидов парами магния [2, 3] в режиме самопроизвольного высокотемпературного синтеза (СВС). Методом механохимической активации восстановление оксидов металлов магнием исследовалось в ряде работ [4].

На примерах механохимического восстановления CuO , Cu_2O , GeO_2 , MoO_3 , WO_3 , ранее нами было показано, что реакции восстановления оксидов металлов с $E^{\circ}_{298}(\text{Me}^{\text{nt}}/\text{Me}) > 0(\text{В})$, активными металлами с $E^{\circ}_{298}(\text{Me}_{\text{акт}}^{\text{nt}}/\text{Me}_{\text{акт}}) < -0,7(\text{В})$, протекающие с высоким экзотермическим эффектом, проводимые в процессе одной только механической активации, позволяют получать соответствующие высокодисперсные механохимические композиты $(\text{Me}/(\text{Me}_{\text{акт}})_x\text{O}_y)$ – порошковые смеси высокодисперсных частиц восстановленных металлов и оксида активного металла. Механохимическое восстановление оксидов металлов характеризуется короткими временами процесса, устранением ряда проблем экологического загрязнения окружающей среды и одновременно обладает экономическим потенциалом.

Извлечение восстановленного металла без нарушения его высокодисперсного состояния из механохимических композитов эффективно в случае применения растворителя оксида активного металла, одновременно инертного по отношению к металлу, восстановленному из его оксида. Активным металлом для изучаемых систем выбирается магний, поскольку в процессе механической активации в исследуемых системах окисляется с образованием фазы MgO с $T_{\text{пл}} \approx 3100\text{К}$, которая препятствует спеканию продуктов механической активации. Кроме того, оксид магния хорошо растворим во многих неорганических кислотах [5].

Сложные оксиды ниобия и тантала – танталат и ниобат магния (MgTa_2O_6 , MgNb_2O_6) имеют низкие диэлектрические потери и высокие диэлектрические проницаемости и находят

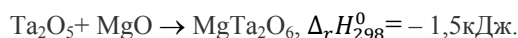
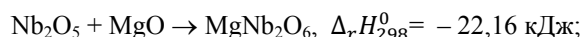
применение в микроволновых устройствах, при получении сегнетоэлектриков и др. Наиболее распространённым способом синтеза $MgTa_2O_6$ и $MgNb_2O_6$ является высокотемпературное спекание смесей соединений соответствующих элементов. Согласно данным термодинамического расчёта адиабатическая температура восстановления пентаоксида тантала магнием 2885K [4], что ниже температуры плавления MgO.

Целью данной работы было исследование возможности получения и последующего восстановления сложных оксидов – ниобата и танталата магния ($MgNb_2O_6$, $MgTa_2O_6$) методом механохимического синтеза с формированием высокодисперсных механохимических композитов составов $Nb(Ta)^{\circ}/^{\circ}MgO$ для последующего отделения высокодисперсных ниобия и тантала кислотным растворением оксида магния.

Синтезы ниобата и танталата магния, также как и их последующее механохимическое восстановление магнием проводились в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 (объём барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 10г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси 600 и 1000°об/мин, атмосфера Ar). Исходными материалами на стадии синтеза ниобата и танталата магния служили смеси Nb_2O_5 , Ta_2O_5 с MgO необходимых стехиометрических составов. На последующих стадиях механохимического восстановления, в качестве исходных компонентов смеси синтезированны механохимическим методом ниобата и танталата магния со стружкой магния марки МГ-90 в различных стехиометрических соотношениях.

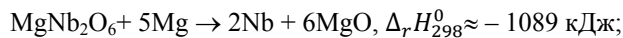
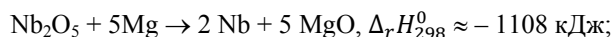
Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр D8 ADVANCE (CuK α -излучение) ($\lambda = 1,789 \text{ \AA}$). Исследования морфологии полученных образцов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) OXFORD INSTRUMENT, (АНГЛИЯ) и (Hitachi TM 1000, (Япония)).

Реакции взаимодействия оксидов ниобия (Nb_2O_5) и тантала (Ta_2O_5) с оксидом магния являются экзотермическими [4]:



Изучение влияния условий механохимического синтеза $MgNb_2O_6$ и $MgTa_2O_6$ показало, что формирование фаз ниобата и танталата магния завершаются за 8 мин активации при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000°об/мин и строго стехиометрических составах смесей оксидов Nb_2O_5 (Ta_2O_5) : MgO = 1 (рис.1 а) и б) кривые 2). Следует отметить, что полная длительность синтезов ниобата и танталата магния, получаемых методом спекания при $T \approx 1200K$ составляет порядка 10 часов.

Реакции восстановления простых оксидов ниобия и тантала, также как и $MgNb_2O_6$ и $MgTa_2O_6$ магнием являются высоко экзотермическими:



Исследование влияния условий механической активации и стехиометрических составов смесей магния с простыми и сложными оксидами соответствующих металлов, на степень их восстановления проведённые методом РФА, показали, что механохимическое взаимодействие проявляется только при скорости вращения барабанов вокруг общей оси 1000°об/мин.

Процесс завершается к 8мин (рис. 1 а) и б), кривые 3) с формированием композитов $Nb(Ta)^{\circ}/^{\circ}MgO$. На дифрактограммах образцов композитов регистрируются уширенные рефлексы металла, и оксида магния, отсутствуют рефлексы других фаз, в том числе ниобата или танталата магния.

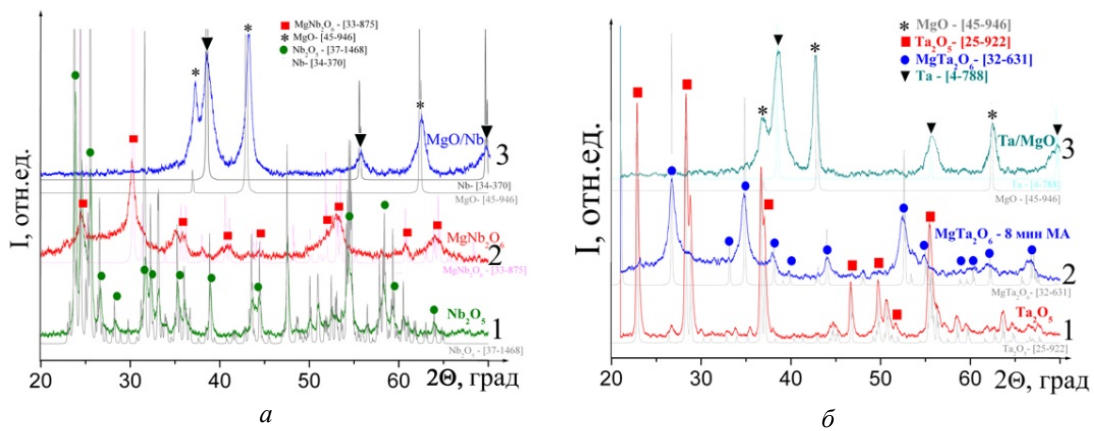


Рис. 1. Дифрактограммы образцов MgNb_2O_6 (а) и MgTa_2O_6 (б), синтезированных механохимическим методом (кривые 2); механохимических композитов восстановления смесей $\text{Mg} + \text{MgNb}_2\text{O}_6$ (MgTa_2O_6) (кривые 3)

Для исследованных систем показано, что обработка высокодисперсных композитов $\text{Nb}(\text{Ta})^{2+}/\text{MgO}$ разбавленными растворами серной или соляной кислот позволяет отделить высокодисперсный ниобий (тантал) от оксида магния из механохимических композитов.

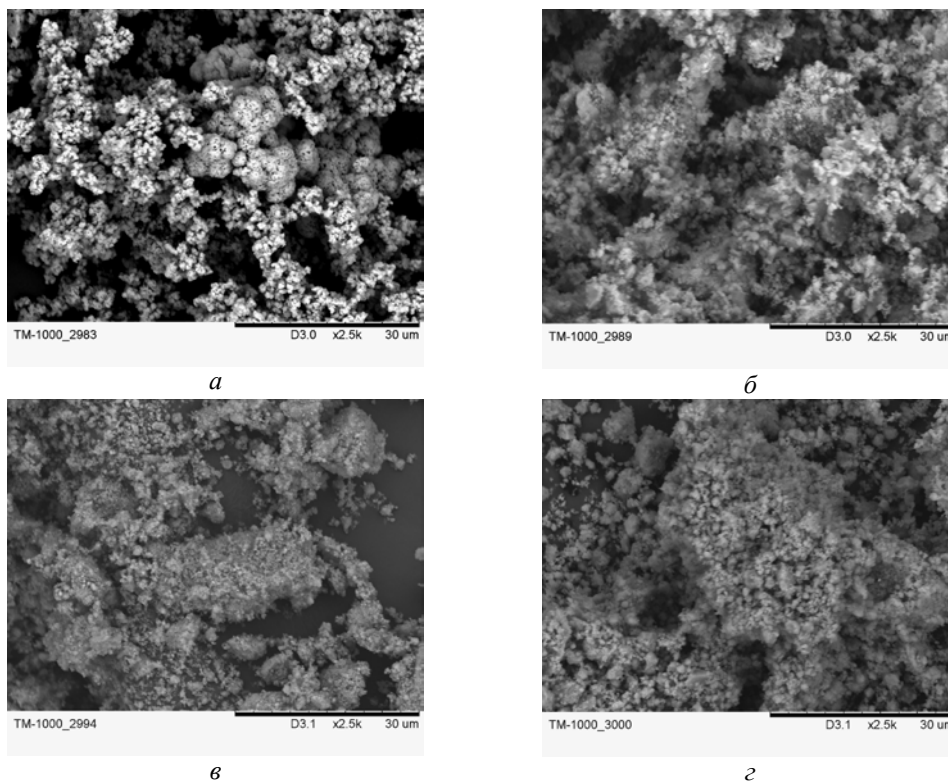


Рис. 2. Электронные микрофотографии Nb_2O_5 (а), механохимически синтезированного MgNb_2O_6 (б), механохимического композита Nb/MgO (в), ниобия отделенного из механокомпозита (z). Увеличение 3000

Содержание магния в полученных образцах высокодисперсных металлов, определенное методом энергодисперсионного анализа, менее 2%.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что размеры частиц образцов синтезированных $MgNb_2O_6$ и $MgTa_2O_6$ и высокодисперсных ниобия и тантала составляют 2-10 мкм и состоят из первичных частиц, как правило, с размерами от 0.1 до 0.3 мкм. Удельная поверхность полученных порошков ниобия и тантала порядка $10m^2/g$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (№ 0237-2021-0002).

Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, М.: ФИЗМАТЛИТ. 2009. 416с.
2. Kumar T.S., Kumar R., Rao L., Prakash T.L. J. Metallurgy. 2013. V. 2013. ID 629341. 6 p.
3. Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В. Термодинамическое моделирование магнетермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов. Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 381-385.
4. Mulas G., Varga M., Bertoti I., Molnar A., Cocco G., Szepvolgyi J. $Cu_{40}Mg_{60}$ and Cu-MgO powders prepared by ball-milling: characterization and catalytic tests, *Materials Science and Engineering A.*, 1999, 267(2), 193-199.
5. Raschman P., Fedoročková A. Study of inhibiting effect of acid concentration on the dissolution rate of magnesium oxide during the leaching of dead-burned magnesite. Hydrometallurgy. 2004. V. 71. P. 403-412.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

Хертек Ч.Э.¹, Волженин А.В.², Уваров Н.Ф.^{1,3}

¹*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
khertekchaisuu@gmail.com*

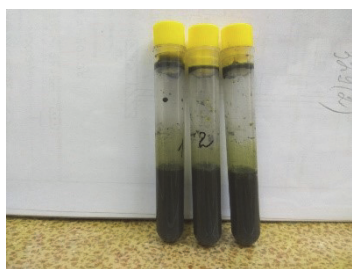
Определение содержания благородных металлов (БМ) в различных объектах остается актуальной задачей. Необходимый на сегодняшний день уровень определения содержания золота составляет 0.1 г/т ($1 \cdot 10^{-5}$ мас.%), а палладия – 0.01 г/т ($1 \cdot 10^{-6}$ мас.%), что вполне достижимо для атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА). Однако сложный состав геологических объектов ограничивает возможности метода из-за сильных матричных помех. Для количественного ААС-ЭТА определения БМ в породах и рудах необходимо полное разложение проб, отделение матричных компонентов и концентрирование, что занимает много времени и увеличивает риск внесения загрязнений. Сравнительно недавно было показано [1,2], что можно значительно снизить матричные помехи в ААС-ЭТА при определении золота и палладия в горных породах и рудах благодаря применению двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) и способа пробоподготовки, включающего в себя кратковременное разложение царской водкой с последующим разведением водой и анализом получаемой суспензии.

В данной работе опробован способ концентрирования аналитов на зонде и расширена номенклатура объектов анализа методом ААС с приставкой АТЗОНД (Казань). Установлено, что повторение стадий улавливания аналитов на вольфрамовый зонд увеличивает получаемые аналитические сигналы, нивелируя проблему неполного улавливания (в ходе единичного улавливания на зонд осаждается до 35% золота и до 20% палладия, находящихся в аликвоте). В результате пределы обнаружения БМ в горных породах, рудах и отходах электротехнической промышленности были снижены в 5-6 раз по сравнению с пределами, полученными

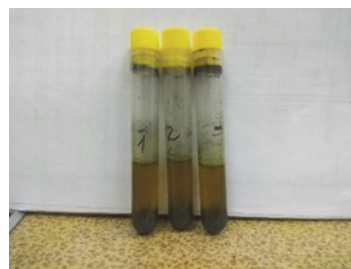
ранее для способа ДЗА-ЭТА-ААС и составили 0.0025 и 0.007 г/т для Au и Pd, соответственно. На рисунке представлены фотографии суспензий образцов руды СЗР-3.

Установлено оптимальное число циклов концентрирования для достижения максимального сигнала при введении суспензий руд в электротермический атомизатор, составлена соответствующая температурно-временная программа. Правильность методик подтверждена анализом ГСО горных пород и руд РМО-5, СОП-2-90, перерабатываемых печатных плат, сорбентов, а также сравнением с независимым методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Концентрации БМ определяли с использованием метода добавок.

Применение данного способа концентрирования БМ позволяет расширить диапазон определения золота и палладия горных в различных объектах.



a



b

Фотография суспензий, полученных в ходе разложения образцов руды:
a – после встряхивания, *b* – после отстаивания

Литература

1. Захаров Ю.А. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / Ю.А. Захаров, Р.В. Окунев, С.И. Хасанова, Д.С. Ирисов, Р.Р. Хайбуллин // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, № 4. – С. 414-422.
2. Волженин А.В. Атомно-абсорбционное определение золота и палладия в горных породах и рудах с использованием двухстадийной зондовой атомизации / А.В. Волженин, Н.И. Петрова, Н.С. Медведев, Д.С. Ирисов // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72, № 2. – С. 129–136.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОНЦЕВОЙ ГРУППЫ АЛКАНТИОЛОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И БЛОКИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОПЛЕНОК НА ЗОЛОТОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Овчинникова С.Н.¹, Александрова Т.П.^{1,2}

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: ovchin@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Высокоупорядоченные изолирующие пленки (self-assembled monolayer - SAM), формирующиеся при адсорбции алкантиолов (АТ) на поверхности различных металлов, представляют собой не только интересную модельную систему, позволяющую заданным образом изменять свойства межфазной границы и скорость переноса электрона, выбирая тиолы с разной длиной углеводородной цепи и различными хвостовыми группами, но и основу для создания наноустройств, включая детекторы, электро- и биосенсоры, средств

контролируемой доставки лекарств, предварительно пришитых к свободным концевым функциональным группам SAM [1].

Известно, что в случае Au, для которого характерно отсутствие стабильных поверхностных оксидов, метод вольтамперометрии (ВА) позволяет получать прямую информацию об области адсорбции и потенциале пика восстановительной десорбции АТ, т.к. на вольтамперограммах Au/АТ электрода пики катодной десорбции тиолов фиксируются до потенциалов выделения водорода. При этом форма, величина тока пика десорбции и его потенциал чувствительны к структуре и свойствам монослоя адсорбата [2].

В нашей работе методами вольтамперометрии и потенциостатической хроноамперометрии изучено влияние природы концевой группы тиолов с одинаковой длиной цепи $\text{HS}(\text{CH}_2)_8\text{-R}$ (R: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NH}_2$) на десорбционное поведение хорошо сформированных SAM, их стабильность и блокирующую способность. Природа концевой функциональной группы (за счет различий в полярности, гидрофобности, наличия стерического эффекта, электростатических и селективных взаимодействий, кислотно-основных свойств) определяет поверхностные свойства SAM и представляет основу для последующих взаимодействий (например, с пептидами, протеинами, ДНК) с целью создания сенсоров и биоагентов. Для исследуемых тиолов гидрофильность концевых групп увеличивается в ряду $-\text{CH}_3 \ll -\text{NH}_2 \leq -\text{CH}_2\text{OH}$, они также отличаются полярностью и возможностью протонирования аминогруппы.

Для получения SAM на поверхности поликристаллического Au ($S = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$) использовали метод, включающий обновление поверхности путем среза тонкого слоя (2-3 мкм) металла [3], адсорбцию тиола при контроле потенциала и последующие вольтамперометрические измерения свойств модифицированной поверхности электрода. Исследования проводились с использованием программно-управляемого потенциостата (IPC-Compact, ИФХЭ РАН, Москва, Россия) и трехэлектродной ячейки. Все стадии проводятся в одном водном растворе с низкой концентрацией тиолов при комнатной температуре. Условия формирования SAM были одинаковы для всех изучаемых тиолов: время формирования изолирующих пленок тиола составляло $t = 120 \text{ с}$, использовались водные растворы, содержащие 10^{-4} М тиола, $0,1 \text{ М NaClO}_4$, $\text{pH} = 6$, потенциал адсорбции $E = -200 \text{ мВ}$. Все значения потенциалов приведены в шкале насыщенного каломельного электрода сравнения (н.к.э.). Скорость развертки потенциала $v = 50 \text{ мВ/с}$.

На рис.1 представлены катодные вольтамперные кривые, полученные на модифицированных исследуемыми тиолами Au/SAM электродах. Как видно, для тиола с неполярной гидрофобной $-\text{CH}_3$ группой фиксируется десорбционный сигнал в 2 пика при потенциалах отрицательнее $-1,0 \text{ В}$ (кривая 1), отражающий наличие двух энергетически разных структур на поверхности металла. Для тиола с метиловой группой также характерны низкие токи восстановления кислорода в области потенциалов от 0 до -800 мВ , что говорит о хорошей изолирующей способности пленки. Для тиола с гидрофильной гидроксильной группой (кривая 2) также фиксируется десорбционный сигнал в 2 пика, но пики смещены в сторону положительных потенциалов, что свидетельствует об уменьшении стабильности пленки. При этом величина второго пика для тиола с гидроксильной группой значительно выше, чем у тиола с метиловой группой на конце. Другой особенностью поведения пленки с гидроксильной концевой группой является рост тока в области потенциалов восстановления молекул кислорода, что говорит о большей проницаемости этой пленки по сравнению с SAM тиола с метиловой группой.

Для тиола с концевой аминогруппой наблюдается кривая с еще более высоким вторым десорбционным пиком (кривая 3), фиксируемым при более отрицательном потенциале, чем для двух других тиолов, что свидетельствует о росте стабильности пленки, состоящей преимущественно из молекул в одном энергетическом состоянии, при котором молекулы тиола более прочно связаны с поверхностью золота. Однако такая структура пленки способствует проницаемости частиц, о чем свидетельствуют повышенные значения тока в

области потенциалов восстановления молекул кислорода. Для тиола с концевой -NH_2 группой заряд поверхности SAM определяется кислотно-основным равновесием аминогрупп. Как видно из рис.2, уменьшение pH с 6,0 до 3,5 не сказывается на форме и величине десорбционного сигнала и токах в области потенциалов восстановления молекул кислорода и ионов водорода (до $-0,8$ В).

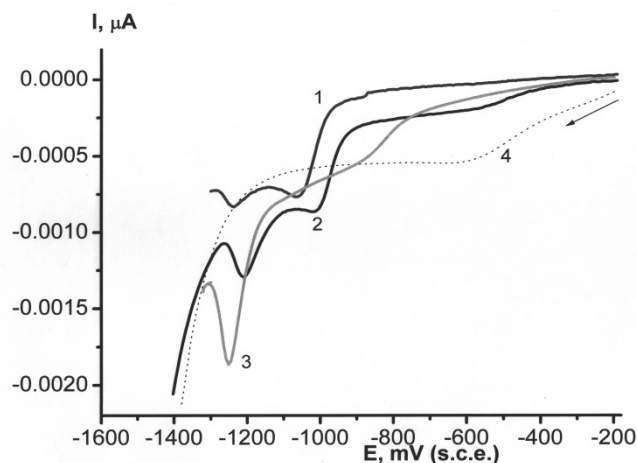


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы Au/SAM электрода, полученные в присутствии 0.1 мМ тиолов с разной концевой группой: 1 – -CH_3 , 2 – $\text{-CH}_2\text{OH}$, 3 – -NH_2 , 4 – фоновая кривая на Au электроде

Однако дальнейшее протонирование аминогруппы приводит к резкому росту проницаемости пленки к ионам H^+ (при сравнении кривых 5 и 6 видно, что пик восстановления ионов водорода на фоновой кривой чистого Au коррелируют с пиком на Au/SR- NH_2 электроде) и незначительному смещению десорбционных пиков в сторону положительных потенциалов (кривые 3- 5).

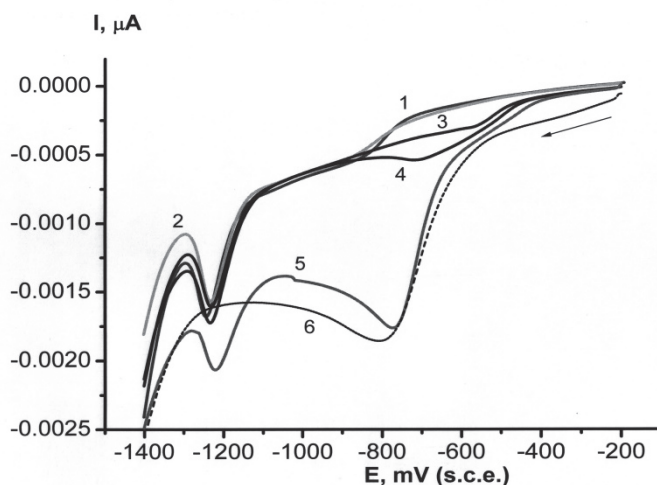


Рис. 2. Катодные вольтамперограммы Au/ SR- NH_2 электрода, полученные в растворе 0.1 мМ тиола и 0,1 М NaClO_4 с разной величиной pH ($+\text{HClO}_4$): 1 – 6.0, 2 – 3.6, 3 – 3.4, 4 – 3.1, 5 – 2.85; 6 – фоновая кривая на Au для pH=2.85

Таким образом, для тиолов с $-CH_3$ и $-CH_2OH$ группой рост гидрофильности концевой группы приводит к формированию менее стабильных и менее упорядоченных пленок, что может быть связано с образованием водородных связей в полярной $-CH_2OH$ группе с молекулами растворителя. Замена углерода на азот при примерно одинаковой гидрофильности групп ($-CH_2OH$ и $-NH_2$) приводит к формированию более стабильной пленки, состоящей из молекул в одном энергетическом состоянии, но с худшими изолирующими свойствами. Такое поведение пленок из 8-амино-1-октантиола можно объяснить возникновением второй связи молекулы тиола с поверхностью золота через азот, что удерживает молекулы тиола в «лежащем» положении: $Au \cdots S-(CH_2)_8-N \cdots Au$. Увеличение степени протонирования аминогруппы не способствует появлению молекул тиола в вертикальном положении, а, соответственно, к формированию более упорядоченных SAM.

Литература

1. Galbiati M., Barraud C., Tatay S. Adv.Mater. 2012. V.24. P. 6429-6432.
2. Ovchinnikova S.N. Russian Journal of Electrochemistry. 2016. V.52.P. 260-267.
3. Зелинский А.Г., Бек Р.Ю. Электрохимия. 1985. Т.21. С.66.

SPARK PLASMA SINTERING FEATURES OF BALL-MILLED POWDERS: EXPERIMENTAL RESULTS AND DISCUSSION

Dudina D.V.^{1,2,3}, **Vidyuk T.M.**^{2,4}, **Korchagin M.A.**^{2,3}, **Gavrilov A.I.**², **Ukhina A.V.**²,
Bokhonov B.B.², **Anisimov A.G.**¹

¹Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS, Lavrentyev Ave. 15, Novosibirsk, 630090, Russia

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze str. 18, Novosibirsk, 630128, Russia

³Novosibirsk State Technical University, K. Marx Ave. 20, Novosibirsk, 630073, Russia

⁴Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, SB RAS, Institutskaya str. 4/1, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: dina1807@gmail.com

During spark plasma sintering (SPS), electric current passing through an electrically conductive sample can cause effects that are not observed in the absence of current.

By applying ball milling to the powders, it is possible to change the particle shape, alter the parameters of the crystalline structure of the components (crystallite size, concentration of defects) and synthesize new phases in the mixtures. These structural and phase changes can influence the behavior of the powders during the subsequent SPS.

In this presentation, we will discuss the SPS features of high-energy ball-milled powders using Ti-C-Cu, TiC-Cu and Ni-W systems as examples.

In our studies [1], the shape of the particles acquired after ball milling was related to inter-particle melting during SPS. Experiments have shown that equiaxed particles showed a greater tendency to melt at the contacts than particles of platelet shape. The microstructural evidence of the formation of melt at the inter-particle contacts during SPS of the ball-milled Ti-C-3Cu mixtures transforming into in-situ TiC-Cu composites was obtained. The reinforcing effect of TiC inclusions played an important role in preserving the initial inter-particle contact areas small. The reaction and SPS effects during the in-situ synthesis of TiC in mechanically milled Ti-C-3Cu powder mixtures have been discussed in ref. [2]. We compared the structural changes occurring in the reaction mixtures during thermal explosion (TE) in a furnace and SPS in a graphite die. No evidence of extensive melting was observed in the microstructure of the products of TE. In the mixture milled for 10 min, the maximum temperature of TE was only 820 °C. Melting of copper at the inter-particle contacts during SPS was observed in samples ball-milled for 5–10 min (SPS at 900–980 °C) and

resulted in the formation of TiC-depleted regions in the microstructure. Those regions are the re-solidified melt filling the pores in the compact. Based on the analysis of the TE process and microstructures of the products of TE and SPS, melting during SPS was attributed to the effect of electric current (a high electric current density at the inter-particle contacts) and not to the heat of reaction of the formation of TiC.

An example of the microstructural changes after SPS is demonstrated in Fig. for an ex-situ TiC-Cu composite obtained by ball milling of a previously synthesized TiC powder mixed with a Cu powder. The microstructure of the TiC-Cu powder particles can be compared with that of the material sintered by SPS from this powder. The formation of Cu-rich areas in the sintered material is due to melting of the material at the contacts between the particles.

The roughness of the surface of powder agglomerates needs to be taken into account when discussing the SPS behavior of the ball-milled powders.

Another important issue of SPS of powders obtained by ball milling is the interaction of the materials with carbon of graphite foil [3, 4]. As ball-milled powders are in highly defect state and possess a well-developed network of grain and inter-particle boundaries, paths for accelerated diffusion of carbon into the material are created (for materials having appreciable solubility of carbon). The formation of tungsten carbide WC particles in the subsurface layer of the sintered compacts was observed when Ni-W ball-milled mixtures were subjected to SPS in contact with graphite foil.

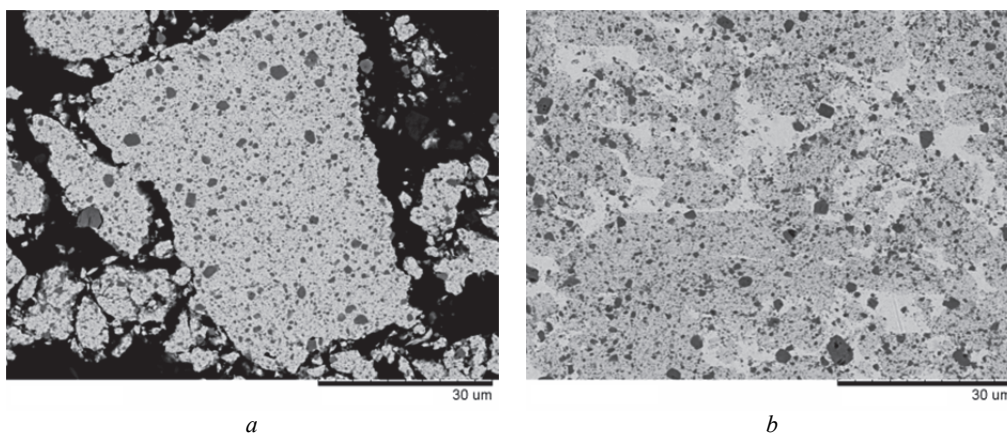


Fig. Microstructure of TiC-Cu powder particles (mechanocomposites) obtained by ball milling (a) and bulk material obtained by SPS at 900 °C (as measured by pyrometer) and 40 MPa (b). Note the formation of Cu-rich areas (light areas) in (b).

Mechanical properties of metal matrix composites obtained by SPS of the Ti-C-Cu, TiC-Cu and Ni-W ball-milled mixtures will also be presented.

References

1. Vidyuk T.M., Dudina D.V., Korzhagin M.A., Gavrilov A.I., Skripkina T.S., Ukhina A.V., Anisimov A.G., Bokhonov B.B. Melting at the inter-particle contacts during Spark Plasma Sintering: direct microstructural evidence and relation to particle morphology // *Vacuum*. – 2020. – Vol.181. – Art. 109566.
2. Dudina D.V., Vidyuk T.M., Gavrilov A.I., Ukhina A.V., Bokhonov B.B., Legan M.A., Matvienko A.A., Korzhagin M.A. Separating the reaction and spark plasma sintering effects during the formation of TiC-Cu composites from mechanically milled Ti-C-3Cu mixtures // *Ceramics International*. – 2021. – Vol.47. – P. 12494–12504.

3. Dudina D.V., Bokhonov B.B., Ukhina A.V., Anisimov A.G., Mali V.I., Esikov M.A., Batraev I.S., Kuznechik O.O., Pilinevich L.P. Reactivity of materials towards carbon of graphite foil during Spark Plasma Sintering: A case study using Ni–W powders // Materials Letters. – 2016. – Vol.168. – P.62–67.

4. Bokhonov B.B., Ukhina A.V., Dudina D.V., Anisimov A.G., Mali V.I., Batraev I.S. Carbon uptake during Spark Plasma Sintering: investigation through the analysis of the carbide “footprint” in a Ni–W alloy // RSC Advances. – 2015. – Vol.5. – P.80228–80237.

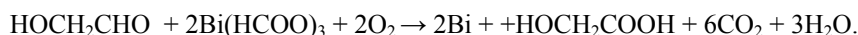
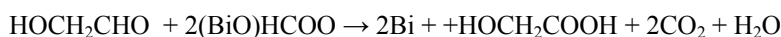
СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ВИСМУТА В СРЕДЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ИЗ ФОРМИАТОВ

Мищенко К.В., Юхин Ю.М.

*Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
630128, Россия г. Новосибирск, ул. Кутатиладзе 18.
E-mail: mishenko.k@solid.nsc.ru*

Висмут и соединения на его основе в настоящее время широко используются в научных исследованиях и на практике. Вследствие уникальных термических и электрических свойств металлический висмут представляет собой важнейший материал во множестве существующих и потенциальных технологических применениях. В электронной промышленности частицы висмута используются в составах для припоя или для создания фотоинструментов для производства печатных плат [1]. Переход из полуметалла в полупроводниковое состояние висмута происходит с уменьшением размеров кристаллитов и связано с квантово-размерным эффектом, что может быть использовано в оптических или электрооптических приборах [2]. Несмотря на широкое применение висмута во всех этих областях количество простых и надежных методов синтеза способных экономически и технологично получать частицы мелкодисперсного висмута весьма ограничено. Хорошо известен полиольный синтез как универсальный путь для получения тонкодисперсных частиц металла [3]. В настоящей работе для получения висмута в среде этиленгликоля (ЭГ) были выбраны в качестве прекурсоров формиаты висмута $(\text{BiO})\text{HCOO}$ и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$.

Проведенные исследования по восстановлению висмута из формиатов показали, что в среде ЭГ ($T_k = 197^\circ\text{C}$) при температуре $190\text{--}195^\circ\text{C}$ происходит восстановление висмута до металла. Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов реакции (рис. 1), полученных при термической обработке $(\text{BiO})\text{HCOO}$ в среде ЭГ показал, что процесс восстановления сопровождается образованием промежуточного соединения гликолята висмута. Так, при обработке $(\text{BiO})\text{HCOO}$ при $T = (170 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 7 ч рефлексы соответствующие $(\text{BiO})\text{HCOO}$ исчезают и появляются индивидуальные рефлексы фазы, отличной от исходной (рис. 1, кривая 2). При хранении на воздухе в течение одного месяца или промывки водой полученного соединения, оно полностью переходит в $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (рис. 1, кривая 3). В случае добавления формиатов висмута в кипящий ЭГ, происходит восстановление висмута до металла (рис. 1, кривая 4), что подтверждается наличием на рентгенограмме основных рефлексов $\text{Bi}_{\text{мет}}$ (ICDD 46-1246). Поскольку известно [4], что восстановление металлов в ЭГ обусловлено присутствием гликальдегида, образующегося в результате окисления ЭГ кислородом воздуха при его нагревании до $T = 170^\circ\text{C}$, то реакция восстановления формиатов висмута гликальдегидом до металла протекает согласно уравнениям:



Следует отметить, что полное восстановление Bi при $T = 190^\circ\text{C}$ происходит со временем обработки не менее 7 ч. По-видимому, количество гликальдегида не достаточно для восста-

новления всех ионов металла и параллельно идет образование более устойчивого соединения – гликолята висмута, для разложения которого требуется или более высокая температура или увеличение времени термической обработки с постоянной температурой 190°C.

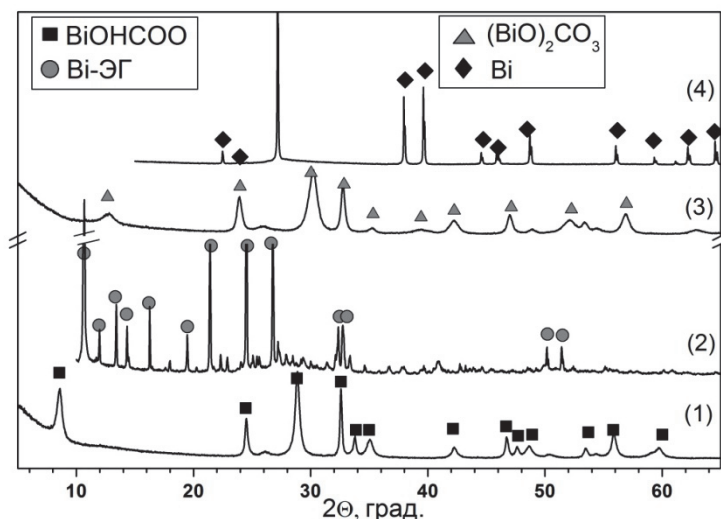
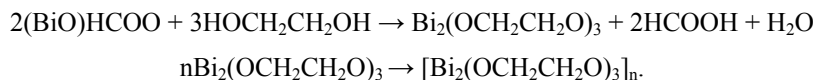


Рис. 1. Дифрактограммы исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (1), обработанного ЭГ при 170 °С в течение 7 ч (2) и после хранения на воздухе в течение 1 мес (3), оксоформиата висмута обработанного ЭГ при 190 °С в течение 7 ч (4)

Известно, что Bi обладает $6s^2$ неподеленной парой электронов и $6p$ свободной орбиталью, в связи с чем, в растворе происходит образование соединений с различным координационным числом. Такие полиолы, как ЭГ, могут выступать в качестве комплексообразователей для различных ионов металлов, поскольку имеют в своем составе гидроксигруппы. В перхлоратных растворах висмут не образует комплексов и существует в форме $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ при этом концентрация ионов водорода должна быть не менее 1 моль/л. В области значения $\text{pH} = 0$ около 4% висмута находится в виде $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$, а при $\text{pH}=4-12$ в виде $\text{Bi}(\text{OH})_3^0$. Оптические спектры поглощения хлорнокислых растворов висмута свидетельствуют, что при добавлении ЭГ различной концентрации происходит комплексообразование висмута (рис. 2). Максимум поглощения сдвигается при этом с 220 нм до 249 нм, а молярный коэффициент светопоглощения (ϵ) увеличивается с $2,8 \cdot 10^3$ до $5,7 \cdot 10^3$ (л/моль·см). Таким образом, $(\text{BiO})\text{HCOO}$ растворяется в ЭГ с образованием устойчивых гликолятных комплексов, которые препятствуют осаждению Bi .

Исследования термической устойчивости формиатов висмута в ЭГ показали, что при постепенном нагреве реакционной смеси на первой стадии происходит образование комплексов висмута с этиленгликолем. Так, при температуре 23°C содержание висмута в растворе составляет 0,006 г/л, а повышении температуры до 60°C его содержание увеличивается до 0,018 г/л. Подобные комплексы способны формироваться в высококонденсированные соединения с помощью внутримолекулярных взаимодействий, что приводит к образованию в системе цепочечных полимеров с высоким молекулярным весом. Реакцию образования подобных комплексов можно представить согласно схеме:



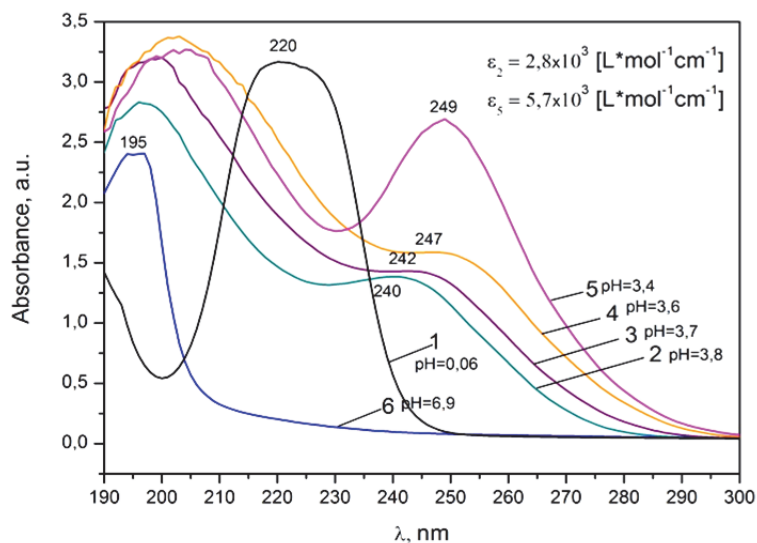


Рис. 2. Оптические спектры поглощения висмутсодержащих растворов:
 1 – 1,16 М HClO_4 , 2 – pH 3,8; а также в присутствии ЭГ
 с концентрацией 3 – 1,8 М, 4 – 9,1 М, 5 – 18,1 М, 6 – 18,3 М.
 Концентрация висмута $1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1–5)

По данным химического анализа содержание Bi в образце составляет 65,6 масс.%, что очень близко со значениями определенными для соединений висмута состава $\text{Bi}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ (66,8 масс.%) [5]. Сравнение ИК-спектров гликолята висмута (рис. 3), полученного из $(\text{BiO})\text{HCOO}$ при 170 °С, проводили с известными в литературе спектрами ЭГ, гликолята алюминия и титана [6,7].

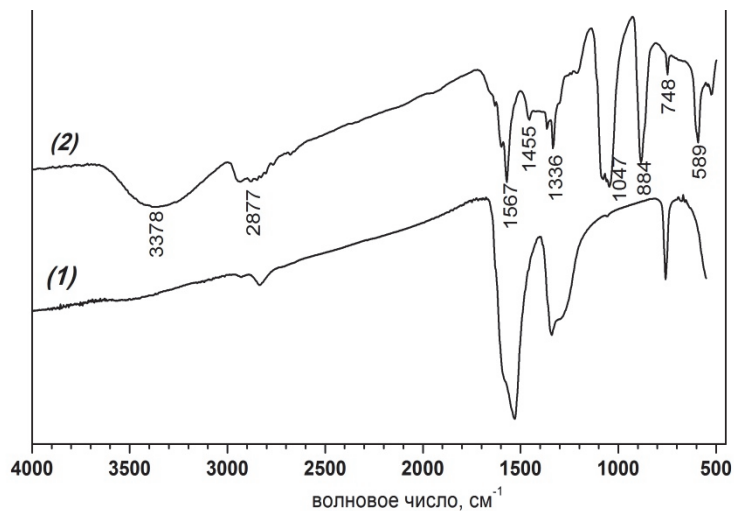


Рис. 3. ИК-спектры исходного $(\text{BiO})\text{HCOO}$ (1)
 и обработанного ЭГ при 170 °С в течение 7 ч (2)

Из сопоставления спектров следует, что полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний карбоксильной группы COO^- формиата висмута исчезают, при этом появляются полосы валентных колебаний связи С-О при 1047см^{-1} и Вi-О при 589см^{-1} . Широкой полосе поглощения в области $3300\text{-}3500\text{см}^{-1}$ и полосе средней интенсивности при 1587см^{-1} соответствуют валентные и деформационные колебания связи О-Н, образующей межмолекулярные водородные связи. Уменьшение интенсивности полос валентных $2943\text{-}2676\text{см}^{-1}$ и деформационных $1205\text{-}1455\text{см}^{-1}$ колебаний связи С-Н по сравнению с колебаниями С-Н в ЭГ свидетельствует о том, что подвижность гликолят аниона в гликолята висмута ограничена.

Данные термического анализа (рис. 4) свидетельствуют, что разложение гликолята висмута начинается при $T = 190^\circ\text{C}$ с резким падением массы на кривой ТГ и максимумом скорости при температуре 235°C на кривой ДСК. Затем наблюдается небольшое увеличение массы до температуры 260°C , что связано с окислением металла до оксида висмута моноклинной модификации, что подтверждается данными РФА.

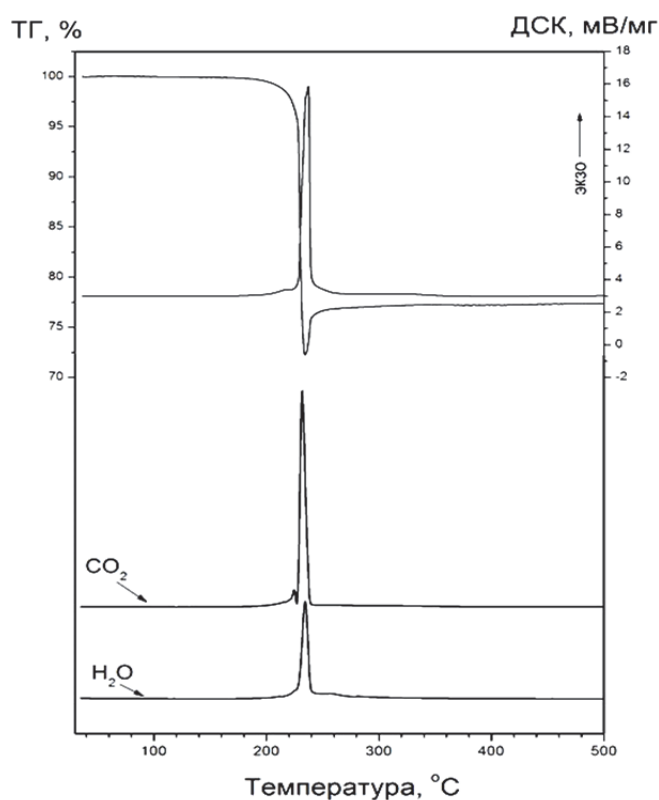


Рис. 4. Кривые ТГ–ДСК линейного нагрева образца гликолята висмута в атмосфере Ar/O_2 (80/20%). Регистрируемые массы, $m/e = 18\text{ H}_2\text{O}^+$; 44 CO_2^+ .

По данным сканирующей электронной микроскопии при термическом воздействии на формиаты висмута (рис. 4а, б) в среде ЭГ при $T = 170^\circ\text{C}$ в течение 7 ч в обоих случаях образуются частицы гликолята висмута удлиненнопризматической формы с размером базисной плоскости $100\text{-}150\text{ мкм}$ и толщиной $20\text{-}40\text{ мкм}$ (рис. 4в). При увеличении температуры синтеза до 195°C и перемешивании в течение 4 ч происходит расщепление

структурных слоёв с образованием частиц $\text{Bi}_{\text{мет}}$ 0,1–0,5 мкм (рис. 4г), а с увеличением времени термической обработки до 7 ч происходит восстановление гликолята висмута до металла с размером частиц 150–250 нм (рис. 4д). Частицы металлического висмута субмикронного размера (рис. 4е) могут быть также получены из $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ при добавлении его в предварительно нагретый до $T = 195^\circ\text{C}$ ЭГ и перемешивании в течение 7 ч.

Таким образом, проведено исследование по получению полиольным методом порошков металлического висмута из формиатов. Установлено, что восстановление в среде этиленгликоля при температуре 100–170°C идет через стадию образования промежуточного соединения гликолята висмута. Разложение гликолята висмута при температуре 190°C на воздухе происходит через образование металлического висмута, который при дальнейшем увеличении температуры окисляется до оксида висмута моноклинной модификации.

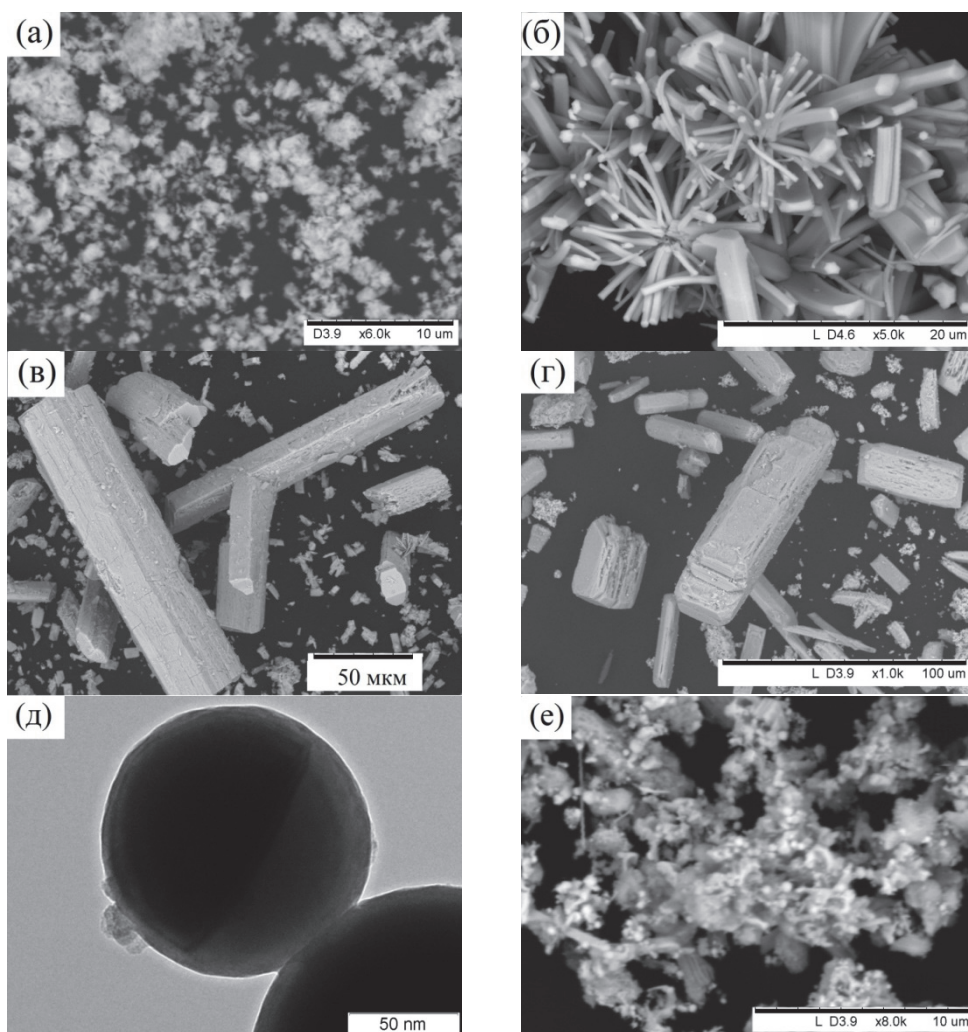


Рис. 4. Микрофотографии BiO)HCOO (а) и $\text{Bi}(\text{HCOO})_3$ (б), а также образцов, полученных обработкой (а) ЭГ при $170^\circ\text{C} - 7$ ч (в), при $190^\circ\text{C} - 4$ ч (г) и при $190^\circ\text{C} - 7$ ч (д) и обработкой (б) ЭГ при $190^\circ\text{C} - 7$ ч (е).

Литература

1. Eickmans J., Leenders L., Lamotte J., Dierksen K., Jacobsen W. Mastertool: A new dry phototool in the production of printed circuit boards // *Circuit World.* – 1996. – V. 22, Iss. 3, – P. 26-32.
2. Sedov E.A., Riikonen K.P., Arutyunov K.Yu. Quantum size phenomena in single-crystalline bismuth nanostructures // *npj Quant. Mater.* – 2017. – V. 2, id 18.
3. Goia C., Matijević E., Goia D.V. Preparation of colloidal bismuth particles in polyols // *J. Mater. Res.* – 2005. – V. 20, No 6. – P. 1507-1514.
4. Панфилова Е.В., Хлебцов Б.Н., Буров А.М., Хлебцов Н.Г. Исследование параметров реакции полиольного синтеза, контролирующего высокий выход серебряных нанокубиков // *Коллоидный журнал.* – 2012. – Т. 74, № 1. – С. 104-114.
5. Zevaco T., Postel M. Bismuth (III) complexes from glycol and α -hydroxycarboxylic acids // *Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem.* – 1992. – V. 22(2-3). – P. 289-297.
6. Xiao B., Wang L.P., Mei R.H., Wang G.Y. Ethylene glycol aluminum as a novel catalyst for the synthesis of poly(ethylene terephthalate) // *Chinese Chem. Lett.* – 2011. – V. 22. – P. 741-744.
7. Krasil'nikov V.N., Shtin A.P., Gyrdasova O.I., Polyakov E.V., Shveikin G.P. Synthesis and properties of titanium glycolate $Ti(OCH_2CH_2O)_2$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 53, N. 7. – P. 1065-1069.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА НИКЕЛЯ И ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ПОМОЩИ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Багишев А.С., Титков А.И., Попов М.П., Воробьев А.М., Немудрый А.П.

*ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН 630128 Новосибирск, Россия
E-mail автора: artembagishev15@gmail.com

Альтернативные методы производства электроэнергии привлекают все больше внимания в последние годы. Этот интерес вызван, с одной стороны, сокращением потребления минерального топлива, с другой - экономической эффективностью инновационных подходов в производстве электроэнергии и жесткими экологическими требованиями к новым технологиям.

Одним из направлений развития альтернативной энергетики являются высокотемпературные электрохимические устройства (ВЭУ). Такие устройства позволяют а) эффективно (КПД 60-70%) преобразовывать органическое топливо и водород в электроэнергию с использованием твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и б) перерабатывать диоксид углерода и водяной пар в синтез-газ ($CO + 2H_2$), утилизируя выбросы парниковых газов, эффективно запасая энергию дешевых источников энергии, с использованием высокотемпературных твердооксидных электролизеров (SOE). Как известно, водород является не только основой экологически чистой водородной энергетики, но и сырьем для различных технологий гидрообработки, многотоннажного производства аммиака и метанола и последующих химических продуктов.

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой многослойные электрические элементы на керамической основе. Современное состояние материалов для ТОТЭ это стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ) для электролита, в сочетании с композитами на основе YSZ в качестве электродов, а именно манганит лантана-стронция (LSM-YSZ) для катода и Ni – YSZ для анода[1].

Технологии производства объектов произвольной формы, такие как 3D-печать, только совсем недавно продемонстрировали свою пригодность для изготовления очень сложных плотных керамических деталей с хорошими механическими свойствами[2]. В этом направлении Руис-Моралес и др[3]. только недавно рассмотрели использование 3D-печати

для энергетических приложений, что свидетельствует об интересе стереолитографической (SLA) печати для разработки анодных/катодных материалов для высокоэффективных ТОТЭ.

В рамках данной работе нами были разработаны и исследованы составы паст для 3D-печати. Подобраны оптимальные параметры анодных и электролитных паст различных вязкостей и составов для печати на 3D-принтере. Проведены эксперименты печати двумерных и трехмерных объектов на 3D-принтере с использованием керамических паст на основе наноразмерного оксида никеля и циркония, исследованы режимы печати, для получения объектов заданной формы и размеров. Проведены работы по лазерной постобработке полученных керамических образцов.

Работа с анодными материалами выполнена в рамках гранта РФФИ (No. 21-79-30051), работа с материалами для электролитов выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0237-2019-0002).

Литература

- 1) F. Tietz, Mater. Sci. Forum, 2003, 426–432, 4465–4470.
- 2) J. B. Lafon, C. Chaput, R. Gaignon and C. Delange, Additional Conferences (Device Packaging, HiTEC, HiTEN, & CICMT), 2011, pp. 000261–000265.
- 3) J. C. Ruiz-Morales, A. Tarancón, J. Canales-Vázquez, J. M´endez-Ramos, L. Hern´andez-Afonso, P. Acosta-Mora, J. R. Marín Rueda and R. Fern´andez-Gonz´alez, Energy Environ. Sci., 2017, 846–859.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ БЕТУЛИНА И СУБЕРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Михайловская А.В.¹, Мызь С.А.¹, Герасимов К.Б.¹,
Кузнецова С.А.², Шахтштейндер Т.П.¹**

¹ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск*

² *Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск*

E-mail: mihailovskaya.a@list.ru

Бетулин (рис. 1, а) является пентациклическим тритерпеновым спиртом $C_{30}H_{50}O_2$ лупанового ряда, получаемым путем экстракции из коры некоторых видов берёзы. Известно, что бетулин обладает противовоспалительной, противоопухолевой, противовирусной, антиоксидантной активностью, а также имеет антисептические свойства [1, 2]. Несмотря на множество полезных свойств, бетулин ограниченно применяют в фармацевтической промышленности из-за его плохой растворимости. Как известно, получение смешанных кристаллов активного фармацевтического ингредиента (АФИ) может улучшить его функциональные свойства, являющиеся клинически важными, например, растворимость, скорость растворения, стабильность и др. [1].

Среди большого разнообразия методов получения смешанных кристаллов огромной популярностью пользуется механохимический метод с добавлением небольшого количества растворителя [3]. Данный метод позволяет быстро обнаружить принципиальную возможность существования смешанных кристаллов в данном конкретном случае, перебрав при этом несколько компонентов и соотношений для одного АФИ.

Целью данной работы являлось получение смешанных кристаллов бетулина с субериновой кислотой с помощью механохимических методов и исследование их термической стабильности.

Субериновая (пробковая) кислота (рис. 1, б) широко используется в фармации в качестве второго компонента (соформера) для получения фармацевтических смешанных кристаллов.

Бетулин имеет первичную и вторичную гидроксигруппы. В соответствии с этим бетулин способен вступать в межмолекулярное взаимодействие с функциональными группами дикарбоновой кислоты с образованием смешанного кристалла.

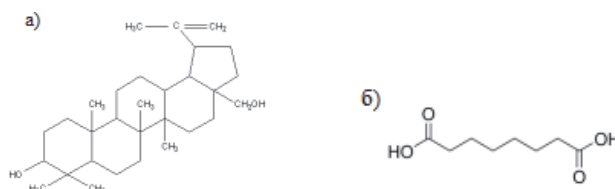


Рис. 1. Молекулярные структуры бетулина (а) и субериновой кислоты (б)

В работе использовали бетулин, который был получен по технологии, разработанной в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск) [4]. Субериновая кислота производства «Riedel-de Haen AG» (Швейцария) и растворители: диоксан, этилацетат, хлороформ, ацетон и этанол производства «Реахим» (Россия) и «Sigma-Aldrich» (США) были использованы без дополнительной очистки.

В шаровой мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Inc., США) смеси бетулина с субериновой кислотой измельчали в различном молярном соотношении (1:1, 1:2, 2:1) в стальном барабане ёмкостью 60 мл с использованием шаров из того же материала диаметром 6 мм. Отношение массы образца к массе шаров составляло 1:20, ускорение шара - 8-10 g. Механическая обработка с добавлением растворителя выполнялась следующим образом: смеси исходных компонентов размалывали в сухом виде в течение 5 мин, далее добавляли 100 мкл растворителя, и полученную пасту измельчали в течение 10, 15 или 20 мин. Использовали органические растворители разной полярности, характеризующиеся различной смешиваемостью с водой (табл.). Исследования полученных комплексов проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и термического анализа (ТА).

Органические растворители

Растворитель	Растворимость в воде, % по массе
Этанол	смешивается
Диоксан	смешивается
Этилацетат	12 %
Хлороформ	0,065 %
Ацетон	смешивается

Добавление этилацетата, ацетона и хлороформа в смеси при их измельчении в мельнице SPEX привело к изменениям на дифрактограммах (рис. 2) - появлению новых рефлексов, характерных для образования нового кристаллического материала, что аналогично результату при добавлении диоксана [5]. При данных условиях синтеза на дифрактограмме смеси, обработанной в присутствии этанола, наблюдаются рефлексы исходных компонентов. Тем не менее, увеличение времени обработки привело к образованию чистого продукта.

Исследование методами ТА показало, что на ДСК-кривой (рис. 3) смешанного кристалла термические эффекты, присущие исходным компонентам, отсутствуют. Помимо этого присутствует эндо-пик в районе 60-90 °С, который относится к удалению воды. После удаления воды происходит фазовый переход (ФП), которому соответствует эндо-пик в районе 90-120 °С. Это подтверждают результаты ТА смешанного кристалла, выдержанного в вакууме при 100 °С: после высушивания пик выделения воды исчезает, а пик, соответствующий ФП, остается на термограмме.

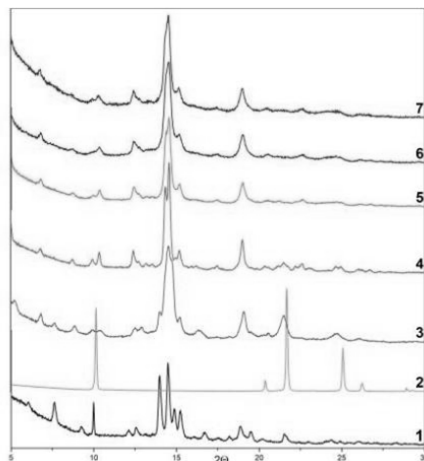


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходных компонентов: бетулина (1) и субериновой кислоты (2); смесей бетулина с субериновой кислотой, механически обработанных с добавлением различных растворителей: этанола (3), диоксана (4), этилацетата (5), ацетона (6), хлороформа (7)

Далее наблюдается интенсивный эндо-пик с $T_{\max} = 155\text{ }^{\circ}\text{C}$, в области температур которого на кривой ТГ наблюдается потеря массы. Предположительно, происходит разложение смешанного кристалла с выделением газообразных продуктов. На дифрактограмме, снятой при $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, наблюдаются значительные изменения по сравнению со $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Несколько эндо-пиков на кривой ДСК смешанного кристалла после $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответствуют дальнейшему разложению смешанного кристалла и плавлению образовавшегося продукта.

На кривой ДСК смешанного кристалла, полученного в присутствии этилацетата (рис. 4), видно, что в данном образце происходят аналогичные процессы разложения, за исключением того, что, по-видимому, в образце содержится меньшее количество воды при использовании в качестве растворителя этилацетата.

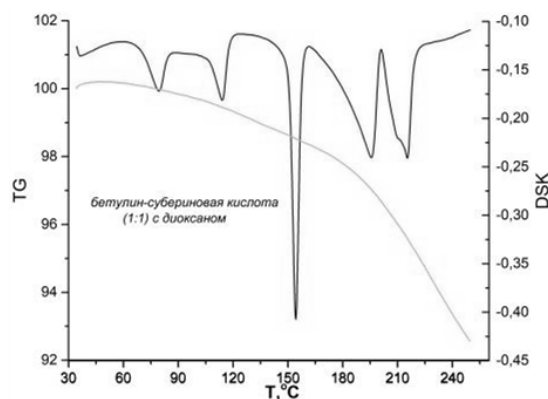


Рис. 3. ТГ и ДСК-кривые смешанного кристалла бетулин - субериновая кислота, полученного в присутствии диоксана

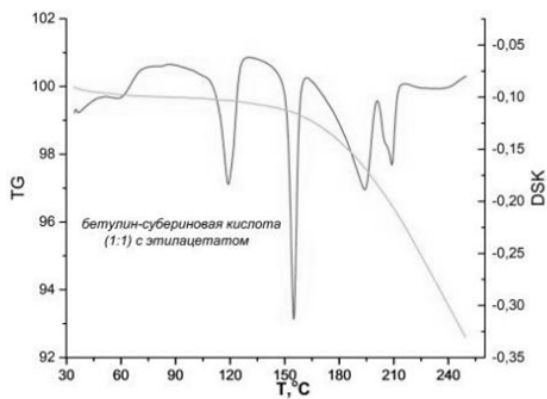


Рис. 4. ТГ и ДСК-кривые смешанного кристалла бетулин - субериновая кислота, полученного в присутствии этилацетата

Таким образом, с помощью механической обработки в присутствии небольшого количества различных растворителей получены смешанные кристаллы бетулина и субериновой кислоты. Установлено, что при нагревании смешанные кристаллы разлагаются после удаления молекул воды и протекания фазового перехода.

Литература

1. S. Amiri, S. Dastghaibb, M. Ahmadi, P. Mehrbodd, F. Khademe, H. Behroujb, M-R. Aghanoorif, F. Machajg, M. Ghamsaric, J. Rosikg, A. Hudeckih, A. Afkhamic, M. Hashemii, M.J. Los, P. Mokarramb, T. Madrakianc, S. Ghavamia. Betulin and its derivatives as novel compounds with different pharmacological effects. *Biotechnology Advances*. 2019. Vol. 38. P. 1-39.
2. A.M. Healy, Z.A. Worku, D. Kumar, A.M. Madi. Pharmaceutical solvates, hydrates and amorphous forms: A special emphasis on cocrystals. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2017. Vol. 117. P. 25-46.
3. D. Hasa, W. Jones. Screening for new pharmaceutical solid forms using mechanochemistry: A practical guide. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2017. Vol. 117. P. 147-161.
4. Патент 2264411 С1 Российская Федерация. Способ получения бетулина / С.А. Кузнецова, Б.Н. Кузнецов, А.Г. Михайлов, В.А. Левданский. – 2004122661/04; заявл. 23.07.2004, опубл. 20.11.2005, Бюлл. 32.
5. S.A. Myz, A.V. Mikhailovskaya, M.A. Mikhailenko, N.V. Bulina, S.A. Kuznetsova, T.P. Shakhtshneider. New crystalline betulin-based materials: improving betulin solubility via cocrystal formation. *Materials Today: Proceedings*. 2019. Vol. 12. Iss. P1. P. 82-85.

КОМПЛЕКСЫ Zn(II), Cd(II) И Pd(II) С ХИРАЛЬНЫМ ПРОИЗВОДНЫМ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА, СОДЕРЖАЩИМ *ди*-ИЗОПРОПИЛИДЕН ГЛЮКОЗУ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

**Кокина Т.Е.^{1,2}, Агафонцев А.М.^{2,3}, Сизинцева К.Д.^{1,2}, Комаров В.Ю.^{1,2},
Рахманова М.И.¹, Ткачев А.В.^{2,3}**

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической
химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук
kokina@niic.nsc.ru

С целью создания новых функциональных материалов ведутся работы по целенаправленному синтезу и изучению комплексов металлов с хиральными гибридными лигандами. Перспективны возможности применения хиральных комплексов в качестве объектов для исследования циркулярно-поляризованной люминесценции, как хиральных молекулярных магнитов и флуоресцентных хемосенсоров, в том числе в биологических системах. Хиральные лиганды на основе 1,10-фенантролина и природных монотерпеновых спиртов борнеола и ментола были использованы для синтеза оптически активных фотолюминесцирующих координационных соединений. Для изучения свойств комплексов в биологических системах необходимым условием является их растворимость в физиологических жидкостях. Для получения водорастворимых люминесцирующих хиральных комплексов в качестве хиральной части лиганда представляется перспективным использовать моносахариды. Во-первых, наличие большого количества гидроксильных групп обеспечивает гидрофильность лиганда, во-вторых, оптически чистые моносахариды коммерчески доступны. Целью данной работы является изучение возможности комплексообразования, разработка оптимальных методик синтеза комплексов Zn(II), Cd(II) и Pd(II) с гибридным хиральным лигандом (L), состоящим из молекулы флуорофора – 1,10-фенантролина и *ди*-изопропилиден

глюкозы, установления строения и исследование люминесцентных и цитотоксических свойств.

Синтез хирального гибридного лиганда **L** представлен на схеме 1. Для обеспечения селективности протекания реакции нуклеофильного замещения Cl в 2-хлор-1,10-фенантролине на O гидроксильной группы исходный моносахарид – D-глюкозу перевели в ди-изопропилиден глюкозу, в которой все гидроксильные группы кроме одной защищены.

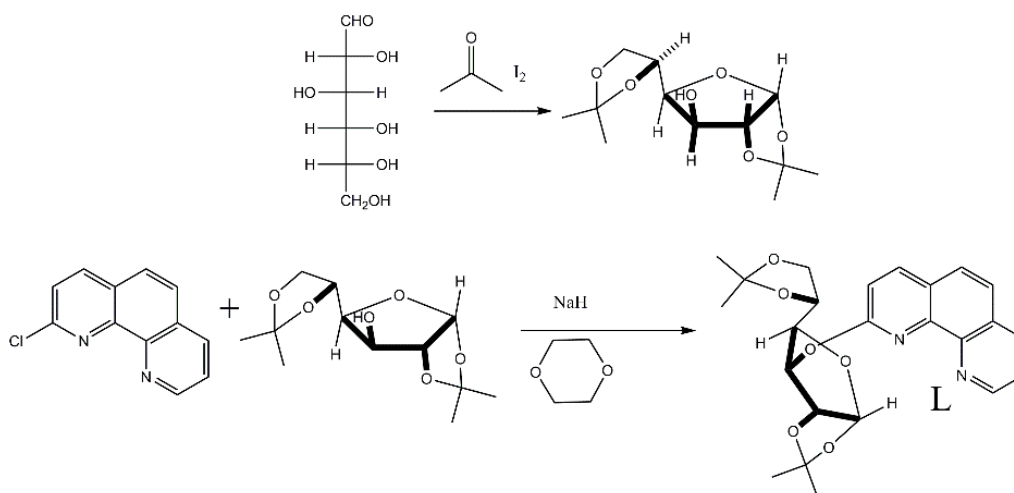


Схема 1.

Синтезированы комплексы $[\text{CdLCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_4$ (**I**), ZnLCl_2 (**II**) и PdLCl_2 (**III**), где L – хиральное производное 1,10-фенантролина, содержащие ди-изопропилиден глюкозу. Методом РСА определена кристаллическая структура соединения **I**, которая построена из молекул тетраядерного комплекса $[\text{CdLCl}_2]_4$ и сольватных молекул H_2O (рис.1).

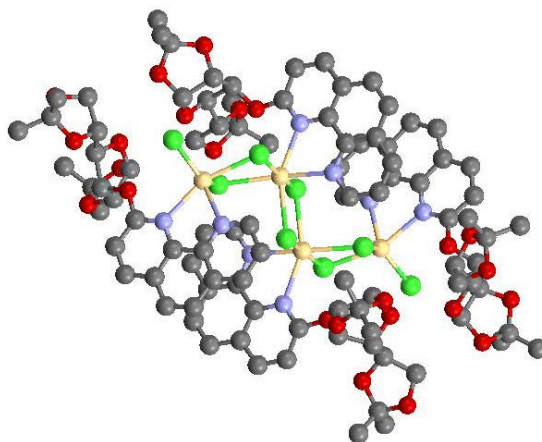


Рис. 1. Строение молекулы тетраядерного комплекса **I**

Координационные полиэдры двух терминальных и двух центральных ионов Cd^{2+} – искаженные тетрагональная пирамида (Cl_2N_3) и октаэдр (Cl_4N_2) соответственно. **L** является бидентатно-циклическим лигандом, атомы Cl проявляют мостиковую и монодентатную лигандную функцию.

Комплексы **I–III** охарактеризованы методами РФА, ИК-, электронной спектроскопии, изучены термические и люминесцентные свойства. В твердой фазе **L** и комплексы **I, II** обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра ($\lambda_{\text{max}} = 400\text{--}550$ нм). Комплекс **Zn(II)** и **Cd(II)** демонстрируют редкую особенность – люминесценцию, зависящую от длины волны возбуждения (рис. 2).

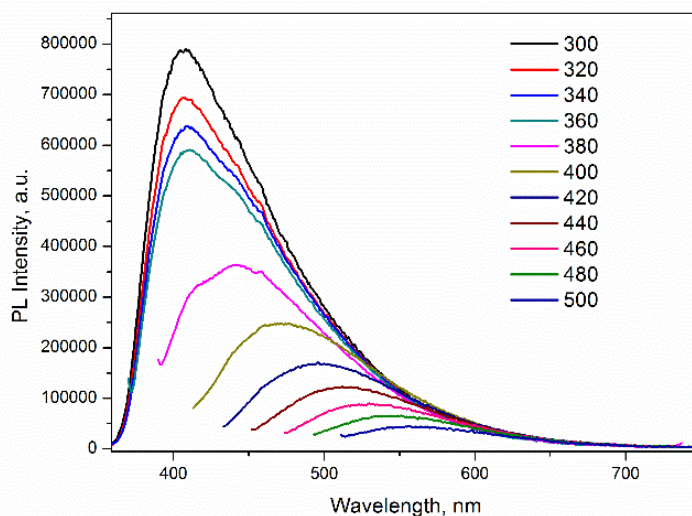


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции комплекса II

Определены времена жизни возбужденных состояний и значения квантовых выходов люминесценции. Квантовые выходы люминесценции достигают 15 %. Исследованы цитотоксические свойства **L** и **I–III** на клеточной линии Нер2.

Таким образом, проведенное исследование показало перспективность дальнейших работ по синтезу люминесцирующих комплексов с оптически активными лигандами на основе *1,10*-фенатролина и моносахаридов.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛИОЛАМИ ЕГО СОЛЕЙ С ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Борисенко Т.А., Логутенко О.А., Титков А.И.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,
tanya.borisenko.97@mail.ru*

Среди различных металлических наночастиц наночастицы серебра широко исследуются, поскольку они демонстрируют необычные оптические, электронные и химические свойства в зависимости от их размера и формы, что открывает множество возможностей для

технологических приложений [1-3]. В течение последних двух десятилетий известно о многих методах синтеза для получения наночастиц серебра с индивидуальным размером, формой и возможностью управления размером. В общем, наночастицы серебра могут быть получены различными методами, включая химическое восстановление ионов серебра с или без стабилизирующих агентов, термическое разложение в органических растворителях, а также химическое и фотовосстановление в обратных мицеллах. Метод синтеза, использованный в настоящем исследовании, представляет собой, так называемый полиольный метод, который хорошо подходит для получения наноразмерных металлических или оксидных частиц различных типов.

Таким образом, задачей данной работы является выявление зависимости физико-химических и морфологических характеристик наночастиц серебра от условий их синтеза (температуры восстановления прекурсора, времени восстановления, концентрации соли серебра и стабилизатора, природы полиола, а также влияние количества добавленной щелочи для увеличения восстановительной активности полиолов).

Физико-химические характеристики полученных данных были проанализированы с помощью таких методов, как сканирующая, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция и оптическая спектроскопия. В данной работе исследовали процесс восстановления нитрата серебра в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты (2-[2-(2-Метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты - МЭЭУК) этиленгликолем, пропиленгликолем и триэтиленгликолем с образованием нано- и микропластин серебра [4].

В ходе работы были получены следующие данные: продукт восстановления нитрата серебра в полиолах в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты представляет собой серебряные нано- и микропластины с размерами от 10-15 нм до 0.5-1 мкм. Такие параметры, как температура и время восстановления влияют на средний размер частиц и распределение по размерам. При этом с увеличением количества введенного стабилизатора в процессе синтеза размер частиц и полидисперсность уменьшаются.

В исследованном диапазоне температур 100°C природа полиола (этиленгликоль, пропиленгликоль, триэтиленгликоль) существенно не влияет на морфологию получаемых наночастиц. Чтобы выяснить влияние температуры на свойства полученных частиц, процесс восстановления проводили в интервале температур 40–150°C при мольном отношении МЭЭУК к серебру, равному 3:1. Массовое соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:20. Из данных просвечивающей электронной микроскопии и оптической спектроскопии следует, что на начальном этапе процесса восстановления образуются ядра серебра размером 2–5 нм с последующим их ростом с образованием более крупных частиц. Было показано, что температура восстановления влияет на скорость роста частиц и, следовательно, на их средний размер и распределение по размерам. Восстановление было чрезвычайно медленным при комнатной температуре, и образование наночастиц серебра не наблюдалось даже через несколько дней. Повышение температуры реакции до 40°C приводит к образованию смеси треугольных и гексагональных нанопластинок Ag с длиной кромки 150-200 и 100-150 нм соответственно и толщиной примерно 30 нм (рис. 1, а). Там же есть небольшая часть усеченных октаэдров. При повышении температуры реакции от 40 до 60°C через 3 ч образуются частицы серебра, напоминающие таблетки, вместе с небольшой долей треугольных и гексагональных призм (рис. 1, б). Когда температура реакции повышается до 80°C, восстановление ионов серебра завершается через час с образованием смеси, состоящей из октаэдрических частиц размером ~ 200 нм, гексагональных призм с длиной края 250 нм и небольших сферических наночастиц со средним размером 50 нм (рис. 1, в). Повышение температуры до 100 °C приводит к формированию достаточно однородных гексагональных серебряных нанопластинок с длиной края 100–150 нм и толщиной около

50 нм (рис. 1, з). Дальнейшее повышение температуры до 120°C практически не меняет размер и форму частиц.

Увеличение количества щелочи существенно ускоряет восстановление за счет увеличения активности полиолов и спиртов. Так при введении гидроксида натрия получены частицы размерами от 5-10 нм до 20-30 нм.

Было исследовано влияние такого дополнительного восстановителя, как гидразин (мольное отношение к серебру 1:1). В ходе ряда экспериментов установлено, что в исследованных условиях были получены наночастицы серебра преимущественно плоской формы с размерами 5-20 нм.

Таким образом показано, что в отличие от немодифицированного ПЭГ в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты (2МЭУК) варьируя условия полиольного синтеза можно получать при высоких концентрациях прекурсора серебра (до 0.5-1 моль/л) нано- и микропластины размерами от 5-10 нм до 1мкм. Полученные нано- и микропластины могут применяться в качестве электропроводящих материалов, в том числе токопроводящих паст и чернил [4].

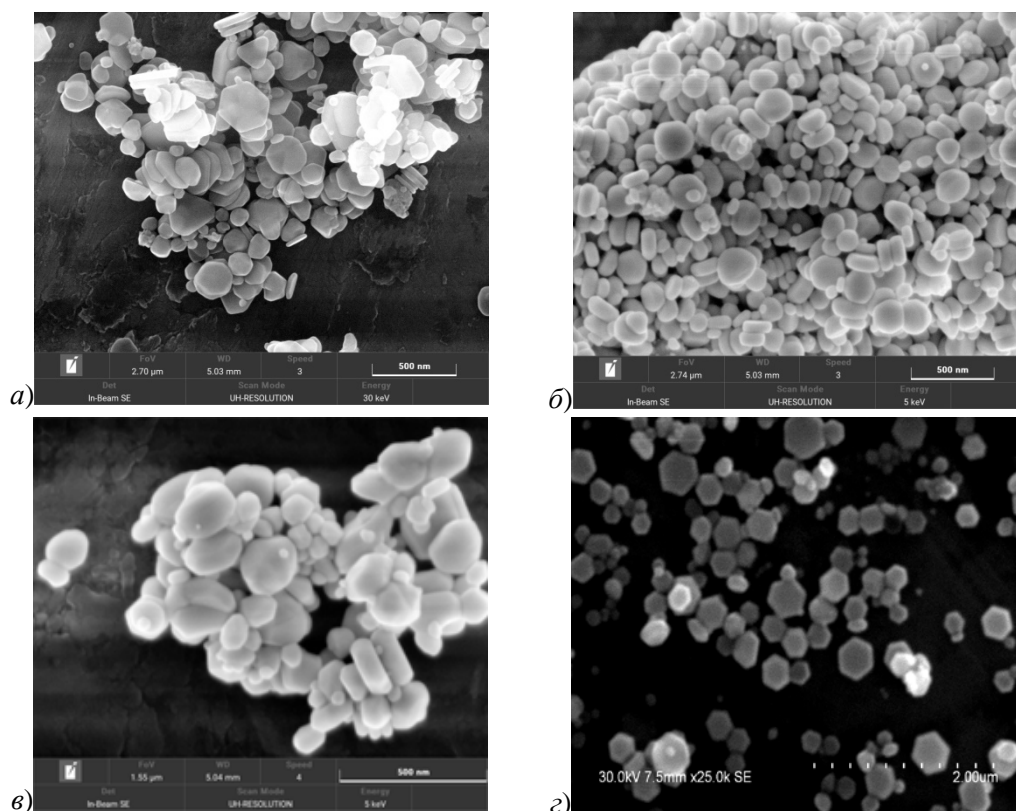


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц, полученных восстановлением нитрата серебра этиленгликолем в присутствии Na-МЭУК. Ag: МЭЕАА = 1: 3, $C_{Ag} = 0,5$ моль /л. $T = 40$ °C 5 ч (а), 60 °C 3 ч (б), 80 °C 1 ч (в), 100 °C 1 ч (з)

Список литературы

1. Khelbtsov N.G., Dykman L.A. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2010. Vol. 111 (1). P.1–35.
2. Murphy C.J., Jana N.R. // Adv. Mater. 2002. Vol. 14. N. 1. P. 80–82.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Алексеев Д.В.^{1,2}, Матейшина Ю.Г.^{1,2,3}, Хуснутдинов В.Р.²

¹Новосибирский государственный университет,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск,

³Новосибирский государственный технический университет

Научный руководитель – канд. хим. наук, Матейшина Ю. Г.

d.alekseev1@list.ru

В настоящее время поиск новых твердых электролитов – актуальная задача химии твердого тела. Данные соединения необходимы для создания твердотельных электрохимических устройств, таких как суперконденсаторы, аккумуляторы и т.д. Основной задачей при создании твердых электролитов является получение вещества с высокой ионной проводимостью. Известно, что композиционные твердые электролиты, полученные посредством гетерогенного допирования, характеризуются высокой ионной проводимостью, механической и термической стабильностью в широком диапазоне температур. [1] Такие электролиты состоят из двух компонентов: ионной соли (*MX*) и инертной оксидной добавки (*A*). Основным критерием при выборе инертной добавки является высокая удельная поверхность. Традиционно в подобных системах в качестве компонента *A* выступают различные оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , CeO_2 , SnO_2 и др.) [2], причем, как было изучено ранее [3], с увеличением кислотных свойств инертной добавки (например, в ряду $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$), проводимость композитов увеличивалась. В данной работе в качестве *A* взята магний-алюминиевая шпинель (MgAl_2O_4), которую так же можно представить в виде сложного оксида $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Было бы интересно посмотреть, укладывается ли поведение данной системы в рамки описанного ранее характера зависимости. [3] Синтез шпинели осуществлялся механической активацией в планетарной мельнице АГО-2 из гидроксидов в качестве исходных реагентов с последующим термическим разложением. Полученные образцы шпинели имели высокую удельную поверхность ($170\text{-}250 \text{ м}^2/\text{г}$).

К основным требованиям, предъявляемым к ионной соли *MX*, относят высокую ионную проводимость и термическую стабильность. В качестве данного компонента в нашей системе *MX-A* использовался перхлорат лития, как соль, обладающая высоким значением проводимости ($3 \cdot 10^{-7} \text{ См/см}$ при $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$) и термической стабильностью ($T_{\text{разл}} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$).

Композиционные твердые электролиты $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{MgAl}_2\text{O}_4$ были синтезированы по керамической методике. Вещества смешивали и многократно прогревали до $240 \text{ }^\circ\text{C}$ для лучшего распределения компонентов в композите. Полученные композитные твердые электролиты были исследованы методом рентгенофазового анализа. Транспортные свойства композитов исследованы в двухэлектродных ячейках методом импедансной спектроскопии. Результаты работы обсуждаются в докладе.

Литература

- [1] Maier J. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. P. 309-320.
- [2] Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во Сибирского отделения РАН, 2008. 254 с.
- [3] Mateyshina Yu., Slobodyuk A., Kavun V., Uvarov N. // Solid State Ionics. 2018. V. 324. P. 196-201.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ «МЕДЬ-АЛМАЗ»

Ухина А.В.¹, Дудина Д.В.^{1,2}, Бохонов Б.Б.¹,
Самошкин Д.А.³, Станкус С.В.³, Сквородин И.Н.⁴, Савинцева Д.В.⁵

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

e-mail: auhina181@gmail.com

В связи с усовершенствованием технологии получения синтетических алмазов и их относительно невысокой стоимостью в последнее время много работ посвящено получению и исследованию материалов на их основе. Алмазсодержащие материалы могут быть использованы как основа для режущих и сверлящих инструментов, а также в качестве теплоотводящих элементов. Использование алмазов для создания композиционных материалов обусловлено набором его уникальных свойств - высокой твердостью, теплопроводностью и химической инертностью. Для получения алмазсодержащих материалов с высокой теплопроводностью необходим дополнительный связующий компонент, обладающий высокой теплопроводностью, чтобы не снижать общую теплопроводность композита. Одним из таких материалов является медь. Трудность получения высокотеплопроводящих композитов «медь-алмаз» связана с низкой смачиваемостью алмазных частиц медной матрицей, что приводит к образованию пустот на границе фаз, что, в свою очередь, приводит к снижению общей теплопроводности таких композитов. Одним из способов решения этой проблемы является предварительная модификация поверхности алмаза, а именно - нанесение тонких металлсодержащих покрытий на поверхность микрокристаллов алмаза для улучшения их смачиваемости медной матрицей и увеличения теплопроводности.

В данной работе проведены исследования формирования вольфрамсодержащих покрытий на поверхности синтетического алмаза в установке горячего прессования. Модифицированные таким образом алмазы использовали для получения композиций с медной матрицей. Для получения алмазсодержащих композитов использовали методы электроискрового спекания и горячего прессования.

Установлено, что состав и морфология вольфрамсодержащих покрытий, полученных путем отжига смеси порошков алмазов и оксида вольфрама WO_3 в установке горячего прессования, зависит как от температуры отжига, так и от количества WO_3 в исходной смеси. В данном случае покрытие образуется в результате восстановления и карбидизации летучего оксида WO_3 , с помощью чего возможно получение покрытий на алмазных частицах в процессе спекания смеси порошков алмазов и оксида вольфрама WO_3 . При температуре отжига $800^\circ C$ на поверхности алмаза образуется островковое покрытие, состоящее из оксидов вольфрама. При увеличении температуры отжига до $900^\circ C$ покрытие состоит преимущественно из вольфрама, тогда как при $1000^\circ C$ преобладающими фазами в покрытии становятся карбиды вольфрама WC и W_2C .

На основе предварительно модифицированных алмазов получены композиционные материалы «медь-алмаз с покрытием» и измерена их теплопроводность.

Исследование было выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543001.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЦ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА LiFePO_4 С КОНТРОЛИРУЕМОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

Зима Т.М.^{1,2}, Уваров Н.Ф.^{1,2}, Матейшина, Н.Ф.^{1,2}, Щуров Н.И.², Xiaogang W.²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

e-mail: zima@solid.nsc.ru

В настоящее время железо-фосфат лития (LiFePO_4) рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных катодных материалов [1, 2]. Данное соединение характеризуется высокой химической устойчивостью при нагревании, позволяющей выдерживать большое количество зарядно-разрядных циклов без значительного изменения удельных характеристик, высокой теоретической емкостью (170 мА·ч/г), невысокой стоимостью исходного сырья, низкой токсичностью. Основным недостатком LiFePO_4 связывают с низкой электронной проводимостью ($\sigma \sim 10^{-9}$ См/см) и низким коэффициентом диффузии лития ($\sigma \sim 10^{-10} - 10^{-11}$ См/см), что приводит к неудовлетворительной циклируемости материала при высоких скоростях заряда-разряда.

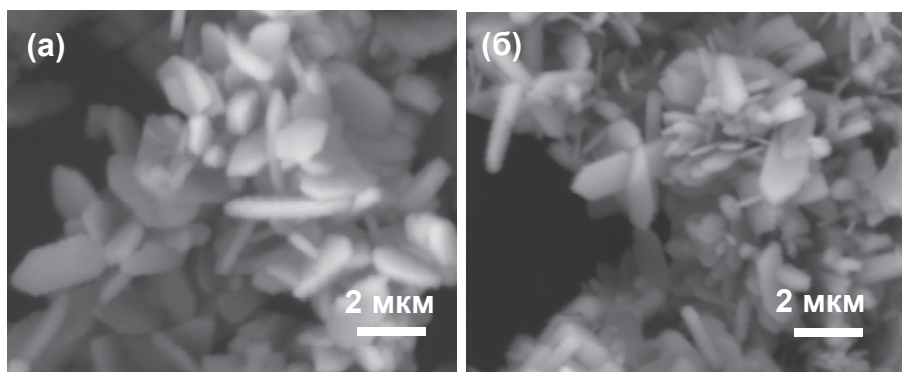
Из многочисленных работ последних лет, направленных на устранение этих недостатков, следует, что электрохимические характеристики материала улучшаются при создании на поверхности частиц LiFePO_4 высокопроводящих углеродных и неуглеродных слоев, допировании соединения гетеровалентными катионами металлов или анионами и модифицировании существующих способов получения LiFePO_4 .

В настоящей работе сообщается о гидротермальном синтезе высоко окристаллизованных частиц LiFePO_4 с контролируемой морфологией. Целью настоящей работы было изучение возможности получения гидротермальным методом наноструктурированного LiFePO_4 в присутствии аминотерефталевой кислоты (АТФК) и исследование влияния органической добавки на морфологию, микроструктуру, фазовый состав и электрохимические характеристики образующегося материала. Свойства синтезированных порошков охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), элементного энерго-дисперсионного анализа (ЭДС), ИК-спектроскопии и др.

Результаты проведенных исследований показали, что фазовый состав всех синтезированных порошков соответствует орторомбической структуре оливина LiFePO_4 (JCPDS, № 83-2092). Введение органической кислоты в исходную реакционную смесь повышает кислотность реакционной среды до pH $\sim 6-7$ и, таким образом, способствует образованию однофазного продукта. Частицы LiFePO_4 кристаллизуются преимущественно в форме гексагональных пластин с широким набором морфологических параметров. Повышение концентрации АТФК в исходной реакционной смеси приводит к образованию агрегированных трехмерных структур с более сложным иерархическим расположением структурных элементов (рисунок). Такие трехмерные пространственные образования составлены из небольших по площади, но очень тонких пластин, толщиной в несколько десятков нанометров, и более крупных, гексагональной формы, с толщиной, не превышающей 300-500 нм.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что при гидротермальном синтезе катодного материала LiFePO_4 в присутствии АТФК образуются структурированные частицы с контролируемой морфологией. Полученные материалы представляют особый интерес для целенаправленной разработки аккумуляторов различных транспортных средств, в том числе электромобилей нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-58-53055).



СЭМ изображения частиц LiFePO_4 , полученных гидротермальным методом в присутствии 8 (а) и 16 (б) вес.% АТФК

Литература

1. Zhang W-J. // J. Power Sources. 2011. V.196. P. 2962–2970.
2. Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X. // J. Power Sources. 2016. V. 318. P.93.

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРАХ

Коковкин В.В.^{1,2}, Коротаев Е.В.¹, Миронов И.В.^{1,2}, Лавренова Л.Г.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090, Россия
basil@niic.nsc.ru

Явление спин-кроссовера (СКО) в комплексах переходных металлов с электронной конфигурацией $3d^4-3d^7$ широко исследуется в течение ряда лет [1, 2]. Это связано с тем, что соединения, в которых под воздействием температуры, давления или облучения светом определенной длины волны проявляется СКО, могут быть использованы в качестве электронных устройств для создания систем памяти. Перспективным классом соединений, обладающих спин-кроссовером ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$, являются комплексы железа(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами.

Изучение СКО проводят с использованием широкого набора экспериментальных методов. Самым распространенным методом является метод статической магнитной восприимчивости. Он позволяет получить зависимость магнитного момента от температуры. Применяют также методы электронной, ИК-, мессбауэровской и EXAFS-спектроскопии. К настоящему времени наименьшее распространение получили электрохимические методы [3]. Среди них следует назвать кондуктометрию, потенциометрию, циклическую вольтамперометрию (ЦВА) и ряд других методов. Переход между низкоспиновой (НС) и высокоспиновой (ВС) формами комплексов сопровождается изменением не только

магнитного момента, но и ряда других параметров. К ним относятся расстояние металл-лиганд, валентные углы, структура электронных уровней, колебательные частоты и другие.

В докладе будут представлены результаты работ по исследованию комплексов сульфата железа(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном (L^1) состава $[\text{Fe}(L^1)_2]\text{SO}_4$ в водном растворе и нафталин-2-сульфоната железа(II) с 4-амино-1,2,4-триазола (L^2) состава $[\text{Fe}(L^2)_2](\text{ns})_2$ в диметилформамиде (ДМФ). Соединения изучены методами магнетохимии, спектрофотометрии в УФ, видимой и ближней ИК-областях, кондуктометрии, потенциометрии и ЦВА. В твердой фазе эти соединения обладают СКО ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$. Показано, что комплекс $[\text{Fe}(L^1)_2]\text{SO}_4$ в водном растворе, а также $[\text{Fe}(L^2)_2](\text{NS})_2$ в ДМФ также проявляют СКО.

Комплексы с трис(пиразол-1-ил)метаном. Методом потенциометрии для растворов $[\text{Fe}(L^1)_2]\text{SO}_4$ определены константы протонирования: $\lg K_{1H} = 2.53 \pm 0.02$, $\lg K_{1H}K_{2H} = 4.33 \pm 0.01$. Из данных спектрофотометрии для двух длин волн с максимумами 330 и 270 нм с учетом протонирования получены константы образования комплексов $[\text{Fe}(L^1)_2]\text{SO}_4$ и $[\text{Fe}(L^1)_2]\text{SO}_4$ $\lg \beta_2 = 8.62$ и $\lg \beta_1 \approx 4$. При этом образуется преимущественно комплекс состава $\text{Fe(II):L} = 1:2$, который формируется уже при самых малых добавках лиганда к раствору.

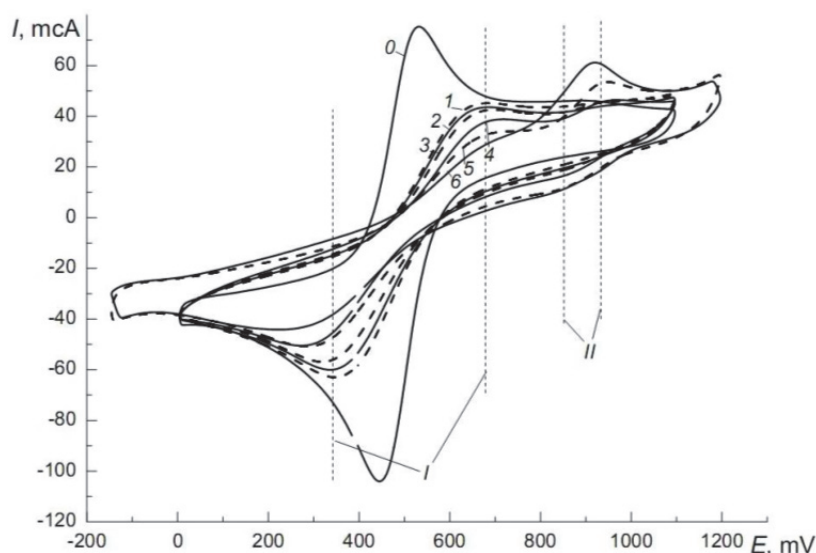


Рис. 1. Кривые ЦВА на Pt электроде при скорости развертки 10 мВ/с и температуре 25 °С в водном растворе, содержащем $2.0 \cdot 10^{-3}$ М FeSO_4 и 0,025 М H_2SO_4 с концентрацией L, mole/l: 0–0; 1– $2.5 \cdot 10^{-4}$, 2– $5.0 \cdot 10^{-4}$, 3– $1.0 \cdot 10^{-3}$, 4– $2.0 \cdot 10^{-3}$, 5– $5.0 \cdot 10^{-3}$, 6– $9.5 \cdot 10^{-3}$, N – порядковый номер кривой. Обозначение пар пиков: I – первая и II – вторая.

При нагревании от 23 до 60 °С в спектрах поглощения 400 – 1000 нм обнаружено уменьшение величины оптической плотности в максимуме на 520 нм и ее рост при 960 нм. Первый пик относится к НС форме комплекса $[\text{Fe}(L^1)_2]\text{SO}_4$, второй – к ВС форме.

Сравнение кривых ЦВА FeSO_4 и комплекса $[\text{Fe}(L^1)_2]\text{SO}_4$ показало существование двух эффектов, относящихся к ред-окс реакции центрального атома. Первый эффект определяется концентрационной зависимостью пиков тока на ЦВА при комнатной температуре. При этом регистрируется две пары анодных и катодных пиков. Второй эффект обусловлен температурной зависимостью пиков тока.

Комплексы с 4-амино-1,2,4-триазолом. На рис. 2 представлена вольтамперограмма на СУЭ для исходного 0,030 М $\text{Fe}(\text{ns})_2$ в ДМФ раствора (кривая 1) и кривые 2–5, полученные при

последовательных добавках к нему раствора, содержащего 2,0 М лиганд NH₂trz. При потенциале E = 0.2 В наблюдается последовательное падение пиков анодного тока от кривой 1 до кривой 3 с последующим полным исчезновением. Эти пики мы относим к окислению [Fe(DMF)₆]²⁺, концентрация которого в растворе последовательно падает вследствие добавок L в раствор.

При C_L/C_{Fe} > 1 появляются пики анодного тока в области E = 0.5 В. Как отмечено выше, при этих же соотношениях лиганда и металла в спектре поглощения наблюдается появление d-d полосы НС комплекса [Fe(NH₂trz)₃]²⁺. Таким образом, наблюдаемые на кривых ЦВА анодные пики в этой области также относятся к НС форме. Наличие двух пиков на кривой 2 (C_L/C_{Fe} = 1) вызвано невысокой лабильностью системы вследствие полимеризационных процессов.

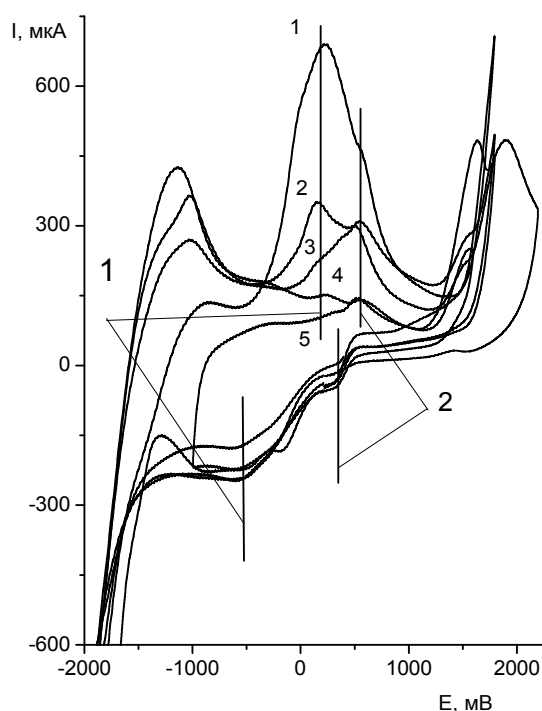


Рис. 2. ЦВА на СУЭ относительно Ag/AgCl/KCl (3М водный)/Na(ns) 0.09 М в ДМФ/ в атмосфере аргона а) в 0.03 М растворе Fe(ns)₂ при скорости развертки 50 мВ/с и добавке 2.0 М NH₂trz (L) с Na(ns) (0.09М в ДМФ) L/Fe: 1 – 0/1; 2 – 1/1; 3 – 2/1; 4 – 3/1и 5 – 6/1 при 298 К, 1 и 2 редокс – пары.

Проводимость растворов ДМФ изучали при концентрации 8.60·10⁻⁵–0,0431 М для комплекса и 8.58·10⁻⁵–0.0430 М для соединения Fe(ns)₂ в термостатируемой ячейке при 25 °С и перемешивании. В растворе ДМФ для комплекса [Fe(L²)₃](2-NS)₂ обнаружено существование полимерных фрагментов, а на кривых ЦВА проявляются пики, характеризующие комплексообразование.

Литература

- [1] Halcrow M.A. Spin-Crossover Materials Properties and Applications, Wiley&Sons, 2013, 562 p.
 [2] Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // *Crystals*, 2020, 10, 843

[3] Kokovkin V.V., Mironov I.V., Korotaev E.V., Shayapov V.R., Shakirova O.G., Lavrenova L.G. Studies on sulfate iron(II) complex with tris(pyrazol-1-yl)methane exhibiting spin crossover in aqueous solutions // ChemistrySelect. 2019. V. 4. P. 9360.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-63-46026.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИРИДИЯ НА ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С БОРИДОМ И КАРБИДОМ ВОЛЬФРАМА

Баннх Д.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.

*Институт химии твердого тела и механохимии, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия, 630128
e-mail: denbannykh@gmail.com*

В настоящее время аэрокосмическая отрасль заинтересована в разработках конструкционных материалов для эксплуатации в окислительных средах при температурах выше 2000°C [1]. Наиболее подходящими материалами для таких условий являются тугоплавкие бориды и карбиды переходных металлов 4 – 6 групп [5]. Высокая температура плавления, достаточные показатели прочностных характеристик, термостойкость и стойкость к окислению при высоких температурах – все это позволяет рассматривать их как наиболее подходящие системы для использования в экстремальных условиях.

Для повышения существующего уровня свойств систем на основе карбидов и боридов тугоплавких металлов в последнее время стали использовать также соединения этих металлов с иридием (интерметаллиды), которые также обладают низкой скоростью окисления и высокими температурами плавления [4]. Одним из наиболее простых способов получения таких интерметаллидов является взаимодействие иридия с карбидами или боридами [2, 3].

К сожалению, такие реакции пока еще плохо изучены. Особенно это справедливо для соединений вольфрама.

Для использования иридия в качестве реагента требуется повысить его реакционную способность по отношению к другим компонентам. Реакционная способность иридия определяется рядом параметров, наиболее существенными из которых являются размер и морфология частиц, дефектность кристаллической решетки.

Целью данной работы является физико-химическое исследование влияния механической обработки на реакционную способность иридия в твердофазных реакциях с монокарбидом вольфрама и дивольфрам боридом.

Механическую обработку порошка иридия осуществляли в планетарной мельнице с мелющими телами из карбида вольфрама. Для исследования реакционной активности готовили смеси иридия с WC и W₂B. Смеси подвергались термообработке в вакууме при температурах 800 – 1600°C с шагом в один порядок.

Установлено, что механическая обработка в мельнице приводит к изменению морфологии частиц иридия. Их форма становится пластинчатой, причем толщина пластинок составляет 200-300 нм (рис. 1б). Согласно гранулометрическому анализу, медианный размер частиц иридия (D₅₀) составил 7,4 мкм, что в три раза меньше, чем у исходного порошка (рис. 1а). По результатам рентгенофазового анализа (РФА) размер ОКР уменьшился и составил 40 нм, присутствуют микронапряжения кристаллической решетки ($\epsilon = 0,784 \pm 0,006\%$).

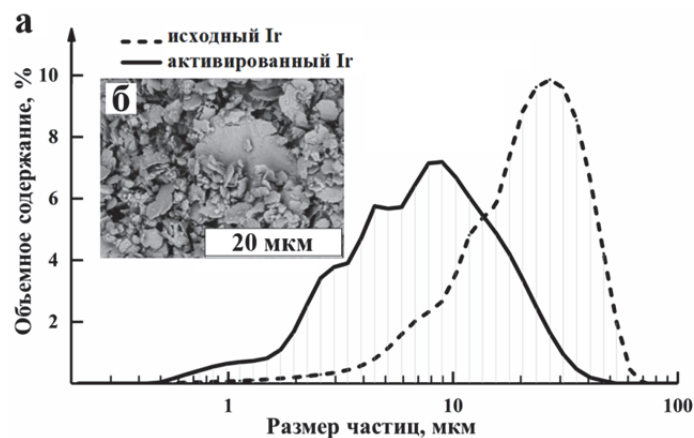


Рис. 1. График распределения частиц иридия по размерам – а, СЭМ снимок активированного порошка иридия – б

Согласно данным качественного и количественного РФА, после термообработки при 800°C смесей исходного порошка иридия с карбидом вольфрама, в рентгенограмме присутствуют рефлексы только фаз иридия, WC и W₂C (примесь в исходном WC). Предварительная механическая обработка иридия приводит к увеличению скорости его взаимодействия с карбидом вольфрама и появлению малоинтенсивных рефлексов продукта реакции, интерметаллида W_xIr_{1-x}, содержание которого по данным РФА составляет 10% (масс.) при 800 °С. При этом содержание иридида вольфрама в смесях с активированным иридием в интервале температур 800...1400 °С в несколько раз выше по сравнению со смесями, в которых использовался исходный иридий. Используя зависимость объема элементарной ячейки от состава, нами было определено значение x для интерметаллида W_xIr_{1-x}, которое оказалось равным x = 0,33. Таким образом, состав образующегося интерметаллида близок к WIr₂.

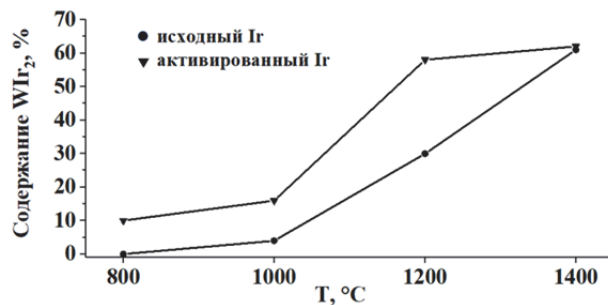


Рис. 2. Зависимость содержания иридида вольфрама после термообработки смесей иридия и карбида вольфрама в интервале температур 800-1400°C

Взаимодействие иридия с W₂B имеет схожее поведение, при температуре 1200°C отсутствуют исходные компоненты реакции. В качестве продуктов реакции, согласно качественному и количественному РФА, присутствуют фазы WB и ряд составов интерметаллида W_xIr_{1-x}, где x = 0,25÷0,33 (рис. 3). При увеличении температуры термообработки с 1200 до 1400°C массовое содержание твердых растворов W_xIr_{1-x} снижается, а содержание WB растет.

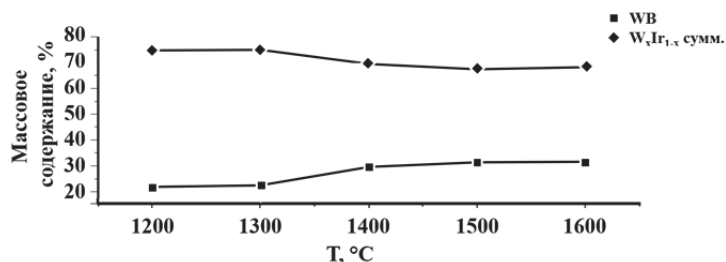


Рис. 3. Зависимость содержания продуктов реакции после термообработки смесей активированного иридия с W_2B в интервале температур 1200-1600 °C.

Сравнительный анализ СЭМ снимков смесей Ir-WC и Ir- W_2B , прошедших термообработку при 1400°C, показал, что смеси Ir-WC при этой температуре спекаются хуже, тогда как в системе Ir- W_2B происходит активный рост частиц WB и спекание порошковой смеси (рис. 4). Основываясь на данных элементного анализа было установлено, что фаза WB является твердым раствором с содержанием иридия до 15% масс.

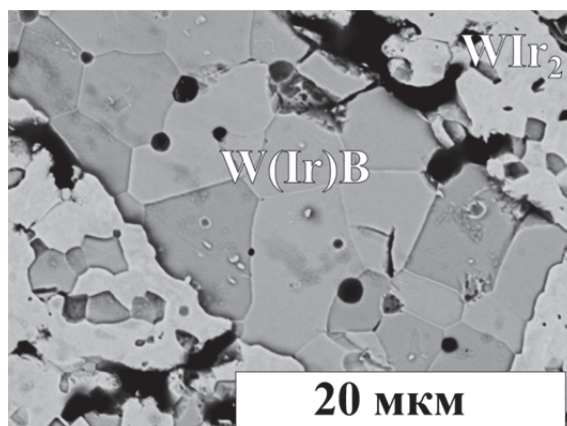


Рис. 4. Микроструктура спеченного порошка Ir- W_2B после термообработки при 1400°C.

Сравнительный анализ показал, что механическая обработка порошка иридия заметно ускоряет реакции твердофазного взаимодействия иридия с карбидом вольфрама и дивольфрамборидом, прежде всего, за счет увеличения удельной поверхности иридия.

Взаимодействие иридия с WC и W_2B приводит к образованию интерметаллида состава WIr_2 .

Впервые установлено образование твердых растворов $W(Ir)B$ с высоким содержанием иридия – до 15% массовых процентов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-19-00075.

Литература

1. Hill V. L., Malatesta M. J. Investigation of refractory composites for liquid rocket engines Final report, 1 Oct. 1969 - 31 Oct. 1970. Chicago, 1970.
2. Lozanov V. V. [и др.]. New Ablation-Resistant Material Candidate for Hypersonic Applications: Synthesis, Composition, and Oxidation Resistance of HfIr₃-Based Solid Solution // ACS Applied Materials and Interfaces. 2018. № 15 (10). С. 13062–13072.

3. Rybin V. [и др.]. The formation of disordered intermetallic phase during the solid-state interaction of WC with Ir // Journal of Alloys and Compounds. 2019. (775). С. 503–510.
4. Yamabe-Mitarai Y. [и др.]. Ir-base refractory superalloys for ultra-high temperatures // Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 1998. № 2 (29). С. 537–549.
5. Ultra-high temperature ceramics: materials for Extreme Environment Applications под ред. W. G. Fahrenholtz [и др.], Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2014. 441 с.

РАЗРАБОТКА МОСVD ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ВОДЫ

Ильин И.Ю., Кальный Д.Б.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
ilyin@niic.nsc.ru*

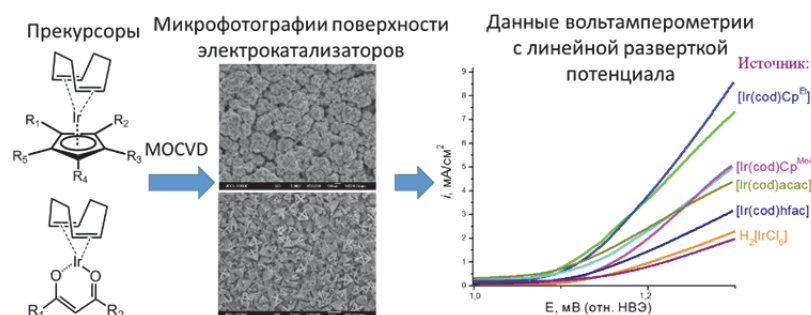
Электролитическое разложение воды является эффективной и экологически чистой технологией, позволяющей производить высокочистое химическое топливо (водород), который рассматривается в качестве замены ископаемого топлива. Этот процесс также рассматривается для аккумуляции излишков энергии возобновляемых форм, таких как солнечная энергия и энергия ветра. Электрохимическое расщепление воды включает в себя две полуреакции: на аноде – реакция выделения кислорода (РВК, OER), на катоде – реакция выделения водорода (РВВ, HER). Именно анодное окисление воды из-за «медленной» кинетики и процесса переноса четырех электронов, а также агрессивной среды для электрода, является основным препятствием для широкого применения электрохимической технологии разложения воды. Кроме того, в настоящее время в качестве электрокатализаторов используются массивные элементы из металлов платиновой группы и их оксидов, что сильно увеличивает затраты на проведение электролиза воды.

Стандартный потенциал РВК составляет 1,229 В (относительно стандартного водородного электрода) при нормальных условиях (298 К и 1 атм). Однако практическое рабочее напряжение коммерческих электролизеров примерно в 1,5 раза больше теоретического значения потенциала окисления. Такое большое перенапряжение объясняется наличием некоторых «неблагоприятных» факторов в электродных материалах и электрокатализаторах: энергия активации, перенос заряда, диффузия электролита, образование пузырьков, деградация анода. Получение и исследование новых высокоустойчивых электрокатализаторов, позволяющих проводить электролиз воды с большими плотностями тока и низким перенапряжением является основной целью в данной области. Большинство изученных электрокатализаторов получено методом электролитического осаждения или с использованием метода пропитки подложки раствором одного или нескольких металлсодержащих предшественников (в основном соли), за которым следует сушка и отжиг. Однако эксплуатация этих методов пока не позволила получить электрокатализатор, удовлетворяющий существующим требованиям для его широкого применения.

Целью данного исследования является разработка процессов получения тонкопленочных электрохимических катализаторов для окисления воды на основе металлического иридия или его оксида, определенной морфологией (полигональной или фрактальной) с использованием МОСVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из паровой фазы) технологии для создания коррозионностойких анодов. Особенностью метода является возможность получать равномерные и однородные функциональные покрытия (как металлические, так и керамические) на изделиях сложной формы. В настоящей работе пройдены все ступени для реализации возможности получения электродов: синтез соединений-прекурсоров, исследование их физико-химических свойств, отработка режимов МОСVD экспериментов, исследование состава и структуры покрытий, изучение электрохимических характеристик электрокатализаторов.

Одними из наиболее распространенных MOCVD прекурсоров иридия являются комплексы состава $[\text{Ir}(\text{cod})\text{L}]$ (cod – 1,5-циклооктадиен, L – отрицательно заряженный лиганд). В данной работе в качестве L были выбраны циклопентадиенильные лиганды Cp^{Et} , Cp^{Me^4} и Cp^* (этил-, тетраметил- и пентаметилциклопентадиенил) и β -дикетонатные лиганды ($\text{RC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{R}'$) acac и hfac (ацетилацетонат и гексафторацетилацетонат). Для синтеза выбранных прекурсоров была использована методика, в которой соли лигандов взаимодействуют с димерным комплексом $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$. Все манипуляции по синтезу, выделению и очистке комплексов иридия выполняли в инертной атмосфере аргона особой чистоты. Полученные комплексы иридия(I) охарактеризованы различными методами (РСА, ИК, ЯМР, СНН). По данным термогравиметрии, прекурсоры переходят в газовую фазу без разложения, что является важным качеством для использования их в MOCVD.

При использовании прекурсоров с бета-дикетонатными лигандами в MOCVD (при прочих равных условиях) получают покрытия меньшей толщины, чем в случае прекурсоров с циклопентадиенильными лигандами, что может быть связано с более лучшей сорбцией последних на поверхности подложки. Наличие кислорода в координационном окружении иридия в комплексах $[\text{Ir}(\text{cod})\text{hfac}]$ и $[\text{Ir}(\text{cod})\text{acac}]$, позволяет получать покрытия, содержащие оксид иридия в более мягких условиях. Увеличение температуры осаждения приводит к увеличению размеров кристаллитов на поверхности пленки в случае использования прекурсоров, содержащих циклопентадиенильные лиганды, в то время как при использовании прекурсоров, содержащих бета-дикетонатные лиганды, размер кристаллитов практически не меняется. Использование $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}^4}]$ в качестве MOCVD прекурсора, приводит к образованию пленок с более крупными частицами на поверхности, как в случае получения металлического покрытия, так и в случае покрытия, содержащего оксид иридия.



По данным циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала наиболее активными являются образцы, полученные с использованием $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Et}}]$ в качестве прекурсора, немного меньшую активность имеют образцы, полученные с использованием $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cp}^{\text{Me}^4}]$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{acac}]$, $[\text{Ir}(\text{cod})\text{hfac}]$. Тем не менее их активность оказалась выше, чем для образца сравнения, полученного методом электролиза. Факторами, оказывающими наибольшее влияние на активность образцов, являются размер частиц и сплошность покрытия, в то время как углеродные примеси, которые часто являются побочными продуктами в MOCVD процессе, практически не влияют на электрохимические характеристики электродов. По данным потенциостатического электролиза тестовые электроды, содержащие электрокатализаторы, полученные методом MOCVD, показывают на 2-3 порядка лучшие результаты по величинам плотности тока по сравнению с гладким платиновым электродом сопоставимой площади.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 19-43-543041.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТ-ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА НАТРИЯ $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$

Шиндров А.А.¹, Кабанов А.А.^{1,2}, Косова Н.В.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Научный руководитель: Косова Н.В.

e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

На сегодняшний день многообещающей альтернативой литий-ионным аккумуляторам выступают натрий-ионные аккумуляторы (НИА) в связи с низкой стоимостью и высокой распространенностью минерального сырья и обладающие аналогичным принципом работы. К недостаткам НИА можно отнести более высокий окислительно-восстановительный потенциал Na^+/Na^0 (-2,71 В) по сравнению с Li^+/Li^0 (-3,04 В), более высокую атомную массу (23 г/моль Na и 7 г/моль Li) и больший ионный радиус (1,02 Å у Na и 0,76 Å у Li), что приводит к уменьшению теоретической плотности энергии НИА. В связи с этим разрабатываются новые подходы для улучшения электрохимических характеристик катодных материалов для НИА. Повышение окислительно-восстановительного потенциала пары может быть достигнуто за счет «анионной инженерии» - комбинации различных анионов $(\text{XO}_y)_m^{n-}$ (например, PO_4-SO_4 , PO_4-NO_3 , PO_4-CO_3 и т.д.) в структуре, а увеличение ёмкости за счет реализации многоэлектронного процесса в ходе циклирования. Соединения, в структуре которых содержится более одного аниона, известны как смешанно-анионные материалы [1]. В этой группе материалов особое внимание привлекает сульфат-фосфат железа-натрия $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ в связи с высоким рабочим напряжением (3,1 В) и коэффициентом диффузии ионов Na^+ в структуре.

Целью данной работы является разработка условий синтеза и детальное изучение кристаллической и электронной структуры, а также электрохимических свойств $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$.

Однофазный сульфат-фосфат железа-натрия $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ с размером частиц порядка 5-7 мкм был получен с использованием реологического метода синтеза с последующей термической обработкой при 475 °С в течение 12 ч. $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии с пространственной группой $R\bar{3}c$. Структура $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ состоит из FeO_6 октаэдров, соединенных вершинами с PO_4/SO_4 тетраэдрами, образуя трехмерный каркас, в пустотах которого расположены ионы натрия ($\text{Na}(1)$ $6b$), координированные шестью атомами кислорода. Основной структурный мотив представляет собой «фонарик» (рис. 1а). Такие структуры характерны для суперионных проводников типа NASICON. На рис.1а приведена дифрактограмма, уточненная методом Ритвелда. Параметры элементарной ячейки, равные $a = 8,42$ Å, $c = 21,97$ Å, соответствуют литературным данным.

Электрохимические свойства $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ изучали методом гальваностатического циклирования на установке Biologic BCS 805 в интервале напряжения 2,0-4,0 В (отн. Na^+/Na^0) при скорости циклирования C/20. Поскольку в структуре продукта ионы Fe присутствуют в степени окисления 3+, циклирование начинали со стадии разряда (внедрение добавочных ионов Na и восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+}).

На рис. 2а представлены зарядно-разрядные кривые, иллюстрирующие зависимость потенциала от удельной ёмкости. Теоретическая удельная ёмкость $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ равна $127 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в расчете на участие двух ионов Na^+ . Однако экспериментальная разрядная ёмкость $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ оказалась равной $70 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что составляет 55% от теоретической и соответствует интеркаляции 1,1 Na в структуру (рис. 2а). На кривых дифференциальной ёмкости присутствует два интенсивных пика при 2,9 В (разряд) и 3,3 В (заряд), соответствующие процессу восстановления $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и окисления $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (рис. 2б). Известно,

что окислительно-восстановительный потенциал зависит от ионности связи Fe-O, которая определяется ковалентностью связи в полианионе («индуктивный эффект») [2,3].

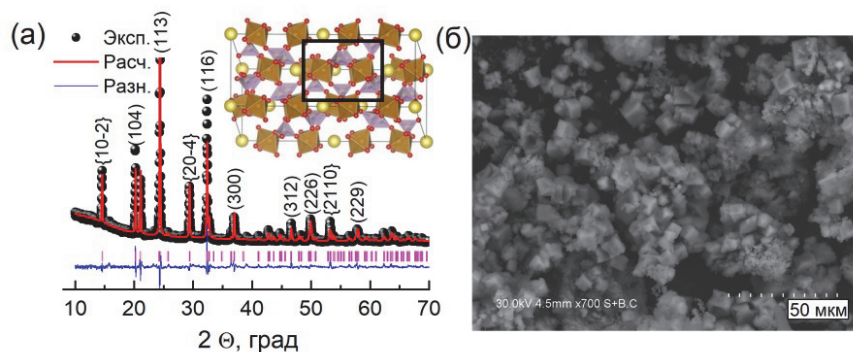


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и СЭМ изображение (б) синтезированного $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$

Благодаря высокой электроотрицательности атома X (X=P, S) в связи X-O-Fe происходит смещение электронной плотности в сторону X. Таким образом, чем сильнее ковалентность связи X-O, тем слабее ковалентность связи Fe-O и тем выше окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

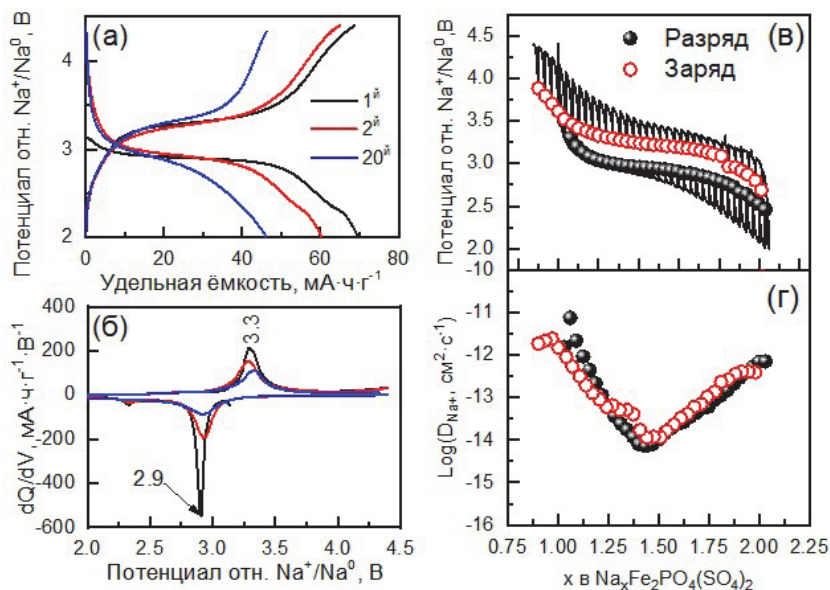


Рис. 2. Профили заряда/разряда (а) и кривые дифференциальной емкости dQ/dV (б) $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ в диапазоне 2,0-4,4 В при скорости циклирования C/20. Кривые GITT и OCV (в). Зависимость коэффициента диффузии D_{Na^+} от состава $\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ (г)

Коэффициент диффузии ионов Na^+ в структуре $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ был оценен с использованием метода гальваностатического прерывистого титрования (GITT). На рис. 2в представлены кривые GITT для $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ в ходе первого цикла в диапазоне 2,0-4,4 В, а на рис. 2г - зависимость коэффициента диффузии D_{Na^+} от состава, которая имеет минимум в

точке $x \sim 1,44$ при напряжении $\sim 3,1$ В, которая соответствует плато на зарядно-разрядных кривых. Среднее значение коэффициента диффузии D_{Na^+} для $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ на разряде и заряде равно $5,0 \cdot 10^{-13}$ и $4,8 \cdot 10^{-12}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно.

Несмотря на высокое значение коэффициента диффузии Na^+ в структуре $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$, значение разрядной ёмкости далеко от теоретического значения. Причина, вероятно, заключается в низкой электронной проводимости $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$. Действительно, согласно теоретическим расчетам, проведенным с использованием пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), ширина запрещенной зоны $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$ достигает значения 5 эВ (рис. 3). Несмотря на это, $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$, по-прежнему, считается перспективным натрийсодержащим катодным материалом.

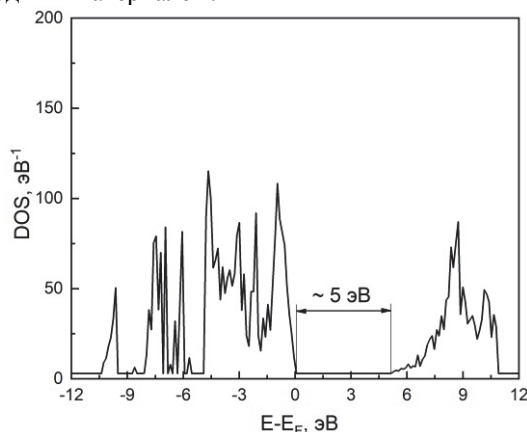


Рис. 3. Плотность состояний (DOS) для $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90203).

Литература

- [1] Senthilkumar B., Murugesan C., Sharma L., Lochab S., Barpanda P. An Overview of Mixed Polyanionic Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries // *Small Methods*. 2019. Vol. 3. № 4. P. 1–23.
- [2] Manthiram A., Goodenough J. B. Lithium insertion into $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ frameworks // *J. Power Sources*. 1989. Vol. 26. №3–4. P. 403–408.
- [3] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phosphorolivines as Positive Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. № 4. P. 1188–1194.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Семыкина Д.О., Косова Н.В.

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: rezerova_do@yahoo.com*

Математическое моделирование – универсальный способ прогнозирования свойств и поведения различных систем и материалов. В данной работе было проведено математическое моделирование зарядно-разрядных процессов перспективных катодных материалов $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при варьировании их пористости, размера частиц и электропроводности в литиевых и натриевых электрохимических полужайках.

Моделирование также позволяет визуализировать градиент концентрации ионов-переносчиков заряда в частицах активного материала и учесть влияние разогрева ячейки на ёмкость при циклировании на повышенных плотностях тока. Было проведено сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными для образцов, полученных механически стимулированным твердофазным методом синтеза при варьировании исходных реагентов и условий синтеза, что позволило получить материалы с различной пористой структурой, морфологией и электрохимическими свойствами.

При расчётах использовали квазидвумерную модель, построенную в рамках макрокинетического приближения, и учитывающую твердотельную диффузию ионов лития в частицах катода в одном измерении x . Модель предполагает, что в каждой точке электрода находятся частицы, способные к интеркаляции ионов лития, а поры электрода и сепаратора заполнены электролитом. Используемая модель учитывает усредненные эффективные параметры диффузии и электропроводности электролита и катодного материала, удельную площадь поверхности электрода и кинетику реакции интеркаляции. Модельная электрохимическая ячейка по составу компонентов соответствовала используемым на практике.

Исходные параметры модели были взяты из литературы [1] и в последствие уточнялись для получения наилучшего соответствия с экспериментом. Модель основана на работе J.-M. Tarascon с соавторами [1], в которой были предложены уравнения, описывающие работу литиевого аккумулятора в приближении макрокинетики пористых электродов.

В основе модели лежит уравнение Нернста:

$$E - E_{eq} = -\frac{\Delta G}{nF} = \frac{RT}{nF} \ln K, \quad (1)$$

где K – константа равновесия реакции, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура. Если предположить, что частицы имеют сферическую форму, а активности рассматривать как постоянные, то для превращения между восстановителем и окислителем в равновесии верно уравнение:

$$[Ox] = [Red] \exp\left(\frac{nF}{RT}(\varphi_{ТВ} - \varphi_{ж} - E_{\phi})\right). \quad (2)$$

Таким образом, концентрации реагентов и продуктов на поверхности электрод-электролит связаны выражением, которое зависит от разности потенциалов между двумя фазами и двух параметров реакции: n – число электронов, и E_{ϕ} – формальный потенциал реакции. Перенапряжение $\eta = \varphi_{ТВ} - \varphi_{ж} - E_{\phi}$ зависит от электрических потенциалов электрода $\varphi_{ТВ}$ и электролита $\varphi_{ж}$.

Для описания кинетики обратимого электродного процесса использовали уравнение Батлера–Фольмера, связывающее объёмный ток j^{Na} , возникающий за счёт электрохимической реакции и идущий по толщине электрода x , с перенапряжением и концентрациями реагента и продукта:

$$j^{Na} = S_{ТВ} i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_k F \eta}{RT}\right) \right), \quad (3)$$

где $S_{ТВ}$ – удельная площадь поверхности электрода, i_0 – плотность тока обмена.

В данной модели рассматривали проницаемый для электролита пористый катод как композиционный материал. Для моделирования использовали уравнения зависимости плотности тока i в твердом теле (ТВ) и электролите (Ж) от электрического потенциала φ :

$$i_{ТВ} = -\sigma_{ТВ} \frac{\partial \varphi_{ТВ}}{\partial x} \quad (4)$$

$$i_{\text{ж}} = -\sigma_{\text{ж}}^{\text{эф}} \frac{\partial \varphi_{\text{ж}}}{\partial x} + \frac{2\sigma_{\text{ж}}RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln C_{\text{ж}}}\right) (1 - t_+) \frac{\partial \ln C_{\text{ж}}}{\partial x}, \quad (5)$$

где $\sigma^{\text{эф}}$ – электрическая проводимость, скорректированная на пористость ε через коэффициент Брюгемана ($\sigma^{\text{эф}} = \sigma_0 \varepsilon^{3.3}$), f – активность, C – концентрация, t_+ – число переноса ионов натрия в электролите.

Перенос ионов натрия в частицах электрода (6) и в электролите (7) описывается следующим образом:

$$\frac{\partial C_{\text{ТВ}}}{\partial t} = \frac{D_{\text{ТВ}}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_{\text{ТВ}}}{\partial r} \right) \quad (6)$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_{\text{ж}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{ж}}^{\text{эф}} \frac{\partial C_{\text{ж}}}{\partial x} \right) + \frac{1 - t_+}{F} \frac{\partial i_{\text{ж}}}{\partial x} \quad (7)$$

Уравнение (6) – закон Фика, где r – радиус частицы, $D_{\text{ТВ}}$ – коэффициент твердофазной диффузии, $C_{\text{ТВ}}$ – концентрация натрия в твердой фазе. В уравнении для электролита (7): $C_{\text{ж}}$ – эффективная концентрация электролита, t_+ – число переноса Na^+ , $D_{\text{ж}}^{\text{эф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, i – плотность тока. Между собой уравнения связаны граничным условием (8) и уравнением Батлера–Фольмера (3):

$$j^{\text{Na}} = \frac{\partial i_{\text{ж}}}{\partial x} = -D_{\text{ТВ}} F S_{\text{ТВ}} \frac{\partial C_{\text{ТВ}}}{\partial r} \text{ при } r = R_{\text{ТВ}} = \frac{3(1 - \varepsilon)}{S}, \quad (8)$$

где $R_{\text{ТВ}}$ – средний радиус частиц. Измеряемое напряжение на ячейке можно представить как:

$$V = \varphi_{\text{ТВ}}|_{x=L} - \varphi_{\text{ТВ}}|_{x=0} \quad (9)$$

Моделирование проводили для двух катодных материалов $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{Na}_3\text{V}_2\text{PO}_4\text{F}_3$ в полужайчках с литиевым и натриевым противоэлектродом, соответственно. Показано, что использованная модель даёт хорошее описание их вольтамперных характеристик.

Для $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ были рассчитаны профили безразмерной концентрации лития по толщине катода и радиусу частиц для различных скоростей разряда (рис. 1).

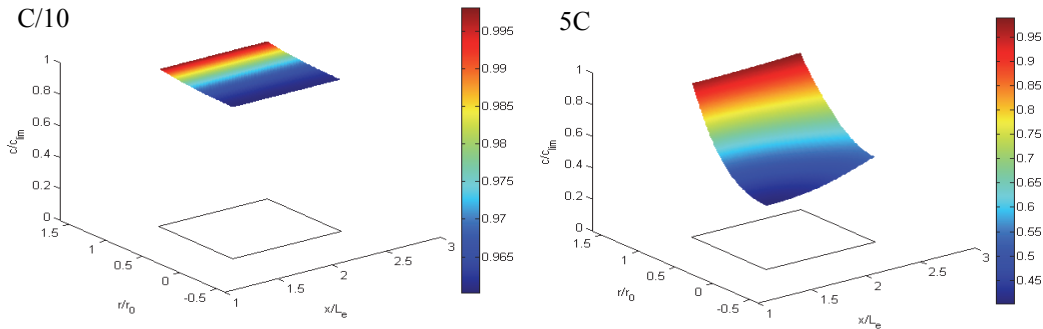


Рис. 1. Профили безразмерной концентрации лития по толщине катода (L) и радиусу частиц (r_0) для различных скоростей разряда: $C/10$ и $5C$

Показано, что при увеличении плотности тока усиливается неравномерность распределения лития как по толщине катода, так и по радиусу частиц, указывая на то, что в электрохимической реакции принимают участие преимущественно ионы лития с поверхности частиц.

По результатам моделирования разрядных кривых $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и $\text{Na}_3\text{V}_2\text{PO}_4\text{F}_3$ было показано, что удельная площадь поверхности катодного материала оказывает значительное влияние на его ёмкость, достигаемую при высоких плотностях тока, а учёт электропроводности позволяет успешно моделировать поляризацию ячейки (рис. 2). Рассчитанные в ходе моделирования значения коэффициентов диффузии, электропроводности и удельной площади поверхности катодных материалов согласуются с экспериментальными данными и однозначно указывают на корреляцию катодных характеристик материала с его пористой структурой и содержанием электропроводящей добавки.

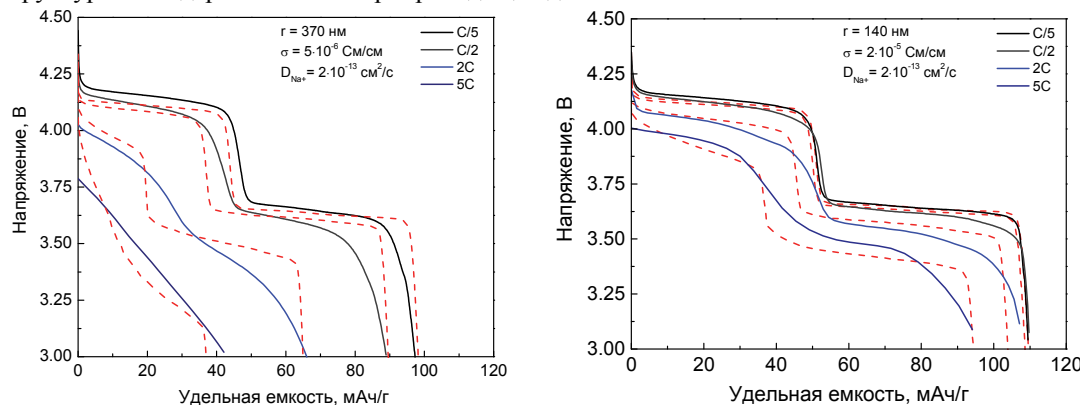


Рис. 2. Сравнение расчетных (пунктир) и экспериментальных (сплошные) разрядных кривых для образцов $\text{Na}_3\text{V}_2\text{PO}_4\text{F}_3$ с различной пористой структурой и содержанием электропроводящего покрытия

Таким образом, в работе показано, что математическое моделирование может быть использовано для прогнозирования электрохимических свойств материалов в зависимости от их микроструктуры и использовано для подбора оптимального дизайна материалов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ- 19-03-00746.

Литература

[1] Doyle M., Newman J., Gozdz A.S., Schulz C.N., Tarascon J.-M., Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium-ion cells // J. Electrochem. Soc. – 1996. – Vol. 143. – P. 1890-1903.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ pH НА АДсорбцию СУльфИТА НА ЗОЛОТЕ

Новгородцева О.Н.^{1,2}, Зелинский А.Г.²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
o.novgorodceva@corp.nstu.ru

Особый интерес вызывает электрохимическое окисление сульфит-ионов (SO_3^{2-}) и диоксида серы ($\text{SO}_{2(\text{aq})}$) на электродах из благородных металлов, т.к. эти металлы проявляют высокую каталитическую активность [1-4]. Результаты исследований показывают, что для этой системы характерна сложная комбинация нескольких процессов: окисление указанных соединений S(IV) и образование оксидных пленок золота. Кислотность раствора является

одним из факторов, которые влияют на процесс формирования оксидной пленки на золотом электроде [5].

В водных растворах сульфита натрия на поверхности золота одновременно, и в одной области потенциалов имеют место окисление сульфитных частиц и образование оксидов золота. Механизм и скорость этих процессов взаимосвязаны. Методами вольтамперометрии впервые показано, что механизм окисления сульфита изменяется в зависимости от кислотности раствора. Так, в области pH от 2 до 11 скорость суммарного процесса не зависит от кислотности и состава сульфитных частиц в растворе (рис.1). Этот результат согласуется с реакцией димеризации: $2\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$ с образованием дитионата, в которой участвуют присутствующие на поверхности золота адсорбированные сульфит-радикалы. Последние образуются в результате хемосорбции сульфита и преобладают на поверхности электрода в указанном диапазоне pH.

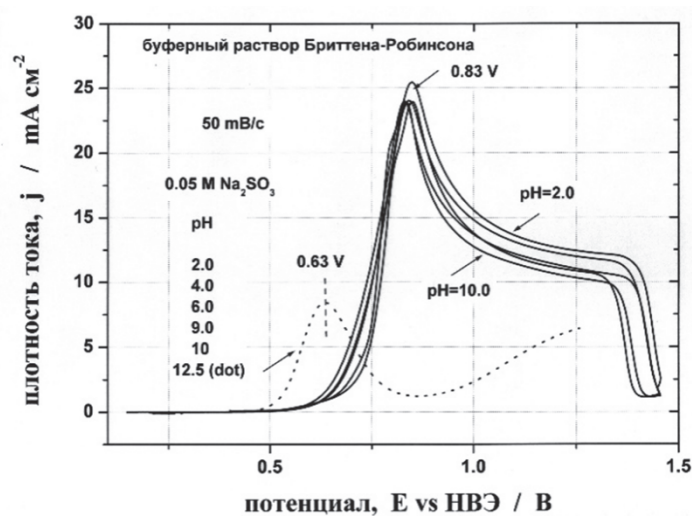


Рис.1. Вольтамперограммы, измеренные в растворах 0.05 M Na₂SO₃. Величины pH изменяются в диапазоне 2 ≤ pH ≤ 10 (сплошная). Остальные условия измерений приведены на графике

Однако в сильнощелочных растворах (pH от 11 до 14) на поверхности преобладают адсорбированные гидроксил-радикалы, которые обеспечивают конверсию сульфита в сульфат путем прямого переноса кислорода по реакции $\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$. Вольтамперограммы в таких растворах зависят от величины pH (рис. 2). Изменение механизма реакции окисления сульфита происходит в узкой области потенциалов (между 0.6В и 0.8В) и сопровождается аномально резкими изменениями измеряемого тока. Полученные результаты показывают, что хемосорбированные на золоте гидроксид-ионы являются фактором, который контролирует механизм окисления сульфит-ионов.

Изучались также процессы образования оксидов на поверхности золотого электрода. Полученные результаты подтверждают возможность образования субмонослоя (меньше монослоя) хемосорбированного кислорода в форме (Au – O) или (Au-OH), который при более положительных потенциалах преобразуется в компактный α-оксид (AuO) путем фарадеевской реакции $\text{Au} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. Было показано, что хотя α-оксид золота полностью блокирует электродные реакции окисления, эти реакции инициируются в области потенциалов образования субмонослойного покрытия, где вероятность образования гидроксил-радикалов максимальна.

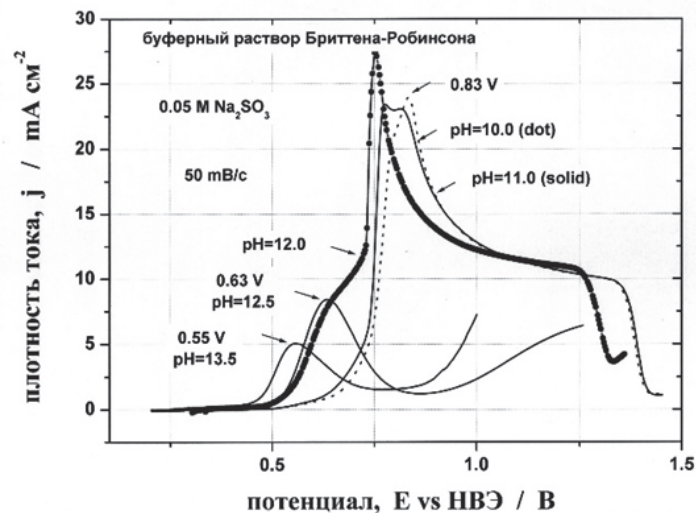


Рис. 2. Вольтамперограммы, измеренные в растворах 0.05 M Na_2SO_3 . Величины pH изменяются в диапазоне $12.4 \leq \text{pH} \leq 14$ (сплошная). Остальные условия измерений приведены на графике

Было также проведено изучение процесса хемосорбции сульфит-ионов SO_3^{2-} на золоте. Для этого применялся метод прямого измерения массы адсорбированной частицы - метод кварцевой микрогравиметрии. Было установлено, что по сравнению с практически неадсорбирующимся ионом SO_4^{2-} , введение сульфита в раствор вызывает смещение частоты примерно на 45 Гц, что соответствует $\approx 0,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ и близко к монослою адсорбированного сульфита (рис. 3).

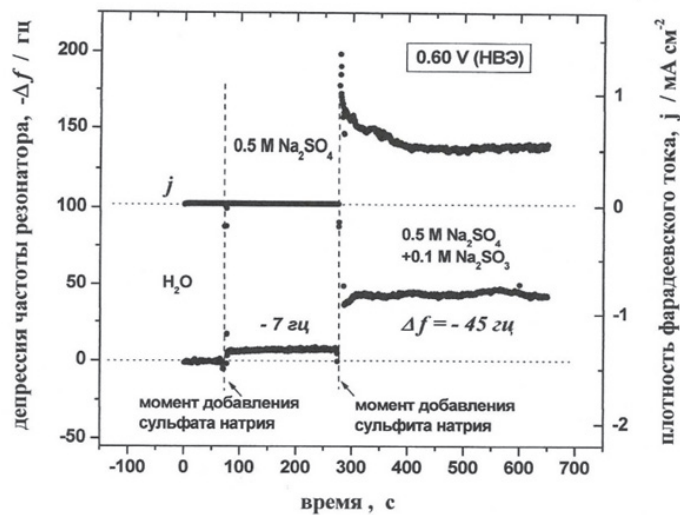


Рис. 3. Изменение частоты кварцевого резонатора и тока при введении в раствор сульфата и сульфита натрия

Указанное количество адсорбированного сульфита практически не зависит от потенциала электрода, что характеризует прочную химическую связь этой частицы с поверхностным атомом золота и предполагает возможность их димеризации при недостатке гидроксил-ионов в адсорбционном слое.

Литература

1. J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne, S-E. Lindquist, The electrochemical oxidation of aqueous sulfur dioxide: A critical review of work with respect to the hybrid sulfur cycle, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 573-591.
2. E.T. Seo, D.T. Sawyer, Electrochemical oxidation of dissolved sulphur dioxide at platinum and gold electrodes, *Electrochimica Acta* 10 (1965) 239-252.
3. Z. Samec, J. Weber, Study of the oxidation of SO₂ dissolved in 0.5 M H₂SO₄ on a gold electrode—stationary electrode, *Electrochimica Acta* 20 (1975) 403-412.
4. J.A. Allen, G. Rowe, J.T. Hinkley, S.W. Donne, Electrochemical aspects of the Hybrid Sulfur Cycle for large scale hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 11376-11389.
5. Michael J. Nicol, The Anodic Behaviour of Gold. Part I – Oxidation in acidic solution, *Gold Bulletin* 13 (1980) 46-55.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОТРУБЧАТЫХ НИКЕЛЕВЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

Мальбахова И.А., Шубникова Е.В., Титков А.И., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
malbakhova.inna@yandex.ru*

В настоящее время, во всем мире продолжают поиски альтернативных источников энергии, отвечающие требованиям перехода на возобновляемые источники топлива, а также защиты окружающей среды. Водород является перспективным и важным энергоносителем для создания технологии «зеленой» энергетики. Развитие водородной энергетики невозможно без создания материалов, обеспечивающих всю технологическую цепочку, включая получение, очистку, хранение водорода и его преобразование в энергию. Независимо от того, какой метод синтеза используется для получения водорода, всегда будет существовать потребность в экономически эффективных способах его отделения от нежелательных примесей. Чистота водорода должна составлять не менее 99,97%. К наиболее нежелательным примесям относятся монооксид углерода и сероводород, так как они даже в следовых количествах способствуют отравлению катализаторов. Самым перспективным методом очистки водорода ввиду низкого энергопотребления, простоты эксплуатации, и экономической эффективности считается мембранное разделение. В настоящее время, разрабатывается подход к применению водородселективных мембран, непосредственно внедряемых в риформер. Это также обеспечивает более высокий выход водорода из-за дополнительного смещения реакций газификации в сторону образования продукта за счет непрерывного удаления одного из продуктов. Таким образом, разработка дешевых и эффективных мембран для очистки водорода является актуальной темой [1].

Наиболее перспективным и широко исследуемым типом водородселективных мембран являются плотные металлические мембраны. Механизм действия плотных металлических мембран заключается в диссоциации водорода на стороне подачи, диффузии протонов и электронов через мембрану и ассоциацию их на внутренней поверхности мембраны. Традиционно для сепарации водорода используются металлические мембраны на основе палладия, поскольку они катализируют поверхностную диссоциацию/ ассоциацию водорода и обладают высокой проницаемостью и селективностью для H₂. Однако существует ряд существенных недостатков палладиевых мембран: дороговизна, чувствительность к

поверхностному загрязнению примесями, узкий диапазон рабочих температур. Одним из наиболее перспективных материалов для водородселективных мембран является никель. Преимуществом никелевых мембран перед мембранами на основе палладия является низкая стоимость материала и высокая устойчивость к воздействию отравляющих веществ. Кроме того, никелевая мембрана обладает каталитической активностью. Однако водородная проницаемость никелевых мембран намного ниже, чем у мембран на основе палладия при аналогичных рабочих температурах [2].

Одним из способов достижения высоких водородных потоков является изготовление мембраны в форме полых волокон для обеспечения высокой удельной площади поверхности мембраны в сочетании с малой толщиной [3].

В данной работе никелевые водородселективные мембраны были получены методом обратной фазовой инверсии с последующим программируемым восстановлением, а также методом частичного окисления-восстановления промышленных никелевых капилляров. Показано, что оба метода позволяют получить газоплотные мембраны на основе никеля. Испытания никелевых мембран показали, что никелевые мембраны, полученные методом обратной фазовой инверсии, селективно извлекают водород, при этом приведенный на площадь мембраны поток составляет $0,05 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ (при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$). Энергия активации водородной проницаемости составляет $81 \pm 6 \text{ кДж/моль}$.

Литература

1. Phair J.W., Donelson R. Developments // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V.45. – №16. – P. 5657-5674.
2. Ockwig N.W., Nenoff T.M. // Chemical Reviews. – 2007. – V. 107. – P. 4078-4110.
3. Wanga M., Zhoua Y., Tana X., Gaob J., Liuc S. // Journal of Membrane Science Volume. – 2019. – V. 575. – P. 89-97.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И ЛАЗЕРНОМ СПЕКАНИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Мальбахова И.А., Титков А.И., Борисенко Т.Б.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
malbakhova.inna@yandex.ru*

В последние годы во всем мире значительно возрастает интерес к 2D-печати функциональных материалов, в частности гибких токопроводящих устройств. Для изготовления печатных электронных устройств необходимо использование проводящих чернил, обладающих оптимальными характеристиками, такими как стабильность, вязкость, концентрация проводящих частиц [1]. В настоящее время, серебро является наиболее широко используемым материалом для создания электронных печатных устройств, ввиду высокой электронной проводимости и устойчивости к окислению.

Существует ряд требований для серебряных чернил, которые необходимо соблюсти для обеспечения печати токопроводящих структур. Для получения печатных узоров с высокой плотностью металла, формирующей металлическую проводимость, необходимо, чтобы средний размер частиц был ориентировочно 30–50 нм. Поэтому требуется введение органического стабилизатора, который значительно снижает проводимость нанесенных металлических пленок, так как он является электроизолятором. Однако, при удалении изолирующих добавок из печатного слоя для обеспечения металлической проводимости возникает проблема разрушения гибких полимерных подложек, устойчивых при температурах до 250-300 $^\circ\text{C}$. Таким образом, создание металлических чернил, отвечающих выше перечислен-

ным требованиям, а также токопроводящих пленок на их основе является актуальной проблемой [2].

В данной работе синтез наночастиц серебра для получения чернил осуществлялся методом восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси] ацетата серебра в бензиловом спирте. При данном методе спирт выступает как в качестве растворителя для прекурсора серебра, так и в роли восстановителя. Результаты электронной микроскопии показывают, что данный метод позволяет получать наночастицы серебра со средним размером 5-10 нм [3]. Выбор 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси] уксусной кислоты в качестве стабилизатора обусловлен относительно низкой температурой разложения и удаления стабилизатора (200°C по данным термического анализа), что позволяет использовать чернила на их основе в печатной электронике. Из полученных наночастиц серебра формировались токопроводящие чернила, которые затем наносились на полиимидную подложку методом spin-coating.

Для изучения влияния типа спекания на структурные и электрические свойства проводящих слоев, были использованы два типа спекания – лазерное и термическое. Наноразмерные частицы серебра обладают более низкой температурой плавления, обычно в диапазоне 250...350°C. Показано, что при термическом спекании серебряных электропроводящих слоев при различных температурах отверждения все пленки демонстрируют микроструктуру, состоящую из взаимосвязанных доменов спеченных наночастиц и пустот. Было продемонстрировано, что электропроводность пленок, сопоставимая с металлической проводимостью, проявляется при температурах спекания выше 250°C.

Также было изучено лазерное спекание пленок наночастиц серебра в качестве перспективного метода формирования токопроводящих устройств. Возможность тщательного контроля количества передаваемой энергии обеспечивает эффективное спекание напечатанных рисунков без повреждения термочувствительных подложек. Было показано, что при лазерном спекании с увеличением экспозиции лазера размер домена также увеличивается, но меньше, чем при термическом анализе. Электрическая проводимость отвержденных пленок появляется при экспозиции лазера 20 Дж/см, при экспозиции лазера 50 Дж/см и более происходит абляция полиимидной подложки и разрушение пленки. Оба метода спекания позволяют достигнуть проводимости электропроводных слоев, сопоставимой с объемной проводимостью серебра.

Литература

1. Roshanghias A., Krivec M., Baumgart M. // Flexible and Printed Electronics. 2017. V. 2. P. 1-10.
2. Kamyshny A., Magdassi S. // Chemical Society Reviews. 2019. V. 48. P. 1712-1740.
3. Titkov A. I., et.al // Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. 2019. V. 94. Is. 3-4. P. 287-295.

ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ МЕДЬ-НИКЕЛЬ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ В БЕНЗИЛОВОМ СПИРТЕ

Мальбахова И. А., Воробьев А. М., Логутенко О.А., Титков А.И.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
malbakhova.inna@yandex.ru
Научный руководитель – А. И. Титков*

В настоящее время, наночастицы металлов активно исследуются как наполнители электропроводящих композиций – паст и чернил. Наибольшее распространение получили электропроводящие материалы на основе серебра, однако высокая стоимость серебра является препятствием для его широкого применения, вследствие чего растет спрос на более дешевые металлы. Медь является привлекательной альтернативой серебру ввиду высокой электропроводности и низкой стоимости, однако она не стабильна в наноразмерном состоянии

и легко окисляется [1]. Предотвратить окисление меди можно путем модифицирования поверхности созданием частиц со структурой типа ядро/оболочка или формированием наносплавов. Перспективным материалом для использования в печатной электронике являются наночастицы медь-никель. В ряде публикаций [2, 3] было продемонстрировано, что введение никеля в наночастицы меди значительно увеличивает их температуру окисления. Таким образом, разработка метода, позволяющего получать биметаллические наночастицы медь-никель, является актуальной задачей.

В данной работе представлен метод синтеза наночастиц медь-никель восстановлением каприлата меди и никеля в бензиловом спирте. Показано влияние условий синтеза (время выдержки, концентрация прекурсоров, количество NaOH) на морфологию полученного продукта. Продемонстрировано, что восстановление каприлатов меди и никеля позволяет получить наносплавы с разным массовым соотношением меди и никеля, причем соотношение в полученных наночастицах совпадает с соотношением соответствующих металлов в прекурсорах.

Литература

1. Espera A.H., Dizon J.R.C., Chen Q., Advincula R.C. Mechanical characterization of 3D-printed polymers // Progress in Additive Manufacturing. 2019. V. 4. P. 245-267.
2. Wu S. Preparation of ultra fine nickel-copper bimetallic powder for BME-MLCC // Microelectronics Journal. 2007. V. 38. Is. 1. P. 41-46.
3. M. Sharma, et.al. Flame-driven Aerosol Synthesis of Copper-Nickel Nanopowders and Conductive Nanoparticle Films // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – V. 6. – P. 13542–13551.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ГИДРОКСИАПАТИТА ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ МЕДИ И ЦИНКА

**Булина Н.В., Винокурова О.Б., Еремина Н.В., Просанов И.Ю.,
Хуснутдинов В.Р., Чайкина М.В.**

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: bulina@solid.nsc.ru*

Гидроксиапатит (ГАП) – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – находит широкое применение в различных областях медицины: в травматологии и ортопедии, челюстно-лицевой хирургии и зубоортопедической технике, в терапии и косметологии, в качестве средства адресной доставки лекарств. Кроме того, ГАП используется в качестве материала для создания биосовместимых керамических изделий, композитов, наполнителей костных дефектов, медицинских цементов и покрытий имплантатов [1–3]. Замещения в структуре апатита могут существенно изменить его физико-химические и биологические свойства. Например, допирование ионами Zn и Cu придает материалу антибактериальные свойства, предотвращающие воспаление и стимулирующие рост новой костной ткани, что очень важно при хирургических вмешательствах [4]. Допированию ГАП ионами цинка (ГАП-Zn) или меди (ГАП-Cu) посвящено большое количество публикаций, однако локализация легирующих ионов в структуре ГАП остается предметом дискуссий.

Целью данной работы является изучение структуры ГАП-Zn и ГАП-Cu, синтезированных механохимическим методом с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2

При синтезе допированного ГАП соотношение компонентов бралось в соответствии с реакциями 1 - 8, приведенными в табл. 1. В образцах s-1Zn, s-2Zn и s-1Cu, s-2Cu допант вводился исходя из предположения о том, что ионы цинка или меди замещают ионы кальция (соблюдение стехиометрии). В образцах us-1Zn, us-2Zn и us-1Cu, us-1Cu – исходя из предполо-

жения о том, что ионы цинка или меди замещают гидроксильную группу (сверх стехиометрии).

Образцы после синтеза исследовали методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии, кроме того измерялась удельная поверхность (УП).

Таблица 1

Реакции механохимического синтеза образцов ГАП-Cu/Zn

№	Реакции	
1	$6CaHPQ + 4CaO = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H_2O$	ГАП
2	$4CaHPQ + 5CaO + Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O = Ca_9Zn_1(PO_4)_6(OH)_2 + 5H_2O$	s-1Cu
3	$2CaHPQ + 6CaO + 2(Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O) = Ca_8Zn_2(PO_4)_6(OH)_2 + 8H_2O$	s-2Cu
4	$4CaHPQ + 6CaO + Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O = Ca_{10}Zn_1(PO_4)_6O_2 + 6H_2O$	us-1Cu
5	$2CaHPQ + 8CaO + 2(Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O) = Ca_{10}Zn_1(PO_4)_6O_2 + ZnO + 9H_2O$	us-2Cu
6	$5CaHPQ + 4CaO + CuHPQ \cdot H_2O = Ca_9Cu_1(PO_4)_6(OH)_2 + 3H_2O$	s-1Zn
7	$4CaHPQ + 4CaO + 2(CuHPQ \cdot H_2O) = Ca_8Cu_2(PO_4)_6(OH)_2 + 4H_2O$	s-2Zn
8	$5CaHPQ + 5CaO + CuHPQ \cdot H_2O = Ca_{10}Cu_1(PO_4)_6O_2 + 4H_2O$	us-1Zn
9	$4CaHPQ + 6CaO + 2(CuHPQ \cdot H_2O) = Ca_{10}Cu_1(PO_4)_6O_2 + CuO + 5H_2O$	us-2Zn

После механохимического синтеза полученные образцы имели разную окраску. Порошки, полученные при добавлении 1 моля цинка (s-1Zn и us-1Zn) остались белого цвета, как и исходный ГАП. Увеличение концентрации допанта (s-2Zn и us-2Zn) придало порошкам серый оттенок. Образцы, содержащие стехиометрическое количество меди (s-1Cu и s-2Cu), имели бирюзовый цвет, тогда как образцы, содержащие сверхстехиометрическое количество меди, приобрели коричневый цвет. С увеличением концентрации допанта цвет становится более насыщенным. Изменение цвета образцов с добавкой меди указывает на то, что образцы, скорее всего, имеют разный фазовый состав.

РФА анализ синтезированных образцов показал, что на рентгенограммах смесей со стехиометрическим количеством Zn и Cu присутствуют те же рефлексы, что и у исходного ГАП. Следовательно, в продуктах реакций 2–3 и 6–7 (табл.1) примесные фазы отсутствуют и синтезированный образец соответствует ожидаемому фазовому составу (приведенному в реакции). На рентгенограммах образцов, содержащих сверхстехиометрическое количество допанта, в зависимости от типа добавленного катиона, присутствуют рефлексы примесных фаз (CuO или ZnO). Присутствие фазы CuO объясняет коричневый цвет сверхстехиометрических образцов us-1Cu и us-2Cu. Оксид цинка представляет собой бесцветный порошок, поэтому образцы s-1Zn и s-2Zn ничем не отличаются от us-1Zn и us-2Zn. Интенсивность рефлексов этих оксидов увеличивается с увеличением количества допирующей добавки. В соответствии с реакциями синтеза сверхстехиометрических образцов (4-5 и 8-9 реакции, табл.1) фазы оксидов должны наблюдаться только для допанта в концентрации 2 моль (5 и 9 реакции). Однако фаза оксида наблюдается и в образцах с меньшей концентрацией; следовательно, образцы не соответствуют заданному составу, а добавленный допант не локализуется в позиции ОН-группы. Более того, если реакции происходили точно так, как указано в таблице 1, то концентрация допанта в фазе ГАП должна быть такой же (см. реакции 4-5 и 8-9), поэтому параметры решетки для us-1Zn и us-2Zn должны быть идентичными, как и для образцов us-1Cu и us-2Cu. Однако, как видно из табл. 2, параметры решетки у всех образцов разные, следовательно, механизм замещения не соответствует предложенному в реакциях 4-5 и 8-9.

Таблица 2

Структурные данные, примесные фазы и значения удельной поверхности синтезированных образцов

Название	Структурные данные ГАП			Примесные фазы CuO/ZnO		УП (м ² /г)
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	ОКР (нм)	Концентрация (масс.%)	ОКР (нм)	
ГАП	9.4343(3)	6.8912(2)	24.2(1)	-	-	18.1
s-1Zn	9.4233(13)	6.8729(10)	21.1(2)	-	-	13.4
s-2Zn	9.4231(32)	6.8658(22)	20.0(6)	-	-	9.5
us-1Zn	9.4236(11)	6.8823(8)	22.4(2)	0.6(1)	10.1(14)	17.6
us-2Zn	9.4216(11)	6.8805(7)	21.3(2)	3.3(1)	18.0(4)	25.0
s-1Cu	9.4269(17)	6.8671(12)	18.3(2)	-	-	8.8
s-2Cu	9.4218(27)	6.8492(19)	15.5(2)	-	-	6.3
us-1Cu	9.4275(10)	6.8855(70)	23.8(2)	7.9(3)	5.5(3)	24.8
us-2Cu	9.4239(10)	6.8830(7)	23.4(2)	14.5(2)	7.5(2)	28.1

Примечание: в скобках указаны стандартные отклонения уточняемых величин.

Из данных табл. 2 видно, что в стехиометрических образцах и с Zn, и с Cu увеличение концентрации допанта приводит к небольшому уменьшению параметра решетки *a* и к значительному уменьшению параметра *c*. Такое снижение параметров согласуется с замещением ионов Ca²⁺ на ионы Cu²⁺ в структуре ГАП из-за разных ионных радиусов (*r* (Ca²⁺) = 0,100 нм, *r* (Cu²⁺) = 0,073 нм, *r* (Zn²⁺) = 0,074 нм). Уменьшение размера кристаллитов фазы ГАП в стехиометрических образцах свидетельствует о том, что внедренные ионы ингибируют ее кристаллизацию. Величина УП снижается с увеличением концентрации допанта, что может быть связано с увеличением количества воды, выделяющейся во время реакции (табл. 1). В сверхстехиометрических образцах увеличение концентрации допанта также приводит к уменьшению параметров, но оба параметра решетки при этом изменяются незначительно (табл. 2). Размер кристаллитов ГАП в сверхстехиометрических образцах несколько уменьшается. В то же время концентрация примесной фазы (CuO или ZnO), а также параметр УП образцов значительно возрастают с повышением концентрации допанта. Поскольку УП коррелирует с концентрацией примесных оксидов CuO и ZnO и не зависит от размера кристаллитов ГАП, можно предположить, что высвобождение частиц оксида металла происходит на поверхности кристаллитов ГАП, что приводит к развитию разветвленной поверхности в материале. Различное поведение параметра *c* в стехиометрических и сверхстехиометрических образцах демонстрирует различный механизм замещения.

Таким образом, на основании анализа данных фазового состава допированных образцов, синтезированных в соответствии с 8-ю различными реакциями, а также анализа структурных данных и ИК-спектроскопии можно сделать вывод о том, что ионы допирующей добавки при механохимическом синтезе занимают, в основном, позиции ионов кальция в синтезированном материале. Образование дефектной структуры допированного гидроксипатита позволяет увеличить степень замещения до 2 моль заместителя на моль гидроксипатита. С увеличением степени замещения параметры решетки замещенного гидроксипатита уменьшаются.

Как следует из литературных данных, такой тип замещения возможно реализовать только методом осаждения, сопровождаемым множеством процедур и контролем pH. Метод механохимического синтеза допированных образцов ГАП, представленный в данной работе, быстрее и проще в реализации, а также не требует контроля pH.

Литература

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. 2-е издание. Стереотипное. Москва: Наука. 2014. 201 с.

2. Скальный А. В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. Москва: Мир. 2004. 272 с.
3. Tas A. C., Bhaduri S. B., Jalota S. // Mater. Scien. and Engin.: C. 2007. Vol. 27, No. 3. P. 394–401.
4. Li B. O., Liu Z., Yang J., Yi Z., Xiao W., Liu X., Liao X. // Mater. Scien. and Engin.: C. 2017. Vol. 70. P. 1200–1205.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕССЫ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ИРИДИЙ – КАРБИД КРЕМНИЯ

Голосов М.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: m.a.golosov@gmail.com*

Карбид кремния является неотъемлемым компонентом материалов для высоко-температурных приложений, так как обладает рядом подходящих свойств, среди которых высокая температура плавления (2730°C), высокие механико-прочностные характеристики, теплопроводность, стойкость к термическому удару и окислительная устойчивость [1]. Развитие области сверхвысокотемпературного материаловедения диктует необходимость использовать карбид кремния в сочетании с другими тугоплавкими соединениями. Одним из перспективных компонентов для карбида кремния в экстремальных условиях эксплуатации является иридий и иридийсодержащие соединения. Иридий относится к металлам платиновой группы. Он обладает довольно низкой химической активностью, высокой температурой плавления (2466°C) и низкой проницаемостью по кислороду даже при высоких температурах [2]. Анализ литературы показал, что сведения о взаимодействии иридия с карбидом кремния весьма малочисленны и противоречивы, что, на наш взгляд, может быть связано, с чувствительностью этой системы к условиям эксперимента [3,4].

Реакция иридия с SiC представляет фундаментальный и практический интерес прежде всего в области высоких (выше 1000°C) температур. В рамках настоящего исследования мы сосредоточились только на области твердофазного взаимодействия. Так, согласно фазовой диаграмме Ir – Si (рис.1), в системе не должна образовываться жидкость при температурах до 1400°C.

Таким образом, целью данной работы является физико-химическое исследование процессов твердофазного взаимодействия иридия с карбидом кремния в зависимости от таких параметров, как температура, размер частиц порошков, наличие примесей в исходных компонентах, тип исходных компонентов (порошки, диффузионные пары), соотношение компонентов.

Для изучения твердофазного взаимодействия в системе Ir-SiC были проведены две серии экспериментов. Для первой серии были приготовлены порошковые смеси иридия и SiC с мольным соотношением 1:1, 3:1 и 1:3, соответственно. Для изучения влияния размера исходных частиц иридия и карбида кремния на протекание реакции были исследованы следующие порошковые смеси, а именно, исходный Ir (D50 = 22 мкм) – крупный SiC (D50 = 30 мкм); исходный Ir (D50 = 22 мкм) – мелкий SiC (D50 = 0,9 мкм); молотый Ir (D50 = 7,4 мкм) – мелкий SiC. Для второй серии экспериментов были приготовлены диффузионные пары Ir/SiC, состоящие из пластины иридия и пластины плотно спеченного карбида кремния.

Порошковые смеси и диффузионные пары были нагреты в интервале температур 800...1400°C с шагом в 100 градусов. Продукты реакции были исследованы комплексом современных аналитических методов, включая СЭМ/ЭДС, качественный и количественный РФА, гранулометрический анализ, ИК и КР-спектроскопию.

В работе изучается влияние на систему Ir – SiC таких параметров, как температура, исходный состав компонентов, размер частиц порошков, тип образцов (порошковые смеси, диффузионные пары) наличие кислородсодержащих примесей в порошках SiC, наличие дефектов в структуре Ir, накопленных в ходе помола.

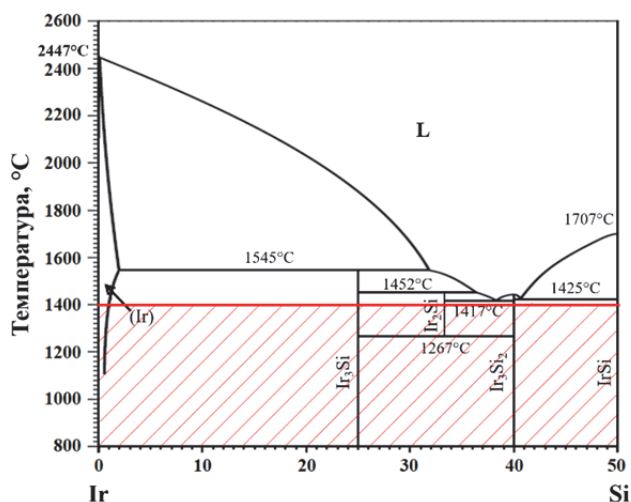


Рис.1. Фазовая диаграмма системы Ir-Si по данным [5]. Заштрихована область твердофазного взаимодействия

Из данных таблицы видно, что образцы с молотым порошком иридия реагируют быстрее остальных. Это может быть связано как с малым размером частиц, так и с накопленными дефектами в структуре иридия в ходе помола. Однако прогрев молотого порошка иридия при 800°C в Ar показал, что уже при этой температуре большая часть дефектов отжигается, из чего можно сделать вывод, что их влияние на скорость реакции незначительно. Позднее образование силицидных фаз и их малое количество в реакционных смесях, состоящих из крупных частиц, может быть связано как с размером частиц, так и с наличием кислородсодержащих примесей в крупном SiC, которые замедляют реакцию.

Наличие фаз силицидов в образцах «1Ir :1SiC» в зависимости от температуры

T, °C	Исходный Ir – крупный SiC	Исходный Ir – мелкий SiC	Молотый Ir – мелкий SiC
800	-	-	-
900	-	-	-
1000	Ir ₃ Si	Ir ₃ Si	Ir ₃ Si
1100	Ir ₃ Si	Ir ₃ Si	Ir ₃ Si
1200	Ir ₃ Si	Ir ₃ Si	Ir ₃ Si, Ir ₃ Si ₂ , IrSi
1300	Ir ₃ Si	Ir ₃ Si, Ir ₃ Si ₂ , Ir ₂ Si	Ir ₃ Si, Ir ₃ Si ₂ , IrSi
1400	Ir ₃ Si, IrSi	Ir ₃ Si, Ir ₃ Si ₂ , Ir ₂ Si, IrSi	Ir ₃ Si, Ir ₃ Si ₂ , Ir ₂ Si, IrSi

Стоит отметить, что среди продуктов наблюдается фаза Ir₂Si, которая ранее не обнаруживалась при исследовании реакций карбида кремния с иридием. Согласно фазовой

диаграмме системы Ir-Si (рис.1), при охлаждении эта силицидная фаза должна распадаться на Ir_3Si и Ir_3Si_2 . Её присутствие в продуктах можно объяснить эффектом закаливания при достаточно быстром охлаждении образцов. Действительно, как было установлено с помощью высокотемпературного *in situ* РФА, повторный нагрев образца с доминирующей Ir_2Si фазой приводит к ее разложению, что выражается в падении интенсивностей пиков этой фазы уже при 900°C и росте интенсивностей пиков фаз Ir_3Si и Ir_3Si_2 .

В порошковых смесях с соотношением компонентов Ir к SiC 3:1, соответственно, во всем температурном диапазоне в продуктах наблюдается только одна силицидная фаза Ir_3Si .

Детальное исследование механизма твердофазного взаимодействия было изучено на примере диффузионных пар, состоящих из пластины иридия и пластины карбида кремния. После прогрева диффузионных пар были приготовлены шлифы сечения образцов и проведен элементный анализ этих шлифов. На рис. 2 представлен шлиф образца, прогретого при 1300°C в течение 4 ч в атмосфере Ar в установке горячего прессования под нагрузкой 20 МПа.

Судя по слоям силицидных фаз, их толщине и порядку расположения, а также учитывая соотношение атомов Ir и Si (иридия больше, чем в стехиометрическом составе) можно сделать вывод о том, что диффузия атомов иридия быстрее, чем Si.

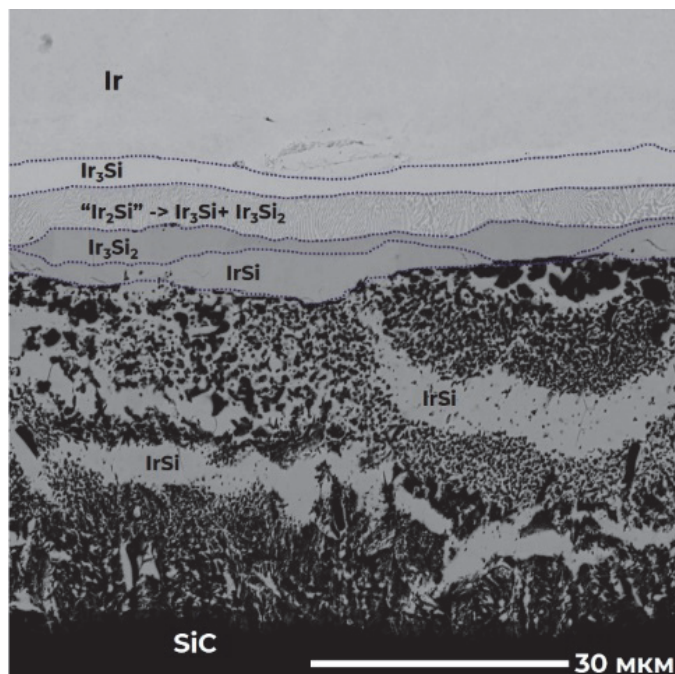


Рис. 2. Элементный анализ шлифа диффузионной пары Ir/SiC, обработанной при 1300°C , 4ч в Ar.

Стоит также отметить, что во всех образцах при изученных экспериментальных условиях не обнаружены силициды с содержанием кремния >50 ат.%, а также тройные соединения Ir-Si-C. В ходе реакции выделяется свободный углерод, что подтверждают данные КР спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 18-19-00075.

Литература

1. Singh J.P. et al. Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites VI. John Wiley & Sons, 2014. 386 p.
2. Jehn H., Volker R., Ismail M.I. Iridium Losses During Oxidation. 1978. P. 6.
3. Yunfeng H. et al. Solid State Reaction of Ir with SiC and Ir with Y₂O₃ // Rare Metal Materials and Engineering. 2012. Vol. 41, № 7. P. 1149–1152.
4. Camarano A., Narciso J., Giuranno D. Solid state reactions between SiC and Ir // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39, № 14. P. 3959–3970.
5. Okamoto H. Ir-Si (Iridium-Silicon) // J Phs Eqil and Diff. 2007. Vol. 28, № 5. P. 495–495.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ

Матейшина Ю.Г.^{1,2,3}, Алексеев Д.В.^{1,2}, Уваров Н.Ф.^{1,2,3}

¹ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
YuliaM@solid.nsc.ru

Современная жизнь немыслима без разнообразных портативных электронных устройств и электротранспорта. Для них необходимы особые источники электропитания - высокоэнергоемкие, легкие, долговечные, безопасные, дешевые и надежные. Любое электрохимическое устройство состоит из электродов и электролита. В качестве электролитов используют растворы солей, кислот, щелочей, ионные жидкости, полимерные и твердые электролиты. Устройства на последних в свою очередь более устойчивы к механическим воздействиям и температурным перепадам по сравнению с традиционными, в которых используются жидкие или полимерные электролиты. Для их создания необходимо использовать твердые электролиты с высокой ионной проводимостью (10^{-3} - 10^{-1} См / см), химически и термически стабильными в широком диапазоне температур. Столь высокими значениями проводимости характеризуются композиционные твердые электролиты типа MX - A (где MX - ионная соль, A - нанодисперсная инертная оксидная добавка) [1]. При образовании такого типа электролита вследствие поверхностного взаимодействия соли и инертной добавки происходит образование промежуточного слоя, проводимость которого на несколько порядков выше, чем у чистой соли [2].

На сегодняшний день имеется много экспериментальных данных по композиционным твердым электролитам с различными оксидными добавками. С другой стороны, практически нет информации о влиянии неоксидных гетерогенных легирующих примесей на свойства ионных солей. Наноалмазы (НА) с высокой удельной поверхностью до 300 м²/г могут быть использованы в качестве инертной добавки. Кроме того, свойства поверхности НА можно контролировать соответствующей обработкой.

Целью данной работы было продемонстрировать перспективы использования НА в качестве неоксидной добавки для получения композиционных твердых электролитов MX-НА на основе различных солей с носителями заряда различных типов. Было интересно сравнить свойства композитов MX-НА с композитами MX-A, исследованными ранее.

Работа была выполнена при поддержке государственного задания ИХТТМ СО РАН, проект № 0237-2021-0007.

Литература

1. Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. СПб.: С.-Петербург. Ун-т, 2010. 1000 с.
2. Уваров. Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.

МОДИФИКАЦИЯ СЕРЕБРОМ СИНТЕТИЧЕСКОГО НЕТКАННОГО МАТЕРИАЛА МЕЛЬТБЛАУН

Распопина О.А., Александрова Т.П.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия,

E-mail: olesyaraspopina@mail.ru

Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

В настоящее время, когда эпидемия коронавируса охватила практически весь мир эксперты ВОЗ, министерства здравоохранения РФ и Роспотребнадзора рекомендуют для уменьшения риска заболевания носить индивидуальные медицинские защитные маски. Традиционно медицинские маски изготавливают из таких нетканых материалов как спанбонд и мельтблаун. Это синтетические нетканые материалы из очень тонких полипропиленовых микроволокон, имеющих диаметр порядка одного микрона. Исследователи ИХТТМ СО РАН города Новосибирска создали новый материал, состоящий из мельтблауна и наночастиц серебра. Наночастицы серебра создают не только дополнительный защитный барьер, но и увеличивают срок действия медицинской маски.

Металлизированный серебром материал получали путем восстановления аммиачных комплексов серебра глюкозой. Важной характеристикой процесса серебрения является коэффициент использования серебра, т.к. этот металл относится к драгоценным. В данной работе изучалось влияние компонентов раствора (серебра, щелочи, аммиака, глюкозы) на процесс серебрения с целью выбора оптимальных условий.

Об эффективности использования серебра судили по массе металла, выделившегося на образце в процессе химической металлизации. Составы электролитов, использованных для исследования влияния концентрации аммиака, щелочи и глюкозы приведены в таблице.

Составы растворов серебрения

№	$c(\text{Ag}^+)$ г/л	$c(\text{NH}_3)$ мл/л	$c(\text{NaOH})$ г/л	$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$ г/л
1	0,25	1-7	0,375	0,1
2	0,25	2	0,188-0,7	0,1
3	0,25	2	0,375	0,013-0,2

1- Составы растворов для изучения влияния аммиака,

2- Составы растворов для изучения влияния щелочи,

3- Составы растворов для изучения влияния глюкозы.

Исследования по изучению влияния аммиака и глюкозы проводились на образцах мельтблауна площадью 90 см^2 , объем электролита серебрения 200 мл. В опытах по изучению влияния щелочи площадь образца - 450 см^2 , объем раствора - 1 л. Все образцы подвергались обработке в растворах ПАВ (улучшение смачиваемости материала), сенсбилизации и активации. Серебрение проводилось при комнатной температуре в течение 25 мин.

Данные рис. 1 показывают зависимость массы выделившегося на мельтблауне серебра от содержания NH_3 в растворе. При низких концентрациях аммиака (ниже 2 мл/л) его недостаточно для связывания серебра в комплекс, поэтому серебро быстро восстанавливается в объеме раствора (через 1-2 мин). При содержании аммиака выше 3 мл/л наблюдается снижение массы осадка, т.е. скорость восстановления серебра уменьшается. Оптимальное содержание аммиака равно 2-3 мл/л.

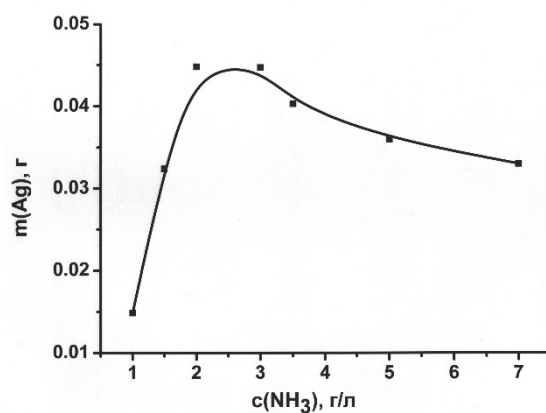


Рис. 1. Зависимость массы серебра от концентрации аммиака

Исследование влияние концентрации гидроксид-ионов показало, что максимальная масса серебра на мельблауне наблюдается при концентрации NaOH- 0,385 г/л. Увеличение концентрации щелочи в растворе приводят к снижению массы серебра на материале (рис. 2).

На рис.3 показана зависимость массы серебра, выделившегося в процессе химического серебрения от концентрации восстановителя в растворе. Как видно из рисунка с ростом концентрации глюкозы до 0,1 г/л масса серебра на мельблауне увеличивается, затем остается постоянной. В условиях нашего эксперимента это означает, что 1 моль глюкозы восстанавливает 4 моля серебра. В растворах с выбранными рабочими концентрациями компонентов раствора серебрения (NH_4OH - 2 мл/л, NaOH -0,385 г/л, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ - 0,1 г/л) и разной концентрацией серебра (0,1-1 г/л) провели серебрение трех образцов мельблауна.

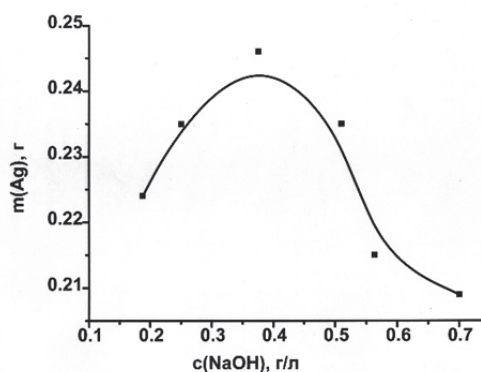


Рис. 2. Зависимость массы серебра от концентрации NaOH в растворе

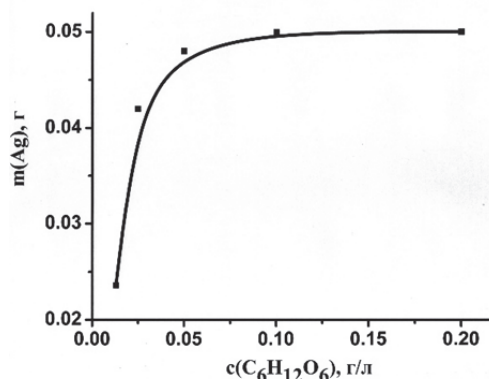


Рис. 3. Зависимость массы серебра от концентрации глюкозы в растворе

Микрофотографии образцов представлены на рис. 4. Видно, что все образцы содержат частицы разного размера; наиболее плотный осадок образуется в растворе с концентрацией серебра 0,1 г/л.

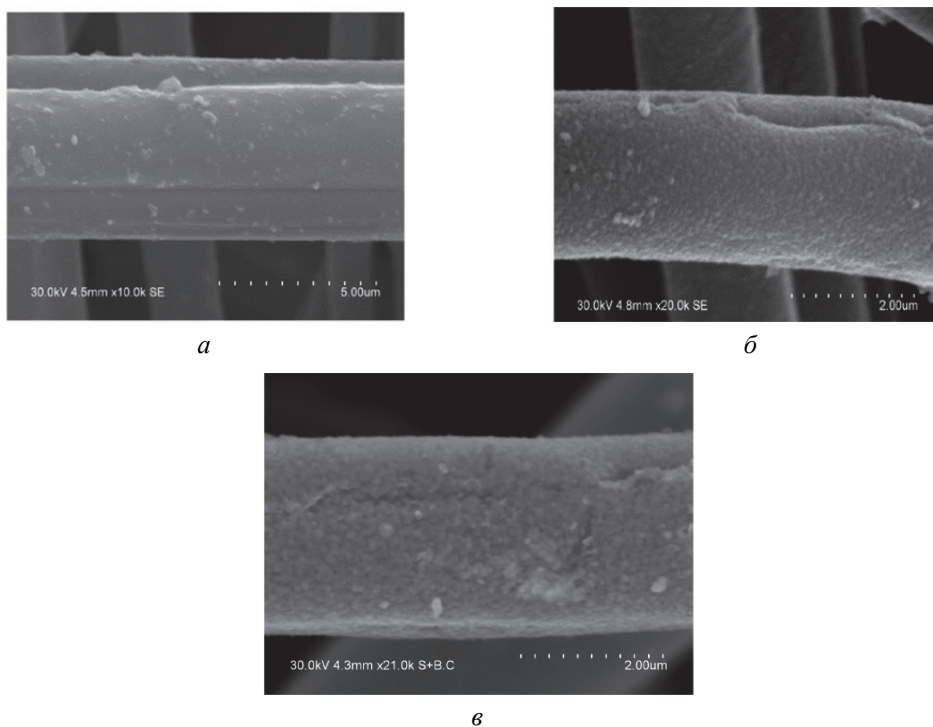


Рис. 4. Микрофотографии образцов мультблауна после обработки в растворах химического серебрения с концентрацией серебра, г/л: а - 0,1; б - 0,5; в - 1,0

Таким образом, в результате проведенного исследования подобран оптимальный состав электролита серебрения нетканного синтетического материала мультблаун. Коэффициент использования серебра составил 90-95%.

Работа выполнена в рамках тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ТХ-1_21.

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БИКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ БОРЬБЫ С МОРСКИМ БИООБРАСТАНИЕМ

**Ворнакова Е.А.^{1,2}, Чжоу В.Р.^{1,2}, Первиков А.В.², Бакина О.В.², Сваровская Н.В.²,
Наумова Л.Б.¹**

¹Томский государственный университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения ИФПМ СО РАН, Томск, Россия
katya.vornakova@mail.ru

Введение

В настоящее время после запрета на использование противообрастающих красок, содержащих в своем составе токсичные металлы, ведётся поиск новых «зелёных» материалов, которые были бы эффективными агентами против морского биообрастания [1]. На сегодняшний день используют краски на основе металлов Ag, Cu, Zn и оксидов CuO, ZnO,

V_2O_5 . Однако эти покрытия имеют и огромный недостаток, из-за которого их дальнейшее использование должно быть прекращено - непоправимый урон морской флоре и фауне, в частности, разрушающий эффект по отношению к коралловым рифам [2]. Исходя из этого, основными требованиями к противообрастающим материалам являются - низкая токсичность и высокая эффективность. Перспективным решением проблемы морского биообрастания могут стать полимерные матрицы на основе бикомпонентных наночастиц металлов. Особый интерес представляют наночастицы, обладающие высокой каталитической активностью. Важным свойством таких частиц является их способность аккумулировать активные формы кислорода (АФК), при облучении видимым светом [3]. Поскольку радикалы АФК короткоживущие, их применение не несёт опасности для экологии. В качестве противообрастающих агентов мы предлагаем использовать композиты на основе полимерной матрицы ПММА, содержащей наночастицы $CuFe_2O_4-CuO$, синтезированные методом электрического взрыва проводников.

Материалы и методы исследования

Наночастицы $CuFe_2O_4-CuO$ синтезировали при помощи совместного электрического взрыва проволочек (ЭВП) железа и меди в кислородосодержащей атмосфере (20 % кислорода+аргон) [4]. Варьирование параметрами электровзрывного синтеза позволяет получать многокомпонентные наночастицы с различным содержанием оксидных и металлических фаз и дисперсным составом. Массовые соотношения металлов Cu/Fe в диспергируемых приведены в таблице (табл. 1).

Деагломерацию наночастиц перед получением композитов проводили ультразвуковым диспергированием с частотой 50 Гц, при мощности 250 ВА. Композиты были исследованы при помощи оптической спектроскопии (Axiovert-200MAT). После деагломерации НЧ вводили в раствор ПММА в ацетоне (10 % масс.) и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч до формирования композита в виде полимерной пленки. Для исследования антибактериальной активности образцов использовали ИСО 22196.

Таблица 1

Массовые соотношения компонентов в наночастицах $CuFe_2O_4-CuO$

Образец	Массовая доля компонентов в образце, %	
	Fe, %	Cu, %
(Fe30–Cu70)O	30	70
(Fe50–Cu50)O	50	50
(Fe66–Cu34)O	66	34

Результаты и обсуждение

В результате исследования были получены композиты ПММА@ $CuFe_2O_4-CuO$, с различным фазовым составом наночастиц.

В связи с низким размером и высокой поверхностной энергией НЧ $CuFe_2O_4-CuO$ склонны к агломерации, что препятствовало их равномерному распределению в объеме полимера. Деагломерацию водных суспензий наночастиц проводили при помощи ультразвукового излучения, варьируя время обработки от 1 до 10 мин. Исследование размера частиц седиментационным методом в градиенте плотности показало бимодальное распределение независимо от состава порошка с максимумами при 30-50 нм и 100-200 нм. Оптимальное время ультразвуковой обработки НЧ $CuFe_2O_4-CuO$ составило 5 мин с частотой 50 Гц, при мощности 250 ВА. Деагломерированные таким образом наночастицы использовали для получения композитов ПММА@НЧ. Исследование образцов методом оптической микроскопии приведено на рис. 1.

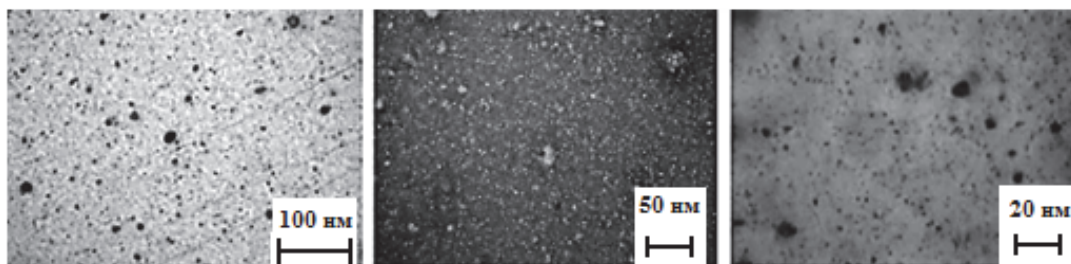


Рис. 1. Фотографии композита ПММА@(Fe50-Cu50)O в различных условиях

Видно, что крупные наночастицы равномерно распределены в объеме полимерной матрицы и независимо от соотношения компонентов все они имеют близкую к сферической форму, размер частиц в основном от 10 до 200 нм. Результаты исследования антибактериальной активности композитов ПММА@CuFe₂O₄-CuO (рис.3) показали, что все образцы обладали антибактериальной активностью в сравнении с полимерной матрицей. Антибактериальную активность оценивали по величине сокращения количества бактерий *R* по отношению к отрицательному контролю.

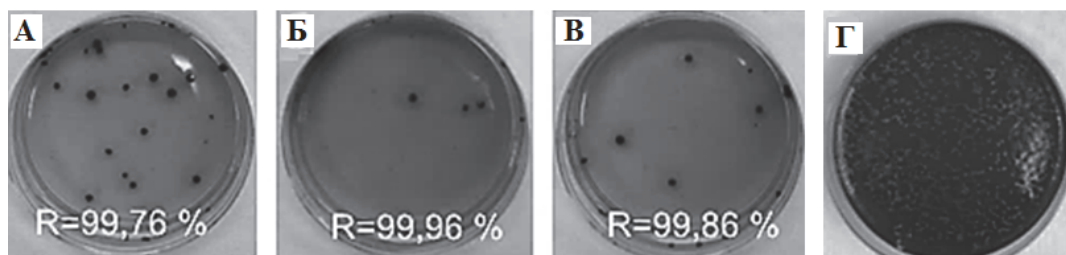


Рис. 2. Антибактериальная активность нанокompозитов ПММА@CuFe₂O₄-CuO в отношении *E. coli* AATCC 25922 (а) – ПММА@(Fe30□Cu70)O; (б) – ПММА@(Fe50□Cu50)O; (в) – ПММА@(Fe66□Cu34)O, (г) – контроль ПММА).

На основе полученных наночастиц нами были разработаны противообрастающие покрытия, которые прошли предварительные испытания в бухте «Старо-северная» (Чёрное море, глубина 2.0 м) в течение 46 дней (рис.3.).



Рис. 3. Противообрастающая активность нанокompозитов ПММА@CuFe₂O₄-CuO в отношении морских гидробионтов: (а) - пластина без противообрастающего покрытия; (б) - контроль, стандартное покрытие, модифицированное Cu₂O (5 % масс.); (в) - стандартное покрытие, модифицированное наночастицами CuFe₂O₄-CuO (5 % масс.)

Сравнительная характеристика антиобрастающих покрытий

Численность гетеротрофов, КОЕ/см ²		
Пластина без противообрастающего покрытия	Стандартное покрытие, модифицированное Cu ₂ O (5 % масс.)	Стандартное покрытие, модифицированное наночастицами (Fe50-Cu50)O (5 % масс.)
более 10000	3789±633	365±86

Результаты исследования показали, что противообрастающая активность покрытий, содержащих наночастицы CuFe₂O₄-CuO в 27 раз лучше, чем у пластины без обрастающего покрытия, и в 10 раз лучше, чем у пластины со стандартным покрытием, модифицированным Cu₂O.

Пластины, покрытые полимером на основе наночастиц оксида меди и железа, проявляют более высокую антиобрастающую активность, по сравнению с пластинами, покрытыми стандартным покрытием на основе оксида меди, поскольку наночастицы имеют более развитую удельную поверхность, и, как следствие, большое количество активных центров, что делает их химически активными по отношению к обрастателям.

Заключение

Таким образом, по результатам проведенного исследования были выбраны оптимальные условия диспергирования наночастиц CuFe₂O₄-CuO. Синтезированные на их основе органо-неорганические композиты ПММА@CuFe₂O₄-CuO могут быть применены как экологически безопасные противообрастающие агенты.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН (№ FWRW-2019-0033).

Литература

1. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в северо-западной части Тихого океана. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 432 с.
2. Joost van Dam, Negri A.P., Uthicke S., Jochen M. Chemical Pollution on Coral reefs: exposure and ecological effects. – Ecological impacts of toxic chemical, 2011. – 187- 211 с.
3. В.Е. Новиков, О.С. Левченкова, Е.В. Пожилова. Роль активных форм кислорода в физиологии и патологии клетки и их фармакологическая регуляция. – Научные обзоры, 2014. — Т. 12, №4. – 13-21 с.
4. Lozhkomoiev A.S , Kazantsev S.O., Kondranova A.M., Fomenko A.N, Pervikov A.V., Rodkevich N.G. , Bakina O.V. Design of antimicrobial composite nanoparticles Zn_xMe(100-x)O by electrical explosion of two wires in the oxygen-containing atmosphere. – Materials & Design, 2019. – Т. 183, № 5. – 108099 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИТРАТА ЦИНКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Синельникова Ю.Е.^{1,2}, Уваров Н.Ф.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: yulya.sinelnikova.96@bk.ru

В последнее время в различных сферах науки широкое распространение получили пористые углеродные материалы. Благодаря высокой удельной поверхности, высокой электропроводности, химической инертности и возможности варьирования размера пор они могут применяться в качестве адсорбционных материалов, носителей катализаторов,

электродных материалов в суперконденсаторах и т.д. [1]. В мире ведутся интенсивные исследования, направленные на разработку безопасных и коммерчески доступных методов синтеза пористых углеродных материалов. Наиболее подходящим методом из всех известных является темплатный синтез с использованием твердых темплатных агентов, с помощью которого можно получать материалы с различным размером пор [2]. Но и в этом случае возникают трудности, связанные с выбором твердого темплата. В литературе в основном описываются методики синтеза с использованием диоксида кремния в качестве темплата [3], однако удаление его из материала требует больших затрат. Поэтому поиск подходящих темплатов для получения мезопористых углеродных материалов остается актуальной задачей. В качестве одного таких темплатов можно рассматривать оксид цинка, который легко удаляется из конечного продукта растворами кислот.

В данной работе был синтезирован цитрат цинка, который использован в качестве прекурсора при синтезе мезопористых углеродных материалов, исследованы характеристики полученного цитрата цинка и продуктов его разложения. Для исследований были применены методы термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Получены предварительные данные по синтезу углеродных материалов пиролизом фенолформальдегидной смолы, полимеризованной в присутствии цитрата цинка, оценены величины удельной поверхности пористых углеродных материалов.

На рис. 1 представлены данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии полученного цитрата цинка в атмосфере смеси аргона и кислорода. В области температур 100-320 °С происходит дегидратация соли.

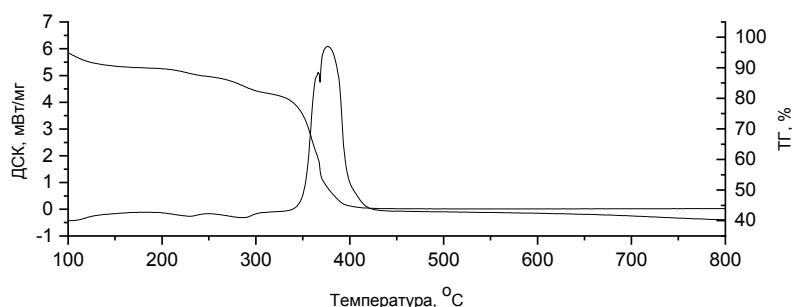


Рис. 1. ТГ и ДСК исходного цитрата цинка

Исходя из данных рис. 1 и 2 можно сделать вывод, что при температурах 350-420 °С безводный цитрат цинка окисляется кислородом с образованием оксида цинка ZnO. Образующийся оксид является нанокристаллическим, характеризуется размером зерен около 23 нм и в ходе синтеза выполняет роль темплатного агента.

Для получения мезопористых углеродных материалов полученный цитрат цинка был введен в исходный раствор, используемых для полимеризации фенолформальдегидной смолы в мольном соотношении цитрат цинка/фенол, равном 1:5. Полимеризация проводилась в спиртовом растворе при температуре 100 °С в течение 2 суток. Затем полученная смесь подвергалась пиролизу в инертной атмосфере аргона со скоростью нагрева 5°С/ мин до 900°С. Полученный материал был обработан раствором соляной кислоты с целью удаления образовавшегося оксида цинка. Конечный продукт, которым являлся углеродный материал, был исследован адсорбционным методом. С помощью метода БЭТ адсорбции азота была определена удельная поверхность, которая достигала 1051 м²/г.

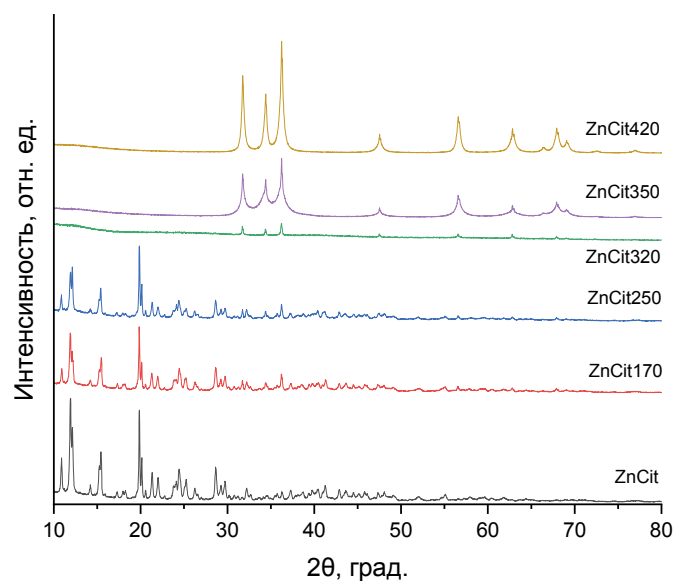


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходного цитрата цинка и продуктов его термического разложения

В дальнейшем планируется оптимизировать условия синтеза мезопористых углеродных материалов на основе оксида цинка с целью увеличения удельной поверхности.

Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_21.

Литература

1. Power, A. C., Gorey, B., Chandra, S., Chapman, J. Carbon nanomaterials and their application to electrochemical sensors: a review // *Nanotechnology Reviews*. – 2018. – V. 7, iss. 1. – P. 19–41.
2. Zhenyu Zhang, Fan Zuo, Pingyun Feng Hard template synthesis of crystalline mesoporous anatase TiO₂ for photocatalytic hydrogen evolution // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. iss. 11.
3. Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S., Tomita, A. Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels // *Chemistry of Materials*. – 1997. – V. 9, iss. 2. – P. 609–615.

СИНТЕЗ ФЕНОЛЯТА МАГНИЯ КАК ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Синельникова Ю.Е.^{1,2}, Свистельникова Ю.В.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: yulya.sinelnikova.96@bk.ru

Мезопористые углеродные материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная поверхность, химическая инертность и высокая электропроводность, которые позволяют их использовать в качестве адсорбционных материалов в медицине, фармацевтике, в средствах индивидуальной защиты. Одной из перспективных областей их применения является современная энергетика, а именно использование данных углеродных материалов в качестве электродных материалов.

Для получения мезопористых углеродных материалов в основном используют темплатный метод с использованием твердых темплатов. Проблема в данном синтезе возникает в подборе темплата. Её решением может являться использование металлоорганического соединения, которое будет являться одновременно темплатом и источником углерода.

В данной работе представлена методика синтеза фенолята магния. Она заключалась в получении на первом этапе фенолята натрия путем взаимодействия фенола с гидроксидом натрия, взятыми в стехиометрическом соотношении. Затем на втором этапе полученный раствор фенолята натрия смешивали со спиртовым раствором хлорида магния. Поскольку растворимость хлорида натрия в спирте очень мала, то он выпадал в осадок и отфильтровывался на стеклянном фильтре. Из очищенного фильтрованием раствора с помощью масляного насоса удаляли излишки спирта. Конечный продукт представлял собой порошок светло-розового цвета.

Полученный образец был исследован методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Наличие широкой полосы поглощения в ИК-спектре указывает на присутствие гидратной воды в синтезированном феноляте. Количество молекул гидратной воды планируется оценить по данным термогравиметрического анализа. Кристаллическую структуру соединения по рентгеновской дифрактограмме идентифицировать пока не удалось.

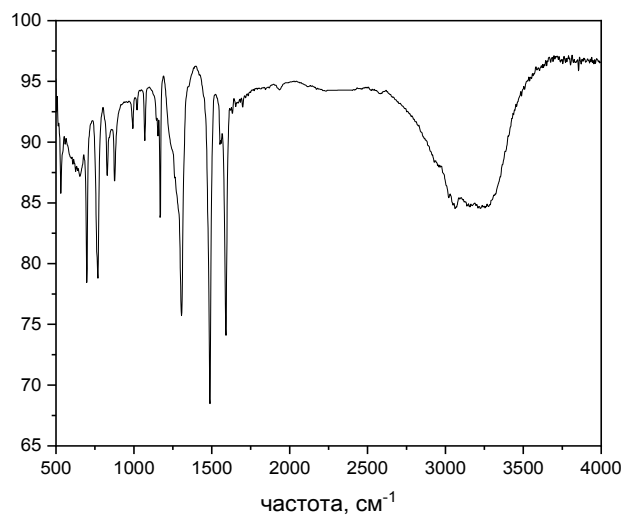


Рис. 1. ИК-спектр полученного фенолята магния

Предварительная методика получения мезопористого углеродного материала заключалась в смешении спиртового раствора фенолята магния с 35% водным раствором формалина (производство ООО «Фармамедикал») при 40°C. После выдержки при этой температуре в течение 20 мин температуру увеличивали до 70°C, выдерживали в течение 2 ч, а затем проводили конечную полимеризацию при 100°C в течение 2 суток. Полученный полимер подвергали пиролизу в инертной атмосфере аргона со скоростью нагрева 5°C/мин от комнатной температуры до 900°C и дальнейшей выдержкой при этой температуре в течение часа. После охлаждения конечный продукт обрабатывали раствором соляной кислоты с целью удаления оксида магния.

В работе приведены результаты адсорбционных исследований с целью выяснения влияния характеристик фенолята магния на значение удельной поверхности и других характеристик полученных углеродных материалов.

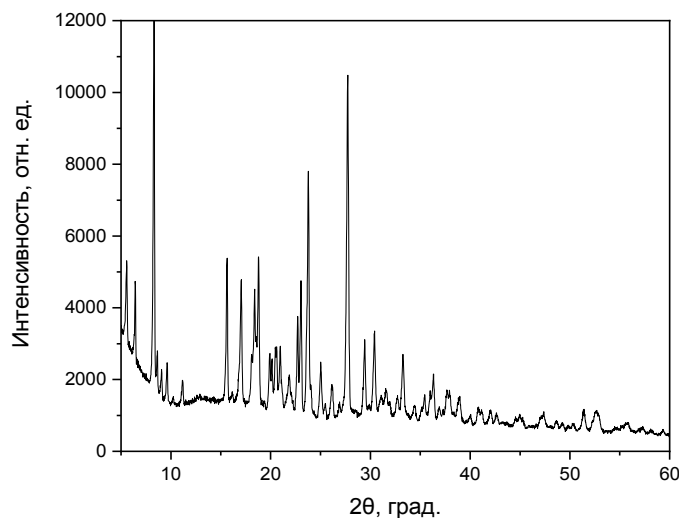


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма полученного фенолята магния

Работа выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту ТП-ХХТ-1_21.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТСЕВА ГРАНИТНОГО ЩЕБНЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Горбунов Ф.К.^{1,2}, Лапин А.В.^{2*}, Бердникова Л.К.¹,
Булгаков В.В.¹, Фадина А.А.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
*E-mail: lapinan@yandex.ru

Рассмотрена возможность использования техногенного сырья – отсева гранитного щебня с добавлением стеклобой на основе силикатного связующего для получения строительных материалов конструкционного назначения. Варьируя температуру обработки, удалось повысить коэффициент размягчения изделий и достигнуть нейтральности pH их поровой жидкости. Изделия, обработанные при температуре 500-700 °С, обладают следующими эксплуатационными характеристиками: прочность при сжатии – 16,6-31,4 МПа, при изгибе – 3,4-5,9 МПа.

Ключевые слова: водостойкость, гранитный щебень, отсев, прочность, стеклобой, силикатное связующее.

Основная проблема щебеночного производства при дроблении горных пород – это образующиеся побочные отсева различной крупности, которые относятся к отходам данной отрасли. Повторное использование таких отсевов не превышает 2-4% от их образования в год [1]. На сегодняшний день отсев щебня может являться ценным строительным сырьем с невысокой стоимостью, использование которого позволит удешевить конечную продукцию и рационально использовать природные ресурсы.

Одним из наиболее распространенных видов отсева является гранитный отсев, получаемый при производстве гранитного щебня. Он обладает высокими эксплуатационными характеристиками, которые позволяют использовать его в любых строительных работах [2].

Цель работы – разработка методики получения строительных изделий конструкционного назначения на основе отсева гранитного щебня и силикатного связующего.

В качестве наполнителя для получения образцов использовали полифракцию (0,14-7 мм) отсева дробления гранитного щебня из карьера Борок города Новосибирска. В качестве добавки использовали стеклобой, размер зерен (d) которого составлял $< 0,14$ мм.

В качестве сырья для получения связующего компонента с силикатным модулем 3 использовали гидроксид натрия, воду и диатомит Инзенского месторождения, предварительно обожженного при 900°C . Химический состав термообработанного диатомита представлен следующими соединениями: SiO_2 – 84,8 %; Fe_2O_3 – 7,7 %; Al_2O_3 – 3,9 %; K_2O – 3,1 %; MgO – 0,5 %.

Образцы получали методом вибролитья. Для этого однородную смесь наполнителя и связующего укладывали в формы и помещали на вибростол в течение 5 мин. Далее через 24 ч образцы извлекали из форм и проводили их термообработку от 50 до 900°C .

В таблице 1 представлены характеристики образцов, полученные в ходе испытаний, при соотношении наполнитель : связующее ($M = 3$) равном 5,4 : 1 масс.ч. соответственно. Температуру обработки образцов варьировали от 50 до 900°C .

Таблица 1

Физико-механические характеристики изделий на основе связующего ($M = 3$) в зависимости от условий термообработки

№	Предел прочности, МПа		Водо-поглощение, %	Температура обработки, $^{\circ}\text{C}$	Коэффициент размягчения
	при изгибе	при сжатии			
1	10,9	22,4	5,4	50	0,12
2	4,4	15,0	5,8	200	0,43
3	4,6	17,4	5,4	300	0,55
4	3,8	16,9	5,8	400	0,55
5	2,0	9,8	7,8	500	0,80
6	2,3	9,9	7,7	600	0,95
7	2,5	10,6	6,8	700	0,93
8	2,5	11,8	7,6	800	0,93
9	3,2	13,7	7,5	900	0,98

Согласно данным табл. 1 водостойкость образцов достигается при температуре обработки от 500°C и выше (коэффициент размягчения равен 0,8-0,98). Установлено, что при температуре обработки $600-700^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение объема изделий на 2,1 %, а обработка выше 800°C приводит к их оплавлению. Водопоглощение изделий составило от 5,4 % до 7,8 % во всем диапазоне температур.

Анализ полученных данных, показал, что образцы, изготовленные на основе связующего с силикатным модулем 3 при термообработке от 500°C до 700°C , обладают следующими прочностными характеристиками:

прочность при изгибе – 2,0-2,5 МПа; при сжатии – 9,8-10,6 МПа. При этом образцы обладают щелочным рН поровой жидкости.

Для понижения рН поровой жидкости исследуемых образцов использовали стеклобой фракции $d < 14$ мм в количестве 10% от общей массы формовочной смеси. Результаты полученных характеристик образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Физико-механические характеристики изделий на основе связующего (М = 3),
стеклобоя и отсева в зависимости от условий термообработки**

№	Предел прочности, МПа		Водо-поглощение, %	Температура обработки, °С	Коэффициент размягчения
	при изгибе	при сжатии			
1	7,2	35,3	2,4	500	0,32
2	6,5	34,7	3,2	500	0,45
3	6,1	34,1	4,9	500	0,62
4	3,2	26,7	5,3	500	0,93
5	3,4	31,4	5,5	500	0,80
6	5,9	25,5	6,5	600	0,81
7	5,7	16,6	6,3	700	0,96
8	6,7	19,6	6,7	800	0,75
9	3,2	11,8	11,5	900	0,33

рН поровой жидкости	
	Сильнощелочной
	Слабощелочной
	Нейтральный

Установлено, что изделия, обработанные при температуре 400-700°С, обладают водостойкостью (коэффициент размягчения = 0,80-0,96). Нейтральный рН поровой жидкости можно достичь, применяя термообработку при 700°С.

Оптимальным диапазоном термообработки, при котором можно увеличить водостойкость и достичь нейтрального рН поровой жидкости изделий, можно считать 500-700°С. При этом прочность при сжатии и изгибе равна 16,6-31,4 МПа; 3,4-5,9 МПа соответственно.

Заключение

Рассмотрена возможность использования техногенного сырья – отсева гранитного щебня с добавлением стеклобоя на основе силикатного связующего. Установлено, что, применяя термообработку от 500°С до 700°С, можно увеличить водостойкость изделий и достигнуть нейтрального рН их поровой жидкости. Полученные физико-механические показатели (прочность при сжатии – 16,6-31,4 МПа и изгибе – 3,4-5,9 МПа) позволяют говорить о перспективе использования гранитного отсева как наполнителя для получения строительных изделий.

Литература

1. Повышение эффективности производства щебня и способы применения отсевов дробления [Текст] / А.В. Генкель, И.А. Гришин, К.В. Бурмистров, В.С. Великанов // Горная промышленность. – 2015. - №6. – С.64-66.
2. ГОСТ 31424-2010. Материалы строительные нерудные из отсевов дробления плотных горных пород при производстве щебня. Технические условия. – Введ. 2011-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2010. – 8 с.

МОРФОЛОГИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АНОДИРОВАНИЕМ ОЛОВА В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

Васильева Т.А.^{1,2}, Уваров Н.Ф.^{1,2,3}

¹ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128,

³ФГАОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», проспект Маркса, 20,
Новосибирск, 630073
e-mail: tanyushavasileva12@gmail.com

Синтез наноструктурированных оксидов металлов методом анодирования в настоящее время привлекает значительное внимание. За последние десятилетия с помощью этого метода были успешно получены нанопористые или нанотрубчатые оксидные пленки на поверхности различных металлов, таких как Al, Ti, Ta и др. [1, 2]. В 2004 году Shin et al. [3] впервые сообщили об анодном окислении оловянной фольги в электролите из щавелевой кислоты, которое приводит к образованию мезопористых слоев оксида олова со средним диаметром пор 30-60 нм. Однако следует отметить, что морфология пленок анодного оксида олова со случайно распределенными нерегулярными порами [3] полностью отличается от высокоупорядоченного нанопористого оксида алюминия [1] или нанотрубчатого диоксида титана [2].

Мезопористые материалы на основе SnO₂ могут быть использованы в фотоэлектрических устройствах, газовых сенсорах, катализаторах, солнечной энергетике [4, 5]. Анодирование является простым и эффективным способом получения пленок оксида олова, который легко масштабируется. Однако при этом возникает ряд нерешенных проблем. Например, при анодировании олова неизбежно возникают дефекты, которые являются причиной плохой механической стабильности и хрупкости материала, а также ограничивают дальнейшее применение мезопористых пленок олова [3]. Количество микротрещин и разрывов может быть уменьшено путем оптимизации параметров электрохимического процесса. С 2004 г. было предпринято несколько попыток найти оптимальные условия анодирования путем варьирования типа и состава электролита, диапазона потенциалов и времени процесса, однако однородность микроструктуры полученных пленок все еще остается относительно низкой [3-5]. Поэтому целью данной работы было изучение влияния условий синтеза на морфологию мезопористых пленок олова, полученных методом анодирования.

В данной работе анодное окисление фольги олова (спецификация О1, ГОСТ 2179-75) проводилось в горизонтальной электрохимической ячейке без перемешивания, в качестве противоэлектрода использовали нержавеющую сталь или графит. Объем электролита 1М NaOH и расстояние между электродами поддерживались постоянными. Для изучения влияния поляризации электродов анодирование проводили в импульсном режиме при напряжении 4 В с помощью генератора сигналов специальной формы АКПП-3409/1 и хлорсеребряного электрода сравнения. Распределение напряжения и показания тока записывали в файл при помощи вольтметра В7-78/3. На рис. 1 показано распределение напряжения на электродах при использовании разных материалов противоэлектрода.

На рис. 1 видно, что напряжение устанавливается плавно, вследствие поляризации электродов. Следовательно, измерения в импульсном режиме с использованием трехэлектродной системы позволили оценить влияние материала катода на процесс, а также узнать величину реального напряжения анодирования.

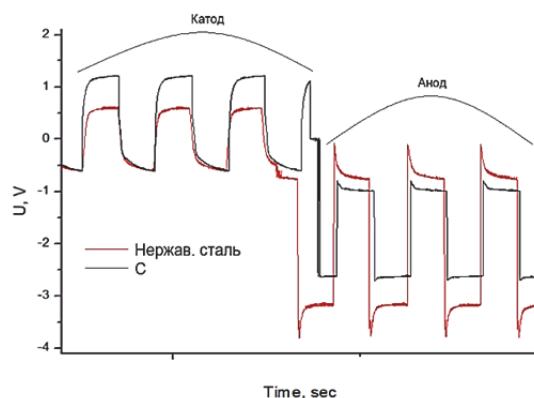


Рис. 1. Падение напряжения на катоде и аноде при подаче на электроды импульсного сигнала напряжения 4 В

Далее были проведены эксперименты в импульсном режиме анодирования с разными материалами противэлектрода в щелочном электролите в течение 10 мин и частотой 100 мГц. После синтеза образцы были промыты в деионизированной воде, высушены и исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), результаты представлены на рис. 2.

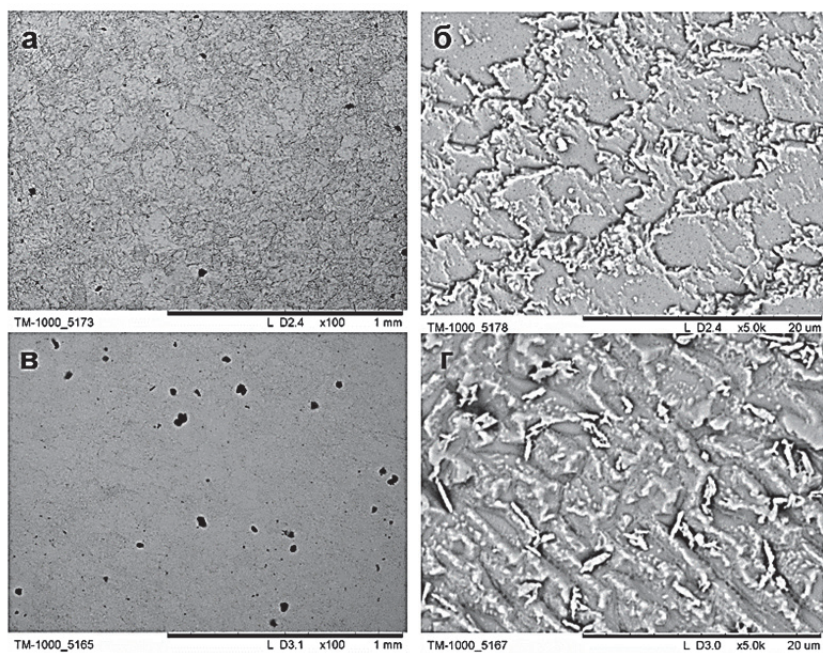


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образцов олова, полученных в импульсном режиме анодирования: (а-б) сталь и (в-г) углерод

На микрофотографиях образцов видно, что при использовании катода из графита на поверхности олова присутствует множество макродефектов и шероховатостей. Олово, анодированное с использованием катода из стали, имеет слоистую поверхность, на которой

видно начало образования пор. Следовательно, анодирование в импульсном режиме не приводит к образованию гладких бездефектных пленок.

Дальнейшие исследования проводились с катодом из нержавеющей стали в потенциостатическом режиме в диапазоне напряжений от 2 до 8 В с использованием источника питания постоянного напряжения DC POWER SUPPLY HY3003D.

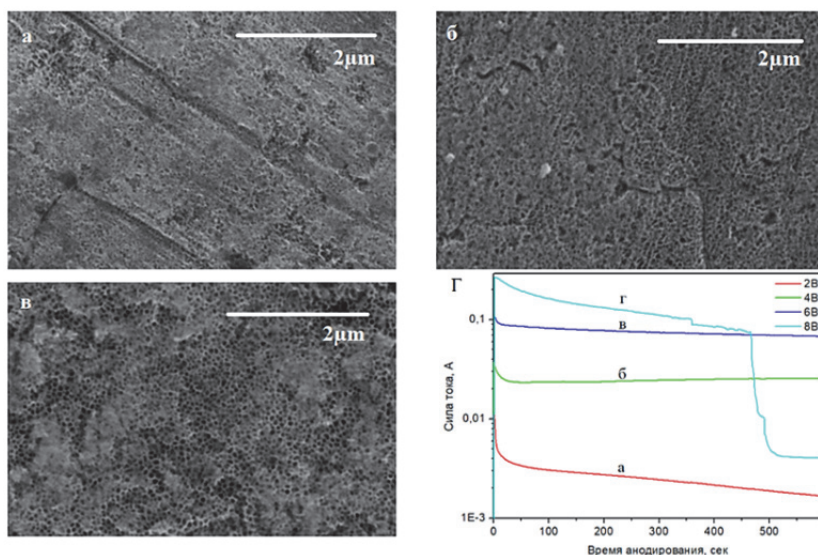


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения мезопористых слоев олова при напряжениях, В: а – 2, б – 6, в – 8; г – графики зависимости силы тока от времени

Оказалось, что при малых напряжениях (2 В) образуется барьерный слой (рис. 3, а). В диапазоне напряжений 4...6 В наблюдается устойчивый рост мезопористых пленок олова (рис. 3 б, в), что подтверждается графиком зависимости силы тока от времени процесса: ток выходит на стационарное значение, дальнейшее увеличение напряжения приводит к нестационарному росту пленок, появлению дефектов, отслаиванию поверхности, что может привести к разрушению пленок (рис. 3, г). При исследовании влияния режима анодирования на характер полученных пленок получено, что в потенциостатическом режиме образуется гладкая поверхность, пронизанная порами размером 40-50 нм.

Литература

- [1] Losic D., Santos A. Nanoporous alumina: fabrication, structure, properties and applications // Springer Series in Materials Science. 2015. V. 219.
- [2] Nitrates: A new class of electrolytes for the rapid anodic growth of self-ordered oxide nanopore layers on Ti and Ta / Wei W., Kirchgeorg R., Lee K. et al. // Physica Status Solidi RRL 5. – 2011. – No.10-11, – P. 394–396.
- [3] Shin H.-C., Dong J., Liu M. Porous tin oxides prepared using an anodic oxidation process // Advanced Materials. – 2004. – V. 16, Iss. 3. – P. 237–240.
- [4] Nanoporous tin oxide photoelectrode prepared by electrochemical anodization in aqueous ammonia to improve performance of dye sensitized solar cell / Teh J.J., Guai G.H., Wang X. et al. // Journal of Renewable and Sustainable Energy. – 2013. – V. 5. – P. 023120.
- [5] Nanoporous tin oxides synthesized via electrochemical anodization in oxalic acid and their photoelectrochemical activity / Zaraska L., Syrek K., Hnida K. et al. // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 205. – P. 273-280.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ ПРОВОДНИКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ БИКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ZnO-Ag

**Чжоу В.Р.^{1,2}, Ворнакова Е.А.^{1,2}, Бакина О.В.², Глазкова Е.А.²,
Сулиз К.В.², Наумова Л.Б.¹**

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36;

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4
Valeriya_chzhou99@mail.ru

Введение

В настоящее время одной из важнейших задач является борьба с микробной обсемененностью и растущим количеством устойчивых бактериальных штаммов. В связи с этим разработка технологии получения эффективных материалов, обладающих как фотохимической активностью, так и антимикробными свойствами становится всё более актуальной проблемой [1]. Нанокompозиты на основе оксида цинка представляют собой наиболее перспективный материал для данных целей, что обусловлено их высокой химической стабильностью, низкой токсичностью и стоимостью [2]. Улучшение фотохимической и соответственно, антимикробной активности оксида цинка может быть достигнуто созданием гетероперехода полупроводник-металл, то есть его модификацией другими металлами. Серебро является одним из лучших вариантов для данной цели из-за его большого ионного радиуса и минимальной орбитальной энергии [3]. При модификации серебром, за счет уменьшения рекомбинации электроно-дырочных пар, фотохимическая активность при разложении воды оксидом цинка повышается [4]. Кроме того, можно ожидать синергетический антибактериальный эффект компонентов частиц, что может быть широко использовано для биомедицинских приложений. Перспективным методом для получения бикомпонентных наночастиц является электрический взрыв проводников. Метод позволяет в промышленных количествах получать наночастицы сплавов, химических соединений и частицы отдельных металлов. В данной работе янус-наночастицы ZnO-Ag были получены совместным электрическим взрывом цинковой и серебряной проволочек в кислородо-содержащей атмосфере. Соотношение компонентов в наночастице варьировали диаметром взрывааемых проволочек.





Экспериментальная часть

В представленной работе были получены наночастицы ZnO-Ag в трех разных содержаниях совместным электрическим взрывом двух скрученных между собой проволочек в кислородосодержащей атмосфере. Исследована морфология и размер наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100, JEOL, Япония), структурно-фазовый состав методом рентгеноструктурного анализа (XRD-6000, Shimadzu, Япония). Фотокаталитическая активность наночастиц была исследована на примере реакции разложения модельного красителя Родамина Б при облучении видимым светом. Антимикробная активность была оценена с помощью стандартного суспензионного метода в вариации микропланшетного метода в соответствии с M07-A9 CLSI 2012 в отношении бактерий MRSA ATCC 43300 and *E.coli* ATCC 25922.

Результаты и обсуждение

Методом совместного электрического взрыва двух скрученных проволочек цинка и серебра в кислородосодержащей атмосфере (80% об. Ag + 20 % об. O₂) были синтезированы наночастицы ZnO-Ag с содержанием серебра 12%, 28%, 45%. Параметры электрического взрыва приведены в таблице.

Параметры для приготовления нанопорошков ZnO-Ag:
 d_w – диаметр проволоки, l_w – длина проволочной ленты, N – процентное содержание металла,
 U_0 – напряжение конденсаторной батареи

Образец	Фотография	Металл	N , ат.%	d_w , мм	l_w , мм	U_0 , кВ
ZnO-12Ag		Zn	88	0,38	90	23
		Ag	12	0,15		
ZnO-28Ag		Zn	72	0,38	90	27
		Ag	28	0,25		
ZnO-45Ag		Zn	55	0,25	80	33
		Ag	45	0,38		
ZnO		Zn	100	0,38	80	33

Все частицы представлены морфологией янус-наночастиц с чёткой границей раздела фаз внутри частицы (рис. 1). Как показали наши исследования, с увеличением содержания серебра в скрутке наблюдалось увеличение цинксодержащих фрагментов в наночастице.

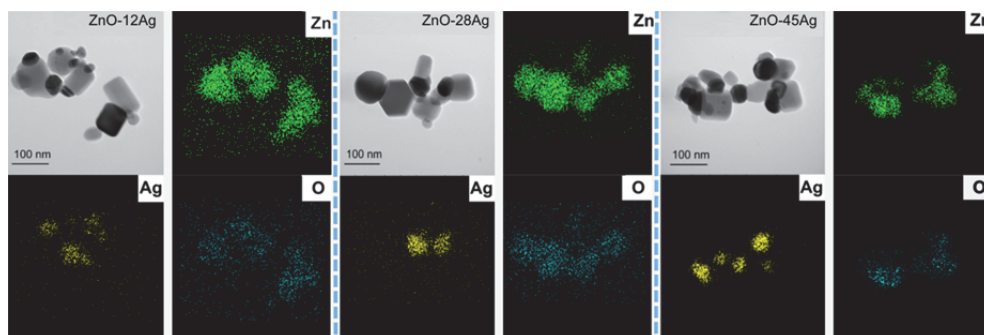


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения наночастиц ZnO-Ag

Синтезированные образцы показали повышенную фотохимическую активность в реакциях разложения модельного красителя Родамина Б по сравнению с наночастицами ZnO. Кроме того установлено, что образец с содержанием серебра 12 % масс. показал наилучший результат, разложение красителя достигло 80 % за 60 мин облучения видимым светом (рис. 2).

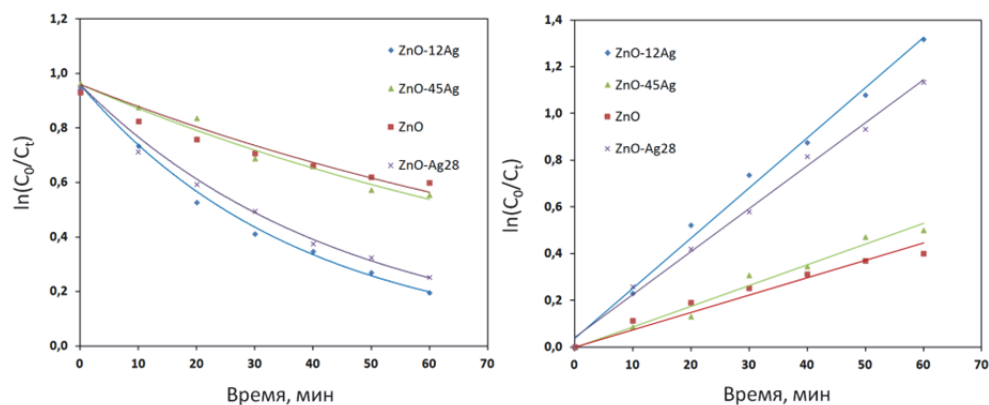


Рис.2. Кинетические кривые фотодegradации Родамина Б

Все образцы также проявили повышенную антибактериальную активность по сравнению с ZnO, однако содержание серебра незначительно влияло на подавление роста бактериальных культур *E.coli* (рис. 3).

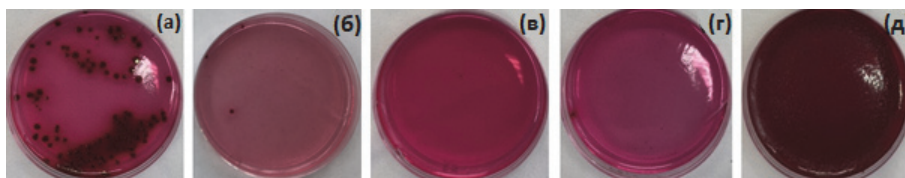


Рис. 3. Антимикробная активность наночастиц (а) – ZnO; (б) – ZnO-45Ag; (в) – ZnO-28Ag, (г) – ZnO-12Ag; (д) – контроль *E.coli*

Выводы

Были синтезированы наночастицы ZnO-Ag совместным электрическим взрывом двух скрученных между собой проволочек цинка и серебра в кислородосодержащей атмосфере. Полученные образцы проявили повышенную фотохимическую и антимикробную активность, превышающую активность ZnO под действием света видимой области электромагнитного излучения. Таким образом, полученные наночастицы являются перспективным материалом для антимикробной защиты, борьбы с резистентными штаммами микроорганизмов и фотодegradации органических загрязнителей.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН (№ FWRW-2019-0033).

Литература

1. Li Z., Zhang F., Meng A., Xie C., Xing J. ZnO/Ag micro/nanospheres with enhanced photocatalytic and antibacterial properties synthesized by a novel continuous synthesis method // RSC Advances. – 2014. – V.5. – P.612-620.
2. Ali A., Phull A.-R., Zia M. // Elemental zinc to zinc nanoparticles: is ZnO NPs crucial for life? Synthesis, toxicological, and environmental concerns // Nanotechnology Reviews. – 2018. – V.7. – P. 413-441.
3. Ghandomani S., Jamli-Sheini F., Yousefi R. Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures // Journal of Optoelectronic and Advanced Materials. – 2014. – V. 16. – P. 232-237.
4. Adhikari S., Banerjee A., Eswar K.-R., Sarkara D., Madras G. Photocatalytic inactivation of *E. Coli* by ZnO-Ag nanoparticles under solar radiation // RSC Advances. – 2015. – V.5. – P. 51067-51077.

ЭФФЕКТИВНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Бердникова Л.К.¹, Горбунов Ф.К.^{1,2}, Лапин А.В.^{2*}, Онипченко А.П.²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
*E-mail: lapinan@yandex.ru

Огнеупорные отходы являются нетоксичным техногенным сырьем (класс опасности согласно ФККО [1] – малоопасные отходы), которое может быть использовано для производства новых видов строительных материалов/вяжущих.

Для получения образцов строительных материалов использовали силикатное вяжущее с модулем 2 и плотностью 1,3 г/см³, синтезированное из лома динасового огнеупора (динас) смоломгнезитового цеха ООО «ЗСМК» (г. Новокузнецк). Методика синтеза вяжущего разработана авторами ранее и описана в работе [2]. В качестве наполнителей для получения образцов строительных изделий применяли предварительно измельченные до фракции ≤ 0,14 мм карьерный песок и лом шамотного огнеупора (шамот), химический состав которых представлен в табл. 1.

Формование изделий производили методом шликерного литья: в смеситель засыпали наполнитель, затем добавляли вяжущее из расчета Т:Ж = 3,3:1 мас.ч.

Таблица 1

Химический состав применяемых материалов

Наполнитель	Компонентный состав, мас.%								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	п.п.п.*
Песок	1,2	-	9,4	64,1	5,6	6,1	-	12,4	1,2
Шамот	-	0,7	30,5	50,8	1,7	2,3	3,6	10,4	-

* п.п.п. – *потери при прокаливании*

На основе анализа результатов проведенных исследований установлено, что скорость нарастания прочности разработанных изделий существенно зависит от температуры обработки и времени их выдержки. Сформованные изделия, как на основе песка, так и шамота, при твердении при нормальных условиях (20°C) набирают прочность очень медленно. Зависимость данного процесса имеет нелинейный характер: в течение около 60 суток со дня заливки наблюдается увеличение прочности, после чего процесс выходит на плато. На 60 сутки выдержки при нормальных условиях прочность при сжатии изделий на основе песка – 50,0 МПа и при изгибе – 14,5 МПа, на основе шамота – 53,0 МПа и 12,9 МПа, соответственно.

Повышение температуры существенно ускоряет процесс твердения изделий. Увеличение температуры обработки изделий до 50°C, в которых в качестве наполнителя использовали песок, позволяет уже на 15 сутки, а с шамотом – на 9 сутки выдержки получить значение прочности при сжатии, которое в случае твердения изделий при нормальных условиях достигается на 60 сутки. Набор прочности завершается на 21 сутки, при этом разработанные изделия обладают следующими физико-механическими показателями: прочность при сжатии, МПа, образцов на основе песка – 68,0, шамота – 72,5; прочность при изгибе, МПа, – 15,3 и 16,5, соответственно.

При указанных выше режимах твердения набор прочности изделий происходит в основном за счет обезвоживания вяжущего с образованием твердеющей структуры. При повышенной температуре набор прочности изделий зависит также и от реакционной активности кремнеземистого и глиноземистого компонентов наполнителей относительно вяжущего.

Для изделий на основе шамота, которые сначала были высушены при 50°C в течение 24ч, а затем термообработаны при повышенной температуре (150°C и выше) с выдержкой 6 ч

наблюдается значительное увеличение прочности при сжатии (образцы №№ 3-5, таблица 1) по сравнению с образцами аналогичного состава при других режимах термообработки. Это объясняется тем, что в результате спекания каолиновых глин в шамот образуется 40-60% кремнеземистого стекла, который при повышенной температуре растворяется в щелочной среде [3]. Кроме того, наличие в составе шамота оксида алюминия в количестве более 30% (таблица 1) приводит к синтезу щелочных гидроалюмосиликатов при смешивании силикатного вяжущего и наполнителя. Таким образом, шамот в полученной композиции выступает в качестве активного структурообразующего компонента, реакционная активность кремнеземистого и глиноземистого компонентов которого относительно вяжущего при обычной температуре значительно ниже, чем при высокой.

Для изделий на основе песка такой явной зависимости прочности от режима термообработки не выявлено (окончательная прочность при температуре обработки 700°C – 69,5 МПа, а при 50°C – 68,0 МПа), что свидетельствует об инертности наполнителя относительно вяжущего.

В таблице 2 представлены сравнительные характеристики разработанных изделий в зависимости от температуры и времени термообработки, которые позволяют сделать вывод о том, что наибольшую прочность разработанных изделий возможно достичь применяя либо термообработку при повышенной температуре (150...700°C) либо при твердении изделий в течение не менее 21 суток при 50°C, в последнем случае изделия водостойкостью не обладают, поэтому предполагается их применение в условиях пониженной влажности.

Таблица 2

Эксплуатационные характеристики строительных изделий

№	Наполнитель	Температура обработки, °C	Время выдержки	Предел прочности, МПа		Истираемость, г/см ²	Коэффициент размягчения
				при сжатии	при изгибе		
1	Шамот	20	60 сут. с момента заливки	53	12,9	0,20	-
2		50	21 сут. с момента заливки	72,5	16,5	0,34	-
3		150	6 ч	58,3	8,1	–	0,70
4		300	6 ч	91,2	8,2	–	0,72
5		700	6 ч	95,9	12,2	0,36	0,75
6	Песок	20	60 сут. с момента заливки	50,0	14,5	0,39	-
7		50	21 сут. с момента заливки	68	15,3	0,33	-
8		300	6 ч	57,0	8,9	–	0,69
9		700	6 ч	69,5	8,5	0,15	0,71

Таким образом, показана возможность получения композитов с широким диапазоном эксплуатационных свойств (прочность при сжатии, МПа, образцов на основе шамота – 53,0...95,9; песка – 50,0...69,5; прочность при изгибе, МПа, – 8,1...16,5; 8,5...15,3; истираемость, г/см², – 0,2...0,36; 0,15...0,39, соответственно) для применения их в условиях пониженной и нормальной влажности.

Литература

1. Федеральный классификационный каталог отходов [Электронный ресурс]: Режим доступа <http://kod-fkko.ru/kod-91219511404-mertel-shamotnyu-alyumosilikatnyu/>.
2. Бердникова, Л.К. Силикатное вяжущее из отходов диносового огнеупора и строительные изделия на его основе / Л.К. Бердникова, В.А. Полубояров, З.А. Коротаева, Ф.К. Горбунов, В.В. Булгаков // *Материаловедение*, 2020. – № 2. – С.38-42.
3. Аваков, В.А. Сравнительная растворимость некоторых модификаций кремнезема / Аваков, В.А. // *Строительные материалы*, 1972. – № 11. – С. 35-36.

ФОТО- И ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ ТЬ(III) И ЕУ(III) НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ БИСФОСФИНОКСИДОВ

**Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Артемьев А.В., Рахманова М.И.,
Комаров В.Ю., Самсоненко Д.Г.**

*ФГБУН «Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН», Новосибирск, Россия
bryleva@niic.nsc.ru*

Фосфиноксиды широко используются в химии *f*-элементов благодаря сильной координационной способности этих лигандов к ионам Ln^{3+} и привлекательным люминесцентным свойствам комплексов лантаноидов на их основе. Фосфиноксиды зарекомендовали себя как перспективные лиганды-флуорофоры для получения интенсивно люминесцирующих координационных соединений $Ln(III)$ с длительными временами жизни люминесценции. Несмотря на широкое использование этих лигандов для синтеза комплексов $Ln(III)$, многие высокоперспективные фосфиноксиды остаются либо мало, либо совсем незадействованными в дизайне люминесцирующих соединений лантаноидов.

В данной работе исследовано комплексообразование гексафторацетилацетонатов $Eu(III)$ и $Tb(III)$ с бисфосфиноксидами, содержащими различные N-гетероциклы, структуры которых представлены на рис. 1, и на этой основе синтезирован ряд новых соединений состава $[LnL(hfac)_3]_n$ ($hfac^-$ = гексафторацетилацетонат-ион, $L = L^1, L^2, L^3$).

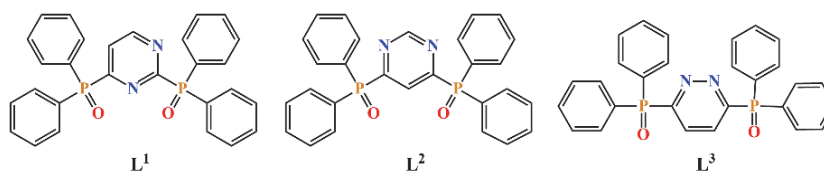


Рис. 1. Фосфиноксиды, использованные для комплексообразования с ионами Eu^{3+} и Tb^{3+}

По данным РСА комплексы являются 1D-координационными полимерами. Соединения $[LnL(hfac)_3]_n$ ($L = L^1$ и L^3) кристаллизуются в центросимметричной пространственной группе $P2_1/n$, а $[LnL^2(hfac)_3]_n$ – в нецентросимметричной пространственной группе $P1$. Лиганды L^1 и L^2 связывают атомы лантаноидов в полимерную цепочку; кроме того, один из атомов азота N-гетероцикла координируется к атому $Ln(III)$, приводя к образованию координационных полиэдров LnO_8N_1 (рис. 2). Лиганд L^3 выполняет бидентатно-мостиковую функцию, при этом образуется координационный полиэдр LnO_8 (рис. 2). В кристаллических структурах соединений $[LnL(hfac)_3]_n$ имеются многочисленные короткие контакты F...F между соседними полимерными цепочками.

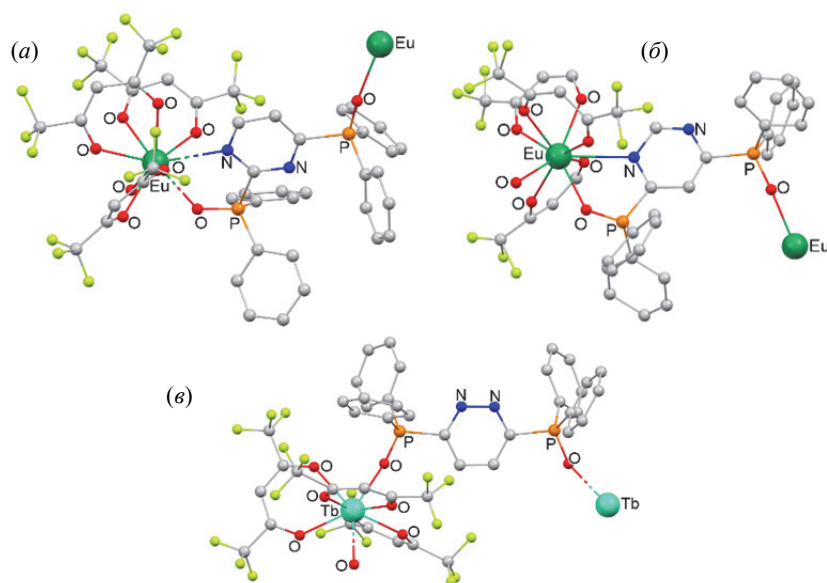


Рис. 2. Фрагменты полимерных цепочек комплексов $[LnL(hfac)_3]_n$ ($L = L^1$ (а), L^2 (б), L^3 (в))

Исследованы фотолюминесцентные свойства полученных соединений в твердой фазе при 300 К. В координационных соединениях реализуется процесс передачи энергии с триплетных уровней возбужденных лигандов на f -уровни ионов Ln^{3+} , что приводит к появлению характерной люминесценции лантаноидов. Исследованы спектры фотолюминесценции полученных координационных полимеров, оценены квантовые выходы и времена жизни люминесценции, установлено влияние входящих в состав комплексов бисфосфиноксидов на люминесцентные свойства соединений. Полученные соединения проявляют триболюминесценцию при разрушении кристаллов при 300 К, которая наблюдается даже при дневном свете.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-73-00158).

СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА СПЕКАНИЕМ БЕЗ ПРИЛОЖЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ

Квашина Т.С., Уваров Н.Ф.

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
 Научный руководитель: д.х.н. Уваров, Н.Ф.
 k.tatiana3105@gmail.com

На текущий момент одним из приоритетных направлений современного материаловедения можно назвать создание тугоплавких соединений с высоким уровнем эксплуатационных свойств. Таким материалом является карбид титана – высокотемпературное тугоплавкое соединение, характеризующееся высокими значениями твердости, трещино- и износостойкости, предела усталости и модуля упругости, жаропрочностью. [1]. Вследствие, именно благодаря своим свойствам, карбид титана широко используется в качестве абразивного материала, при изготовлении твердо-сплавного инструмента, режущего

инструмента, карбидосталей, абразивных паст, а также при производстве дисперсно-упрочненных сплавов, легировании металлов и керамик. Новой и перспективной областью применения карбида титана является использование его в качестве материала для синтеза МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 [2].

Методы получения карбида титана в порошковом виде многочисленны, но среди них можно выделить карботермическое восстановление оксида титана, магниетермический метод, механоактивация порошков титана и углерода, а также самораспространяющийся высокотемпературный синтезом (СВС).

Метод карботермического восстановления оксида титана является наиболее распространённым, ввиду его простоты и относительной дешевизны оксида титана по сравнению с элементарным титаном. Процесс осуществляется в высокотемпературных печах в инертной среде и подразумевает применение высоких температур ($\sim 2000^\circ C$), что подразумевает высокое потребление энергии. Так же производство карбида титана в вакууме из диоксида титана малопродуктивно вследствие сильного газовыделения в процессе восстановления TiO_2 [3].

Магниетермический процесс проводится в среде аргона при высоком его давлении для подавления испарения магния. Особенностью магниетермических процессов является необходимость кислотной обработки продуктов реакции для удаления оксида магния.

Получение карбида титана механоактивацией смеси элементарных порошков является очень перспективным методом. Нередко механическая активация идёт в режиме СВС. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез, являющийся автоволновым процессом, аналогичным распространению волны горения, широко применяется для синтеза тугоплавких соединений, в том числе и карбида титана. В этом процессе химическая реакция локализована в зоне горения, самопроизвольно распространяющейся по активной среде. Измельчение смеси порошков сопровождается увеличением удельной площади взаимодействия компонентов, а также большим энерговыделением, обусловленным трением частиц и шаров, поэтому в результате механической активации смеси порошков титана и углерода может произойти её самовозгорание с последующим образованием карбида титана.

Традиционным углеродсодержащим сырьем для получения TiC методами углетермии и механохимии является сажа. В связи с технологическими особенностями производства сажи из углеводородного сырья в ней присутствует повышенное содержание вредных примесей, таких как сера, ухудшающая рабочие характеристики карбида титана. В работе [4] была предпринята успешная попытка получения карбида титана механоактивацией при использовании активированного угля и природного графита в качестве углеродного материала.

В данной работе карбид титана был получен спеканием смеси элементарных порошков титана и графита в установке горячего прессования с предшествующей процессу спекания механоактивацией исходной смеси.

Смесь подвергалась механической активации в шаровой мельнице планетарного типа АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона при ускорении 20 g шарами из нержавеющей стали в течение 10 мин. Из полученной механически активированной смеси прессовались таблетки размерами $\sim 10 \times 5$ мм, которые помещались в установку для горячего прессования ТСТ.017.000.00 ПС, разработанную в Институте Автоматики и Электронметрии СО РАН. Процесс спекания проводился в течение 30 минут при температурах 900 и $1000^\circ C$ в инертной атмосфере аргона.

Исходная смесь для синтеза и полученные образцы исследовались методом рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре D8 ADVANCE diffractometer (Bruker AXS, Германия) в режиме $CuK\alpha$ излучения. Количественный анализ полученных образцов проводился с помощью метода Ритвельда в программе TOPAS 4.2 (Bruker AXS).

Результаты исследований представлены на рисунках 1 и 2.

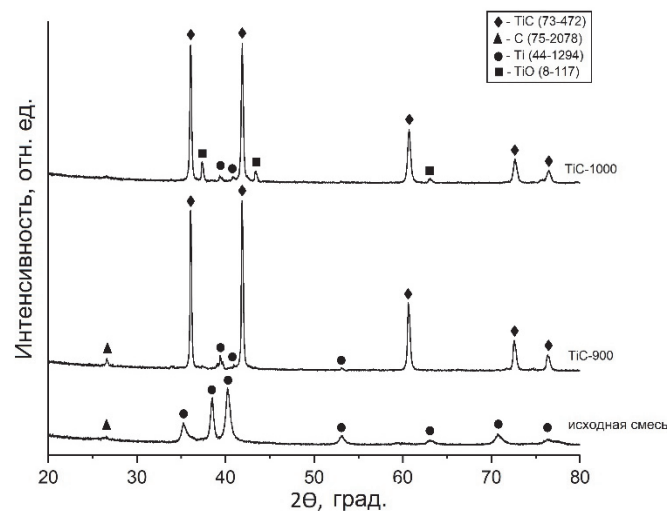


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа полученных образцов

Согласно результатам рентгенофазового анализа исходная смесь содержала чистые порошки титана и углерода без посторонних примесей. Полученные образцы представляют собой кубическую модификацию карбида титана (Fm3m) с незначительной примесью оксида титана. Присутствие данной примеси может быть обусловлено частичным окислением исходной смеси на воздухе.

Полученные образцы были исследованы по методу Ритвельда для определения количественного соотношения фаз. Результаты представлены на рис. 2 и в табл.

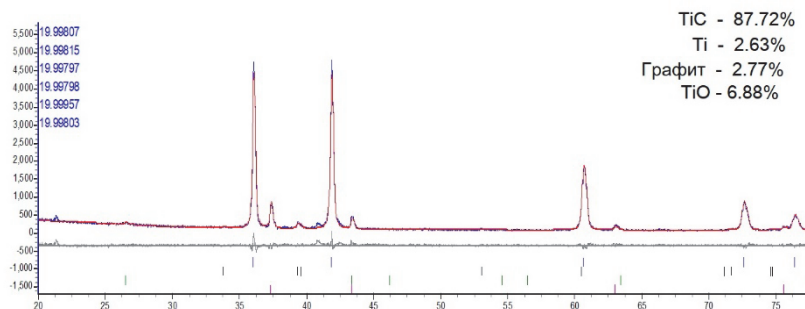


Рис. 2. Результаты анализа полученных образцов по методу Ритвельда

Количественный фазовый состав образцов и основные параметры решётки TiC

Образец	Состав, масс. %		Параметр решетки TiC, Å	Размер зёрен, нм	Внутреннее напряжение, %
	TiC	Ti C			
TiC-900	87.0 ± 1.1	Ti C 7.6 ± 1.2 5.4 ± 1.0	4,3221 ± 0,0002	95 ± 3	0.244 ± 0.012
TiC-1000	87.7 ± 0.9	Ti TiO C 2.6 ± 1.0 6.9 ± 1.1 2.8 ± 0.8	4,3163 ± 0,0002	81 ± 3	0.383 ± 0.014

В результате экспериментов был получен карбид титана кубической модификации (Fm3m) с незначительным содержанием примесей. Параметры элементарной ячейки полученного TiC близки к теоретическому значению, 4,3274 Å (PDF2-file 32-1383). Также можно отметить незначительные расхождения в размерах зёрен и внутренних напряжениях кристаллической решётки.

Литература

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
2. Qian X. K. Methods of MAX-phase synthesis and densification – I // In book: Advances in Science and Technology of Mn+1AXn Phases. – Woodhead Publishing. – 2012. – P.1-19.
3. Гарбузова А. К., Галевский Г. В., Руднева В. В., Ширяева Л. С. Анализ современного состояния производства и применения карбида титана // Вестник СамГИУ. – 2014. – № 1(7). – С. 34-39.
4. Онищенко Д. В., Гулевский Д. А., Ягофаров В.Ю., Рева В.П. Углеродная композиция для реализации механохимического синтеза карбида // Вестник инженерной школы ДВФУ. – 2012. – № 4 (13). – С. 34-41.

ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВНОГО САЛИЦИЛАТА ВИСМУТА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Перебеинос А.А., Тимакова Е.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
Научный руководитель: к.х.н. Тимакова Е.В.
E-mail: alina.perebeinos@mail.ru*

Соединения висмута применяются при воспалительных заболеваниях кишечника и язвенных болезнях желудка и двенадцатиперстной кишки. Особое значение соединения висмута имеют при лечении бактериальной инфекции *Helicobacter pylori* [1]. В настоящее время одним из препаратов, используемым для лечения гастрита, диспепсии и бактериальной диареи, является «Репто-Бисмол» (США), содержащий в качестве лекарственной субстанции субсалицилат висмута, соединение состава $\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)$ [2].

В настоящей работе проведено сравнение образцов основного салицилата висмута, полученных в результате различных синтезов, для определения способов, позволяющих получать образцы, отвечающих требованиям высокой чистоты и терапевтической активности, для дальнейшего внедрения их в России.

Азотнокислые растворы висмута используются в качестве технологических растворов для получения соединений висмута. Реакции получения основного салицилата висмута непосредственно из азотнокислых растворов и при их переработке представлены ниже:

- 1) $\text{Bi}^{3+}_{\text{p-p}} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_{\text{p-p}} \rightarrow \text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\downarrow + \text{Na}^+ + 2\text{H}^+$
- 2) $\text{Bi}^{3+}_{\text{p-p}} + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_{\text{p-p}} \rightarrow \text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\downarrow + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}^+$
- 3) $3 [\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} + 6\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \rightarrow 6\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\downarrow + 6\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $4 [\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{\text{тв.}} + 6\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \rightarrow 6\text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\downarrow + 5\text{HNO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$
- 5) $5) \text{Bi}_2\text{O}_3 + 2 \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{BiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)\downarrow + \text{H}_2\text{O}$

Синтезы осуществляли при температуре 70°C при молярном отношении салицилат-ионов к висмуту равному 1,1 в течение часа.

Рассмотренные нами способы (1) и (2) основаны на осаждении основного салицилата висмута непосредственно из азотнокислых растворов с добавлением к ним салициловой кислоты и нейтрализацией ее в первом случае раствором гидроксида натрия и гидроксида аммония во втором до pH раствора равного 3.

Способы (3)–(5) основаны на обработке твердого висмутсодержащего прекурсора раствором салициловой кислоты. При синтезе соединений висмута высокой чистоты для медицины целесообразно проводить предварительную очистку висмута от сопутствующих металлов его осаждением из нитратных растворов в виде оксонитратов. В способах (3) и (4) в качестве твердого прекурсора используются основные нитраты висмута составов: $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ соответственно, получаемые при гидролитической переработке азотнокислых растворов висмута. Высокие значения коэффициентов очистки висмута от сопутствующих металлов при гидролизе нитратных растворов позволяют широко использовать $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в качестве прекурсоров для синтеза соединений висмута высокой чистоты по обменным реакциям. В качестве твердого прекурсора для способа (5) использовали мелкокристаллический оксид висмута, получаемый при добавлении азотнокислого раствора висмута в раствор гидроксида натрия.

Согласно данным рентгенофазового анализа все полученные нами твердые прекурсоры соответствуют требуемому составу, а синтезированные осадки являются основным салицилатом висмута [3]. Данные химического анализа также подтверждают образование целевого продукта.

Данные электронной микроскопии показали, что различные способы синтеза не оказывают существенного влияния на морфологию продукта. Образцы основного салицилата висмута имеют вид игольчатых кристаллов длиной 10–20 мкм и толщиной 0,2–0,4 мкм во всех случаях. Однако, удельная поверхность образцов существенно отличается и составляет: 9,47 (1); 9,4 (2); 6,96 (3); 4,31 (4) и 5,55 (5) м²/г. При этом природа нейтрализующего реагента в случае осаждения основного салицилата висмута из азотнокислых растворов не влияет на величину удельной поверхности образцов.

Таким образом, наибольшей терапевтической активностью будут обладать образцы с большей удельной поверхностью, полученные осаждением из азотнокислого раствора по способам (1) и (2). При использовании в качестве твердых прекурсоров оксонитратов висмута удельная поверхность образцов основного салицилата висмута ниже, чем в случае осаждения, однако в данном случае образцы соответствуют требованиям высокой чистоты по примесным металлам. Так, образцы основного салицилата висмута, полученные осаждением из раствора, приготовленного с использованием в качестве исходного висмутового сырья металла марки Ви 1 [4], содержат (в %): Bi – 57,5, Pb – $2,2 \cdot 10^{-3}$, Ag – $1,3 \cdot 10^{-3}$, Cu – $1,0 \cdot 10^{-4}$, Fe – $5,0 \cdot 10^{-4}$, Zn – $1,2 \cdot 10^{-4}$. Образцы основного салицилата висмута, полученные обработкой $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ раствором салициловой кислоты, содержат (в %): Bi – 57,6, Pb – $1,2 \cdot 10^{-4}$, Ag – $4,0 \cdot 10^{-6}$, Cu – $5,0 \cdot 10^{-6}$, Fe – $2,2 \cdot 10^{-4}$, Zn – $3,6 \cdot 10^{-5}$. Данные по содержанию примесных металлов показывают, что в случае синтеза основного салицилата висмута по способам (3), (4) действительно достигается эффективная очистка от сопутствующих висмуту металлов, их содержание более чем на порядок меньше, по сравнению со способами (1) и (2). В случае получения субстанции основного салицилата висмута осаждением из азотнокислых растворов в качестве исходного висмутового сырья целесообразно использовать металл марки Ви 0. Синтез основного салицилата висмута из мелкокристаллического оксида по способу (5) не имеет преимуществ, как при сравнении удельной поверхности образцов, так содержания примесных металлов. При данном способе получения также необходимо использовать металл высокой степени очистки, а в сравнении со способами осаждения, требуется дополнительная стадия получения Bi_2O_3 .

Литература

1. Keogan D. M., Griffith D. M. Current and potential applications of bismuth-based drugs // *Molecules*. 2014. V. 19. P. 15258-15297.
2. Будрицкий А.М., Ивкин Д.Ю., Оковитый С.В., Ивкина А.С., Суханов Д.С., Дзюба А.С. Составление обзоров по доклиническим исследованиям лекарственных средств на примере висмута субсалицилата // *Вестник Витебского государственного медицинского университета*. 2019. Т. 18. № 3. С. 16–30.
3. Тимакова Е.В., Удалова Т.А., Юхин Ю.М. Осаждение салицилатов висмута из хлорнокислых растворов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. Т. 16. №. 7. С. 485–492.
4. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. *Химия висмутовых соединений и материалов*. М.: Изд-во СО РАН, 2001. 360 с.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ Pb_2MgWO_6 С ЛЕГИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

Шевченко Н.С.^{1,2}, Гусев А.А.¹

¹*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный технический университет, Россия, Новосибирск
shevchenko.2506@mail.ru*

Введение

Благодаря своим уникальным свойствам пьезокерамика широко применяется в различных областях техники и считается одним из перспективных материалов нашего времени. Pb_2MgWO_6 был синтезирован с использованием механохимической активации (м/а) и обжига в диапазоне температур 600-1000°C тремя способами: 1) из оксидов соответствующих металлов, 2) с использованием прекурсора $MgWO_4$ и 3) с добавлением легирующей добавки 1% и 2% вес. Li_2CO_3 сверх стехиометрии для исследования влияния на формирование структуры и снижения электропроводности керамики.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов для синтеза Pb_2MgWO_6 использовались оксиды WO_3 , MgO , PbO , Li_2CO_3 квалификации "ч.". Во всех случаях оксид свинца вводился в избытке 3% вес. сверх стехиометрии [1]. При активации порошков использовалась мельница АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 8 мм и массой 200 г (ускорение шаров 20g). Для предотвращения намола железа (которое может достигать 1-2 масс. %) проводили предварительную футеровку шаров и барабанов [2]. Образцы представляют собой таблетки $h=2$ мм и $d=10$ мм спрессованные под давлением 10 т/см² без пластификатора. Обжиг образцов осуществлялся в печи ПВК-1,4-8. Скорость нагрева до 600°C - 20°C/мин, после 10°C/мин. Образцы охлаждались вместе с печью после ее выключения. Взвешивание осуществлялось на весах UW220H фирмы SHIMATZU с точностью 0,001 г, геометрический размер определялся при помощи микрометра с точностью 0,01 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился с помощью ДРОН-3 и D8ADVANCE (BRUKER).

Синтез прекурсора: брались навески оксидов WO_3 и MgO активировались в мельнице 10 мин, а затем спекались при 900°C в течение 4 ч. Полученный продукт был проактивирован еще 5 мин и использован для дальнейшего синтеза образцов.

Результаты и обсуждения

Способ 1: Синтез Pb_2MgWO_6 из исходных оксидов (WO_3 , MgO , PbO).

Сразу после м/а оксидов, по данным РФА, формируется двухфазная система (рис. 1) из Pb_2MgWO_6 кубической модификации (46-1500) S.G. Fm-3m (no.225) $Dx = 9,300$ г/см³, $a = 8,0058$ и $PbWO_4$ тетрагональной модификации (85-1857) S.G. I41/a (no.88) $Dx = 8,459$ г/см³,

$a = 5,4616$, $c = 12,046$. Структура $PbWO_4$ хорошо окристаллизована и сохраняется до $800^\circ C$. После шлифовки образцов данная фаза не исчезает. Структура однородна по всей толщине образца. После обжига образцов при $900^\circ C$ количество фазы $PbWO_4$ резко снижается и появляется фаза Pb_2WO_5 моноклинной модификации (78-503) S.G. C2/m (no.12) $D_x = 8,125 \text{ г/см}^3$, $a = 14,2188$, $b = 5,8015$, $c = 7,3508$, $b = 113,911$ которая, в небольшом количестве, сохраняется во всем диапазоне обжига образцов. MgO входит в состав образующихся твердых растворов и при РФА себя не проявляет.

На рис. 2 представлена зависимость плотности образцов от температуры обжига. Учитывая, что качество образцов, при м/а 10 и 15 мин. довольно низкое, были синтезированы образцы при м/а 30 мин., в надежде получить более высокое качество. Наиболее плотные образцы получены после м/а 15 и 30 мин., но на всех образцах, полученных при температуре спекания выше $900^\circ C$ присутствуют видимые глазом поры и расслоения.

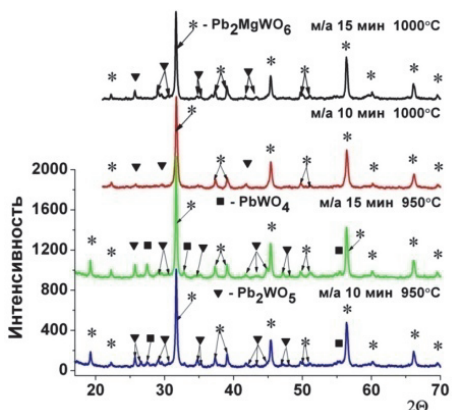


Рис. 1. Дифрактограммы образцов при м/а 10 и 15 мин и обжиг $950^\circ C$ и $1000^\circ C$

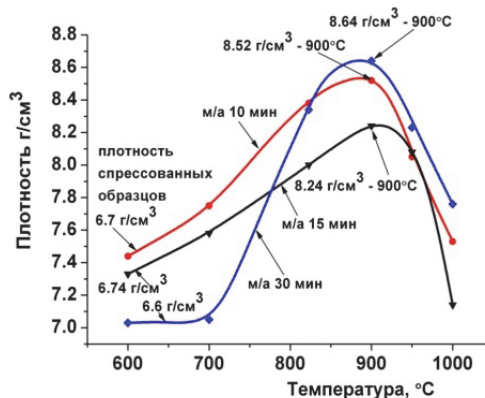


Рис. 2. Плотность образцов в интервале обжига $600 - 1000^\circ C$

Способ 2: Синтез Pb_2MgWO_6 с использованием прекурсора $MgWO_4$.

С температуры $600^\circ C$ формируется двухфазная система Pb_2MgWO_6 и Pb_2WO_5 , при $800^\circ C$ это только Pb_2WO_5 , при $900^\circ C$ начинает образовываться Pb_2MgWO_6

На рис. 3 звездочками обозначены рефлекссы фазы Pb_2MgWO_6 , все остальные рефлекссы на этих принадлежат фазе Pb_2WO_5 .

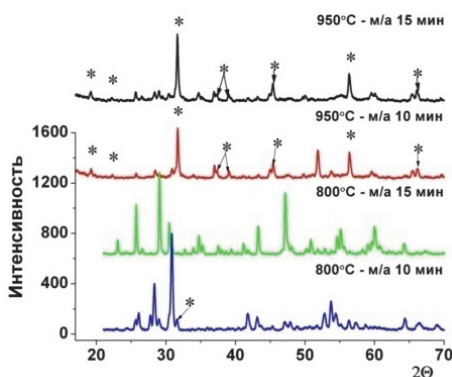


Рис. 3. Дифрактограммы образцов м/а 10 и 15 мин обжиг $800^\circ C$ и $950^\circ C$

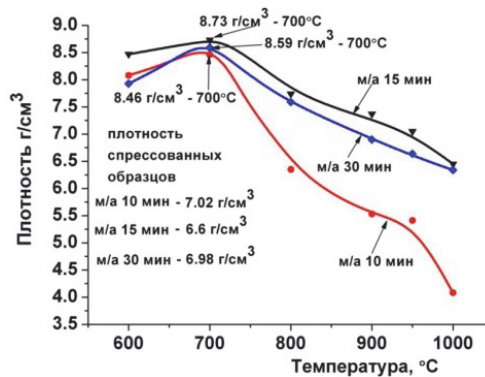


Рис. 4. Плотность образцов в интервале обжига $600 - 1000^\circ C$

Как следует из графиков, представленных на рис. 4, наиболее плотные образцы получены после м/а 15 мин, но качество образцов полученных данным способом самое низкое. Образцы, полученные с использованием прекурсора, имеют большие поры и расслоения, а полученные из оксидов ровные и плотные.

Способ 3: Исследование влияния легирования литием на процессы спекания.

А) В синтезируемый из оксидов Pb_2MgWO_6 был добавлен Li_2CO_3 в количестве 1 и 2% вес. После м/а формируется двухфазная система из Pb_2MgWO_6 и $PbWO_4$, но после обжига образцов при $600^\circ C$ в образцах с 1% Li_2CO_3 появляется фаза Pb_2WO_5 , а в образцах с 2% Li_2CO_3 сохраняется фаза $PbWO_4$. После обжига при $800^\circ C$ соотношение фаз сохраняется, а при более высоких температурах обжига получается практически чистая фаза Pb_2MgWO_6 (рис. 5).

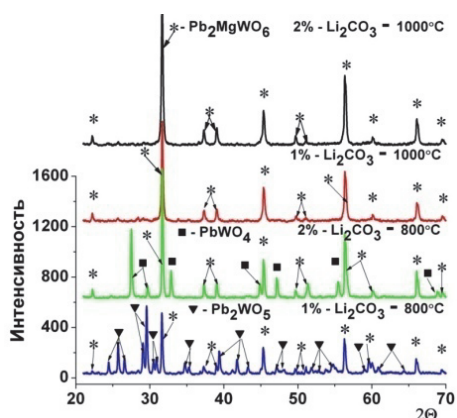


Рис. 5. Дифрактограммы образцов с 1 и 2% вес. Li_2CO_3 , при 800 и $1000^\circ C$

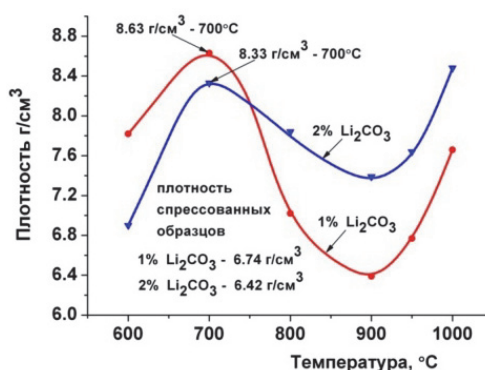


Рис. 6. Плотность образцов с Li_2CO_3 1 и 2% вес.

Наиболее плотные образцы получены из материала, обожженного при $700^\circ C$ содержащего 1% Li_2CO_3 , но при 800 - $1000^\circ C$ более плотные образцы с 2% Li_2CO_3 (рис. 6).

Б) В синтезируемый Pb_2MgWO_6 с использованием прекурсора был добавлен Li_2CO_3 в количестве 1 и 2% вес. После м/а и на начальных стадиях обжига образцы почти не содержат примесных фаз. При более высоких температурах обжига во всех образцах (как 1%, так и 2% Li_2CO_3) в качестве второй фазы присутствует Pb_2WO_5 , но в образцах при $1000^\circ C$ она отсутствует (Рис. 7). На рис. 8 представлены графики зависимости плотности образцов от температуры обжига в интервале температур 600- $1000^\circ C$.

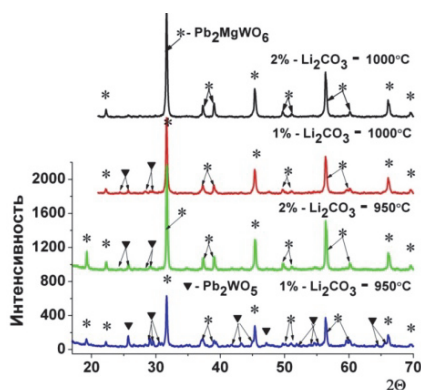


Рис. 7. Дифрактограммы образцов с Li_2CO_3 1 и 2% вес., м/а 10 мин и обжиг при 950 и $1000^\circ C$

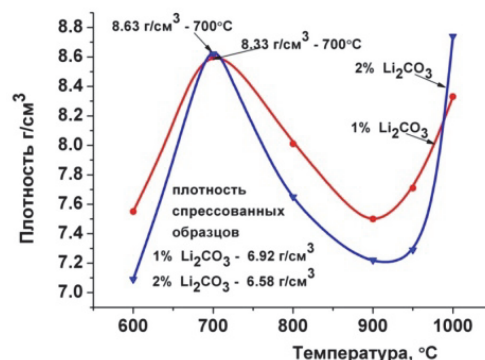


Рис. 8. Плотность образцов с Li_2CO_3 1 и 2% вес

Заключение

При синтезе 1 и 2 способом образцы получились не качественные, в них много пор и расслоений. При синтезе 1 наиболее плотные образцы получают после спекания при 900°C. Образцы, полученные синтезом 2 имеют больше пор и расслоений. Образцы, спеченные с добавлением Li₂CO₃, получились (внешне) наиболее качественные. У них отсутствуют расслоения, а так же видимые глазом поры. Самые плотные образцы получились при 1% вес. Li₂CO₃ – 700°C, а при 2% вес. Li₂CO₃ – 1000°C

Литература

[1]] Gusev A. A., Raevski I. P. et al. Chapter 2. The Effect of Mechanical Activation on the Synthesis and Properties of Multiferroic Lead Iron Niobate // Springer Proceedings in Physics. “Advanced Materials-Physics. Mechanics and Application”. Cham: Springer International Publishing AG, 2014. V.152. P.15-26.

[2] Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В., Изобретение SU1375328 A1 (В 02 С 17/08). 23.02.88. Бюл. №7.

ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ ПРЕКУРСОРА ОСНОВНОГО ОКСАЛАТА ВИСМУТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ β - Bi_2O_3

Потехина Н.А., Тимакова Е.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

Научный руководитель: к.х.н. Тимакова Е.В.

E-mail: natali-potekhina@mail.ru

Использование солей щавелевой кислоты в качестве прекурсоров для получения оксидов металлов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими труднорастворимыми солями [1]. Так, щавелевая кислота в качестве осадителя имеет низкую стоимость, а ее высокая растворимость позволяет проводить процессы осаждения оксалатов металлов экологически безопасно в водной среде, достигая полного осаждения целевого металла. При этом варьирование температуры синтеза и других условий позволяет получать прекурсоры различной морфологии, которая сохраняется при образовании псевдоморфозы в результате их окислительного термолитиза.

Размеры частиц прекурсоров существенным образом влияют на кинетику термического разложения оксалатов [2]. При уменьшении размеров частиц увеличивается реакционная способность частиц и снижается температура разложения прекурсора.

Влияние размеров частиц исходного прекурсора на процесс окислительного термолитиза хорошо прослеживается на примере основного оксалата висмута состава BiC₂O₄(OH), используемого для получения тетрагональной модификации оксида висмута β -Bi₂O₃, представляющей интерес в качестве катализаторов фотохимических процессов.

Так показано [3], что образцы основного оксалата висмута, полученные при различных температурах синтеза, имеют существенные морфологические отличия, которые в свою очередь определяют процесс окислительного термолитиза. Окислительный термолитиз образцов, имеющих меньший размер частиц, позволяет получать чистый β -Bi₂O₃ без примеси основного карбоната висмута состава (BiO)₂CO₃, примесь которого сохраняется в объеме более крупных частиц, при более низких температурах, что снижает вероятность образования в качестве побочного продукта моноклинной модификации α -Bi₂O₃.

В настоящей работе проведен дисперсионный анализ порошков основного оксалата висмута для определения критерия размеров частиц порошков прекурсора основного оксалата висмута, необходимых для получения монофазного β -Bi₂O₃. Гранулометрический (дисперсионный) анализ порошков выполняли с использованием лазерного анализатора размера

частиц Микросайзера 201А (ООО "ВА Инсталт", Россия). В качестве наиболее характерных выбраны два образца основного оксалата висмута, полученные добавлением азотнокислого раствора висмута в раствор щавелевой кислоты при температуре 40°C (образец 1) и 80°C (образец 2) при молярном отношении оксалат-ионов к висмуту равному 1.

Гистограммы образцов основного оксалата висмута представлены на рис. 1.

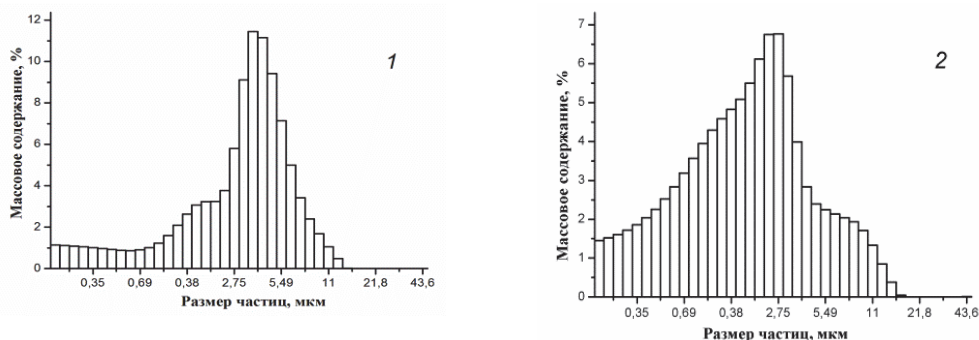


Рис. 1. Гистограммы образцов основного оксалата висмута, синтезированных при 40 (1) и 80 °С (2) соответственно

Для синтезированных образцов $\text{BiC}_2\text{O}_4(\text{OH})$ в таблице приведены рассчитанные «геометрическим» методом [4] значения среднего размера частиц/агрегатов (D_1), величины их стандартных отклонений (σ), степени асимметрии распределения частиц (Sk) и значения размера 50 масс. % частиц/агрегатов (D_{50}).

Результаты дисперсионного анализа образцов основного оксалата висмута

Образец	D_{50}	D_1	σ	Sk
	мкм			
1	3,78	2,99	2,40	-0,31
2	1,95	1,78	2,62	-0,05

Полученные значения стандартного отклонения σ находятся в диапазонах 2,00–4,00, что указывает на широкое распределение частиц (агрегатов частиц) по размерам. Оценка симметричности кривых распределения по величине степени асимметрии ($|Sk| < 0,5$) показывает, что для рассмотренных образцов асимметрия незначительна. Анализ полученных результатов свидетельствует, что распределение частиц по размерам в исследуемых образцах близко к нормальному.

Исходя из данных дисперсионного анализа, в качестве необходимого критерия для получения монофазного $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ путем окислительного термолиза при температуре 270°C следует считать средний размер частиц/агрегатов меньше 2 мкм. Термолиз при более высокой температуре может привести к наличию примеси моноклинной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Окислительный термолиз порошков основного оксалата висмута с размером частиц/агрегатов больше 2 мкм следует проводить при температуре не ниже 290°C и не выше температуры конца интервала разложения соединения.

Литература

1. Матюха В. А., Жиганов А. Н. Оксалаты переходных элементов (синтез, кристаллическая и молекулярная структура, термолиз.) / Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ". М.: ИздАТ, 2012. 591 с.

2. Mohamed N. H. Hamed. The effect of particle size on the kinetics of thermal decomposition of $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanopowders under non-isothermal conditions // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2016. V. 123. P. 675–686.

3. Тимакова Е.В., Афонина Л.И., Булина Н.В., Шацкая С.С., Юхин Ю.М., Володин В.А. Получение основного оксалата висмута(III) осаждением из нитратных растворов // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 7. С. 826–832.

4. Blott S. J., Pye K. GRADISTAT : a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments // Earth Surf. Process. Landforms. 2001. V. 26. P. 1237–1248.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ ГЕОМЕТРИИ ГАЗОНЕПРОНИЦАЕМОГО СЛОЯ

Ковалев И.В.^{1,2*}, Воробьев А.М.¹, Немудрый А.П.¹, Попов М.П.¹

Научный руководитель – к.х.н., н.с., Попов М.П.

¹*Институт химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630128, г. Новосибирск, Кутателадзе 18*

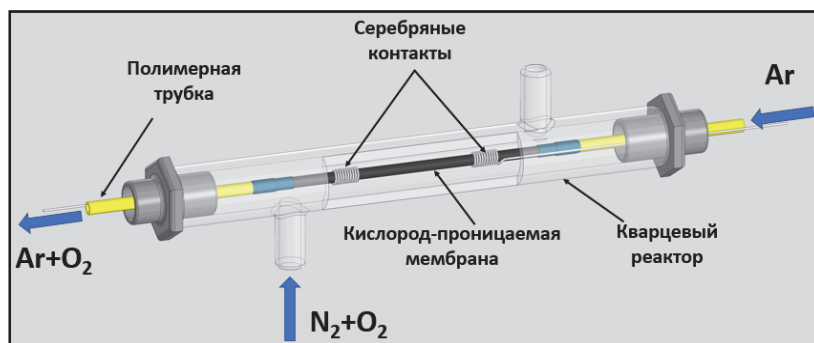
²*Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск, пр. К.Маркса 20*
**kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com*

На сегодняшний день кислород-проницаемые мембраны, изготовленные из нестехиометрических оксидных материалов со смешанной электрон-ионной проводимостью, уверенно занимают передовые позиции во многих высокотемпературных производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д.

Управление функциональными характеристиками мембран требует знаний механизма переноса кислорода и зависимости кислородных потоков от геометрических параметров мембраны (толщина газоплотного слоя, вид и размер пор). На данный момент подобная задача решена для мембран планарного типа. Однако, для мембран микротрубчатого типа нет общепризнанного мнения о том, как именно влияет микроструктура образца на значения кислородных потоков, о чем свидетельствует невоспроизводимость результатов даже в пределах одного химического состава [1-3]. Следовательно, нет единого представления о том, как должна выглядеть микроструктура «идеальной» микротрубчатой мембраны. Таким образом, фундаментальной задачей работы является построение модели кислородного транспорта на основе микротрубчатых мембран со строго заданной геометрией.

Для проведения исследований материал мембраны $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,75}\text{Mo}_{0,05}\text{O}_{3-\delta}$ синтезировали твердофазным методом, путем смешения прекурсоров в шаровой мельнице. С помощью полученного порошка были изготовлены пористые микротрубчатые мембраны методом фазовой инверсии, а также паста на основе высококипящих эфиров, которую наносили на поверхность мембран методом dip-coating для получения газоплотного слоя требуемой толщины.

Изучение кислородной проницаемости проводили в оригинальном трубчатом реакторе (рис.) в режиме противотока с использованием резистивного нагрева. Концентрацию кислорода, прошедшего через мембрану, отслеживали с помощью кислородного Ag-YSZ датчика. Контроль температуры осуществляли ИК-пирометром с обратной связью. Условия эксперимента: диапазон температур 600-800°C с шагом 50 °C; диапазон парциальных давлений кислорода с питающей стороны 0,1-0,7 атм с шагом 0,1 атм.



Реактор для исследования кислородной проницаемости

По результатам работы были получены данные о влиянии толщины газоплотного слоя микротрубчатых кислород-проницаемых мембран на кислородный транспорт с целью дальнейшего построения математической модели переноса кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых МК-550.2020.3.

Литература

1. Adrian Leo, Shaomin Liu, João C. Diniz da Costa // Journal of Membrane Science. 2009. V. 340. P. 148-153.
2. Buisse C., et al. // Journal of Membrane Science. 2010. V. 359. P. 86-92.
3. Kovalevsky A., et al. // Journal of Membrane Science. 2011. V. 368. P. 223-232.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРЕКУРСОРОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$

Подгорнова О.А., Косова Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия
podgornova.nsk@gmail.com*

Новые области применения литий-ионных аккумуляторов предъявляют все более высокие требования к их удельной энергии и мощности. Таким образом, работы по улучшению функциональных характеристик аккумуляторов продолжают и в настоящее время, причем значительное внимание уделяется оптимизации свойств катодного материала.

Традиционный подход к улучшению их свойств материалов с низкой электронной и ионной проводимостью заключается в уменьшении размера частиц до нескольких нанометров, создании электропроводящего углеродного покрытия на поверхности частиц, допировании и создании пористой структуры. Проведенные исследования показали, что пористость электродных материалов обеспечивает большую площадь контакта катод/электролит и в результате высокую скорость интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития [1].

Обычно для получения пористых материалов используют различные методы, включая метод шаблонов, методы электроосаждения, золь-гель, ультразвуковой обработки, гидро- и сольвотермальный синтез и т.п. С другой стороны, известно, что твердофазный синтез с использованием высокоэнергетической механоактивации приводит к образованию наноструктурированных материалов, состоящих из микронных агломератов наночастиц,

которые можно рассматривать как пористые материалы [2,3]. При этом наночастицы обеспечивают скорость процесса, а микронные частицы гарантируют структурную и химическую стабильность электродных материалов. Следовательно, такие пористые материалы сочетают в себе преимущества как nano-, так и микро-материалов. Кроме того, создание проводящего углеродного покрытия в ходе синтеза позволяет значительно увеличить электронную проводимость электродного материала.

В данной работе композиционные катодные материалы на основе $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ получали с помощью механически стимулированного твердофазного синтеза с использованием $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в смеси с LiH_2PO_4 и различных углерод-содержащих прекурсоров для создания электропроводящего покрытия. Механическую активацию смеси исходных реагентов проводили в планетарной мельнице АГО-2 с последующим отжигом при 700°C в атмосфере аргона. В качестве прекурсоров были выбраны сажа, поливинилпирролидон (PVP), поливиниловый спирт (PVA) и лимонная кислота. Введение прекурсоров углерода непосредственно в ходе синтеза позволяет провести синтез и поверхностное модифицирование конечного продукта углеродом в одну стадию в результате пиролиза органических соединений и их графитизации при нагревании.

Кристаллическую структуру синтезированных материалов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА), морфологию – с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), электрохимические и проводящие свойства – методами гальваностатического циклирования при различных плотностях тока и спектроскопией электрохимического импеданса. Содержание углерода определяли с помощью СНН анализа.

Согласно данным РФА, все полученные образцы $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ являются однофазными и кристаллизуются в ромбической сингонии с пространственной группой $Pnma$ (рис. 1). Параметры решетки, уточненные методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS, близки друг к другу и соответствуют литературным данным.

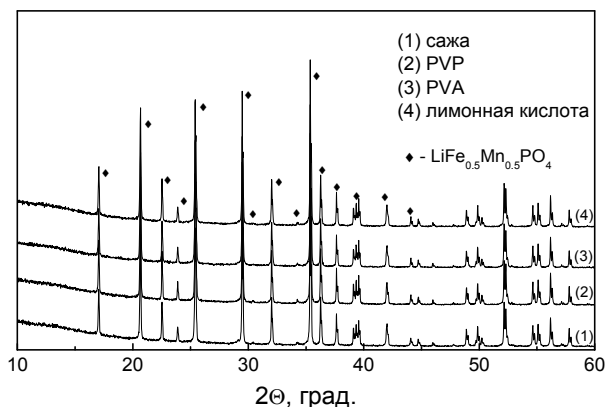


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$

Согласно данным СНН анализа, содержание углерода во всех образцах составляет $\sim 3\%$.

По данным СЭМ механохимически стимулированный твердофазный синтез приводит к получению наноструктурированных материалов $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ со средним размером первичных частиц 100-200 нм и вторичных агломератов ~ 10 мкм вне зависимости от используемого прекурсора углерода (рис. 2).

Исследование электрохимических свойств синтезированных материалов $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ проводили с помощью гальваностатического циклирования в диапазоне напряжений 2.0-4.5 В, используя полуячейку с литиевым анодом и электролитом на основе 1М LiPF_6 в смеси этилен- и диметилкарбоната. На зарядно-разрядных профилях $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ присутствует два плато, соответствующие двум окислительно-восстановительным парам $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (3.4 В) и

Mn^{2+}/Mn^{3+} (4.1 В). При этом наблюдается небольшое повышение потенциала пары Fe^{2+}/Fe^{3+} и понижение потенциала пары Mn^{2+}/Mn^{3+} в сравнении с $LiFePO_4$ и $LiMnPO_4$.

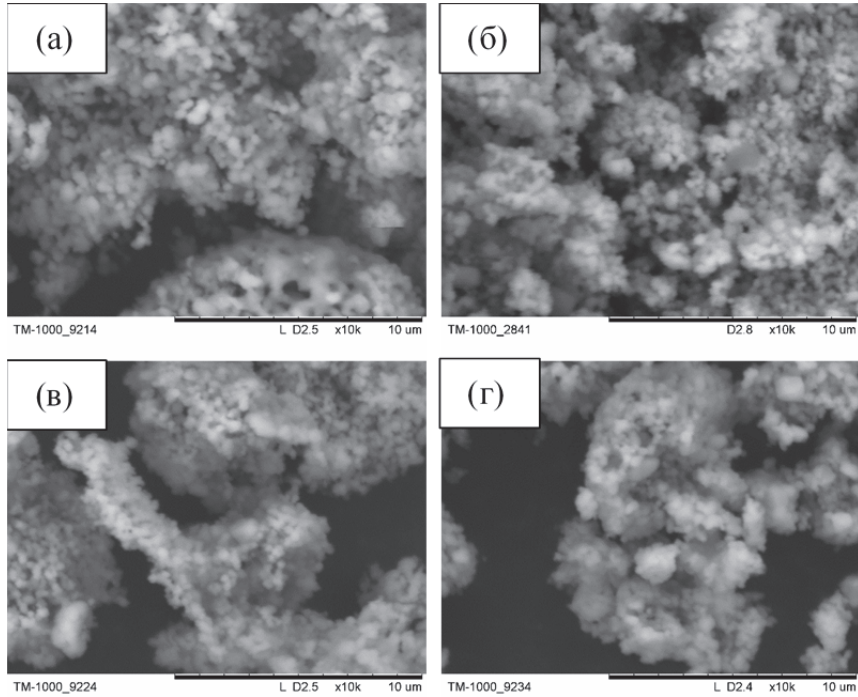


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/C$ с углеродными покрытиями, полученными из сажи (а), PVP (б), PVA (в) и лимонной кислоты (г)

Проведенные ресурсные испытания (рис. 3а) показали, что все образцы характеризуются устойчивым циклированием, однако наилучшими электрохимическими свойствами обладает образец с углеродным покрытием, полученным из PVP. Его удельная разрядная емкость при скорости циклирования C/10 равна 140 мАч/г. При повышении скорости циклирования от C/10 до 2C его удельная емкость уменьшается до 90 мАч/г (рис. 3б).

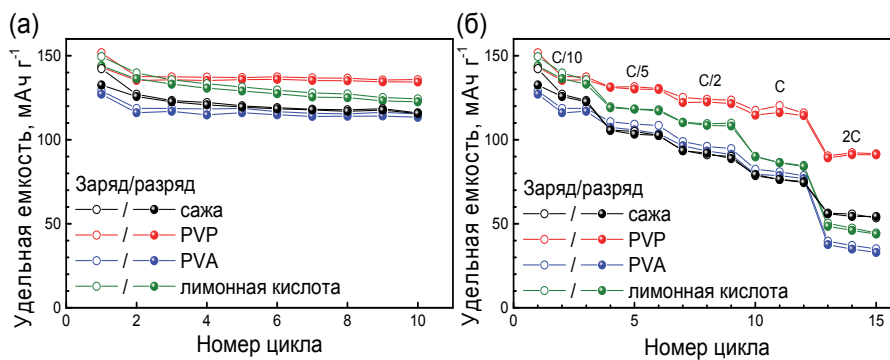


Рис. 3. Зависимость емкости заряда/разряда образцов $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4/C$ от номера цикла (а) и скорости циклирования (б)

Согласно данным спектроскопии электрохимического импеданса, образцы $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ с углеродным покрытием из органических соединений обладают высокой электронной проводимостью 10^{-1} - 10^{-2} См/см. Для $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ с углеродным покрытием из сажи проводимость существенно ниже и составляет только 10^{-8} См/см.

Таким образом, показано, что проводящие и электрохимические свойства композиционных материалов $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ существенно зависят от используемого углеродного прекурсора, используемого для создания электропроводящего покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00746).

Литература

- [1] Pei Z., Li Z., Zheng X. Porous materials for lithium-ion batteries // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2016. – V. 16. – P. 9028–9049.
- [2] Bograchev D.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Podgornova O.A., Kosova N.V. The influence of porous structure on the electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode materials prepared by mechanochemically assisted solid-state synthesis // Energies. – 2020. – V. 13. – P.542.
- [3] Kosova N.V., Podgornova O.A., Volkovich Yu.M., Sosenkin V.E. Optimization of the cathode porosity via mechanochemical synthesis with carbon black // J. Solid State Electrochem. – 2021. – V. 25, № 3. – P. 1029–1037.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПАКТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Лапекин Н.И., Шестаков А.А., Брестер А.Е., Баннов А.Г.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
lapekin21@mail.ru*

Наноструктурные материалы представляют новый класс материалов, имеющий огромную ценность с научной и практической точки зрения. Это обусловлено тем, что образование структур из нанокристаллических зерен позволяет придать материалам новые свойства, отличающиеся от, так называемых, объемных (bulk) 3D материалов. При этом могут изменяться важные физические характеристики твердых тел, такие как магнитные, тепло- и электропроводные свойства, температура плавления, диэлектрическая постоянная и т.д. Такое изменение свойств при изменении размера частиц получило название “размерного эффекта”. Для различных физических и химических параметров размер частиц, при котором наблюдается изменение свойств, может заметно различаться, оставаясь при этом в диапазоне от сотни до нескольких нанометров.

К числу перспективных наноматериалов можно отнести углеродные наноматериалы, которые нашли свое широкое применение во многих отраслях, например, катализе, сенсорике, адсорбции и т.п. [1-3]. Среди данного класса материалов можно выделить углеродные нановолокна (УНВ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Различия в структуре данных материалов, способе их синтеза и модификации оказывают существенное влияние на их свойства.

В последнее время интерес представляет создание компактированных углеродных наноматериалов с индивидуальными компонентами (углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, графеноподобные и графитоподобные материалы) и на базе композиций.

Однако исследованиям электрофизических свойств компактов таких материалов уделяется крайне мало внимания. В процессе компактирования плотность вещества увеличивается на порядки, что приводит к соизмеримому увеличению удельной электропроводности материала. Поэтому очень важно оценивать изменение транспортных свойств компактированных углеродных наноматериалов.

В данной работе получали компакты цилиндрической формы диаметром 10 ± 2 мм методом прессования. Для прессования использовали углеродные нановолокна (диаметром 80-100 нм, полученные методом CVD) и многостенные углеродные нанотрубки (диаметром 10-20 и 40-60 нм, полученные методом CVD). Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) УНВ и МУНТ приведены на рис. 1.

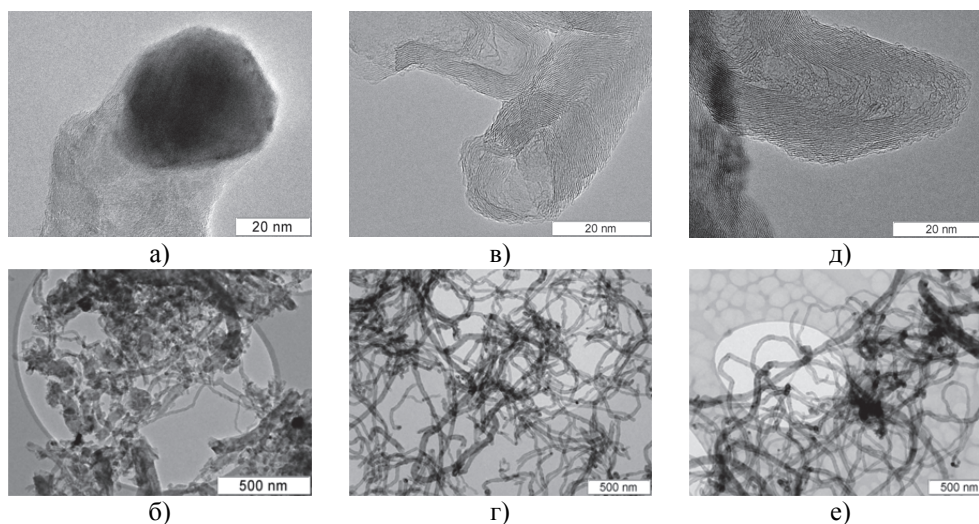


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии структуры образцов УНВ (а, б), МУНТ-1020 (в, г), МУНТ-4060 (д, е)

Основной измеряемой величиной являлась удельная электрическая проводимость компактов в диапазоне температур $30 \dots 100^\circ\text{C}$.

Проводимость УНМ зависит не только от внутренних свойств материалов. Значительное влияние оказывают количества контактируемых частиц и плотность упаковки. В зависимости от методики прессования меняются электрофизические свойства компактов. Основными параметрами компактирования являются: давление прессования и время прессования.

Для измерения удельной электрической проводимости были получены таблетки диаметром $10 \pm 0,2$ мм. Было установлено, что в зависимости от природы материала необходимо подбирать индивидуальные параметры компактирования. Так для МУНТ 1020 давление прессования составило 10 МПа, а время прессования – 16 мин, тогда как для УНВ давление прессования составило 10 МПа, а время прессования – 20 мин. Увеличение времени прессования для УНВ обусловлено механическими свойствами нановолокон. Известно, что УНВ обладают упругими свойствами – после прекращения действия механического воздействия частицы УНВ стремятся принять исходную форму. Данный эффект значительно усложняет процесс прессования УНВ.

Было установлено, что получение компакта из образца УНВ без добавления связующего не представляется возможным. Поэтому для его компактирования был использован терморасширенный графит (ТРГ), который выполнял роль связующего. Удалось скомпактировать УНВ с ТРГ в соотношении 4:1.

Компакты из МУНТ 1020 и 4060 удалось получить без добавления связующего.

Исследования проводились в диапазоне частот электрического поля 25 Гц – 1 МГц, по частично изотермической программе нагрева от 30°C до 100°C . Кривые зависимостей удельной проводимости образцов от частоты переменного тока приведены на рис. 2.

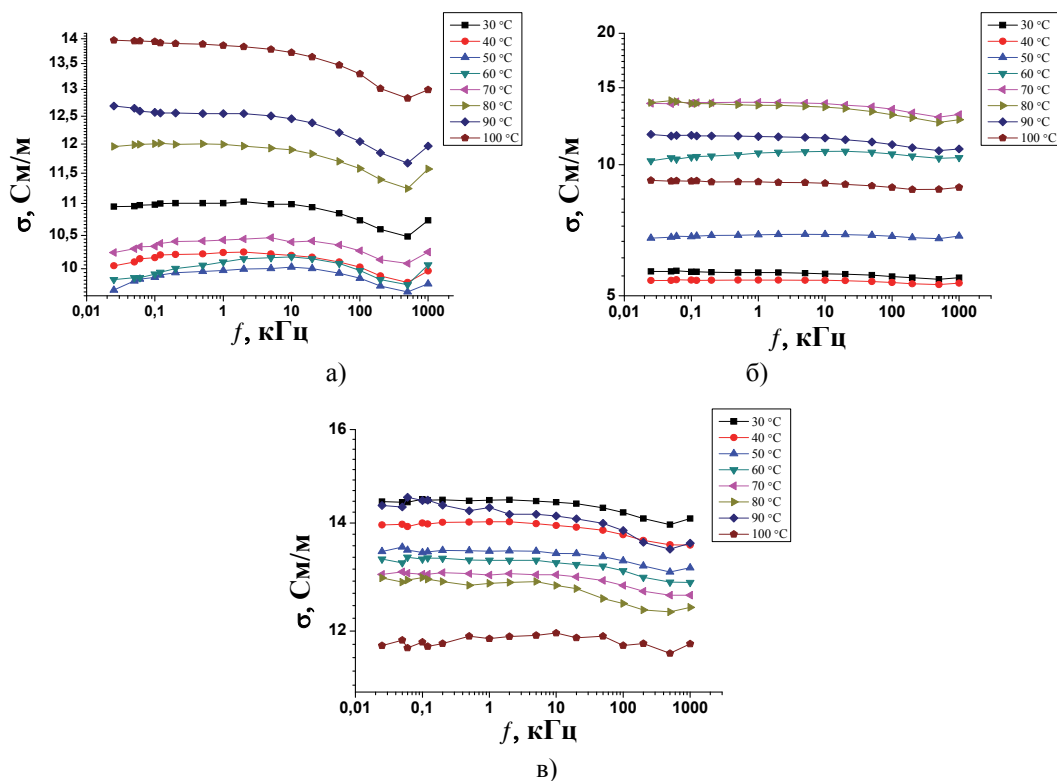


Рис. 2. Зависимость удельной проводимости от частоты переменного тока для образца МУНТ 1020 (а), МУНТ 4060 (б), для системы УНВ/ТРГ (в) при нагреве от 30 °С до 100 °С

Из графиков видно, что нагрев оказывает большее влияние на проводимость образцов МУНТ 1020 и 4060, чем на систему УНВ/ТРГ. Предположительно, это обусловлено структурными особенностями и дефектностью исходных материалов. При нагревании образца МУНТ 1020 до 50 °С наблюдалось снижение проводимости от 11 до 9,5 См/м, однако при дальнейшем нагреве образца до 100 °С наблюдался рост проводимости до 14 См/м. Максимум проводимости достигался при наибольшей температуре. Однако, нагрев образца МУНТ 4060 оказывал полностью противоположное влияние, по сравнению с образцом МУНТ 1020: при нагреве до 80 °С наблюдался рост проводимости от 5 до 14 См/м, однако при дальнейшем нагреве проводимость снижалась до 9 См/м.

Нагрев системы УНВ/ТРГ не оказывал такого же значительного влияния на проводимость, как для образцов МУНТ 1020 и 4060. Проводимость изменялась в более узком диапазоне от 12 до 14 См/м.

Изменения частоты переменного тока на образцы МУНТ 4060 и ТРГ/УНМ также не оказывает влияния на проводимость материалов на всем диапазоне нагрева. Однако из графика видно, что для образца МУНТ 1020 частота оказывает некоторое влияние на проводимость. При температуре 30-70 °С наблюдался рост проводимости в диапазоне частот 0,025-10 кГц, далее проводимость падала при увеличении частоты до 200 кГц, а после снова возрастала.

Было установлено, что тип материала и давление прессования углеродных наноматериалов существенно влияют на электрическую проводимость компактов. Кроме того, значительное влияние на транспортные свойства компактов оказывал размер частиц, который

у УНВ несколько выше, поскольку для их выращивания использовали высокопроцентные катализаторы, что приводило к образованию гранул, состоящих из переплетенных углеродных нановолокон.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

1. T.K. Nguyen, A.G. Bannov, M.V. Popov, J.-W. Yun, A.D. Nguyen, Y.S. Kim, High-temperature-treated multiwall carbon nanotubes for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. (2018). doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.081.

2. I.S. Berdyugina, Y.P. Steksova, A.A. Shibaev, E.A. Maksimovskii, A.G. Bannov, Thermal degradation of epoxy composites based on thermally expanded graphite and multiwalled carbon nanotubes, *Russ. J. Appl. Chem.* 89 (2016). doi: 10.1134/S107042721609010X.

3. A.G. Bannov, O. Jašek, A. Manakhov, M. Márik, D. Nečas, L. Zajičková, High-Performance Ammonia Gas Sensors Based on Plasma Treated Carbon Nanostructures, *IEEE Sens. J.* 17 (2017). doi: 10.1109/JSEN.2017.2656122.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ α - Bi_2O_3 НА МОРФОЛОГИЮ ПОЛУЧАЕМОГО ОСНОВНОГО СУКЦИНАТА ВИСМУТА

Тимакова Е.В., Афонина Л.И.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

timakova@solid.nsc.ru

Янтарная (сукциновая) кислота $\text{HCOO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ и ее соли сукцинаты широко применяются в медицине [1]. Основной сукцинат висмута, имеющий состав $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$, является лекарственной субстанцией препаратов «Biquinol» (Merck, Германия) и «Pholcones» (Cooper, Франция), которые применяются для лечения ангин, ларингитов и фарингитов. Кроме того, он считается перспективным для лечения инфекций вызываемых *Helicobacter pylori*, *Mycobacterium tuberculosis* и *Treponema pallidum*. В России данная субстанция не зарегистрирована и литературных данных относительно способов получения и исследования физико-химических свойств основного сукцината висмута нами не найдено. Вследствие чего актуальность приобретает разработка экологически безопасных способов получения данного соединения с возможностью дальнейшего их внедрения.

Соединения висмута для техники и медицины получают обычно осаждением из азотнокислых растворов, при этом решена проблема очистки висмутовых солей от примесных металлов [2], однако продукты осаждения легко загрязняются нитрат-ионами. В этой связи практический интерес представляет разработка способа получения основного сукцината висмута в отсутствие нитрат-ионов по реакции взаимодействия оксида висмута с раствором янтарной кислоты.

В данной работе методами электронной микроскопии и дисперсионного анализа исследовано влияние химической предыстории α - Bi_2O_3 на морфологические особенности лекарственной субстанции $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$, получаемой в системе « α - Bi_2O_3 – раствор янтарной кислоты» с целью выбора условий синтеза мелкокристаллического основного сукцината висмута (III), необходимого для медицинских применений.

Образцы моноклинной модификации оксида висмута α - Bi_2O_3 , имеющие различную химическую предысторию, получали в результате переработки азотнокислого раствора висмута. Условия получения оксидов представлены в табл.

Условия получения образцов α - Bi_2O_3 с различной химической предысторией

Образец	α - Bi_2O_3 , условия получения
1	Термолиз $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4 ч при 600°C
2	Термолиз $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 4 ч при 600°C
3	Обработка 2М раствором NaOH $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
4	Щелочная переработка раствора висмута в азотной кислоте

Основной сукцинат висмута получали обработкой образцов оксида висмута растворами янтарной кислоты при 70°C и молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту равному 1 в течение 2 ч.

По данным рентгенофазового анализа дифрактограммы всех продуктов синтеза идентичны и не содержат дифракционных максимумов исходных веществ: α - Bi_2O_3 и янтарной кислоты. Данные химического анализа подтверждают, что продукт имеет состав $\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOBiO})_2$, содержание (в масс. %): $\text{Bi} - 72,9$ (расч. 73,85); $\text{C} - 8,30$ (8,48); $\text{H} - 0,65$ (0,71).

Для синтезированных порошков основного сукцината висмута проведен анализ гранулометрического состава (рис. 1).

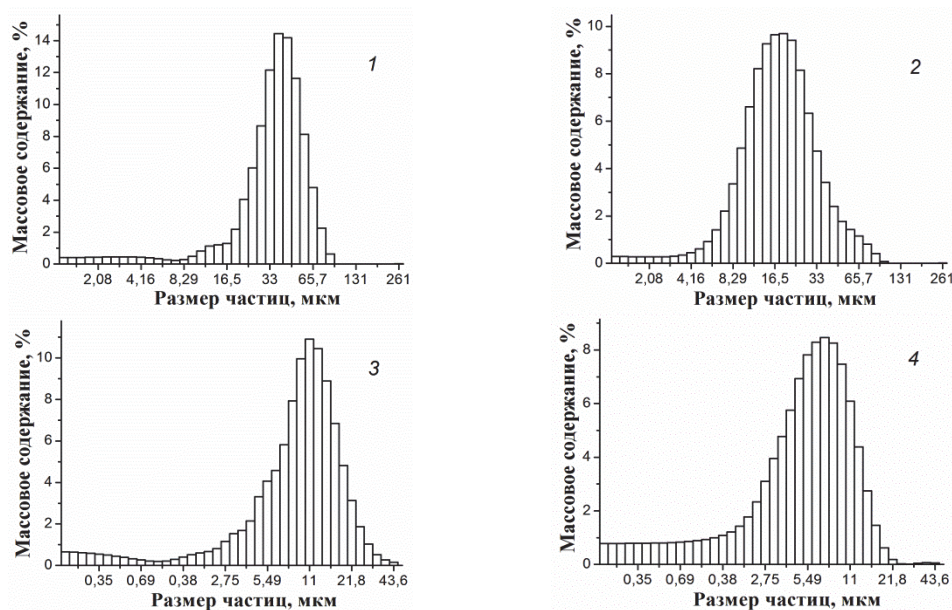


Рис. 1. Гистограммы образцов основного сукцината висмута, синтезированных из образцов α - Bi_2O_3 (1–4) соответственно

Согласно данным дисперсионного анализа образцы основного сукцината висмута имеют следующий средний размер частиц/агрегатов (D_{50}): 40,2 (1); 18,9 (2); 10,8 (3) и 6,11 (4). Таким образом, наибольший размер частиц соответствует основному сукцинату, синтезированному из α - Bi_2O_3 , полученному в результате термолиза $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а наименьший – при добавлении азотнокислого раствора в раствор гидроксида натрия.

Данные электронной микроскопии также позволили проследить влияние химической предыстории получения прекурсоров α - Bi_2O_3 на морфологию синтезированных образцов

сукцината висмута. На рис. 2 приведены микрофотографии образцов оксида висмута (выбраны наиболее характерные образцы 1 и 4), а также полученных из них основных сукцинатов.

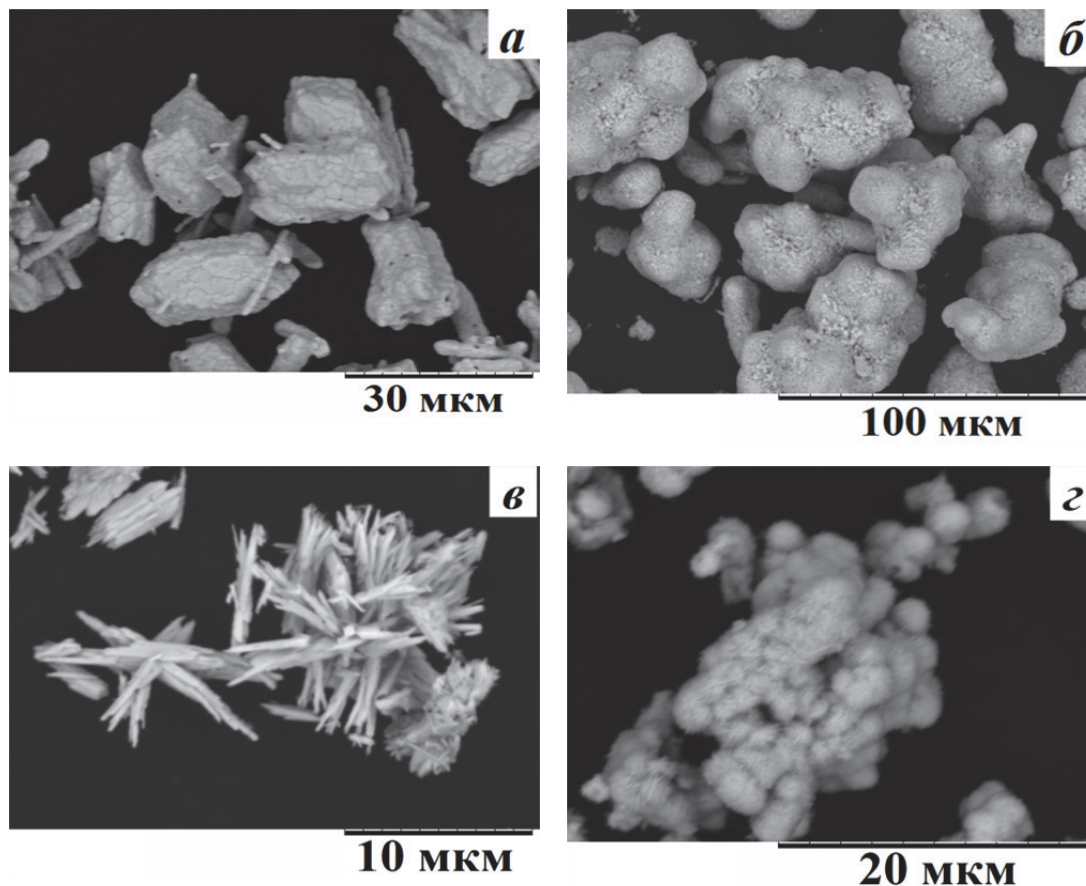


Рис. 2. Микрофотографии образцов α - Bi_2O_3 , полученных термолизом $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а) и его щелочной обработкой (в), и образцов основного сукцината висмута, синтезированных из них (б, з)

Образец 1 (рис. 1а), полученный термическим разложением соединения $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хорошо сохранил облик и размеры сростков короткопризматических кристаллов исходного соединения и представляет собой оплавленные призматического вида агрегаты с размером в базисной плоскости 10–30 мкм, а по толщине 10–20 мкм. Частицы основного сукцината висмута, полученного из него (рис. 1б), также сохраняют призматический облик исходных кристаллов, немного увеличиваясь в размерах за счет образования на их поверхности сферических частиц конечного продукта размером до 6–8 мкм. Обработка технологического раствора висмута в азотной кислоте раствором гидроксида натрия сопровождается образованием мелкокристаллического порошка оксида висмута (образец 4), представляющего собой агрегированные игольчатые кристаллы длиной до 10 мкм и толщиной 1–1,5 мкм (рис. 1в). Сходную морфологию имеет образец 3. Их обработка янтарной кислотой приводит к образованию агрегатов размером от 5 до 20 мкм, которые состоят из сферических образований размером 1–3 мкм, построенных из тонких игольчатых частиц длиной 1–2 мкм и толщиной 0,1–0,2 мкм (рис. 1з).

Таким образом, мелкокристаллический порошок основного сукцината висмута может быть синтезирован из оксида висмута, полученного осаждением из азотнокислого раствора щелочным гидролизом, при взаимодействии с раствором янтарной кислоты.

Литература

1. Чекман И.С., Сырвая А.О., Макаров В.А. и др. Янтарь, янтарная кислота, сукцинаты (монография). Харьков: ТОВ «Планетапринт». 2017. 107 с.
2. Юхин Ю.М., Найдено Е.С., Даминов А.С и др. Получение соединений висмута для техники и медицины. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 3. С. 345–351.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАННАТА СТРОНЦИЯ

Логинов А.В.^{1,2}, Апарнев А.И.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск, Россия
e-mail: aloginov@ngs.ru

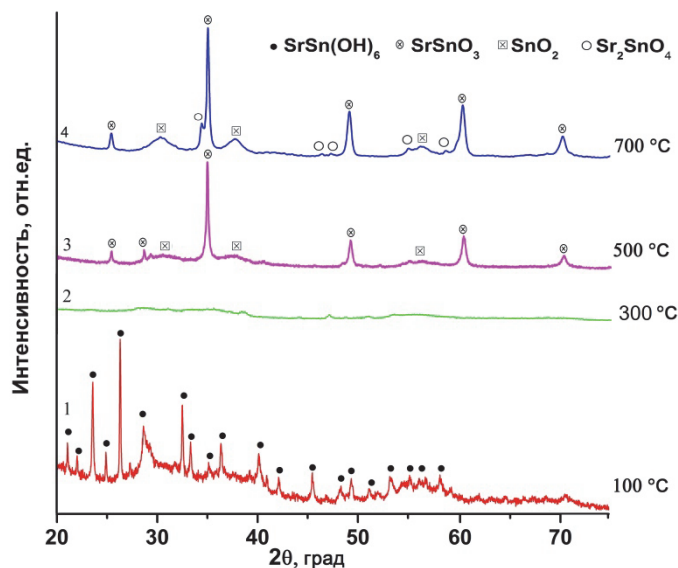
Наноконпозиты на основе диоксида олова применяются для модификации различных материалов с целью улучшения их физико-химических характеристик [1, 2]. Для синтеза нанокристаллического станната стронция SrSnO_3 используют в качестве прекурсора двойной гидроксид олова-стронция состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, обладающий ионной проводимостью [2, 3]. Станнат стронция вызывает значительный интерес из-за широкого спектра его применения в различных областях: материалы на основе SrSnO_3 используют в качестве фотокатализаторов, при изготовлении газовых и жидкостных датчиков, конденсаторов, в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах и др. [1-5].

Одним из методов получения станната стронция является разложение прекурсора – смешанного гидроксида стронция и олова(IV) $\text{SrSn}(\text{OH})_6$. В данной работе термическим разложением $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ был получен наноконпозит состава $\text{SnO}_2/\text{SrSnO}_3$.

В работе представлены данные по синтезу наноконпозитов на основе станната стронция путём термического разложения смешанного гидроксида стронция и олова(IV) $\text{SrSn}(\text{OH})_6$. Смешанный гидроксид олова-стронция состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ был синтезирован осаждением из 1М растворов $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ раствором аммиака с концентрацией 1моль/л при pH~10,5. При этом раствор аммиака добавляли с постоянной скоростью 2,5 мл/мин (дозирование реагента осуществлялось перистальтическим насосом ЛАБ-НП-1) к смеси солянокислых растворов стронция и олова(IV) при интенсивном перемешивании в течение 4 ч при комнатной температуре. Полученные осадки отделялись центрифугированием, промывались дистиллированной водой и сушились при 100°C в течение 6 ч. Затем высушенные осадки прокаливались при температурах 300, 500 и 700°C в течение 4 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометрах ДРОН-3 и Bruker D8 Advance с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$. Качественную идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы CrystallographicaSearch-Match, Version 2.1 и базы данных PDF2.

По данным РФА продукт осаждения представляет собой смешанный гидроксид стронция и олова(IV) состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ (кривая 1), дифрактограмма которого согласуется с литературными данными (файл 9-86 PDF2).



Рентгеновские дифрактограммы $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ (кривая 1) и продуктов его термоллиза (кривые 2, 3, 4)

В результате термоллиза $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ при температуре 300 °С образуется аморфная фаза, на что указывает отсутствие дифракционных пиков (кривая 2). При нагревании образца при 500 °С происходит кристаллизация с образованием двухфазного композита $\text{SnO}_2/\text{SrSnO}_3$, состоящего из нанокристаллических частиц станната стронция SrSnO_3 и диоксида олова SnO_2 (кривая 3). Полученный станнат стронция имеет структуру перовскита, параметр его кристаллической решетки согласуется с литературными данными (файл 3-715 PDF2). При нагревании при 700 °С станнат стронция разлагается с образованием соединения Sr_2SnO_4 со структурой шпинели (файл 24-1241 PDF2).

Оценка размеров частиц по уширению дифракционных пиков с помощью метода Шеррера-Селякова показывает, что в нанокомпозитах $\text{SnO}_2/\text{SrSnO}_3$ станнат стронция и диоксид олова обладают малым размером зерен, около 30-60 нм.

Литература

1. Hrudananda Jena, Govindan Kutty, K.V., Kutty T.R.N. Ionic transport and structural investigations on $\text{MSn}(\text{OH})_6$ (M = Ba, Ca, Mg, Co, Zn, Fe, Mn) hydroxide perovskites synthesized by wet sonochemical methods // Materials chemistry and physics. – 2004. – Vol. 88. No. 1. – P. 167-179.
2. Patela D. K., Nuwada J., Rajeswarib B., Vishwanadh B., Sudarsana V., Vatsaa R.K., Kadamb R.M., Pillaia C.G.S., Kulshreshtha S.K. Blue light emitting $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ nano-rods doped with lanthanide ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+}) // Materials Research Bulletin. 2013. V. 42. P. 566-573.
3. Yanpei L., Jing C., Jiawen L., Yu S., Xiaofang L., Danzhen L. Hydroxide $\text{SrSn}(\text{OH})_6$: A new photocatalyst for degradation of benzene and rhodamine B // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 182. P. 533-540.
4. Dohnalova Z., Gorodylova N., Sulcova P., Vlcek M. Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO_3 pigments // Ceramics International. 2014. V. 40 (B). № 8. P. 12637-12645.
5. Loginov A. V., Apanevev A. I., Uvarov N. F. Study of thermal decomposition of hexahydroxostannates(IV) $\text{MSn}(\text{OH})_6$, (M = Mg, Sr, Ca) // Materials Today: Proceedings. - 2020. - Vol. 25. pt. 3. - P. 477-479.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ (научный проект № С21-19) и в рамках Тематического плана НИР НГТУ (проект ТП-ХХТ-1_21).

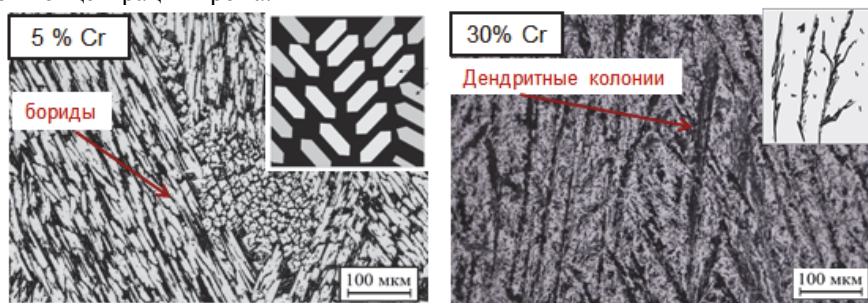
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХРОМА НА КОРРОЗИОННОСТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

Бушуева Е.Г., Турло Е.М., Кладиева Е.В., Тютюньков Д.В., Хамгушкева Г.В.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
dusias@mail.ru, turlo@corp.nstu.ru*

В данной работе проводилось исследование влияния концентрации хрома при вневакуумной электронно-лучевой наплавке борсодержащих порошковых смесей на структуру, состав, коррозионную стойкость модифицированных слоев. В качестве модифицированного материала использовали хромоникелевую сталь 12Х18Н9Т [1,3]. Наплавка порошковых смесей проводилась в Институте ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ) СО РАН на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6. Обработка осуществлялась в сканирующем режиме по следующим параметрам: энергия электронного пучка – 1,4 МэВ; максимальная мощность 100 кВт; частота сканирования 5 Гц; скорость перемещения образца относительно пучка – 10 мм/с; ток пучка 23 мА. В процессе обработки порошковая смесь, равномерно распределялась по поверхности основного материала. В качестве наплавляемой порошковой смеси использовали: аморфный бор (45-20 масс.%), Cr (от 5- 30 масс. %), MgF_2 (50 %). Порошок аморфного бора использовали как модифицирующий компонент, порошок Cr для смачивания модифицирующего материала, равномерного распределения химических элементов в слое и отвода тепла, а так же как лерирующий компонент. В качестве флюса был выбран MgF_2 [2]. Масса насыпки на 1 см^2 составила 0,33 г. Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе Axio Observer Z1m (Carl Zeiss) и растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP. Визуальная оценка коррозионностойкости наплавленных слоев проводилась по ГОСТ 6032-2003. Весовой показатель коррозии рассчитывался по ГОСТ 9.908-85. Материалом сравнения (эталоном) служила сталь 12Х18Н9Т без обработки. Образцы подвергали анодному травлению в водном растворе ингибированной серной кислоты. Этот метод применим для коррозионностойких сталей, например, 12Х18Н9, 12Х18Н9Т, 08Х18Н12Т и других материалов, склонных к межкристаллитной коррозии (МКК). В качестве агрессивной среды использовали раствор, содержащий уротропин и серную кислоту 60%. Эксперимент проводили в условиях термостатирования. Температура испытания составляла 20°C , продолжительность испытаний после включения тока – $5 \pm 0,2$ мин. Испытания проводили анодным травлением контролируемых участков образцов, которые включали в цепь постоянного тока при плотности тока $0,65 \pm 0,01 \cdot 10^4\text{ А/м}^2$. Анодом служил испытуемый образец, катодом – свинцовый сосуд. Токоподводом являлся высокоомный источник тока Mastech DC POWER SUPPLY HY1001E. Повторность опыта составляла 20 раз.

Результаты металлографических исследований свидетельствуют о высоком качестве сформированных слоев. На рисунке представлены микрофотографии образцов полученные при разной концентрации хрома.



Структура модифицированных слоев стали

Установлено, что при обработке порошковой смеси с минимальным содержанием хрома (5масс%) формируются слои с плотным расположением боридов. Дальнейшее увеличение концентрации хрома приводит к образованию твердых растворов в модифицированном слое. Показано, что с увеличением концентрации хрома в поверхностном слое, приводит к повышению коррозионной стойкости поверхности стали 12X18H9T в 2 раза.

Лтература

1. E.G. Bushueva, B.E. Grinberg, V.A. Bataev, E.A. Drobyaz. Raising the Resistance of Chromium-Nickel Steel to Hydroabrasive Wear by Non-Vacuum Electron-Beam Cladding with Boron // Metal Science and Heat Treatment. V. 60(9-10), 2019. pp. 641-644.
2. T.A. Zimoglyadova, H. Saage, Pasichnik, V.A., Egorova, A.S., O. Matts. Structure and Properties of Functional Self-Fluxing Nickel-Containing Coatings Obtained by Non-Vacuum Electron-Beam Cladding // Metal Science and Heat TreatmentT. 60(9-10), 2019. pp. 633-640.
3. H.S. Khatak , B. Raj. Corrosion of austenitic stainless steels: mechanism, mitigation and monitoring. – Woodhead publishing, 2002. pp. 350.

СИНТЕЗ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ КЕРАМИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРОВ

Хуснутдинов В.Р.¹, Мальбахова И.В.¹, Уваров Н.Ф.^{1,2}

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
²*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Разработка керамических нанокompозитных материалов для биосенсоров, обеспечивающих высокую точность измерения биопотенциалов, стабильность, надежность работы сенсора и низкий уровень шумов представляет собой задачу большой важности для современных медицинских технологий. Для этих целей могут быть использованы композиты, обладающие смешанной ионно - электронной проводимостью, которые широко применяются в качестве электродных материалов для различных электрохимических устройств. Для эффективного использования такой материал должен обладать высокой электрохимической активностью, которая определяется легкостью доступа электронов и ионов к электрохимически активным местам. В литературе имеется большое количество работ по свойствам чистых соединений со смешанным ионно-электронным характером проводимости. Показано, что электрофизические характеристики композита существенно зависят от морфологии материала и концентрации компонентов. Для создания эффективных керамических сенсоров целесообразно применять высокопористые керамические матрицы, играющие роль жесткого каркаса, в поры которого могут быть введены функциональные компоненты со смешанной проводимостью.

В данной работе исследованы различные варианты синтеза пористой оксидной керамики. В качестве прекурсора для получения керамики была использована порошковая фракция гидрата Al(OH)₃ с размерами кристаллитов 3 ± 0.5 мкм которую перемешивали с различными наполнителями, такими как сажа или поливиниловый спирт. Смесь исходных порошков прессовали и спекали в ступенчатом изотермическом режиме в области температур 1100...1400°C. В порошки добавляли добавки оксидов титана, циркония или магния в количестве не более 2 мольных процентов. После спекания все образцы обладали кристаллической структурой корунда. Наиболее высокая пористость была получена для образцов, полученных из чистого гидроксида алюминия и с добавкой оксида магния (рис. 1). По результатам электронно - микроскопических исследований, керамические образцы были образованы слегка вытянутыми кристаллитами размером 1-3 мкм. Плотность образцов составляла 50-60 % от теоретической.

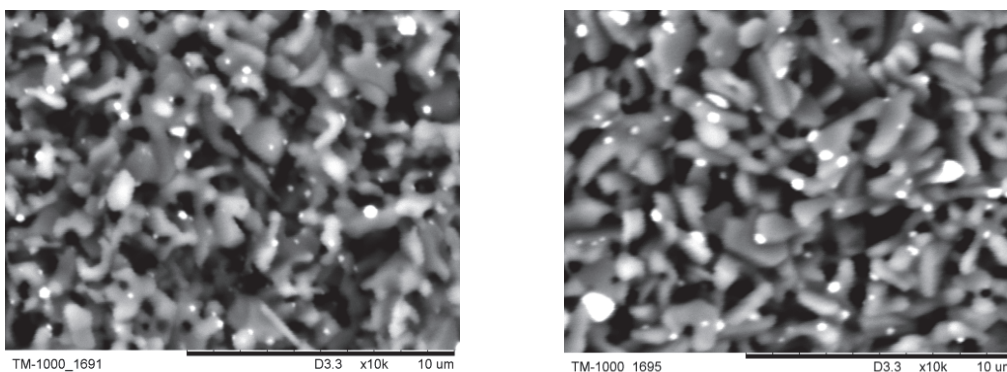


Рис. 1. Изображения скола керамического образца, полученные методом СЭМ при различном увеличении. Белые частицы – металлическое серебро.

При попытке пропитать керамику растворами прекурсоров оказалось, что пропитывается лишь верхний слой керамики. Для более полной пропитки необходимо увеличить размер пор. Для этого была поставлена задача получения образцов высокопористой керамики с иерархической структурой пор.

Образцы высокопористой керамики такого типа получали пропиткой макропористой углеродной матрицы суспензией гидроксида алюминия с последующим ступенчатым нагреванием до высоких температур. Варьировались состав растворителя, концентрация частиц, вязкость суспензии и температурный режим термообработки. В результате спекания при 1400°C в течение 6 часов были получены образцы, обладающие высокой пористостью, более 80%. Электронно - микроскопические снимки этих образцов представлены на рис. 2.

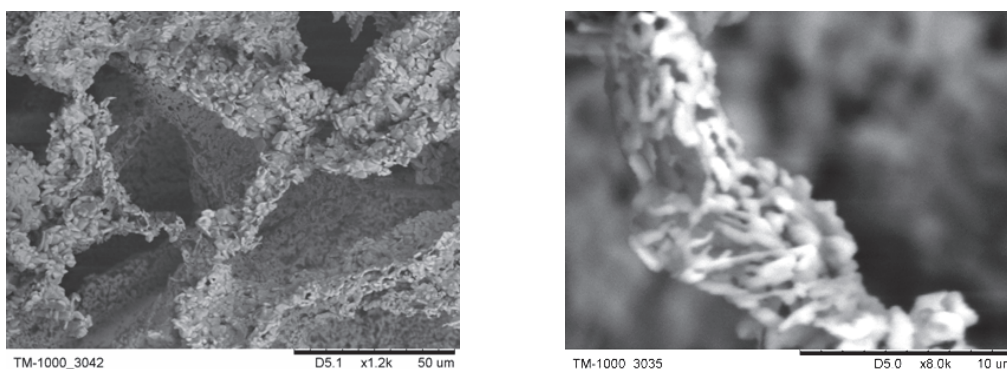


Рис. 2. Изображения керамического образца с иерархической структурой пор, полученные методом СЭМ с различным разрешением.

Полученная керамика содержит макропоры размерами 30-50 мкм, разделенные поликристаллическими слоями с более высокой плотностью, обеспечивающими достаточно высокую механическую прочность керамики. Полученные керамические образцы с иерархической структурой пор будут использованы на дальнейших этапах работы для изготовления керамических электродов методами пропитки с целью более полного покрытия внутренней поверхности функциональными слоями, необходимыми для эффективной работы керамических биосенсоров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11054мк.

УМНАЯ КИСЛОРОДНАЯ МЕМБРАНА

Зырянов В.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
vladinetta@academ.org*

Существуют три типа селективных кислородных мембран:

- 1) Мембраны ТОТЭ из твердых электролитов с нанесенными пористыми электродами.
- 2) Мембраны КМР из смешанно-проводящей керамики для реализации процессов типа парциального окисления метана. По этим типам мембран опубликованы сотни тысяч статей, без видимых успехов на рынке. Кислородный поток через мембраны обеспечивается большой разницей в парциальных давлениях кислорода благодаря газу – восстановителю.
- 3) Сепараторы кислорода на основе мембран из материалов со смешанной проводимостью – в основном сложных оксидов со структурой перовскита или керметов $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Поток кислорода создается за счет высокого давления воздуха до 20 Бар, которое можно снизить при использовании газа-носителя. Опубликованных работ по мембранным сепараторам несоразмерно мало, а по мембранам из кермета их число не превышает 10 [1-3]. В США безуспешно разрабатывались мембраны на основе смешанно-проводящих сложных перовскитов для сжигания угля в чистом кислороде с целью последующего захвата и захоронения CO_2 .

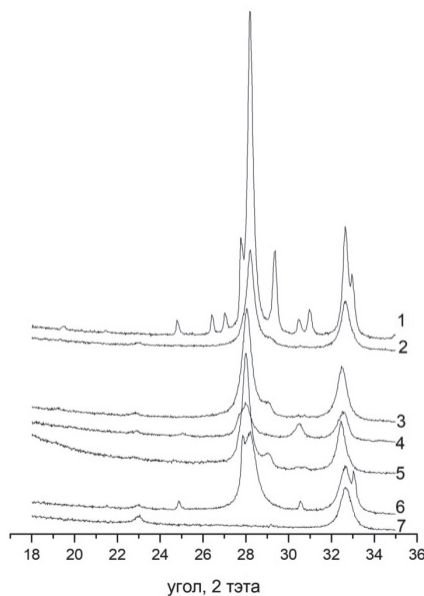
Мембраны на основе кермета $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ обладают максимальным потенциалом сепарации кислорода из воздуха, т.к. стабилизированный оксид висмута со структурой флюорита $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является лучшим проводником O^{2-} -ионов, а серебро – электронов и одновременно катализатором обменных реакций кислорода. Однако, в дисковых мембранах измеренная проницаемость кислорода при 600 С была ниже, чем в лучших мембранах из смешанно-проводящих перовскитов при 800-850 С. В толстых дисках кермета с размером зерна ~10 мкм поток кислорода лимитирован диффузией, в более тонких – заметен вклад обменных реакций на поверхности. В работе [3] был даже сделан вывод об отсутствии будущего у мембран $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ в связи с деградацией проводящих свойств, структуры и фазового состава.

На поверхности мембраны идут обменные реакции кислорода, скорость которых зависит от каталитической активности серебра и определяется длиной контакта трех фаз $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ag-}$ газ. Реально востребованы только тонкие мембраны, т.к. их материалоемкость определяет стоимость. Тонкие мембраны можно сделать только из кермета на пористой подложке без спекания порошков с неизбежной усадкой - горячим прессованием с приемлемыми параметрами по P и T благодаря высокой пластичности серебра и относительно низкой температуре плавления $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Коммерциализация мембранной технологии возможна при оптимальной архитектуре мембран с разделенными функциями [4], обеспечивающей смешанный контроль проницаемости. Рабочая температура мембран $T_{\text{op}} \sim 500\text{-}600$ С позволяет использовать модифицированную сетку из нержавеющей стали в качестве гибкой подложки. Высокую скорость обменных реакций без Pd(Pt) катализаторов можно достичь в нанокompозитах. Нанокермет $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ с размерами зерна компонентов порядка 20 нм с относительной плотностью $R=0.90$ был получен нами с помощью механохимического керамического метода и горячего прессования при $T = 350\text{-}400^\circ\text{C}$ и давлении $P = 0.5\text{-}1$ ГПа[4]. При выходе на рабочий режим мембраны происходит усадка ~2%, благодаря которой достигается газоплотность при $R \geq 0.95$. Однако в наноматериале все проблемы нестабильности проявляются в полной мере. Тотальная деградация наблюдалась уже при $T \sim 500^\circ\text{C}$, а при нанесении Pd резко ускорялась. Начало деградации структуры кермета связано с рекристаллизацией серебра ввиду его низкой температуры плавления. Появление зародышей кристаллов Ag на поверхности кермета приводит к его быстрой сегрегации, т.к. спекание $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ приводит к механическому выдавливанию серебра из объема. Катализатор Ag, но особенно Pd(Pt), активирует диссоциацию кислорода $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$, серебро растворяет атомарный кислород, а на поверхности образуется высокоподвижное состояние $\text{Ag}(\text{O}) \leftrightarrow \text{Ag}^+\text{O}^{2-}$. Оказалось, что лучшие твердые электролиты на основе стабилизированного $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ быстро

деградируют с превращением в равновесные диэлектрические фазы, т.е. стабилизация была лишь кинетической. Более того, особенно быстрой деградации подвергались керамики $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученные механической активацией. Механохимические керамические порошки обладают особенностью – наличием свободного объема до 9%. Знание этой особенности позволило понять механизм фазовой деградации кермета с последующим ускорением тотальной деградации с потерей плотности, взаимопроникающей структуры кермета и проводящих свойств. Механохимические порошки $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с содержанием вакансионных дефектов на ~5 порядков выше равновесной концентрации дефектов по Шоттки вблизи точки плавления реагируют с $\text{Ag}(\text{O}) \leftrightarrow \text{Ag}^+\text{O}^{2-}$ с вхождением Ag^+ в катионную вакансию решетки со структурой флюорита. При этом в структуре флюорита увеличивается локальное содержание кислородных вакансий, что ускоряет их упорядочение с ромбоэдрическим искажением решетки. Зародыши ромбоэдрической фазы при росте изменяют форму зерна. Если окружающий материал не препятствует этому изменению (например, при наличии пор или на поверхности), то происходит необратимый фазовый переход метастабильного флюорита в стабильные фазы.

Таким образом, для замедления деградации мембран необходимо:

1) стабилизировать $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ введением в т.ч. высокозарядных катионов, которые ограничивают рост зародышей ромбоэдрической фазы, 2) Ag заменить наноккомпозитом ядро-оболочка с ядрами из керамики с высокой электронной проводимостью, чтобы обеспечить хорошее смачивание серебра и снизить его содержание, 3) минимизировать пористость консолидированных керметов фракционированием нанопорошков, 4) отжигать свободный объем и минимизировать его появление при синтезе наноккерметов. С учетом механизма деградации был синтезирован ряд наноккомпозитов, включая все контрольные образцы, которые были изучены на стабильность при 500°C в течение 500 ч (рис.).



РФА горячепрессованных дисков после отжига 500 часов при 500 °С:

- 1 – $\text{Bi}_{0.76}\text{Y}_{0.06}\text{Er}_{0.08}\text{Tb}_{0.08}\text{W}_{0.02}\text{O}_{1.5+x}$ (F) с пористостью 10%;
- 2 – 60F/40(60Ag@40 $\text{La}_{0.5}\text{Y}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3 = \text{P}^*$);
- 3 – 60F/40 (60Ag@40 $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.15}\text{Pr}_{0.1}\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$);
- 4 – 60F/40 (60Ag@40P*)-Pd; 5 – 70F/30(60Ag@40P*);
- 6 – 60F/40(60Ag@40P*) без фракционирования и отжига нанопорошков;
- 7 – 60Ag@40P*

Стабильность образца 2 доказывает корректность представлений о механизме деградации и принципиальную возможность создания наноккерметовых мембран. Однако, малые

отклонения от оптимальной дорожной карты или лучших составов приводят к деградации, а сегрегация серебра была сильно уменьшена, но не устранена полностью. Остались слабые позиции в создании мембран – наполнитель серебра, а в дорожной карте – высокое давление прессования. Для оптимизации была разработана новая архитектура мембран, Вместо серебра предлагается использовать двухуровневый нанокompозит типа ядро-оболочка с матричным сплавом $Ag_{0.7}Cu_{0.3}@P(CuMn_2@S)$, где P – керамический наполнитель со структурой перовскита, S- шпинель $CuMn_2O_4$. Был найден состав перовскита $La_{0.7}Y_{0.3}Co_{0.5}Fe_{0.3}Mn_{0.2}O_3$ с электронной проводимостью на 2 порядка выше, чем в $La_{0.5}Y_{0.3}Pr_{0.2}Sr_{0.5}Fe_{0.3}Mn_{0.2}O_3$, который к тому же пригоден в качестве наполнителя подложки. Выбор наполнителя - шпинели обусловлен высокой электронной проводимостью, т.е. хорошим смачиванием серебра, а также возможностью абсорбции CuO с образованием нестехиометрической шпинели $Cu_{1.33}Mn_{1.67}O_4$, обладающей еще более высокой проводимостью. При подготовке мембраны к работе при $T \sim 600$ °C медь в матричном сплаве $Ag_{0.7}Cu_{0.3}$ и сплав $CuMn_2$ окисляются, а образующийся CuO может полностью абсорбироваться шпинелью. Замена Ag в кермете $\delta-Bi_2O_3/Ag$ нанокompозитом $Ag_{0.7}Cu_{0.3}@P(CuMn_2@S)$ обеспечивает комбинацию свойств, которую можно назвать *умной* мембраной. На стадии получения компонентов Ag/P и $CuMn_2/S$ введение керамических наполнителей обеспечивает получение достаточно тонких порошков.

На стадии консолидации горячим прессованием матричный сплав $Ag_{0.7}Cu_{0.3}$ обеспечивает высокую пластичность смеси благодаря пониженной T_m на 100 К, На стадии подготовки мембраны к работе окисление меди в $Ag_{0.7}Cu_{0.3}$ и сплава $CuMn_2$ до шпинели приводит к дилатации и уплотнению, что в совокупности снижает давление прессования в 4-10 раз и способствует залечиванию дефектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 20-03-00349, в рамках ГЗ для ИХХТМ СО РАН - FWUS-2021-0007.

Литература

1. C.S. Chen, A.J.J. Burggraaf, J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 355-360.
2. V.V. Zyryanov, A.A. Matvienko, Inorgan. Mater. 51, 4 (2015) 415-421.
3. S.V. Fedorov, A.S. Lysenkov, I.V. Kulbakin, 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 848 0120191.
4. V.V. Zyryanov, Materials Today: Proceedings 25 (2020) 416-419.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Головахин В.В., Брестер А.Е., Новгородцева О.Н., Баннов А.Г.

*Новосибирский государственный технический университет
golovaxin-valera@mail.ru*

В настоящее время модификация поверхности углеродных наноматериалов осуществляется различными методами: химическими, электрохимическими, плазменными и др. Одним из наиболее распространённых способов улучшения свойств поверхности углеродных наноматериалов является химическая обработка. В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют минеральные кислородсодержащие кислоты и их смеси. Обработка кислотами обычно представляет собой длительный процесс (до 24 часов и более) и проводящийся при кипячении реакционной массы [1].

Согласно литературным данным [1, 2], в результате такой обработки на поверхности могут появляться различные функциональные группы, например, гидроксильная (фенольная), альдегидная, кетонная, эфирная, карбоксильная, ангидридная, лактонная. Полученные углеродные наноматериалы с модифицированной поверхностью могут находить широкое

применение на практике, в качестве суперконденсаторов высокой емкости, газовых сенсоров, полимерных композитов и т.д.

В данной работе проводилось исследование модификации (активации) поверхности углеродных нановолокон (структура вложенных конусов, маркировка образца далее «НВУ-1») с помощью химической обработки. Перед активацией образцы НВУ-1 просеивали через сито с ячейками 100 мкм для разделения на фракции. Активацию поверхности НВУ-1 проводили в разбавленных (0.1 н) и концентрированных растворах кислот HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Время обработки материала варьировали от 1 до 6 часов. Температура раствора активации составляла 80 °С. Для равномерной обработки образца в растворе, смесь интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. После выдержки в растворе активации образцы НВУ-1 декантировали и промывали дистиллированной водой. Далее образцы подвергались сушке при 100 °С в течении 12 ч. Полученные образцы для получения фракции с размером частиц от 100 мкм просеивались через сито, и использовались для проведения дальнейших исследований.

При измерении удельной площади поверхности образцов, с помощью низкотемпературной адсорбции азота по методу ВЕТ, было получено, что удельная площадь поверхности увеличивается по сравнению с исходными образцами (см. табл.). Наибольшую удельную площадь поверхности имеет образец, обработанный в концентрированной азотной кислоте в течение 3 ч. Образцы НВУ-1 обработанные серной и бихромовой кислотами в течение 6 ч, также показали достаточно высокие значения удельной площади поверхности.

Основные характеристики обработанных образцов НВУ-1

Метод обработки	Удельная емкость, Ф/г	Удельная поверхность, м ² /г
H_2SO_4 _к_6ч	0,2	182,3
HNO_3 _к_6ч	9,8	163,5
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ _2М_6ч	59,5	175
HNO_3 _к_1ч	10,7	159,4
HNO_3 _к_3ч	46,9	189,5

Удельная емкость, рассчитанная из данных, полученных методом циклической вольтамперометрии, имеет наибольшее значение для образцов, обработанных в бихромовой (6 ч) и азотной (3 ч) кислотах.

Рост удельной площади поверхности и удельной емкости после обработки в растворах кислот, может быть связан, как с образованием функциональных групп, так и с возможным повышением дефектности структуры углеродных нановолокон. Также можно предположить, что образцы, обработанные в бихромовой кислоте, имеют наибольшую удельную емкость за счет включения частиц хрома в поверхностные структуры материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

1. Lin T., Vajpai V., Ji T., Dai L. Chemistry of Carbon Nanotubes // Aust. J. Chem. 2003. V.56. p. 635 - 651.
2. Михалин, А. А. Исследование емкостных и электрокинетических свойств электродов на основе высокодисперсного углерода применительно к их использованию в суперконденсаторах и для емкостной деионизации воды // автореф. канд. хим. наук А. А. Михалин. – Москва: ИФХЭ РАН. - 2013. - С. 25.

CZOCHELSKI GROWTH OF Li_2MoO_4 CRYSTALS FOR SCINTILLATOR APPLICATIONS

Grigorieva V.D.

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia
grigoryeva@niic.nsc.ru*

One of the most urgent problems in elementary particle physics is the registration of neutrinoless double beta decay ($0\nu 2\beta$ decay). Neutrino is considered one of the most probable constituents of "dark matter", and these studies are supposed to determine the nature of neutrinos (Dirac or Majorana particles), check the law of conservation of the lepton number, determine the energy, mass and the scheme of neutrino mass states. The process is one of the few that allows you to search for effects outside the Standard Model of elementary particles. Currently, two large-scale scientific international projects are being carried out on the search and registration of $0\nu 2\beta$ -decay: CUPID-Mo (France, Italy, Russia (TIC SB RAS, Novosibirsk), Germany, Ukraine) and AMoRE (South Korea, Russia (TIC SB RAS, Novosibirsk) Germany, etc.) [1, 2].

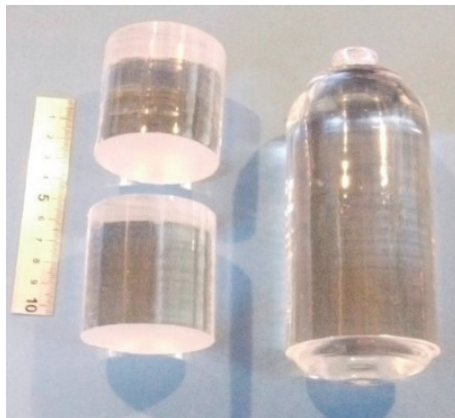
This nuclear decay is theoretically assumed for a number of nuclei, the most promising of which are molybdenum-100 (^{100}Mo) and cadmium-116 (^{116}Cd) nuclei. Preference is given to the ^{100}Mo nucleus due to its higher transition energy $Q(^{100}\text{Mo}) = 3034 \pm 6$ keV, $Q(^{116}\text{Cd}) = 2082 \pm 4$ keV. Also important is the high natural abundance of ^{100}Mo (9.67%) compared to ^{116}Cd (7.5%), and the possibility of isotopic enrichment using the gas centrifuge method (up to 99.5%) at a reasonable cost. Of the molybdenum compounds, the most promising are lithium molybdate Li_2MoO_4 and sodium dimolybdate $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ due to the high mass content of molybdenum and the extremely high radiation purity of the crystals.

The applied approach to growing crystals from melt by the low-thermal-gradient Czochralski technique (LTG Cz), developed at NIC SB RAS, has advantages that distinguish it favorably from the methods widely used in world practice. A significant decrease in temperature gradients (1 deg/cm compared to 100 deg/cm in the conventional Czochralski technique) significantly changes the conditions and mechanisms of crystal growth, reduces thermal stresses in growing crystals, and suppresses the processes of decomposition and evaporation of melt components. The use of this approach for the growth of scintillation crystals, for example, BGO, CdWO_4 , made it possible to obtain large-size crystals with record optical characteristics that have no analogues in the world [3].

The complexity of the approach, including a full cycle of work performed from purifying the starting materials, growing crystals by the LTG Cz technique, detailed study of the optical, scintillation and bolometric properties, and fabricating ready-to-use scintillation detector elements, should be noted.

Li_2MoO_4 single crystals weighing up to 1 kg were successfully grown for the first time by the Czochralski technique under low thermal gradient conditions in a platinum crucible in air (fig. 1). The possibility of a controlled change in the crystal size both in length and in diameter was shown when growing in one crucible by the LTG Cz method in a wide range up to the minimum limiting values of the distances between the side surface of the crystal and the crucible wall is less than 8 mm. At the same time, the possibility of growing crystals with a diameter of 60-62 mm with a utilization rate of the loading material in the grown crystal of more than 80% was shown. This approach guarantees obtaining crystals of the required size, the most suitable from the point of view of subsequent processing and manufacturing of working bolometric elements, with minimal loss of starting materials, which must inevitably be taken into account when growing crystals from expensive materials. isotopic materials with extremely high purity. The loss of molybdenum during the entire growth process was less than 1%. These bolometric elements are very promising as a working material for searching for double beta decay ^{100}Mo processes (for example, in the CUPID-Mo and

CUPID experiments), as well as other rare particles and events (majoron, bosonic neutrinos, dark matter, etc.)



Li₂MoO₄ crystals of high optical quality grown by the low-thermal-gradient Czochralski technique and two bolometric elements made from such crystal.

References

- [1] Armengaud E., Augier C., Barabash A.S., Grigorieva V.D., Yakushev E. et al. “The CUPID-Mo experiment for neutrinoless double-beta decay: performance and prospects” *European Physical Journal C*, 80(1), 44, 2020.
- [2] Alenkov V., Bae H.W., Beyer J., Grigorieva V.D., Makarov E.P., Shlegel V.N. et al. «First results from the AMoRE Pilot neutrinoless double beta decay experiment» *Eur. Phys. J. C*, V. 79, I. 9, 791, 2019.
- [3] Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Grigoriev D.N., Grigorieva V.D. et al. «Recent progress in oxide scintillation crystals development by low-thermal gradient Czochralski technique for particle physics experiments» *JINST*, V. 12 C08011, 2017.

OBTAINING ANTIBACTERIAL COATINGS FOR SUTURE SURGICAL THREADS

Rakhmatullayeva D.T., Ospanova A.K., Zhumagul A.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
Research supervisor: a.p. of chemical sciences, professor Ospanova A.K.
E-mail: rakhmatullayeva.d@gmail.com*

Bacterial species are able to colonize and multiply on various surfaces, forming adhesive biofilms. This can pose a serious problem for implantable materials such as sutures, dental implants and catheters [1]. Experimental and clinical data show that most wound infections begin around the material left in the wound, and that the incidence of late suture complications is directly related to the degree of contamination during placement of the material. In this regard, additional antibacterial treatment of surgical suture materials is an urgent solution to this problem. Bacteria repelling in sutures is a desirable property that can potentially improve the healing process by preventing infection. These properties depend on the chemical composition of the thread itself and additional antibacterial modifications [2]. Thread modifications are carried out using various methods, but the most promising today is the antibacterial coating of the surfaces of suture materials.

In this work, analyzed the stability of polyelectrolyte multilayer films (ml) and the antibacterial effect obtained with chlorhexidine functionalized (CHX) films built on various types of suture materials such as rumacryl, rumasan, polypropylene and polyamide [3]. Two main antibacterial coatings (layer by layer) were used in the work: passive coatings (biopolymers, polyelectrolytes) based on cationic and anionic coatings, which prevent the attachment of bacteria, and active coatings, which release active compounds into the tissue and kill suspended bacteria (mainly nano particles silver, antimicrobial peptides and antibiotics) [4].

The study used standard bacterial culture methods to evaluate the antibacterial properties of the coated yarn. The process of determining antimicrobial activity was carried out according to the disk-diffusion method by placing pieces of surgical sutures 1 cm long on the surface of inoculated dishes. The incubation of the inoculations was carried out in a thermostat at a temperature of (37 ± 1) °C for 18-24 hours in 3 repetitions. Antibacterial properties were assessed by the width and sterility of the transparent zone in bacterial culture plates [5].

Based on this, the results of antimicrobial activity of surgical threads treated with CMC-Na-chitosan and chlorhexidine biglucanate solution, as well as surgical threads treated only with chlorhexidine biglucanate, were obtained against the museum test strain *Staphylococcus epidermidis* ATCC 51625.

Results of the antimicrobial activity of surgical threads against *Staphylococcus epidermidis* ATCC 51625

Test sample	<i>Staphylococcus epidermidis</i> ATCC 51625				
	Growth suppression zone, mm				Result
	1st repeat	2nd repeat	3rd repeat	Mean	
treated with 0.01 M CMC-Na-chitosan and 0.05% chlorhexidine biglucanate solution.					
Rumasan	17	15	16	16±1	Ч
Rumacryl	14,5	14	15	14,5±0,5	Ч
Polypropylene	10	-	-	10	Ч
Polyamide	13	16	15	14,67±1,53	Ч
treated with 0.05% chlorhexidine biglucanate solution					
Rumasan	13	15	13	13,67±1,15	S
Rumacryl	15	14	14	14,33±0,57	S
Polypropylene	1,5	-	-	1,5	R
Polyamide	10	8	9	9±1	S
NOTE: "R" - the test strain is resistant to this substance, "S" - the test strain is sensitive to this antibiotic					

From the data in Table and Figure, it can be seen that samples of surgical sutures treated with both CMC-Na-chitosan and chlorhexidine biglucanate solution and chlorhexidine solution inhibit the growth of the tested strain. Sample No. 1 has rumasan threads treated with CMC-Na-chitosan + chlorhexidine biglucanate solution, the diameter of the growth retardation zone is 1.2 times larger than that of the sample treated with chlorhexidine biglucanate solution only. Sample No. 3 (polypropylene) treated with CMC-Na-chitosan with a chlorhexidine biglucanate solution has a diameter of the growth inhibition zone 6.7 times greater than the growth inhibition zone in the sample treated with only chlorhexidine biglucanate solution and was 10 mm. A sample of surgical suture polyamide (No. 4) treated with CMC-Na-chitosan with a chlorhexidine biglucanate solution

is 1.6 times more active (retention zone 14.67 ± 1.53) than the sample that was treated with only a chlorhexidine biglucanate solution.



Results of the antimicrobial activity of surgical threads against *Staphylococcus epidermidis* ATCC 51625:
 1 – rumasan, 2 – rumacryl, 3 – polypropylene, 4 – Polyamide;
 a - surgical threads treated with CMC-Na-chitosan and chlorhexidine biglucanate solution,
 b - surgical threads treated with chlorhexidine biglucanate solution

As a result of the studies carried out, it was found that samples of surgical sutures treated with polyelectrolytes and a solution of chlorhexidine biglucanate have greater antibacterial activity against all reference strains than samples of sutures treated with only a solution of chlorhexidine biglucanate. On this basis, all modified coated sutures have demonstrated significant antibacterial efficacy in vitro against a number of bacteria and have better prospects for clinical use.

This work was supported by the Project GF MES RK «Setting conditions for antibacterial application coatings on the surface of suture and biomedical materials», IRN AP09260629. 2021-2023

References

1. Chen J. et al. Enhanced physical and biological properties of silk fibroin nanofibers by layer-by-layer deposition of chitosan and rectorite // *J. Colloid Interface Sci.* 2018.
2. Debbabi F. et al. Development and characterization of antibacterial braided polyamide suture coated with chitosan-citric acid biopolymer. 2017. Vol. 0, № 0. P. 1–15.
3. Pedro J. et al. Biomaterials Nanostructured medical sutures with antibacterial properties. 2015. Vol. 52.
4. Baygar T. et al. Antimicrobial characteristics and biocompatibility of the surgical sutures coated with biosynthesized silver nanoparticles // *Bioorg. Chem. Elsevier Inc.*, 2018.
5. Erell J.H.Æ. et al. Antibacterial protection of suture material by chlorhexidine- functionalized polyelectrolyte multilayer films. 2009. P. 185–193.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Попов М.В.^{1,2,3}, Баннов А.Г.², Шестаков А.А.², Лапекин Н.И.²

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, г. Москва

²Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва
 popovmaxvik@gmail.com

Одним из наиболее востребованных направлений в сфере разработок аккумулирующих источников электроэнергии является создание высокоэффективных экологически чистых

электрохимических конденсаторов или суперконденсаторов (СК). Сейчас активно изучается возможность применения новых пористых углеродных материалов для электродных структур, которые будут обладать высокими показателями ёмкостных характеристик, оптимальными параметрами текстурных характеристик, а также иметь невысокую стоимость. В связи с этим, целью данной работы является разработка пористых углеродных материалов для применения в качестве электродных структур суперконденсаторов, а также исследование зависимостей удельной ёмкости от текстурных характеристик и типа используемого углеродного материала.

В данной работе проводился синтез и исследование трёх основных типов углеродных материалов: терморасширенный графит (ТРГ), нановолокнистый углерод (НВУ) и активированный углерод (АУ) [1, 2].

Текстурные характеристики предложенных углеродных материалов исследовали с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77К на адсорбционной установке Quantachrome NOVA 1000e. Для представленных исходных углеродных материалов характерно наличие разного рода петель гистерезиса, что косвенно соотносит их к различному роду углеродных материалов, и, соответственно, различным текстурным характеристикам. По типу изотерм адсорбции и десорбции можно заключить, что все образцы обладают неоднородно-пористой структурой. Для ТРГ показано, что в образце преобладают микропоры, при этом форма петли гистерезиса говорит о предположительно щелевидной форме пор. Для образца НВУ характерно наличие в большей степени мезопор, а по типу гистерезиса установлено, что образцы имеют большое количество глухих пор, при этом поры имеют вид бутылкообразных с очень большими радиусами широких частей пор и узкими горлами. Образец АУ имеет щелеобразную форму с заужением. Текстурные характеристики исследуемых материалов представлены в табл.

Текстурные характеристики материалов

Образец	$A, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_m, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{пор,НМ}}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$
НВУ	248	116	9	0.535
ТРГ	759	455	4	0.817
АУ	145	114	3	0.109

Анализ результатов удельной ёмкости показал, что наибольшей удельной ёмкостью характеризовались материалы имеющие средний размер пор 3–5 нм, то есть обладающие микро- и мезопористой структурой. Значения удельной ёмкости наибольшие для активированного углерода из рисовой лужги и составило 57 Ф/г.

Полученные данные показывают электроактивность исследуемых углеродных материалов. Значения ёмкостных и текстурных характеристик позволяет говорить о возможности применения данных материалов в качестве электродных структур для суперконденсатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

1. Попов М. В., Шинкарев В. В., Брезгин П. И., Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г. Влияние давления на процесс получения водород и нановолокнистого углерода каталитическим пиролизом метана на Ni-содержащих катализаторах // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, №. 4. С. 507-513.
2. Bannov A.G., Timofeeva A.A., Yusin S.I, Dyukova K., Maximovskiy E.A., Ukhina A., Shibaev A. Synthesis of the exfoliated graphite from graphite oxide // Adv. Mater. Res. 2015. V. 1085. P. 171-175.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ CsH₂PO₄

Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
ponomareva@solid.nsc.ru*

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой M_xH_y(AO₄)_p (M = Cs, Rb, K, Na, Li, NH₄; A = S, Se, As, P) являются перспективными протонными проводниками в среднетемпературном диапазоне. Как правило, для подобных соединений при комнатной температуре характерна низкая проводимость, но при 120-230°C происходит ее скачкообразный рост на несколько порядков величины вследствие фазового перехода в суперионное состояние, характеризующееся наличием структурно-разупорядоченной фазы с высокой протонной проводимостью (~3·10⁻² См/см), обусловленной протонами и практически не зависящей от влажности. Интерес к кислым солям непрерывно растет, количество солей данного семейства увеличивается, так недавно были открыты новые соединения Cs₃(H_{1.5}PO₄)₂·2H₂O [1] и Cs₇(H₄PO₄)(H₂PO₄)₈ [2]. Однако, они обладают более низкой величиной протонной проводимости, и CsH₂PO₄ остается наиболее значимым претендентом для создания мембраны ТЭ. [3]. Интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе CsH₂PO₄ при введении полимерных добавок, сочетающих в себе прочность, гибкость и гидрофобность полимерного компонента с высокой ионной проводимостью кислой соли. Ранее для CsH₂PO₄ был синтезирован и исследован ряд композиционных полимерных мембран с ПВДФ, эпоксидной смолой и др [4, 5]. Введение полимерной добавки позволяет получить тонкие мембраны, что способствует снижению омических потерь. CsH₂PO₄ практически не растворим в большинстве известных органических растворителей, и композиционные полимерные мембраны на его основе представляют собой матрицу с диспергированными в объеме частицами соли. Данная работа посвящена исследованию транспортных свойств и морфологических характеристик композиционных мембран на основе CsH₂PO₄ и фторполимеров (ультрадисперсный политетрафторэтилен (Форум®), сополимер винилидендифторида с гексафторпропиленом (СКФ-26), а также поливинилбутирала марки (Butvar®). В зависимости от свойств исследуемых полимерных добавок был подобран оптимальный метод синтеза мембран: твердофазный метод для систем CsH₂PO₄-Форум®, метод полива для мембран с полимерными добавками СКФ-26 и Butvar. Однородного распределения компонентов в объеме мембран удалось достичь путем снижения размера частиц соли до ~1 мкм путем предварительной обработки суспензии в бисерной мельнице (СКФ-26), либо осаждения мелких частиц CsH₂PO₄ непосредственно в растворе полимера при использовании общего для всех компонентов растворителя (Butvar). Выбранные полимерные добавки стабильны в исследуемом температурном диапазоне (T ≤ 250°C), а также стойки к действию многих агрессивных сред. Композиционные электролиты (1-x)CsH₂PO₄-x полимер были исследованы в диапазоне составов x = 0-0.3 вес. %. Методами полива и tape casting» удалось получить гибкие пленки толщиной ~ 50-100 мкм с равномерным распределением компонентов. По данным сканирующей электронной микроскопии, в синтезированных мембранах размер частиц соли не превышал 1 мкм.

Были детально исследованы фазовый состав и электротранспортные свойства систем (1-x)CsH₂PO₄-x полимер. Показано, что выбранные полимеры являются химически инертной матрицей для CsH₂PO₄. Кристаллическая структура соли и ее термические свойства не были подвержены влиянию полимера. По данным рентгенофазового анализа CsH₂PO₄ (P2₁/m) существует в полимерных композициях исследуемого состава, полученных различными методами. При массовой доле полимера <15% протонная проводимость незначительно снижается, тогда как высокие концентрации полимера приводят к перколяции типа «проводник-изолятор» с дальнейшим снижением электротранспортных характеристик.

Несмотря на снижение протонной проводимости, вызванное введением непроводящей добавки, значения в области высоких температур остаются достаточно высокими ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ См/см при $T = 240^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0.3$ атм), что делает исследуемые композиционные полимерные электролиты перспективными для использования в качестве протонпроводящих мембран в среднетемпературном диапазоне

Литература

- [1] V. Ponomareva, I. Bagryantseva, B. Zakharov, N. Bulina, G. Lavrova and E. Boldyreva Acta Cryst. (2017). C73, 773–779.
- [2] S.L. Wang, S.V. Patel, S.S. Sanghvi, Y.-Y. Hu, and S.M. Haile JACS (2020) 142 (47), 19992–20001.
- [3] T. Uda, S.M. Haile Electrochem. Solid-State Lett.8 (2005) A245–A246.
- [4] G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama, J. Electrochem. Soc. 161 (2014) F451–F457.
- [5] G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, ST. Oyama Electrochim Acta (2015) 169: 219–226.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ - ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЬ

Гуськов Р.Д.^{1,2}, Пономарева В.Г.¹, Багрянцева И.Н.¹

¹ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*
² *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*
ponomareva@solid.nsc.ru

Значимый интерес к созданию протонпроводящих материалов с высокими электротранспортными характеристиками в диапазоне температур $100\text{--}250^\circ\text{C}$ обусловлен перспективами использования протонных мембран в электрохимических устройствах. Одним из возможных кандидатов является $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ – пентагидрофосфат цезия [1-3]. Исследование направлено на поиск новых среднетемпературных полимерных электролитов, синтез и изучение их электротранспортных, структурных, морфологических и термических характеристик. В работе впервые синтезированы и изучены свойства гибридных полимерных систем $(1-x)\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ - $x\text{Butvar}$ (поливинилбутираль марки Butvar[®]B98) различных составов ($x=0\text{--}0.3$, x – весовая доля) с помощью рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной микроскопии, метода электрохимического импеданса в диапазоне температур $30\text{--}145^\circ\text{C}$.

Синтез полимерных систем проводили в среде различных растворителей (этанол и изопропанол). $\text{CsH}_5(\text{PO}_4)_2$ вводилась в полимер в виде синтезированных поликристаллов либо осаждением соли *in situ* из исходных компонентов в растворе полимера с общим растворителем и далее с помощью *tape casting* метода формировались тонкие пленки. РФА показал отсутствие химического взаимодействия между компонентами и неизменность кристаллической структуры соли при ее диспергировании в матрице полимера. Показана возможность получения тонких пленок ($\sim 50\text{--}100$ мкм) методом полива. Установлено, что наиболее предпочтительным является способ синтеза с осаждением соли из исходных компонентов в присутствии общего с полимером растворителя, что приводит к существенному уменьшению размера частиц и равномерному распределению компонентов в объеме мембраны. Значительно меньший размер частиц получен при использовании изопропанола в качестве растворителя, однако показано, что электропроводность этих систем низкая и сравнима с исходной солью. В то же время значимый рост протонной проводимости на 2,5 порядка величины относительно исходной соли наблюдается в полимерных электролитах, полученных с использованием этанола в качестве растворителя при синтезе соли непосредственно в гибридной системе. Наиболее высокие значения проводимости составляют

$5 \cdot 10^{-2}$ См/см при 135 °С при низкой влажности (RH=20-30%). Проводимость этих систем зависит от равномерности распределения соли в объеме полимера, состава и наличия остаточной влаги при синтезе электролита. Изменения в электротранспортных свойствах гибридной системы связаны с диспергированием и частичной аморфизацией соли, наличием остаточных незначительных количеств адсорбированной воды на границе раздела соль - полимер в условиях синтеза полимерных композиций, что обеспечивает эффективный протонный перенос. Изучено влияние состава в широкой области изменения объемной доли и влажности на протонную проводимость гибридных систем.

Литература

- [1] V.A. Efremov, B.K. Trunov, I. Macicheck, E.N. Gudinitza, A.A. Fakeev, Russ. J. Inorg. Chem. 26 (1981) 3213.
- [2] G.V. Lavrova, E.B. Burgina, A.A. Matvienko, V.G. Ponomareva, Solid State Ionics 177 (2006) 1117-1122.
- [3] G.V. Lavrova, V.G. Ponomareva, Russ. J. Electrochem. 43 (2007) 454–461.
- [4] T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi, Electrochim. Acta 51 (2006) 3719–3723.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ CsH₂PO₄

Дормидонова Д.О., Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
ponomareva@solid.nsc.ru*

Увеличивающийся интерес к протонпроводящим материалам с высокими электро-транспортными характеристиками в среднетемпературном диапазоне 200-400°С связан с возможностью их использования в различных электрохимических устройствах. Благодаря существованию суперионной кубической фазы Pm-3m при температурах выше 230°С мембраны из CsH₂PO₄ и композиты на ее основе, несомненно, обладают большим потенциалом для использования в среднетемпературных топливных элементах. Наличие динамически разупорядоченной сетки водородных связей обеспечивает высокие значения протонной проводимости $6 \cdot 10^{-2}$ См/см [1]. Электролиты для топливных элементов должны обладать рядом характеристик, таких как низкая электронная составляющая проводимости, низкая газопроницаемость, механическая прочность.

В настоящее время интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе CsH₂PO₄ при введении полимерных добавок. Подобные системы сочетают в себе прочность, гибкость и гидрофобность полимерного компонента с высокой ионной проводимостью кислой соли. Введение полимерной добавки позволяет получить тонкие мембраны, что способствует снижению омических потерь. Согласно литературным данным, ранее были получены полимерные композиционные электролиты, представляющие физически диспергированные частицы CsH₂PO₄ в полимерной матрице ПВДФ [2]. Кристаллическая структура соли и ее термические свойства не были подвержены влиянию полимера, тогда как протонная проводимость снижалась пропорционально величине введенной непроводящей добавки. При исследовании механической прочности на растяжение мембрана ПВДФ демонстрировала достаточно высокие значения ~58 МПа. Композиционные электролиты с мелкодисперсной CsH₂PO₄ обладают значительно меньшей прочностью на растяжение. Так, для композиционного электролита с 70 вес. % CsH₂PO₄ было получено значение прочности на растяжение 7 МПа; с ростом содержания соли наблюдается дальнейшее уменьшение прочностных характеристик [2]. Аналогичные результаты получены для композитов на основе CsH₂PO₄ и эпоксидной резины [3]. Несмотря на снижение прочностных характеристик с

ростом содержания соли, прочность композиционных электролитов значительно превосходит исходную соль.

Данная работа посвящена исследованию механической прочности и морфологии полимерных композиционных электролитов нового типа на основе CsH_2PO_4 . В качестве добавки были использованы высокотемпературные фторсодержащие полимеры СКФ-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (ВДФ/ГФП)), высокодисперсный политетрафторэтилен (ПТФЭ), а также поливинилбутираль (Butvar®B98), которые являются термически и химически стабильными. Композиционные электролиты $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{A}$ ($\text{A}=\text{СКФ-26}$, ПТФЭ, Butvar B98) были исследованы в диапазоне составов $x = 0.05-0.3$ (x - весовая доля). Объемная доля менялась в широких пределах. Образцы для измерения механической прочности были получены методом прессования при 300 МПа. Относительная плотность полученных таблеток составляла $\sim 91-98\%$. По данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц соли в синтезированных мембранах варьировался в пределах от 200 нм до микрона.

Полученные экспериментальные значения микротвердости по Виккерсу неорганической соли CsH_2PO_4 при больших нагрузках сопоставимы с данными для монокристалла KH_2PO_4 [4]. Для гибридных соединений показано, что с увеличением массовой доли полимера растет механическая прочность и способность противостоять пластической деформации, что делает исследуемые композиционные полимерные электролиты перспективными для использования в качестве протонпроводящих мембран в среднетемпературном диапазоне.

Литература

- [1] A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov *Ferroelectrics* 81 (1988) 1147-1150.
- [2] G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara, S.T. Oyama, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F451–F457.
- [3] G. Qing, R. Kikuchi, A. Takagaki, T. Sugawara *Electrochimica Acta* 169 (2015) 219–226.
- [4] T. Fang, J.C. Lambropoulos *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [1] (2002) 174–178.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛ - ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пономарева В.Г.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
ponomareva@solid.nsc.ru*

Развитие водородной энергетики связано с созданием новых функциональных материалов, среди которых особое место занимают эффективные протон-проводящие электролиты, работающие в интервале средних и низких температур и условиях относительно низкой влажности. В последнее десятилетие значимый прогресс наблюдается в синтезе и исследовании свойств пористых металл-органических координационных полимеров (МОКП). Большой интерес представляют микро и мезопористые структуры, обладающие полостями для включения гостевых молекул, высокой удельной поверхностью, в сочетании с высокой пористостью и кристалличностью, что создает широкие возможности их функционального дизайна. Это позволяет получить соединения внедрения в поры МОКП с новыми свойствами, сочетающими свойства гостевых молекул и мезопористой матрицы. Введение сильных кислот и ряда кислых солей в поры МОКП позволило создать новый класс твердотельных протонпроводящих гибридных материалов с высокой проводимостью, способных функционировать при различных температурах [1-3].

В данном исследовании для синтеза новых гибридных материалов используется подход, основанный на заполнении пор МОКП нелетучими соединениями с эффективным протонным

транспортом, и изучении их транспортных, структурных характеристик в широком диапазоне влажности. В качестве матрицы выбраны одни из наиболее термически и химически устойчивых соединений - мезопористый терефталат хрома(III) с аббревиатурой Cr-MIL-101, а также его аналог Cr-MIL-100 с большим объемом пор, а также UiO-66. UiO-66 состоит из октаэдров $Zr_6O_4(OH)_4$, соединенных с соседними октаэдрами через 1,4-бензолди-карбоксилатный линкер, что приводит к плотноупакованной структуре ГЦК. В качестве соединений включения использована H_3PO_4 , а также соль CsH_2PO_4 , имеющая суперионную фазу с протонной проводимостью $6 \cdot 10^{-2}$ См/см [4].

РФА гибридных соединений включения показывают стабильность Cr-MIL-100 и UiO-66 и сохранение кристалличности и исходных структурных характеристик. Показана химическая совместимость соединений включения на основе H_3PO_4 и CsH_2PO_4 и неизменность фазового состава соли в полимере. Для соединений с фосфорной кислотой зависимость проводимости от температуры типична для механизма Гроттгуса в водных растворах, который включает перенос протонов между соседними $H_2O \cdots H_3O^+ \cdots / H_2PO_4$ триадами и их одновременные конформационные вращения, энергия активации проводимости составляет 0.25 эВ. Проводимость при комнатной температуре сильно зависит от влажности; с ростом влажности - возрастает на порядки величин, приближаясь к водным растворам соответствующей концентрации. Безусловно, наличие непроводящего каркаса снижает ее величины. Увеличение влажности приводит к полному заполнению пор полостей каркаса, снижению концентрации H_3PO_4 в CrMIL-100, формированию сетки водородных связей, эффективной для протонного переноса, и росту подвижности носителей. В работе показана корреляция характера зависимости проводимости и сорбции паров воды гибридным соединением от относительной влажности. Определена зависимость изменения концентрации кислоты $H_3PO_4@CrMIL-100$ от влажности в пределах изменения от 10 до 100%. Метод позволяет определить изменение концентрации кислоты в гибридных соединениях при фиксированной влажности. Показано, что для гибридных систем $CsH_2PO_4@UiO-66$ характерны особенности, свойственные наноконпозиционным системам с высокодисперсными оксидами. Протонная проводимость в низкотемпературной области возрастает на порядки величин вплоть до 40 об.% вследствие диспергирования и аморфизации соли, в то время как проводимость в суперионной области достигает величин $\sim 10^{-2}$ См/см при 240°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ, № 18-29-04039.

Литература

- [1] V.G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, E.S. Shutova, V.P. Fedin, Solid State Ionics 225 (2012) 420-423.
- [2] V. G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, D.N. Dybtsev, E.S. Shutova and V.P. Fedin J. American Chemical Society 134 (2012) 15640-15643.
- [3] V. Ponomareva, K. Kovalenko, R. Gus'kov, I. Bagryantseva, N. Uvarov, V. Fedin Solid State Ionics 343 (2019) 115084.
- [4] A.I. Baranov, V.P. Khiznichenko, V.A. Sandler, L.A. Shuvalov Ferroelectrics 81 (1988) 1147-1150.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$

Улихин А.С.¹, Протазанова О.С.², Уваров Н. Ф.^{1,2,3},

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru

Выявление и лечение сердечно-сосудистых заболеваний невозможны без применения современных методов электрокардиографии, электроэнцефалографии и других методик

клинического мониторинга и медицинской диагностики. Базовыми рабочими элементами в этих методах является биосенсоры, обеспечивающие качественный и надежный первичный электрический сигнал, поступающий далее в блок обработки информации. В настоящее время наибольшее распространение получили биосенсоры на основе хлорсеребряного электрода Ag/AgCl , которые представляют собой металлическое серебро с нанесенным на его поверхность слоем хлорида и работают в среде гидрогеля, предварительно нанесенного на чувствительный элемент. Отличительными особенностями таких электродов являются стабильность показаний и низкий уровень шумов. К недостаткам хлорсеребряных электродов следует отнести относительно высокие значения импеданса, в связи с чем на кожу приходится наносить влажный гель. Для замены хлорида серебра в можно использовать иодид серебра. Однако, это соединение имеет неопределенный фазовый состав, который может изменяться при хранении, что будет приводить к нестабильности показаний сенсора. Поэтому, поиск соединений серебра, обладающих высокой ионной проводимостью и применимых в биосенсорах является актуальной задачей.

В настоящей работе были синтезированы и исследованы твердые электролиты состава $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$, которые по литературным данным, обладают высокой ионной проводимостью по ионам серебра. Указанное соединение соответствующее мольному соотношению компонентов $\text{AgI}:\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, равному 12:1. Согласно фазовой диаграмме [1], это соединение стабильно при низких температурах и плавится incongruently при 281°C .

С учетом данных фазовой диаграммы, синтез проводили по твердофазной технологии: сначала синтезировали пирофосфат серебра $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Затем тщательно перемешанную смесь компонентов AgI и $\text{Ag}_2\text{P}_2\text{O}_7$, взятых в нужном соотношении, прогрели при 180°C в течение 48 часов. Кристаллическую структуру исследовали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance на излучении CuK_α . Из полученного продукта прессовали таблетки под давлением 200 МПа с впрессованными электродами из серебряной пудры. Таблетки устанавливались в измерительную ячейку и проводили измерения проводимости в диапазоне температур $-50-150^\circ\text{C}$ методом импедансной спектроскопии в области частот 10 мГц - 1МГц с помощью Precision LCR Meter HP-4184A и электрохимической станции Zive SP2.

Анализ рентгенодифракционных данных показал, что положения дифракционных пиков на порошковой дифрактограмме полученного образца соответствуют соединению $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ (Рис. 1), рефлексов, относящихся к другим фазам, не обнаружено.

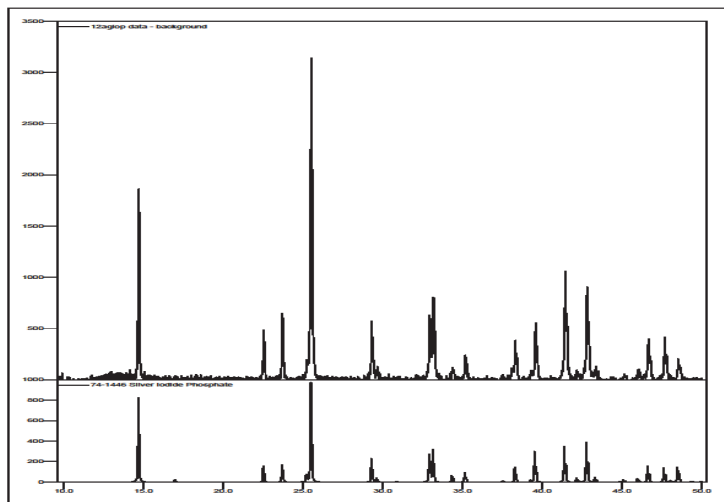


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы синтезированного образца (сверху) и соединения $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ (файл PDF2 № 74-1446, снизу)

Результаты исследования ионной проводимости методом импедансной спектроскопии показали, что соединение $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ обладает высокой ионной проводимостью около 10^{-1} См/см при комнатной температуре (рис. 2), что на 3-4 порядка выше проводимости иодида серебра.

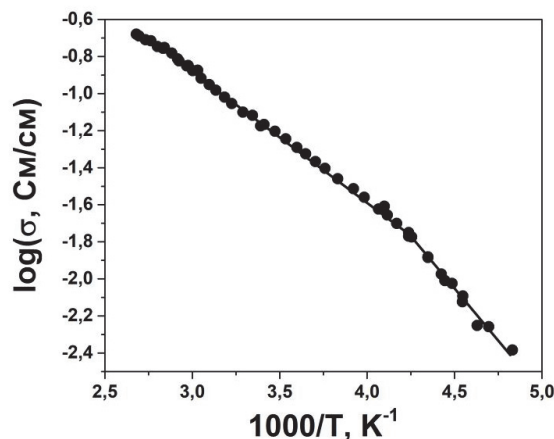


Рис. 2. Аррениусова зависимость проводимости керамического твердого электролита $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$

Наличие большого вклада электродной поляризации указывает на превалирующий ионный характер проводимости. В области температур ниже 30°C , на аррениусовой кривой наблюдается перегиб, связанный, по-видимому, с упорядочением катионов при низких температурах. Синтезированное соединение будет использоваться для создания электрохимических биосенсоров, которые будут обладать повышенной чувствительностью.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11054мк.

Литература

[1] M. Sayer, S.L. Segel, J. Noad et al. The Phase Diagram and Electrical Characteristics of Silveriodo-Phosphate Fast-Ion Electrolytes // J. Solid State Chem.– 1982.– V.42.– P.191-205.

ФОТОАКТИВАЦИЯ АЦЕТОНИТРИЛА В МАТРИЦЕ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА

Семушкина Г.И.¹, Пинаков Д.В.¹, Чехова Г.Н.¹, Асанов И.П.¹, Федосеева Ю.В.¹,
Макарова А.А.², Окотруб А.В.¹, Булушева Л.Г.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия;
e-mail: semushkina.g@niic.nsc.ru

²Институт химии и биохимии, Свободный университет Берлина, Германия

Углеродные материалы обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые находят широкое применение в нанотехнологиях. В последние годы углеродные материалы, в частности графен, активно используются в биоэлектронике (биосенсоры) и биотехнологиях (носители лекарственных препаратов, генная терапия). Однако, такие системы имеют ряд недостатков, которые можно исключить с помощью функциональной модификации графена. Так, фторированный графен (ФГ) обладает широкополосной запрещенной зоной, низкой поверхностной энергией, супергидрофобностью, химической и термической стабиль-

ностью, что делает его перспективным высокоэффективным носителем противоопухолевых препаратов. Особое место среди противораковых лекарств занимают ацетонитрилсодержащие препараты, поскольку они являются ингибиторами с острым цитотоксическим действием против раковых клеток различной природы. Эффективность данных препаратов возрастает в десятки раз при фотолизе, в результате которого могут возникать дополнительные активные формы вещества.

В связи с этим, актуальной задачей является изучение фотохимической активности ацетонитрила, интеркалированного в матрицу ФГ, как модельной системы функционализированного углеродного носителя с ацетонитрилсодержащими противоопухолевыми препаратами.

В настоящей работе проведен комплексный анализ функционального состава, электронной структуры и стабильности матриц $CF_{0.25}$ и $CF_{0.5}$, а также фотохимической активности интеркалированного CH_3CN до и после воздействия синхротронного пучка нулевого порядка в режиме *in situ*, генерирующего коротковолновое излучение в диапазоне 1...10 нм длительностью от 2 до 200 секунд методами XPS и NEXAFS спектроскопии, масс-спектрометрии. Обнаружено, что воздействие синхротронного пучка нулевого порядка приводит к дефторированию системы ФГ с возможным удалением углерода и образованием вакансионных дефектов. Установлено, что для фторида графита, интеркалированного CH_3CN , азот преимущественно находится в составе нитрильной группы ($C\equiv N$), фотоактивация которого в течение 2 секунд синхротронным пучком приводит к возникновению N_2 с последующим снижением концентрации вплоть до полного исчезновения после 200 секунд воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-19073 мк.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА DER-331/ТУ и DER-331/ТУ/МУНТ РАЗЛИЧНЫХ МАССОВЫХ СООТНОШЕНИЙ

Шестаков А.А., Брестер А.Е., Лапекин Н.И. Баннов А.Г.

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
a.shestakov25@mail.ru*

В настоящее время разработаны эффективные методы и подходы к исследованию макроструктуры наполненных материалов они еще далеки от полного развития. Особые трудности представляет анализ структурно неоднородных материалов с агломерированным наполнителем, так как даже небольшие изменения макроструктурной топологии оказывают значительное влияние на их свойства. Это ограничивает применение ряда перспективных материалов. Например, значительный практический интерес представляют эпоксидные смолы, наполненные сажей. Они способны одновременно выполнять функциональные и конструкционные функции и поэтому широко используются в электротехнике, космонавтике, строительстве и т.д. [1].

Благодаря уникальным физико-механическим свойствам [1], многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) представляют интерес для исследователей всего мира и являются одним из основных материалов развивающихся нанотехнологий. Благодаря высокой электропроводности и высокому соотношению сторон (L/D), введение небольших количеств МУНТ в полимерные или керамические матрицы позволяет увеличить электропроводность получаемых композитов на 5-10 порядков. В то же время, варьируя характеристики МУНТ (диаметр, длина, химический состав поверхности), их содержание в композите и способ получения композита позволяют контролировать распределение нанотрубок в получаемом материале, что открывает широкие возможности для использования полученных композитов в качестве

функциональных материалов, например, для повышения электромагнитной совместимости устройств.

Стремительный рост числа устройств, использующих беспроводную передачу данных, приводит к загрязнению электромагнитным излучением окружающей среды и оказывает влияние на здоровье человека и его нормальное функционирование электроники. Этот факт указывает на актуальность разработки материалов для повышения электромагнитной совместимости, в которых обычно используются материалы с высокими диэлектрическими и магнитными потерями.

В данной работе проводилось исследование электрофизических характеристик систем эпоксидная смола DER-331/TY и эпоксидная смола DER-331/TY/МУНТ в зависимости от частоты переменного поля.

В качестве полимерной матрицы использовалась эпоксидная смола DER-331 на основе бисфенола А (DOW Chemical, Германия) (с содержанием эпоксидных групп 5200-5500 моль/кг и средней молекулярной массой 340 г/моль).

Технический углерод (Alfa Aesar™) использовался в качестве наполнителя. Использовали концентрации наполнителя в диапазоне от 0 до 5 масс.%. Можно отметить, что концентрация TY в композитах была относительно низкой, так как большинство композитов имеют содержание наполнителя более 10 масс.%. Поэтому TY в композиционном материале можно рассматривать в качестве добавки.

Многостенные углеродные нанотрубки (CVD и диаметром 10-20 и 40-60 нм) использовали в качестве добавки к системе DER-331/TY с массовым содержанием TY – 5%.

Технологические параметры смешения эпоксидной смолы с техническим углеродом измеряли с помощью устройства с механической мешалкой ИКА Eurostar Power Control-Visc P7 для обработки высоковязких сред. Тип мешалки – якорная эмалированная, число лопастей – 2. Тип внутреннего устройства мешалки – одиночный цилиндр. Соотношение размеров $h/d = 20/15$. Коэффициент сопротивления $z = 0,65$. Диапазон вращающего момента составляет 8-290 об/мин. Максимальная вязкость, допустимая для перемешивания – 150000 мПа·с.

Измерения электрофизических свойств проводили с помощью измерителя иммитанса E7-25. Диапазон частот составлял от 25 Гц до 1 МГц переменного поля.

На рисунке 1 представлена зависимость диэлектрической проницаемости от частоты.

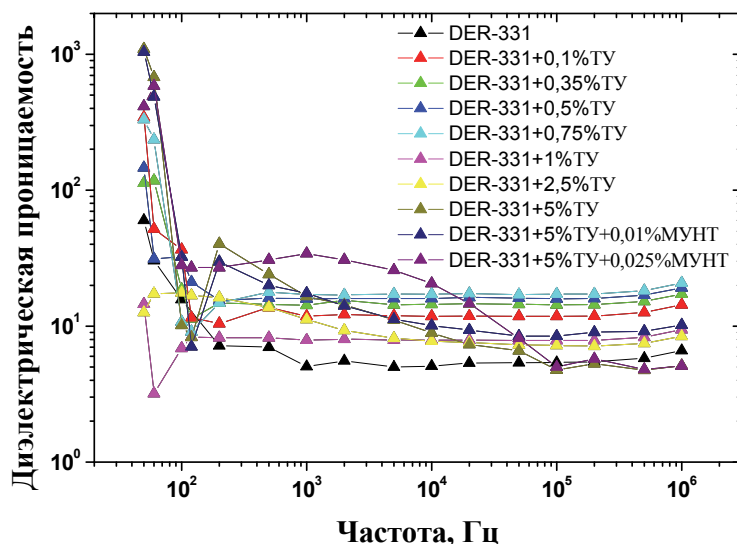


Рис. 1. График зависимости диэлектрической проницаемости от частоты переменного поля

Как показано на рис. 1, диэлектрическая проницаемость композиций изменяется в диапазоне от 7 до 1040. Наибольшие значения диэлектрической проницаемости наблюдались при низких частотах (50-100 Гц). Для систем ЭС/ТУ/МУНТ наблюдалось падение значений в интервале от 10^2 кГц до 10^3 кГц, это связано с выключением механизма межфазной поляризации (эффект Маквелла-Вагнера) с ростом частоты. Так как носители заряда захватываются на границах раздела гетерогенных систем, это приводит к разделению зарядов, и значения диэлектрической проницаемости падают до значений чистой эпоксидной смолы DER-331. Максимальные значения диэлектрической проницаемости наблюдались при 0,75 масс.% ТУ, что, скорее всего, вызвано эффектом перколяции, где максимум значения транспортных свойств соответствует порогу перколяции.

На рисунке 2 представлена зависимость электрической проводимости от частоты.

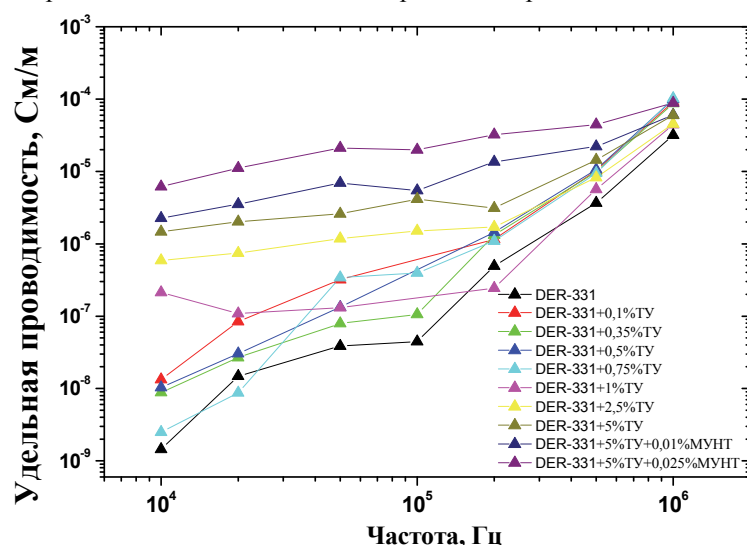


Рис. 2. График зависимости удельной проводимости от частоты

Из рис. 2 следует, что удельная проводимость изменяется в диапазоне от $3 \cdot 10^{-9}$ См/м до $6 \cdot 10^{-5}$ См/м. При относительно небольших концентрациях углеродных материалах в системе (до 2,5 масс.%ТУ), лучше видна зависимость роста удельной проводимости от частоты. При более высоких массовых концентрациях (2,5 масс.% ТУ и выше), кривые имеют более линейную зависимость. При 0,75 масс.% ТУ наблюдается характерный скачок, который вызван эффектом перколяции. Добавления МУНТ в систему увеличивает значения удельной проводимости.

Таким образом, было установлено, что добавление сравнительно малых количеств МУНТ положительно влияет на электрофизические свойства саженатолненных эпоксидных композитов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

Литература

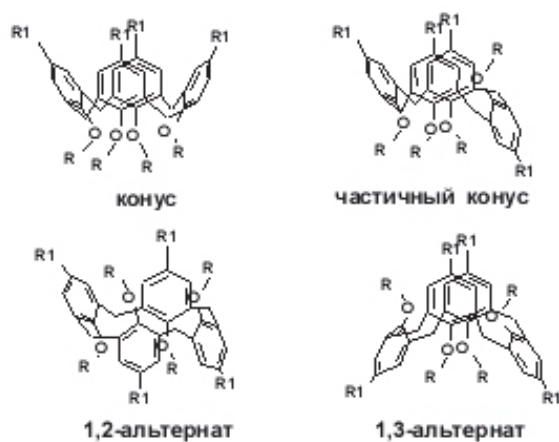
[1] R.R. Burganov, E.N. Mochalova, M.F. Galikhanov, A.G. Bannov, A.A. Shibaev, Electret materials based on an epoxy oligomer and multi-walled carbon nanotubes (MWNT-1020), Mendeleev Commun. 27 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.01.011>.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ КАЛИКС- И ТИАКАЛКСАРЕНОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Лаврухина С.А., Федоренко А.Д., Семушкина Г.И.

*Институт неорганической химии им. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук
x-rayspectroscopy@mail.ru*

В настоящее время проблема загрязнения окружающей среды, связанная с бурно развивающейся промышленностью и возникновением мегаполисов, представляет большую опасность для экологии нашей планеты. В связи с этим актуальна проблема поиска новых материалов для обнаружения различных загрязняющих частиц и вредных газов. Перспективными объектами для создания сенсоров, чувствительных к разного рода объектам, являются гибридные структуры на основе тонких пленок низкоразмерных материалов, выступающих в качестве носителя, с нанесенными на их поверхность молекулярными рецепторами, такими как каликсарены (КА) и тиакаликсарены (ТКА). КА и ТКА являются удобными объектами из-за наличия двух отдельных гидрофобных и гидрофильных областей и возможности их модификации путем замещения функциональных групп фенольных фрагментов, ароматических колец и мостиковых фрагментов, подбирая подходящие размеры полости. Однако немаловажный фактор, определяющий физико-химические свойства КА и ТКА, является наличие внутримолекулярные и внешнемолекулярных водородных связей. Водородные связи оказывают определяющее влияние на предпочтительность одной из конформаций: конус, частичный конус, 1,3-альтернат и 1,2-альтернат (рис). Что в свою очередь также существенно влияет на реакционную и селективную способность тиа- и каликсаренов.



Основные конформации каликс[4]аренов

Хорошо известно влияние водородных связей на электронную структуру воды и ряда других соединений. Водородные связи во многом обуславливают их физические свойства. Одним из высокоэффективных и характеристичных методов изучения влияния водородных связей на электронную структуру является метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии. Так для воды было выявлены ряд особенностей в рентгеновских $O\text{K}\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектрах кислорода для различных агрегатных состояний. Рентгеновские $O\text{K}\alpha_{1,2}$ эмиссионные спектры воды в жидком и твердом состоянии схожи, тогда как в $O\text{K}\alpha_{1,2}$ -спекре паров воды наблюдается

увеличение интенсивности в области спектра, отвечающей за водородные связи [1-3]. Подобные изменения в спектрах и электронной структуре в целом наблюдаются и для других органических жидкостей, таких как метан, фенол и др.

В случае КА и ТКА, при переходе от конформации конус к конформации 1,3-альтернат разрываются водородные связи нижнего обода молекул, что оказывает влияние на реакционную способность данных соединений. Наличие или отсутствие водородных связей в рассматриваемых молекулах КА и ТКА оказывают влияние на характер распределения парциальных атомных плотностей области ВЗМО.

Таким образом, в данной работе рассмотрено влияние внутримолекулярных водородные связи на электронную структуру ряда молекул КА и ТКА, находящихся в конформации конус (водородные связи нижнего обода) и 1,3-альтернат (разрываются водородные связи) на основе рентгеновских $K\alpha_{1,2}$ эмиссионных спектров кислорода. Выявлено, что при переходе каликс[4]аренов и тиакалик[4]аренов от конформации 1,3-альтернат к конформации конус, также, как и в случае воды и других модельных молекул (фенол, метанол) в рентгеновском $OK\alpha_{1,2}$ эмиссионном спектре наблюдается изменение интенсивности спектра в области сильно связанных ВЗМО.

Литература

1. J.-H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J.-E. Rubensson, C. Sathe, H. Agren, H. Siegbahn, J. Nordgren. X-ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water. // *Physical Review Letters*. 2002, V. 89, № 13, P. 137402-1–137402-4.
2. Окотруб А.В., Юматов В.Д., Мазалов Л.Н. Рентгеновские спектры воды и льда. // Докл. АН СССР. 1984, № 275, С. 1456–1459.
3. Окотруб А.В., Мазалов Л.Н., Юматов В.Д. Рентгеновские спектры и электронное строение молекул воды в газообразном, жидком и твердом состоянии. // *ЖСХ*. 1984, Т. 5, № 6, С. 66–70.

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННОГО АММОНИЯ

Уваров Н.Ф.^{1,2}, Улихин А.С.², Матейшина Ю.Г.^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

К настоящему времени в литературе имеется большое число работ, посвященных исследованию проводимости ионных жидкостей и полимерных электролитов. Это связано с возможностью применения этих систем в качестве электролитов топливных элементов, аккумуляторов и суперконденсаторов. В то же время, остаются слабо изученными транспортные свойства органических солей в твердом состоянии. Среди них особый интерес вызывают высокотемпературные пластические фазы органических солей, отличающихся высокой диффузионной подвижностью ионов.

Многие соли замещенного аммония также обладают высокотемпературными ориентационно-разупорядоченными пластическими фазами. В основном ориентационный беспорядок при повышенных температурах изучали с помощью метода ЯМР. При этом имеется мало работ, посвященных исследованию ионной проводимости кристаллических солей замещенного аммония. Тем не менее, имеющиеся данные представляют интерес. Так в работах японских авторов обнаружена высокая анионная проводимость в некоторых четвертичных солях замещенного аммония. В частности, показано, что в соединении $(C_4H_9)_4NI$ имеется фазовый переход в состояние с относительно высокой ионной проводимостью. По данным ЯМР, в этой фазе наблюдаются высокие коэффициенты как

иодид-анионов, так и органических катионов. Для интерпретации данных авторы предложили механизм диффузии катионов за счет образования «пластичных доменов» (plastic domains). Большой вклад в исследование проводимости органических солей внесли австралийские ученые. Несмотря на то, что основными объектами их исследований были ионные жидкости, этими учеными была обнаружена высокая ионная проводимость кристаллических солей пирролидиния и имидазолия, содержащими четвертичные атомы азота. Интересно, что с помощью допирования этих солей соединениями лития, были получены твердые электролиты с высокой ионной проводимостью по ионам лития, которые можно использовать в литиевых источниках тока.

В настоящей работе систематизированы как литературные данные, так и результаты наших работ по исследованию транспортных свойств органических солей замещенного аммония. На рис. 1 представлена корреляция между температурой фазового перехода в высокотемпературную фазу, температурой плавления и длиной углеродной цепи (n) в соединениях $(C_nH_{2n+1})_4NX$ с анионами $X = Br^-, I^-, BF_4^-$ и HSO_4^- . Из рисунка видно, что с ростом числа углеродных атомов в алкильной цепи R четвертичных аммониевых солей R_4NX наблюдается монотонное снижение температуры плавления солей. В результате, все исследуемые четвертичные соли с бутильными заместителями ($n = 4$) плавятся в области температур 120-214 °С. Иная зависимость наблюдается для температуры фазового перехода в высокотемпературную фазу: она имеет вид кривой с максимумом при $n = 3$, причем область стабильности высокотемпературной фазы расширяется при $n < 3$ и $n > 3$.

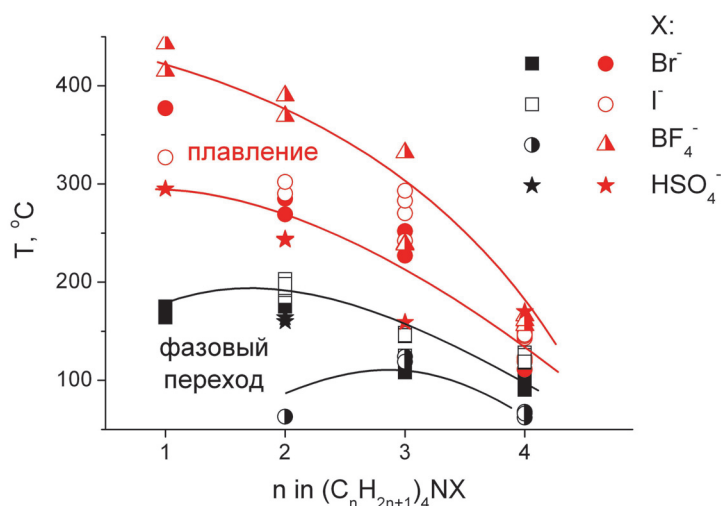


Рис. 1. Корреляция между температурой плавления, температурой фазового перехода в высокотемпературную фазу и количеством атомов углерода в алкильном радикале четвертичных аммониевых солей R_4NX с различными анионами

Типичные рентгеновские дифрактограммы низкотемпературных и высокотемпературных фаз солей тетрабутиламмония приведены на рис. 2 на примере соединения $(n-C_4H_9)_4NI$.

Структура низкотемпературной фазы этого соединения образована каркасом катионов, в пустотах которого находятся анионы. Каждый анион иода окружен четырьмя катионами и восемью атомами водорода бутильного радикала. Структура является усредненной, не учитывает конформационных изменений в алкильных радикалах, и описывается пространственной группой симметрии $C2/c$. Высокотемпературные фазы соединений

(C₄H₉)₄NI, (C₄H₉)₄NBF₄ и (C₄H₉)₄NClO₄ имеют родственную кубическую структуру с пространственной группой симметрии $\bar{4}3m$. В этой структуре положения, занимаемые катионами и анионами, имеют одинаковую симметрию и одинаковое координационное число, равное четырем, каждый катион и анион имеет тетраэдрическое окружение из противоположно заряженных ионов. Следует отметить, что предложенная структура является предположительной. Авторы отмечают сильное влияние конформационного разупорядочения углеродных цепей, связанного с их достаточно свободным вращением и переориентацией при высокой температуре. Это не позволяет расшифровать рентгенограммы с хорошей точностью на атомарном уровне.

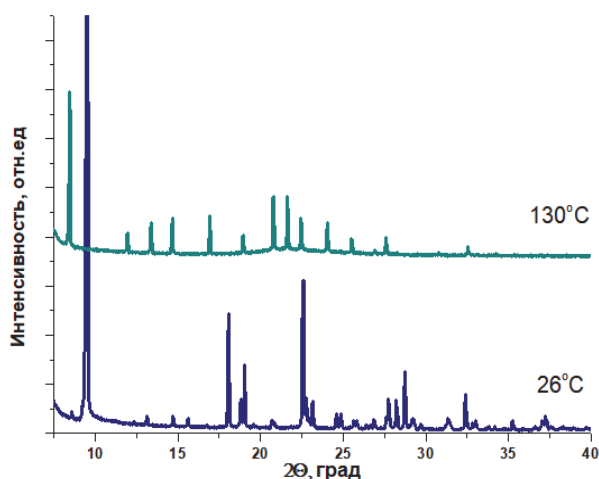


Рис. 2. Рентгенограммы образца [(n-C₄H₉)₄N]I, полученные при различных температурах

Исследования проводимости показали, что высокотемпературные фазы четвертичных солей аммония с одинаковыми заместителями обладают повышенной ионной проводимостью.

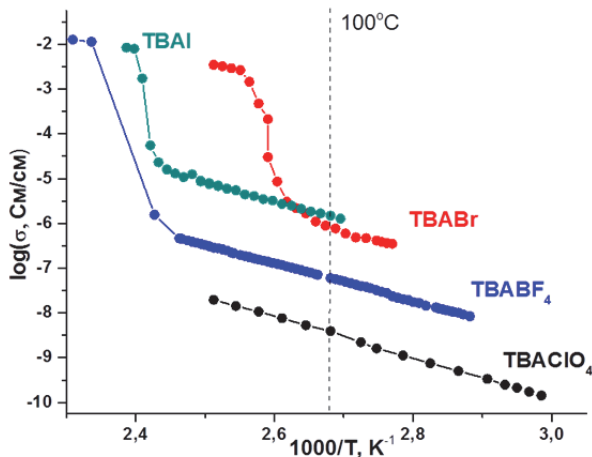


Рис. 3. Сравнение проводимости высокотемпературных фаз солей тетра-н-бутиламмония

Сравнительный анализ показывает, что значение ионной проводимости высокотемпературной фазы растет в ряду $(C_4H_9)_4NClO_4 \rightarrow (C_4H_9)_4NBF_4 \rightarrow (C_4H_9)_4NBr \approx (C_4H_9)_4NI$. Максимальной проводимостью обладают высокотемпературные фазы соединений $(n-C_4H_9)_4NBr$ и $(n-C_4H_9)_4NI$. В том же ряду монотонно возрастает энтропия фазового перехода, и уменьшается энтропия плавления. Эта зависимость является следствием тесной взаимосвязи между общим разупорядочением кристаллической решетки при фазовом переходе и транспортными свойствами высокотемпературной фазы. Снижение энтропии плавления указывает на высокую степень разупорядочения кристаллической решетки в твердой фазе органических солей тетрабутиламмония перед плавлением.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00302.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РФА СИ

Козлова А. В.^{1,2}, Шарафутдинов М. Р.^{2,3}, Уваров Н. Ф.^{1,2}

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт ядерной физики имени Г. И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

a.kozlova@corp.nstu.ru

Недавно было обнаружено, что введение гетерогенных добавок может привести не только к улучшению зарядно-разрядных характеристик, но и к увеличению удельной емкости электродного материала $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) со структурой шпинели используемого в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) [1].

Диоксид титана TiO_2 и карбонат лития Li_2CO_3 являются наиболее часто используемыми исходными материалами для твердофазного синтеза LTO. В зависимости от соотношения Li/Ti можно получить композиты на основе LTO, где в качестве гетерогенной добавки выступает либо фаза Li_2TiO_3 , либо TiO_2 .

TiO_2 как источник титана во время синтеза чаще всего используют в виде двух полиморфных модификаций: анатаз и рутил. Наиболее термодинамически стабильной фазой является рутил, с повышением температуры происходит фазовый переход анатаз–рутил при температуре $400^\circ C$, но температурный переход может значительно изменяться в зависимости от размерного фактора [2].

Исследование образования LTO с помощью рентгенофазового анализа (РФА), наиболее часто применяемый метод, но в таких исследованиях информация о фазовых переходах во время твердофазной реакции может быть упущена. *In situ* исследования динамики фазообразования в образцах, полученные в процессе высокотемпературного синтеза, и проведенные методом динамической дифрактометрии в пучках синхротронного излучения (СИ), являются наиболее предпочтительными для отслеживания процесса реакции и позволяют точно определить температуру фазового перехода анатаз–рутил и эволюцию фаз в процессе синтеза LTO и композитов на его основе.

В качестве объектов исследования использовали смеси TiO_2 (анатаз, рутил) и Li_2CO_3 в соотношении $Li:Ti$ 4:5, 4.8:5, 3.2:5, соответственно. Механоактивационную обработку исходных порошковых смесей проводили в течение 5 мин в шаровой мельнице АГО-2. Следующим этапом были *in situ* исследования динамики фазообразования смесей, методом РФА СИ. Использовано излучение электронного накопителя ВЭПП-3 станции «Дифракционная пленка» Института ядерной физики им. Будкера СО РАН (Новосибирск, Россия). Непрерывная съемка дифрактограмм проводилась с использованием монохроматического излучения на длине волны = 1,51 Å в диапазоне углов (2θ) сканирования $36-68^\circ$. Время одного кадра – 1 мин, скорость 10 град/мин.

Литература

[1] Li S., Guo J., Ma Q., Yang Y., Dong X., Yang M., Yu W., Wang J., Liu G., J Solid State Electrochem. 21 (2017), 2779–2790.

[2] Diebold U., Surface Science Reports. 48(2003), 53–229.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГУМАТОВ ПОЧВ

Юдина Н.В.¹, Линкевич Е.В.¹, Савельева А.В.¹, Ломовский О.И.²

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН,

пр. Академический, 4, Томск, 634055, e-mail: natal@ipc.tsc.ru

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128, e-mail: lomov@solid.nsc.ru

Основными соединениями органической природы твердых каустобиолитов и почв являются гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК). Содержание и их состав колеблется в широких пределах и во многом зависит не только от происхождения, но и от способа выделения. Гуминовые вещества представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот, ароматический углеродный скелет которых замещен углеводными, азотсодержащими, алкильными фрагментами и функциональными группами. Благодаря такому строению существует возможность модификации гуминового молекулярного макроагрегата, что обеспечивает увеличение его растворимости и изменения фундаментальных свойств.

Химическая модификация структуры ГК, направленная на увеличение количества функциональных групп, повышения растворимости гуминовых комплексов с металлами, заключается в их сульфировании [1], окислительной деструкции [2]. Продуктами окислительной деструкции ГК являются ароматические соединения с различным числом заместителей (–COOH, –OH, –OMe, –CHO группы и др.), а также алифатические кислоты, двухосновные кислоты, спирты. В условиях жесткой окислительной деструкции образуются низкомолекулярные вещества без сохранения исходной макромолекулярной структуры гуминовых веществ.

Осуществить целенаправленную модификацию структуры гуминовых веществ позволяет механохимическая активация твердых каустобиолитов [2-4]. Твердофазные механохимические реакции гуминовых веществ с щелочными металлами приводят к образованию водорастворимых гуматов. Обогащение гуминовых препаратов биогенными элементами происходит при осуществлении твердофазных реакций ГК с минеральными солями.

Целью данной работы являлось установление структурных изменений и физико-химических свойств выделенных гуминовых веществ из торфа после механоактивации в восстановительных условиях.

В качестве объекта исследования взят верховой торф со степенью разложения 5 % и зольностью 4,9 %. Механоактивацию торфа в присутствии 0,5 % ультрадисперсного порошка проводили при следующем режиме: частота вращения барабанов – 1820 об/мин⁻¹, центробежное ускорение – 600 м/с².

Гуминовые кислоты (ГК) выделяли обработкой 0.1 М NaOH при температуре 90°C, исходя из расчета 150 мл раствора на 1 г навески в течение 1 часа. Щелочную экстракцию повторяли трижды. Гуминовые кислоты в щелочном растворе осаждали 4 % HCl до pH 2. Бурый аморфный осадок ГК отделяли центрифугированием, затем отмывали дистиллированной водой до pH 7 и высушивали в чашке Петри в вакуумном шкафу до постоянной массы.

После осаждения ГК фульвокислоты выделяли из кислотного раствора сорбцией в колонке на смоле Amberlite XAD-8. Элюирование сорбированных ФК осуществляли 0,1 М раствором NaOH. Обессоливание полученного щелочного раствора ФК проводили на катионообменнике КУ-2-8, предварительно переведенном в Н-форму пропусканием 30-ти объемов 1 М HCl.

Фрагментный состав ГК получен методами ИК и ЯМР¹³C-спектроскопии.

Показано, что механоактивация торфа в присутствии Zn значительно повышает выход экстрагируемых ГК и ФК в 1,4 раза и 1,75 раз, соответственно. Кроме того, наблюдаются существенные изменения в структуре ГК и ФК. По данным анализа фрагментного состава, отмечено снижение количества карбонильных и хиноидных фрагментов в макромолекулах ГК торфа, механообработанного с Zn. При этом значительно увеличилась доля углеводных фрагментов (C_{алк}O) и замещенных ароматических атомов углерода (C_{ар}C,H), в 2 раза снизилось содержание окисленных ароматических структур (C_{ар}O), что, в свою очередь, повлияло на снижение соотношения гидрофильных и гидрофобных компонентов (Гфл/Гфб).

По результатам ИК-спектроскопии рассчитаны спектральные коэффициенты для ГК и ФК. Анализ спектральных коэффициентов показал, что в ГК и ФК, выделенных из торфа после механоактивации с Zn, возрастает содержание спиртовых гидроксильных, C-O углеводов и карбоксильных групп.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № FWUS-2021-0005).

Литература

1. Ломовский О. И., Болдырев В. В. Механохимия в решении экологических задач: аналитический обзор. Новосибирск.: ГПНТБ СО РАН. 2006. Сер. Экология. Вып. 79. 221 с.
2. Yudov M. V., Zhilin D. M., Pankova A. P., Rusanov A. G., Perminova I. V., Petrosyan V. S., Matorin D. N. Synthesis, metal-binding properties and detoxifying ability of sulphonated humic acids. In: Perminova I. V., Hatfield K., Hertkom N. (Eds). Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice, Dordrecht, The Netherlands: NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. Springer. 2005. V. 52. P. 485-498.
3. Maltseva E. V., Nechaev L. V., Yudina N. V., Chaikovskaya O. N. Physicochemical and spectroluminescent properties of the humic acids of coals // Solid Fuel Chemistry. 2017. V. 51. V. 1. P. 3.
4. Saveleva N. V., Maltseva E. V., Yudina N.V. Composition of the water-soluble humic preparations of mechanically activated brown coals // Solid Fuel Chemistry. 2017. V. 51. P. 51-56.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ШАМОТНОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ СОЛЕНОЙ ВОДЫ

Шиянова Р.А., Рахым А.Б., Сейлханова Г.А.

*Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
missradmira@mail.ru*

На сегодняшний день около 2-х миллиардов людей регулярно страдают от постоянной нехватки пресной воды. По прогнозам учёных, уже в 2025-2030 годах человечеством будут исчерпаны все доступные запасы пресной воды [1]. В связи с этим, во всём Мире ведутся исследования по разработке новых методов опреснения воды. Один из таких методов заключается в использовании сорбентов, которые осуществляют процесс опреснения путём извлечения из вод засоряющих ионов (Na⁺, K⁺, Cl⁻), [2,3]. Широко известно, что глины служат распространённой основой для создания сорбционных материалов [4]. Помимо обладания высокими адсорбционными и ионообменными свойствами, глины привлекают наличием их крупных месторождений и дешевизной. Несмотря на все преимущества, исследования показали, что сорбенты на их основе имеют существенный недостаток: расползание в водной

среде, что значительно осложняет процесс фильтрации [5]. Решением проблемы служит создание композиционных сорбентов, которые будут обладать и высокими сорбционными характеристиками и достаточной стойкостью для их применения в водных средах, в частности для опреснения.

Данная работа посвящена созданию композиционного материала на основе доступного минерального сырья и полимерной матрицы для опреснения солёной воды, исследованию оптимальных условий его получения. В качестве минерального сырья использована шамотная глина, в качестве полимерной матрицы – альгинат кальция, который также обладает высокими сорбционными свойствами. Полученный композиционный материал представляет собой гранулы диаметром 3-5 мм (рис.1).

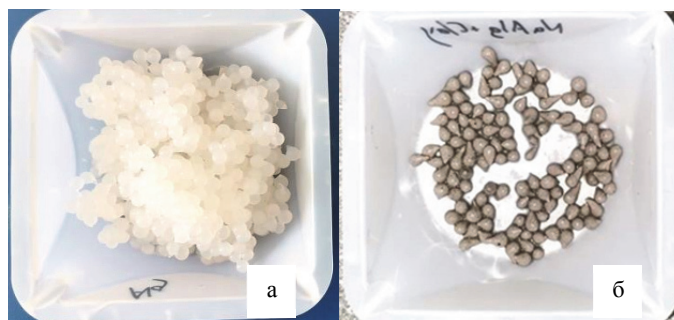


Рис. 1. Гранулы из а) альгината кальция, б) смеси альгината кальция с шамотной глиной

Полученные гранулы были модифицированы путем термической обработки. При проведении сорбции с использованием данных гранул, степень извлечения катиона Na^+ составила $(21,0 \pm 1,2)\%$ (табл.). Для увеличения степени извлечения, перед термической обработкой гранулы были подвержены воздействию азотной кислоты. Было установлено, что полимерный материал, альгинат кальция не препятствует процессу сорбции шамотной глиной и не разрушается в солёной воде. За счёт этого композиционный материал приобретает преимущество перед шамотной глиной в использовании для опреснения соленой воды.

Степени извлечения (масса материала – 2,0 г, объём раствора – 50 мл, концентрация Na^+ – 85 мМ)

Материал (гранулы)	Степень извлечения Na^+ , %
Альгинат кальция	–341,45 (десорбция)
Альгинат кальция после термической обработки	21,32
Альгинат кальция после комбинированной обработки	43,67
Композит мод. альгината кальция с шамотной глиной	51,62

Термическая обработка позволяет исключить из полимера ионы Na^+ ; $0,01\text{M HNO}_3$ ослабляет связь ионов с альгинатом, не разрушая сам материал, а за счёт повторной термической обработки ионы натрия полностью извлекаются из полимерной матрицы, создавая вакантные места для сорбции. На данном этапе исследования, когда была подобрана

и модифицирована полимерная матрица, необходимо исследовать методы модификации шамотной глины для увеличения степени извлечения композиционным материалом.

Данная работа выполнена в рамках гранта ИРН АР09260116 «Разработка агентов на основе минерального сырья Казахстана для опреснения соленой воды», финансируемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

Литература

1. Данилов-Данильян В.И. Глобальная Проблема Пресной Воды // Век Глобализации. 2008. № 1. P. 45–56.
2. Gibb N.P., Dynes J.J., Chang W. A recyclable adsorbent for salinized groundwater: Dual-adsorbent desalination and potassium-exchanged zeolite production // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 209. P. 721–729.
3. Gibb N.P., Dynes J.J., Chang W. Synergistic desalination of potash brine-impacted groundwater using a dual adsorbent // Sci. Total Environ. Elsevier B.V., 2017. Vol. 593–594. P. 99–108.
4. Gu S. et al. Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review // Environ. Chem. Lett. Springer International Publishing, 2019. Vol. 17, № 2. P. 629–654.
5. Seilkhanova G.A. et al. Bentonite polymer composite for water purification // Bull. Mater. Sci. Indian Academy of Sciences, 2019. Vol. 42, № 2. P. 1–8.

CATALYTIC PROCESSING OF DISTILLATE FRACTIONS OF THE RESIN IN THE PRESENCE OF FINELY DISPERSED CATALYSTS

Ussenov N.K., Smagulova N.T.

*al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan
ussennurlan@gmail.com*

Abstract

The article describes the catalytic cracking of heavy oil residue in the presence of a finely dispersed catalyst. It was determined that in the processing of high molecular weight hydrocarbons, catalysts are effective, which are uniformly distributed in the volume of raw materials and are introduced into the technological process in the form of small particles. Coke tar mainly consists of 27.00 wt.% asphaltenes, 60.00 wt.% of polyaromatic hydrocarbons that have been studied and identified as a potential source of raw materials for the production of motor fuels in the future.

Keywords: catalyst, motor fuel, coke tar, hydrogenation.

1. Introduction

The increased demand for motor fuels requires further development of deep processing of high molecular weight petroleum feedstock, as well as solid combustible minerals (coal, shale, peat). At present, the increasing requirements for product quality require the improvement of technological schemes, as well as methods of processing high molecular weight raw materials.

Saryarka Spetskoks LLP uses Chinese technology to produce 30 thousand tons of resin and 300 thousand tons of special coke per year during coal processing. This resin is not currently undergoing any processing. The process of partial coking of coal is carried out at a temperature of 500-550°C. The volatiles generated in the process do not pass completely through the zone heated by the furnace to a temperature of 700-750°C, and are less susceptible to secondary high-temperature pyrolysis. Therefore, the quality of the resin released in the process matches the quality of the primary resin. Therefore, the object of the study was a coke-chemical tar obtained by semicoking coal from the Shubarkol deposit.

2. Experimental part

The process of cracking the distillate products obtained by hydrogenating the resin to 320°C is carried out at a much lower temperature of 400-450 °C compared to the high temperature of 550-560°C, which is produced by industrial enterprises at a pressure of 3.0 MPa. Dispersion of raw materials with a mass of Na₂SiO₃ catalyst is carried out in a disperser with a rotation speed of 1800 rpm. The experiments were carried out in a high-pressure laboratory setup with a 0.25 dm³ hollow reactor and a stirring device. A mixture of resin with a catalyst and sulfur addition, heated to 70-80°C, was loaded into a reactor, which was preliminarily purged with argon and filled with hydrogen at an initial pressure of 2-3 MPa. The heating of the reactor was switched on, and upon reaching 150°C, the stirring device. The temperature was measured with a thermocouple and automatically maintained with an accuracy of ±2°C. The working pressure of hydrogen was 5.0 MPa, the temperature was 350-450 °C, and the reaction time was 15 min. A hydrogen pressure of 5.0 MPa was selected as effective on the basis of experimental data [1] and the results obtained in [2].

In the course of the study, a fraction boiling at temperatures above 350 °C, obtained at a vacuum distillation unit at the PetroKazakhstan Products refinery, was used as a hydrogen donor-pasteurizer.

3. Results and discussion

The influence of the weight and temperature of the catalyst on the process was studied in order to reduce the operating pressure of the hydrotreating process and to determine the optimal conditions for the cracking of coke distillate products. During the process at a temperature of 450°C and an increase in the amount of catalyst Na₂SiO₃·10H₂O from 1.0 wt.% up to 2.0 wt.% the yield of liquid products in comparison with those obtained without catalyst increases from 57.60 wt.% up to 60.50 wt.%, including gasoline fraction from 9.30 wt.% increased by 15.70 wt.%. At the same temperature, with an increase in the amount of catalyst by 1.0 wt. % yield of liquid products from 68 wt.% increased by 78.50 wt.%, and the gasoline fraction from 15.70 wt.% increased by 17.30 wt.%. At 450°C, the yield of liquid products in the presence of 3.0 wt. % the amount of catalyst is 78.50 wt.%, including gasoline fraction 17.30 wt. %, and the output of the diesel fraction at a boiling point of 180-320°C is 61.20 wt. %.

Thus, the optimal process conditions are a temperature of 450°C and 3.0 wt.% of the catalyst Na₂SiO₃· 0H₂O, at which the yield of liquid products increased from 57.6 to 78.5 %.

4. Conclusion

It was found that when heating the emulsion of the feedstock with the catalyst solution, the nanosized crystallites of the catalyst are uniformly distributed in the volume of the feedstock due to the transition from the emulsion to the phase of water vapor and cracking of the feedstock. During the cracking of coke-tar fractions boiling at 180-320°C under conditions of 450°C temperature and a pressure of 5 MPa, the yield of liquid product was 78.5 wt.% including the yield of gasoline fractions 17.3 wt.%. Thus, Coke tar is identified as a potential source of raw materials for the production of motor fuels in the future.

References

1. Kairbekov Zh.K., Maloletnev A.S., Smagulova N.T., Sabitova A.N. // Solid Fuel Chemistry. 2018. V. 52. № 5. P. 320. <https://doi.org/10.3103/S0361521918030047>
2. Rokhina, L.F., Shevchenko, G.C., Rokhin, A.D., Latyshev, V.P., Abstracts of Papers, Russ. Conf., "Deep Processing of Solid Fossil Fuels--Russia's Strategy in the 21st Century", Zvenigorod: Izd. MGUIE, 2007, p. 72.

СОДЕРЖАНИЕ

Уважаемые участники конференции!	4
<i>Buzayev N.A., Aubakirov Ye.A.</i> Production of low sulfur coke from heavy oil residues	5
Каирбеков Ж., Суймбаева С.М., Джелдыбаева И.М., Кайыржанова К.Б. Жидкофазное гидрирование гексена-1 на многокомпонентных скелетных никелевых катализаторах	10
<i>Abdollah Esmaeili, Yermek Aubakirov, Kanapiyeva Fatima Mukhidinovna, Khamkenko Anastassiya, Kalamgali Tanakoz, Maksotova Kuralay, Buzayev Nurdaulet Amanzholuly.</i> Applications of catalysts in oil and gas industry	12
<i>Abdollah Esmaeili, Yermek Aubakirov, Kanapiyeva Fatima Mukhidinovna, Khamkenko Anastassiya, Kalamgali Tanakoz, Maksotova Kuralay.</i> Technologies for removing sulfur from heavy crude oil	16
<i>Abdollah Esmaeili, Yermek Aubakirov, Kanapiyeva Fatima Mukhidinovna, Khamkenko Anastassiya, Kalamgali Tanakoz, Maksotova Kuralay.</i> Polymer gel design, production and injection into oil producing interval of a sandstone reservoir to prevent extra produced water	21
<i>Баршабаева А.О., Аубакиров Е.А.</i> Влияние кавитационного воздействия на физико-химические свойства мазута	27
<i>Смагулова И.А., Бакирова Б.С., Акбаева Д.Н., Татыханова Г.С., Қудайбергенов С.Е., Шахворостов А.В.</i> Окисление алифатических спиртов каталазой, инкапсулированной в макропористую матрицу полиамфолитического криогеля	30
<i>Baltabayeva B.K., Kubasheva Zh.</i> Preparation of silver supporting nanocomposites for wound dressing materials	35
<i>Мухаметжанова А.А., Шаяхметова Р.А., Степаненко А.С., Осипов П.А., Акбаева Д.Н.</i> Извлечение магния из техногенных хризотил-асбестовых отходов месторождения Житикара	36
<i>Supiyeva Zh.A., Zholdaskaliyeva A.K., Tangirbergen K.N., Pavlenko V.V., Bakirova B.S.</i> The effect of carbon porosity on the phase transitions and polymorphism of ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	39
<i>Туктин Б.Т., Темирова А.М., Омарова А.А.</i> Превращение пропан-бутановой фракции в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах	42
<i>Овчинникова Д.А., Коскин А.П., Баннов А.Г.</i> Окисление монооксида углерода в присутствии металл нанесённых систем на основе майенита	43
<i>Shakiyeva T.V., Sassykova L.R., Khamlenko A.A., Dossutova B.T., Sassykova A.R., Muratova A., Zhumagali M., Zhakirova N.K., Abildin T.S.</i> Composite catalysts for the catalytic processing of fuel oil	45
<i>Абик Н.А., Смагулова Н.Т.</i> Получение битума из угля шубаркольского месторождения	47
<i>Сейтжан Р.С.</i> Исследование средней фракции, полученной при ультразвуковой кавитационной обработке первичной каменноугольной смолы	50
<i>Shalmagambetov K.M., Vavasori A., Zhaksylykova G.Zh., Kanapiyeva F.M., Kudaibergenov N.Zh., Bulybayev M.Y., Almatkyzy P., Mamyrkhan D.B.</i> Hydro-etoхуcarbonylation of cyclohexene in the presence PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ -PPh ₃ -AlCl ₃ system	52
<i>Ильина Е.В., Бедило А.Ф., Левашов Р.И., Кенжин Р.М., Ведягин А.А.</i> Синтез и окислительные свойства Pd/MgO катализаторов	54
<i>Бедило А.Ф., Шуваракова Е.И., Ильина Е.В.</i> Разработка методов синтеза высокодисперсных алюминатов кальция и катализаторов на их основе	57

<i>Висурханова Я.А., Соболева Е.А., Иванова Н.М., Бейсенбекова М.Е.</i> Влияние катионов меди на способность смешанного феррита цинка-меди к восстановлению и его электрокаталитические свойства	60
<i>Kaumenova G.N., Xanthopoulou G., Aubakirov Y.A., Sarsenova R.O., Sovetbek Y.K., Kazybekkyzy N., Manabayeva A., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S.</i> Composite materials based on La–Mg–Mn–Ni–Al in catalytic oxidative reforming of methane	63
<i>Алимуханбетова М.М., Абдюсупов Г.Г., Кадирбеков К.А., Югай О.К., Серебрянская А.П., Абюров А.Ж.</i> Кислотные свойства каталитически умных систем «нанометалл-полимер-природный цеолит» для синтеза высокооктановых добавок	66
<i>Сыздыкова Л.И., Нуртазина Н.Д., Ерденбекова А.Н.</i> Кинетика выщелачивания хвостов обогащения медных руд растворами соляной кислоты и гипохлорита натрия	67
<i>Капустин А.А., Островский Ю.В., Заборцев Г.М.</i> Анализ работы каталитической установки селективного окисления аммиака	70
<i>Zhang X., Alaidar Y., Kazybekkyzy N., Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Murzin D.Y., Maki-Arvela P.</i> Production of syngas over Ni-Co catalyst prepared by solution combustion synthesis method	72
<i>Zhakirova N.K., Salakhov R.Kh., Nasim Zh.K., Bakyt A.M., Sassykova L.R., Seilkhanov T.M.</i> Technology for transformation of high-viscosity and high-paraffin oil raw materials using electromagnetic processing	75
<i>Островский Ю.В., Заборцев Г.М.</i> Пламенное обезвреживание жидких органических отходов	80
<i>Островский Ю.В., Заборцев Г.М.</i> Беспламенное обезвреживание твёрдых органических отходов	81
<i>Abdrasilova A.K., Umbetkaliyeva K.M., Zakirov Zh.E., Vassilina G.K., Dosmail T.Sh.</i> Synthesis and physico-chemical characteristics of catalysts based on mesoporous aluminosilicates	82
<i>Тяпкин П.Ю., Рычков Д.А., Асанбаева Н.Б., Уваров Н.Ф.</i> Использование методов компьютерного моделирования для расчета энергии деформации иона тетра-н-бутиламмония	84
<i>Konusraev S.R., Shaimardan M., Nurlan A., Abildin T.S., Suleimenov Y.Y.</i> Development of new carbon supports for rhodium in the creation of benzene hydrogenation catalysts	85
<i>Баранчиева З.Е., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б.</i> Сорбционные характеристики материалов на основе цеолита и шамотной глины	87
<i>Кребаева Л.У., Есенбаева А.Н., Конуспаев С.Р.</i> Получение длинноцепных α -олефинов крекингом парафина на гпк, нанесенном на модифицированный природный цеолит	88
<i>Дузелбаева С.Д., Ахатова З.С., Касенова Б.А., Конуспаев С.Р.</i> Методы выделения шерстного жира из промывных вод. Получение ланолина, глубокая переработка шерстного жира	90
<i>Omirezakova A.T., Maksotova K.S., Smagulova I.A., Bakirova B.S.</i> Metal organic frameworks based on copper(II) compounds in catalysis	92
<i>Ермекбаева Г.Т.</i> Получение кокса улучшенного качества гидрооблагораживанием каменноугольной смолы	94
<i>Kubasheva Zh.B., Ospanova A.K.</i> Synthesis and characterization of silver/diatomite nanocomposite	96
<i>Makhambetov A.Y., Azilkhanov N.D.</i> Assessment of CO ₂ flooding as enhanced oil recovery	97
<i>Derevschikov V.S., Selyutina O.Y.</i> Water-soluble polymers as the enhancers of CO ₂ sorption by lime-based sorbents	102
<i>Отынишиев Е.Б., Смагулова Н.Т.</i> Гидрооблагораживание озонированной каменноугольной смолы	103

<i>Токсанбай А., Кубашева Ж.Б.</i> Получение серебросодержащие мультислои на основе модифицированных глинистых материалов.....	107
<i>Попов М.В., Коган В.М., Максимов В.В., Иванова И.И.</i> Синтез катализаторов гетерофазным золь-гель методом и сплавлением солей металлов для процесса каталитического разложения метана.....	108
<i>Аубакиров Е., Ахметова Ф., Ташмухамбетова Ж., Сасыкова Л., Курмангалиева А., Каламгали Т.</i> Применение природного цеолита для переработки полимерных отходов.....	108
<i>Рахым А.Б., Сейлханова Г.А.</i> Оценка влияния обработки хлоридом натрия и соляной кислотой на физико-химические характеристики шамотной глины.....	111
<i>Omirezakova A.T., Maksotova K.S., Suleimenova A.A., Smagulova I.A., Bakirova B.S.</i> Environmentally friendly method of organophosphorus compounds synthesis.....	114
<i>Капариева F.M., Kudaibergenov N.Zh., Zhaksylykova G.Zh., Tursynkhankyzy M.</i> Carboxylation of hydroxyarenes with potassium ethyl carbonate.....	116
<i>Лазаренко Н.С., Каплин Н.Д., Воробьева Е.Е., Лысиков А.И.</i> Исследование влияния органических добавок на 3-D структурированные катализаторы гидропереработки гудрона и мазута.....	117
<i>Загоруйко А.Н.</i> Современные функциональные материалы и технологии на их основе для решения природоохранных задач в промышленности, энергетике и транспорте.....	120
<i>Наурызбай А.Х., Мухит А.Т., Керимкулова М.Ж., Сейиткан К., Мусабеков К.Б.</i> Стабилизация водо-угольной суспензии.....	121
<i>Антонов И.М., Варанд А.В., Михайленко М.А., Ельцов И.В., Брызгин А.А., Смирнов Е.Б., Толочко Б.П.</i> Исследование синтеза сополимера изодецил и бензил метакрилатов после радиационного инициирования.....	122
<i>Антонов И.М., Варанд А.В., Михайленко М.А., Ельцов И.В., Брызгин А.А., Смирнов Е.Б.</i> Электроизолирующий композит на основе радиационно-полимеризованного сополимера изодецилметакрилата и бензилметакрилата с w обладающий максимальной плотностью.....	124
<i>Матвеева А.С., Городецкий Д.В., Окопуб А.В.</i> Оптимизация параметров плазмостимулированного CVD-синтеза гибридных пленок алмаз / углеродные нанотрубки на кремниевых подложках.....	127
<i>Коледова Е.С., Юхин Ю.М.</i> Получение висмут-аммоний цитрата.....	128
<i>Полубояров В.А., Черепанов А.Н., Кузнецов В.А., Коротаева З.А., Жданок А.А.</i> Влияние карбид кремниевых модификаторов на физико-механические свойства серого чугуна и чугуна с шаровидным графитом.....	130
<i>Симоненко Е.В., Зима Т.М.</i> Исследование процессов ионного обмена $Na^+ \rightarrow Li^+$ и химического взаимодействия одномерных слоистых структур $Na_2Ti_3O_7$ с водным раствором гидроксида лития.....	134
<i>Петрова Ю.Ю., Севастьянова Е.В., Булатова Е.В., Матейшина Ю.Г.</i> Магнитные сорбционные материалы для извлечения органических анионов из водных растворов.....	136
<i>Григорьев В.Д., Восмерилов С.В.</i> Исследование механохимического взаимодействия вольфрама с жидким галлием.....	137
<i>Герус Ю.Ю., Ильина Е.В., Бедило А.Ф., Баннов А.Г.</i> Синтез алюминатов кальция по аэрогельной методике.....	140
<i>Цимбулова Е.А., Попов С.А.</i> Синтез гибридных производных урсоловой кислоты и изучение их антиоксидантной активности методом DPPH.....	143
<i>Дроздов В.О., Чесноков А.Е., Смирнов А.В.</i> Получение композиционных частиц порошка Ti – 25 вес.% TiN для использования в ГТН и ХГН механической обработкой в планетарной мельнице.....	145

<i>Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Баннов А.Г., Апарнев А.И.</i> Оптимизация температуры получения порошкового композиционного материала V_4C-ZrB_2 карбидоборным методом.....	147
<i>Видюк Т.М., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Гаврилов А.И., Ухина А.В., Буланова У.Э.</i> Получение композитов TiC-Cu электроискровым спеканием смесей Ti-Cu-C(сажа) и Ti-Cu-C(графит)	151
<i>Трегубова К.В., Бедило А.Ф., Шуваракова Е.И.</i> Синтез и исследование алюминатов кальция C12A7 и катализаторов Pd/C12A7	153
<i>Железнов Д.И., Цыганов А.Р., Викулова М.А., Горшков Н.В.</i> Электрод суперконденсатора на основе восстановленного оксида графена.....	156
<i>Даминов А.С., Коледова Е.С., Мищенко К.В., Юхин Ю.М.</i> Гидролитический процесс переработки висмута с получением соединений	159
<i>Хасенова К.М., Восмерилов С.В.</i> Изучение устойчивости сверхвысокомолекулярного полиэтилена к механохимическому и радиационному воздействию.....	161
<i>Рогожников Н.А.</i> Адсорбция иона SCN^- на грани Au(111).....	164
<i>Антропова К.А., Калугина Я.Г., Черкасова Н.Ю.</i> Влияние содержания $SrAl_{12}O_{19}$, сформировавшегося в процессе спекания, на характеристики оксидной керамики.....	166
<i>Квашин В.И., Дудина Д.В., Леган М.А., Анисимов А.Г.</i> Электроискровое спекание и ковка композиционного материала с алюминиевой матрицей, упрочненного частицами металлического стекла $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$	168
<i>Петухова В.В., Доровских С.И.</i> MOCVD Pt, Ir – покрытий для медицинских приложений	169
<i>Лавренова Л.Г.</i> Магнитно- и биологически активные координационные соединения железа(II) и меди(II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами	172
<i>Калижникова Е.Е.</i> Синтез N-метилпроизводных фторированных бромсодержащих хинолин-2-онов	173
<i>Удалова Т.А., Восмерилов С.В., Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</i> Механохимический синтез и восстановление сложных оксидов ниобия и тантала магнием....	176
<i>Хертек Ч.Э., Волженин А.В., Уваров Н.Ф.</i> Атомно-абсорбционное определение благородных металлов в геологических и технологических объектах с использованием двухстадийной зондовой атомизации	179
<i>Овчинникова С.Н., Александрова Т.П.</i> Влияние природы концевой группы алкантиолов на электрохимическую стабильность и блокирующую способность самоорганизованных нанопленок на золотом электроде	180
<i>Dudina D.V., Vidyuk T.M., Korchagin M.A., Gavrilov A.I., Ukhina A.V., Bokhonov B.B., Anisimov A.G.</i> Spark plasma sintering features of ball-milled powders: experimental results and discussion.....	183
<i>Мищенко К.В., Юхин Ю.М.</i> Синтез наноразмерных частиц висмута в среде этиленгликоля из формиатов	185
<i>Багшиев А.С., Титков А.И., Попов М.П., Воробьев А.М., Немудрый А.П.</i> Разработка композитных электродных материалов на основе наноразмерного оксида никеля и циркония для изготовления топливных элементов при помощи аддитивных технологий.....	190
<i>Михайловская А.В., Мызь С.А., Герасимов К.Б., Кузнецова С.А., Шахтинейдер Т.П.</i> Получение и термическая стабильность смешанных кристаллов бегулина и субериновой кислоты	191
<i>Кокина Т.Е., Агафонцев А.М., Сизинцева К.Д., Комаров В.Ю., Рахманова М.И., Ткачев А.В.</i> Комплексы Zn(II), Cd(II) и Pd(II) с хиральным производным 1,10-фенантролина, содержащим ди-изопропилиден глюкозу: синтез, строение, свойства.....	194

Борисенко Т.А., Логутенко О.А., Титков А.И. Получение наночастиц и нанопластин серебра восстановлением полиолами его солей с оксиэтилированной карбоновой кислотой ..	196
Алексеев Д.В., Матейшина Ю.Г., Хуснутдинов В.Р. Исследование композиционных твердых электролитов $(1-x)\text{LiClO}_4 - x\text{MgAl}_2\text{O}_4$	199
Ухина А.В., Дудина Д.В., Бохонов Б.Б., Самошкин Д.А., Станкус С.В., Сквородин И.Н., Савинцева Д.В. Получение вольфрамсодержащих покрытий на поверхности синтетического алмаза и их влияние на теплопроводность композитов «медь-алмаз»	200
Зима Т.М., Уваров Н.Ф., Матейшина, Н.Ф., Щуров Н.И., Xiaogang W. Гидротермальный синтез частиц катодного материала LiFePO_4	201
Коковкин В.В., Коротаев Е.В., Миронов И.В., Лавренова Л.Г. Спин-кроссовер в комплексах железа(II) с полиазотсодержащими гетероциклическими лигандами в растворах	202
Баннх Д.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Влияние механической обработки иридия на твердофазное взаимодействие с боридом и карбидом вольфрама	205
Ильин И.Ю., Кальный Д.Б. Разработка MOCVD процессов получения иридийсодержащих электрокатализаторов окисления воды	208
Шиндров А.А., Кабанов А.А., Косова Н.В. Кристаллическая структура и электрохимические свойства сульфат-фосфата железа натрия $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$	210
Семькина Д.О., Косова Н.В. Математическое моделирование зарядно-разрядных процессов в литий- и натрий-ионных аккумуляторах	212
Новгородцева О.Н., Зелинский А.Г. Изучение влияния pH на адсорбцию сульфита на золоте	215
Мальбахова И.А., Шубникова Е.В., Титков А.И., Немудрый А.П. Метод получения микротрубчатых никелевых мембран для очистки водорода	218
Мальбахова И.А., Титков А.И., Борисенко Т.Б. Особенности формирования токопроводящих пленок при термическом и лазерном спекании наночастиц серебра	219
Мальбахова И. А., Воробьев А. М., Логутенко О.А., Титков А.И. Получение биметаллических наночастиц медь-никель восстановлением в бензиловом спирте	220
Булина Н.В., Винокурова О.Б., Еремينا Н.В., Просанов И.Ю., Хуснутдинов В.Р., Чайкина М.В. Особенности механохимического синтеза гидроксиапатита допированного ионами меди и цинка	221
Голосов М.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. Влияние различных параметров на процессы твердофазного взаимодействия в системе иридий – карбид кремния	224
Матейшина Ю.Г., Алексеев Д.В., Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты на основе наноалмазов	227
Распопина О.А., Александрова Т.П. Модификация серебром синтетического нетканного материала мейтблаун	228
Ворнакова Е.А., Чжоу В.Р., Первиков А.В., Бакина О.В., Сваровская Н.В., Наумова Л.Б. Органо-неорганические композиты на основе бикомпонентных наночастиц металлов для борьбы с морским биообрастанием	230
Синельникова Ю.Е., Уваров Н.Ф. Применение цитрата цинка для получения углеродных материалов	233
Синельникова Ю.Е., Свистельникова Ю.В., Уваров Н.Ф. Синтез фенолята магния как прекурсора для получения мезопористых углеродных материалов	235
Горбунов Ф.К., Лапин А.В., Бердникова Л.К., Булгаков В.В., Факина А.А. Использование отсева гранитного щебня для получения строительных материалов	237
Васильева Т.А., Уваров Н.Ф. Морфология мезопористых материалов, полученных анодированием олова в различных условиях	240

Чжоу В.Р., Ворнакова Е.А., Бакина О.В., Глазкова Е.А., Сулиз К.В., Наумова Л.Б. Электрический взрыв проводников для получения антибактериальных бикомпонентных наночастиц ZnO-Ag	243
Бердникова Л.К., Горбунов Ф.К., Лапин А.В., Онищенко А.П. Эффективные строительные материалы с использованием техногенных отходов и минерального сырья	246
Брылева Ю.А., Глинская Л.А., Артемьев А.В., Рахманова М.И., Комаров В.Ю., Самсоненко Д.Г. Фото- и триболоминесцентные координационные полимеры Tb(III) и Eu(III) на основе ароматических бисфосфиноксидов	248
Квашина Т.С., Уваров Н.Ф. Синтез карбида титана спеканием без приложения давления	249
Перебийнос А.А., Тимакова Е.В. Получение основного салицилата висмута при переработке азотнокислых растворов	252
Шевченко Н.С., Гусев А.А. Механохимический синтез пьезокерамики Pb ₂ MgWO ₆ с легирующими добавками	254
Потехина Н.А., Тимакова Е.В. Дисперсионный анализ порошков прекурсора основного оксалата висмута для получения β-Bi ₂ O ₃	257
Ковалев И.В., Воробьев А.М., Немудрый А.П., Попов М.П. Исследование зависимости кислородной проницаемости микротрубчатых мембран на основе перовскитоподобных материалов от геометрии газонепроницаемого слоя	259
Подгорнова О.А., Косова Н.В. Влияние состава углеродсодержащих прекурсоров на свойства композиционных катодных материалов LiFe _{0,5} Mn _{0,5} PO ₄ /C	260
Лапекин Н.И., Шестаков А.А., Брестер А.Е., Баннов А.Г. Исследование электрофизических свойств компактированных углеродных наноматериалов	263
Тимакова Е.В., Афонина Л.И. Влияние химической предыстории α-Bi ₂ O ₃ на морфологию получаемого основного сукцината висмута	266
Логинев А.В., Апарнев А.И., Уваров Н.Ф. Синтез нанокompозитов на основе станната стронция	269
Бушуева Е.Г., Турло Е.М., Кладиева Е.В., Тютюньков Д.В., Хамгушкеева Г.В. Влияние концентрации хрома на коррозионностойкость поверхностных слоев хромоникелевой стали	271
Хуснутдинов В.Р., Мальбахова И.В., Уваров Н.Ф. Синтез пористой керамики для керамических биосенсоров	272
Зырянов В.В. Умная кислородная мембрана	274
Головахин В.В., Брестер А.Е., Новгородцева О.Н., Баннов А.Г. Исследование процесса химической обработки углеродных нановолокон для суперконденсаторов	276
Grigorieva V.D. Czochralski growth of Li ₂ MoO ₄ crystals for scintillator applications	278
Rakhmatullayeva D.T., Osipanova A.K., Zhmagul A. Obtaining antibacterial coatings for suture surgical threads	279
Попов М.В., Баннов А.Г., Шестаков А.А., Лапекин Н.И. Исследование пористых углеродных материалов для суперконденсаторов	281
Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г. Полимерные композиционные электролиты на основе CsH ₂ PO ₄	283
Гуськов Р.Д., Пономарева В.Г., Багрянцева И.Н. Исследование протонной проводимости и структурных свойств полимерных электролитов CsH ₅ (PO ₄) ₂ – поливинилбутираль	284
Дормидонова Д.О., Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г. Исследование механической прочности композиционных полимерных электролитов на основе CsH ₂ PO ₄	285
Пономарева В.Г. Протонпроводящие композитные мембраны на основе металл – органических координационных полимеров	286

<i>Улихин А.С., Протазанова О.С., Уваров Н.Ф.</i> Синтез и электрические свойства соединения $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$	287
<i>Семушкина Г.И., Пинаков Д.В., Чехова Г.Н., Асанов И.П., Федосеева Ю.В., Макарова А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.</i> Фотоактивация ацетонитрила в матрице фторированного графита.....	289
<i>Шестаков А.А., Брестер А.Е., Лапкин Н.И. Баннов А.Г.</i> Исследование электрофизических свойств систем эпоксидная смола DER-331/TU и DER-331/TU/МУНТ различных массовых соотношений.....	290
<i>Лаврухина С.А., Федоренко А.Д., Семушкина Г.И.</i> Изучение влияния водородных связей на электронную структуру каликс- и тиакалксаренов методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии.....	293
<i>Уваров Н.Ф., Улихин А.С., Матейшина Ю.Г.</i> Твердые электролиты на основе органических солей замещенного аммония.....	294
<i>Козлова А. В., Шарафутдинов М. Р., Уваров Н. Ф.</i> Исследование фазообразования композитов на основе титаната лития с использованием метода РФА СИ.....	297
<i>Юдина Н.В., Линкевич Е.В., Савельева А.В., Ломовский О.И.</i> Механохимическое восстановление гуматов почв.....	298
<i>Шиянова Р.А., Рахым А.Б., Сейлханова Г.А.</i> Композиционный материал на основе шамотной глины для опреснения соленой воды.....	299
<i>Ussenov N.K., Smagulova N.T.</i> Catalytic processing of distillate fractions of the resin in the presence of finely dispersed catalysts.....	301

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Материалы VII Международной Российско-Казахстанской
научно-практической конференции**

г. Новосибирск, 28-30 апреля 2021 г.

Ответственный редактор *А.И. Апарнев*

Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 20.04.2021. Формат 70 × 100 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 25,15. Печ. л. 19,5. Изд. № 81. Заказ № 470. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20