



ISSN 0869–7698 (Print)
ISSN 3034-5308 (Online)



Российская Академия Наук

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

VESTNIK
OF THE FAR EAST
BRANCH
OF THE RUSSIAN
ACADEMY
OF SCIENCES

2025
4



НАУКА
— 1727 —

ВЕСТНИК



ВЕСТНИК

Научный журнал

Учредители

РАН

ДВО РАН

Журнал основан в 1932 г.

Издание прекращено в 1939 г.,

возобновлено в 1990 г.

ISSN 0869–7698 (Print)

ISSN 3034-5308 (Online)

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО

ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ

АКАДЕМИИ НАУК /

VESTNIK OF THE FAR EAST

BRANCH OF THE RUSSIAN

ACADEMY OF SCIENCES

2025. 4(242)

СОДЕРЖАНИЕ

Синтез, структура и свойства комплексных соединений

Е.И. ВОЙТ, В.Б. ЛОГВИНОВА. Исследование методами колебательной спектроскопии комплексных фторидов галлия(III) с аминокислотой глицином..... 5

Физикохимия поверхности и наноразмерных систем

Д.П. ПОПОВ, М.С. ВАСИЛЬЕВА, В.С. ЕГОРКИН, В.Г. КУРЯВЫЙ. Характеристика и свойства TiO_2-SiO_2-Vi покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования..... 19

А.С. ГНЕДЕНКОВ, В.С. МАРЧЕНКО, А.Д. НОМЕРОВСКИЙ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.К. ИВАНОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Влияние соединений церия в составе гибридных полимерсодержащих покрытий на коррозионную активность магния и его сплавов..... 28

Л.Г. КОЛЗУНОВА, Е.В. ЩИТОВСКАЯ, В.Г. ЕМЕЛЬЯНОВА, В.С. ЕГОРКИН. Электрохимическое формирование нанокompозитов полимер/наночастицы золота и платины..... 40

А.С. ГНЕДЕНКОВ, А.Д. НОМЕРОВСКИЙ, В.С. МАРЧЕНКО, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Формирование фумариатсодержащего smart-покрытия для антикоррозионной защиты магниевго сплава МА8..... 54

Перспективные материалы

Л.Н. ИГНАТЬЕВА, Ю.В. МАРЧЕНКО, Н.Н. САВЧЕНКО, В.А. МАЩЕНКО, А.Г. МИРОЧНИК. Новые оксифторниобатные стекла в системе $CdNbOF_5-BaF_2-ErF_3$ 67

А.К. ЦВЕТНИКОВ, Л.А. МАТВЕЕНКО, В.Г. КУРЯВЫЙ, В.В. КОРОЧЕНЦЕВ, Д.П. ОПРА, А.А. СОКОЛОВ, В.С. ЕГОРКИН, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Синтез, свойства и области применения оксидных, оксофторидных и фторидных углеродных полимеров..... 78

В.Г. КУРЯВЫЙ, И.А. ТКАЧЕНКО, А.В. ГЕРАСИМЕНКО. Синтез сложных оксидов в плазме импульсного высоковольтного разряда..... 97

Химическая технология

Е.Э. ДМИТРИЕВА, Д.Г. ЭПОВ, Д.Х. ШЛЫК, Е.Б. МЕРКУЛОВ, М.А. МЕДКОВ. Комплексная переработка датолитовой руды с использованием флюоритового концентрата и сульфата аммония..... 109

Анализ природных и техногенных объектов

С.И. ИВАННИКОВ, Н.С. МАРКИН, Л.А. ЗЕМСКОВА. Возможности инструментального нейтронно-активационного анализа с радионуклидным источником Cf-252 для определения стратегических металлов в минеральном сырье..... 117

В.П. МОЛЧАНОВ, А.А. ЮДАКОВ. Разработка методов пробоподготовки шлихов титаносных россыпей для извлечения полезных компонентов (Сихотэ-Алинь, Приморье)..... 138

В.С. ШАТИЛОВ, П.А. ЗАДОРЖНЫЙ, С.В. СУХОВЕРХОВ. Пиролиз и хроматомасс-спектрометрия высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов..... 146

А.Е. СИДОРИН, Н.В. ПОЛЯКОВА, С.В. СУХОВЕРХОВ, П.А. ЗАДОРЖНЫЙ, В.А. МАЩЕНКО. Термическое поведение высокомолекулярных нафтеновых кислот..... 160

А.К. ЧЕПАК, А.Ю. МИРОНЕНКО, М.В. ТУТОВ, С.Ю. БРАТСКАЯ. Снижение предела обнаружения Cd^{2+} функционализированными ассоциатами спироиндолинбензопирана с тетрафенилборат-ионом..... 170

Персоналии

В.И. СЕРГИЕНКО. Он был из плеяды победителей!..... 181

Памяти Рувена Лейзеровича Давидовича..... 193

Главный редактор вице-президент РАН академик РАН Ю.Н. КУЛЬЧИН

Заместитель главного редактора В.С. ЖЕРДЕВ

Ответственный секретарь Л.А. РУСОВА

Редакционная коллегия:

- | | |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| акад. РАН А.В. АДРИАНОВ | – научный руководитель (президент) Национального научного центра морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Д.Л. АМИНИН | – зав. лабораторией Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| д. б. н. В.Ю. БАРКАЛОВ | – главный научный сотрудник Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.В. БОГАТОВ
(зам. главного редактора) | – главный ученый секретарь ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН С.Ю. БРАТСКАЯ | – зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Б.А. ВОРОНОВ | – научный руководитель Института водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск |
| акад. РАН С.В. ГНЕДЕНКОВ | – директор Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН А.А. ГОНЧАРОВ | – директор Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Е.И. ГОРДЕЕВ | – научный руководитель Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский |
| акад. РАН Н.А. ГОРЯЧЕВ | – директор Северо-Восточного комплексного научно-исследовательского института им. Н.А. Шило ДВО РАН, Магадан |
| акад. РАН М.А. ГУЗЕВ | – директор Института прикладной математики ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Г.И. ДОЛГИХ | – директор Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. О.В. ДУДАРЕВ | – главный научный сотрудник Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН Ю.Н. ЖУРАВЛЁВ | – научный руководитель Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| д.х.н. А.И. КАЛИНОВСКИЙ | – главный научный сотрудник Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН А.Г. КЛЫКОВ | – зав. отделом Федерального научного центра агроботехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки, Уссурийск |
| акад. РАН Н.Н. КРАДИН | – директор Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН П.В. КРЕСТОВ | – директор Ботанического сада-института ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН С.П. КРЫЖАНОВСКИЙ | – заместитель председателя ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.Л. ЛАРИН | – научный руководитель Института истории, археологии и этнографии народов Дальнего Востока ДВО РАН, Владивосток |
| д.б.н. А.С. ЛЕЛЕЙ | – зав. лабораторией Федерального научного центра биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО РАН, Владивосток |
| д.х.н. А.Г. МИРОЧНИК | – зав. лабораторией Института химии ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН А.Ю. ОЗЕРОВ | – директор Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский |
| чл.-корр. РАН Ю.М. ПЕРЕЛЬМАН | – зам. директора по научной работе Дальневосточного научного центра физиологии и патологии дыхания, Благовещенск |
| чл.-корр. РАН С.В. ПРАНЦ | – зав. отделом Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.И. СЕРГИЕНКО | – советник РАН, Владивосток |
| акад. РАН В.А. СТОНИК | – научный руководитель Тихоокеанского института биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН, Владивосток |
| чл.-корр. РАН Е.Я. ФРИСМАН | – научный руководитель Института комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН, Биробиджан |
| акад. РАН А.И. ХАНЧУК | – научный руководитель Дальневосточного геологического института ДВО РАН, Владивосток |
| д.г.-м.н. Р.Б. ШАКИРОВ | – зам. директора по научной работе Тихоокеанского океанологического института им. В.И. Ильичёва ДВО РАН, Владивосток |



ВЕСТНИК

Scientific journal

Founders

RAS

FEB RAS

The journal was found in 1932

The publication was discontinued in 1939,
was resumed in 1990

ISSN 0869–7698 (Print)

ISSN 3034-5308 (Online)

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК /
VESTNIK OF THE FAR EAST
BRANCH OF THE RUSSIAN
ACADEMY OF SCIENCES

2025. 4(242)

CONTENTS

Synthesis, structure and properties of complex compounds

E.I. VOIT, V.B. LOGVINOVA. Vibrational spectroscopy study of complex gallium(III) fluorides with amino acid glycine 5

Physical chemistry of surface and nanosized systems

D.P. POPOV, M.S. VASILYEVA, V.S. EGORKIN, V.G. KURYAVYI. Characteristics and properties of TiO₂-SiO₂-Bi coatings on titanium formed by plasma electrolytic oxidation..... 19

A.S. GNEDENKOV, V.S. MARCHENKO, A.D. NOMEROVSKII, S.L. SINEBRYUKHOV, V.K. IVANOV, S.V. GNEDENKOV. Effect of cerium compounds in hybrid polymer-containing coatings on the corrosion activity of magnesium and its alloys 28

L.G. KOLZUNOVA, E.V. SHCHITOVSKAYA, V.G. EMELYANOVA, V.S. EGORKIN. Electrochemical formation of polymer/gold and platinum nanoparticle nanocomposites 40

A.S. GNEDENKOV, A.D. NOMEROVSKII, V.S. MARCHENKO, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Formation of fumarate-containing smart coating for anti-corrosion protection of magnesium alloy MA8..... 54

Advanced materials

L.N. IGNATIEVA, Yu.V. MARCHENKO, N.N. SAVCHENKO, V.A. MASHCHENKO, A.G. MIROCHNIK. New oxyfluoroniobate glasses in CdNbOF₅-BaF₂-ErF₃ systems..... 67

A.K. TSVETNIKOV, L.A. MATVEENKO, V.G. KURYAVYI, V.V. KOROCHEVSEV, D.P. OPRA, A.A. SOKOLOV, V.S. EGORKIN, S.V. GNEDENKOV. Synthesis, properties and applications of oxide, oxo-fluoride and fluoride carbon polymers 78

V.G. KURYAVYI, I.A. TKACHENKO, A.V. GERASIMENKO. Synthesis of complex oxides in plasma of pulsed high-voltage discharge 97

Chemical technology

E.E. DMITRIEVA, D.G. EPOV, D.Kh. SHLYK, E.B. MERKULOV, M.A. MEDKOV. Comprehensive processing of the datolite ore using fluorite concentrate and ammonium sulphate 109

Analysis of natural and man-made objects

S.I. IVANNIKOV, N.S. MARKIN, L.A. ZEMSKOVA. The possibilities of instrumental neutron activation analysis with the radionuclide source Cf-252 for the determination of strategic metals in mineral raw materials 117

V.P. MOLCHANOV, A.A. YUDAKOV. Development of methods for sample preparation of titanium-bearing placer slurry for extraction of useful components (Sikhote-Alin, Primorye)..... 138

V.S. SHATILOV, P.A. ZADOROZHNY, S.V. SUKHOVERKHOV. Pyrolysis and chromatomass spectrometry of high-molecular-weight and low-molecular-weight polytetrafluoroethylenes..... 146

A.E. SIDORIN, N.V. POLYAKOVA, S.V. SUKHOVERKHOV, P.A. ZADOROZHNY, V.A. MASHCHENKO. Thermal behavior of high-molecular-weight naphthenic acids 160

A.K. CHEPAK, A.Yu. MIRONENKO, M.V. TUTOV, S.Yu. BRATSKAYA. Lowering the detection limit of Cd²⁺ using functionalized associates of spiro[indoline-benzopyran] with tetraphenylborate ion..... 170

Personalities

VI. SERGIENKO. He was from the galaxy of winners! 181

In memory of Ruven Leizerovich Davidovich 193

Chief Editor Yu.N. KULCHIN, Academician of RAS, Vice-President of RAS

Deputy Chief Editor V.S. ZHERDEV

Executive Secretary L.A. RUSOVA

Editorial staff:

A.V. ADRIANOV, Academician of RAS	– Research Supervisor (President), A. V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS, Vladivostok
D.L. AMININ, Corresponding Member of RAS	– Chief of Laboratory, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
V.Y. BARKALOV, Doctor of Biological Sciences	– Principal Researcher, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok
V.V. BOGATOV, Academician of RAS (Deputy Chief Editor)	– Chief Scientific Secretary, FEB RAS, Vladivostok
S.Yu. BRATSKAYA, Corresponding Member of RAS	– Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
G.I. DOLGIKH, Academician of RAS	– Director, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
O.V. DUDAREV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences	– Chief Researcher, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
E.Ya. FRISMAN, Corresponding Member of RAS	– Research Supervisor, Institute of Complex Analysis of Regional Problems, FEB RAS, Birobidzhan
S.V. GNEDENKOV, Academician of RAS	– Director, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
A.A. GONCHAROV, Corresponding Member of RAS	– Director, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok
E.I. GORDEEV, Academician of RAS	– Research Supervisor, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky
N.A. GORYACHEV, Academician of RAS	– Director, N. A. Shilo North-East Interdisciplinary Scientific Research Institute FEB RAS, Magadan
M.A. GUZEV, Academician of RAS	– Director, Institute of Applied Mathematics, FEB RAS, Vladivostok
A.I. KALINOVSKY, Doctor of Chemistry	– Principal Researcher, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
A.I. KHANCHUK, Academician of RAS	– Research Supervisor, Far East Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok
A.G. KLYKOV, Academician of RAS	– Head of the Department, Federal Scientific Center of Agrobiotechnology in the Far East named after A.K. Chaika, Ussuriysk
N.N. KRADIN, Academician of RAS	– Director, Institute of History, Archaeology and Ethnology of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok
P.V. KRESTOV, Corresponding Member of RAS	– Director, Botanical Garden-Institute, FEB RAS, Vladivostok
S.P. KRYZHANOVSKIY, Corresponding Member of RAS	– Deputy Chairman of FEB RAS, Vladivostok
V.L. LARIN, Academician of RAS	– Research Supervisor, Institute of History, Archaeology and Ethnography of the Peoples of the Far East, FEB RAS, Vladivostok
A.S. LELEJ, Doctor of Biological Sciences	– Chief of Laboratory, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok
A.G. MIROCHNIK, Doctor of Chemistry	– Chief of Laboratory, Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
A.Yu. OSEROV, Corresponding Member of RAS	– Director, Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky
Yu.M. PERELMAN, Corresponding Member of RAS	– Deputy Director for Science, Far Eastern Scientific Center of Physiology and Pathology of Respiration, Blagoveshchensk
S.V. PRANTS, Corresponding Member of RAS	– Head of the Department, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
V.I. SERGIENKO, Academician of RAS	– Advisor of RAS, Vladivostok
R.B. SHAKIROV, Doctor of Geological-Mineralogical Sciences	– Deputy Director for Research, V.I. Il'ichev Pacific Oceanological Institute, FEB RAS, Vladivostok
V.A. STONIK, Academician of RAS	– Research Supervisor, G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, FEB RAS, Vladivostok
B.A. VORONOV, Corresponding Member of RAS	– Research Supervisor, Institute of Water and Ecological Problems, FEB RAS, Khabarovsk
Yu.N. ZHURAVLEV, Academician of RAS	– Research Supervisor, Federal Scientific Center of the East Asia Terrestrial Biodiversity, FEB RAS, Vladivostok

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Научная статья

УДК 548.75, 543.424.2: (541.49+546.681)

DOI: 10.7868/S3034530825040013

Исследование методами колебательной спектроскопии комплексных фторидов галлия(III) с аминокислотой глицином

Е.И. Войт✉, В.Б. Логвинова

Елена Ивановна Войт

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

evoit@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Вера Богдановна Логвинова

кандидат химических наук, научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

logvinova@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-3792-0559>

Аннотация. Методами колебательной спектроскопии изучена система $\text{Gly-GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O(HF)}$. Получен ряд комплексных фторидов галлия(III): $(\text{GlyH})_3[\text{GaF}_6]$, $(\text{GlyH})(\text{Gly} \cdots \text{GlyH})[\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{GlyH})_6[\text{GaF}_5\text{-F-GaF}_5] \cdot \text{F}$ и $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Проанализированы колебательные (ИК, КР) спектры полученных соединений, проведены отнесения полос. В структурах всех изученных соединений установлено искаженное октаэдрическое строение анионов, при этом внешнесферные катионы глицина находятся в протонированном состоянии.

Ключевые слова: аминокислота, глицин, комплексный фторид галлия(III), ИК и КР спектры

Для цитирования: Войт Е.И., Логвинова В.Б. Исследование методами колебательной спектроскопии комплексных фторидов галлия(III) с аминокислотой глицином // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 5–18. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040013>

Благодарности. Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Р.Л. Давидовичу (ИХ ДВО РАН) за консультативную поддержку в работе и полезные замечания.

Финансирование. Работа была выполнена в рамках государственного задания № 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки (государственное задание FWFN 2025-0005 Института химии ДВО РАН).

Vibrational spectroscopy study of complex gallium(III) fluorides with amino acid glycine

E.I. Voit, V.B. Logvinova

Elena I. Voit

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
evoit@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3709-2944>

Vera B. Logvinova

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
logvinova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3792-0559>

Abstract. The Gly–GaF₃·3H₂O–H₂O(HF) system was studied by vibrational spectroscopy methods. A number of complex gallium(III) fluorides were obtained: (GlyH)₃[GaF₆], (GlyH)(Gly··GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O, (GlyH)₆[GaF₅–F–GaF₅]·F and (GlyH)[GaF₄(H₂O)₂·0,5H₂O]. The vibrational (IR, Raman) spectra of the obtained compounds were analyzed, and band assignments were made. A distorted octahedral structure of the anions was established in the structures of all the obtained compounds, with the outer-sphere glycine cations being in the protonated state, with the outer-sphere glycine cations being in the protonated state.

Keywords: amino acid, glycine, complex fluoride of gallium(III), IR and Raman spectra

For citation: Voit E.I., Logvinova V.B. Vibrational spectroscopy study of complex gallium(III) fluorides with amino acid glycine. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):5-18. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040013>

Acknowledgments. The authors express their gratitude to Doctor of Sciences in Chemistry, Professor [R.L. Davidovich] (Institute of Chemistry, FEB RAS) for advisory support in the work and useful comments.

Funding. The work was carried out within the framework of state assignment No. 0265-2021-0001 of the Institute of Chemistry, FEB RAS, support from the Ministry of Education and Science (state assignment FWFN 2025-0005 of the Institute of Chemistry, FEB RAS).

Введение

Координационные соединения металлов с простейшими аминокислотами представляют значительный интерес в связи с их важной ролью в биологических процессах. Ранее впервые синтезирован и структурно исследован ряд фторидных комплексных соединений металлов III–V групп Периодической системы с простейшей аминокислотой – глицином, получены и структурно исследованы комплексные фториды (GlyH)₂ZrF₆ [1], (GlyH)SbF₄ [2],

(GlyH)₂NbOF₅ [3], (GlyH)ZrF₅·2H₂O [4, 5] и (GlyH)₃[InF₆] [6]. Изучено также первое фтори-доалюминатное соединение (GlyH)(Gly···GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O [7].

Сведения о комплексных фторидах галлия(III) с аминокислотами в литературе немногочисленны, а исследования методами колебательной спектроскопии не систематизированы и встречаются редко. В [8] кратко сообщено о синтезе фторидных комплексных соединений галлия(III) с β-аланином: (β-AlaH)[GaF₄(H₂O)₂]·0,5H₂O и (β-AlaH)₂[GaF₅(H₂O)]·2H₂O, которые согласно результатам рентгенографического исследования изотипны соответствующим по составу структурно исследованным комплексным фторидам индия(III).

Ранее нами в работе [9] с целью восполнения имевшегося пробела по синтезу и исследованию свойств комплексных фторидов металлов с аминокислотами методом мольных отношений компонентов, используя рентгенографический и термогравиметрический анализы, была изучена система Gly–GaF₃·3H₂O–H₂O(HF). В указанной системе было получено четыре различных по составу комплексных фторида галлия(III): (GlyH)₃[GaF₆], (GlyH)(Gly···GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O, (GlyH)₆[GaF₅–F–GaF₅]·F и (GlyH)[GaF₄(H₂O)₂]·0,5H₂O [9]. В этой же работе лишь обзорно рассмотрены ИК спектры синтезированных соединений.

Учитывая крайне разрозненные данные по исследованию методами колебательной спектроскопии координационных соединений металлов с простейшими аминокислотами, в настоящей работе с целью систематизации и обобщения данных в этом классе соединений методами ИК и КР спектроскопии проведено исследование ряда соединений (GlyH)₃[GaF₆] (I), (GlyH)(Gly···GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O (II), (GlyH)₆[GaF₅–F–GaF₅]·F (III) и (GlyH)[GaF₄(H₂O)₂]·0,5H₂O (IV).

Экспериментальная часть

Синтез исследованных соединений проведен взаимодействием GaF₃·3H₂O в водном растворе фтористоводородной кислоты (1:1) и глицина в интервале мольных отношений 1:1–1,25:1, 2–4:1 по методике, описанной в [9].

ИК спектры соединений I–IV зарегистрированы на спектрометре IR Affinity-1 (Shimadzu) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ на стекле KRS-5 с образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле. КР спектры поликристаллических образцов записаны в области 3500–80 см⁻¹ на спектрометре Bruker RFS100/S с разрешением 4 см⁻¹.

Результаты и обсуждение

Строение соединений I–IV

Состав и строение соединений I–IV установлены на основании рентгенографического анализа и сопоставления полученных результатов с рентгенографическими данными структурно изученных соответствующих по составу комплексных фторидов алюминия(III) и индия(III) с аминокислотами [9].

Соединение (GlyH)₃[GaF₆] (I) изотипно комплексному фториду (GlyH)₃[InF₆] (пр. гр. \bar{R}_3 , $Z = 6$), кристаллическая структура которого образована изолированными слегка искаженными по оси третьего порядка октаэдрическими анионами [InF₆]³⁻ и катионами глициния GlyH⁺ [6]. Водородными связями O–H···F и N–H···F катионы и анионы объединены в трехмерный каркас.

Комплексный фторид (GlyH)(Gly···GlyH)[GaF₅(H₂O)]·H₂O (II) изотипен соединению (GlyH)(Gly···GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O (пр. гр. $P21/n$, $Z = 4$) [7]. Структура (GlyH)(Gly···GlyH)[AlF₅(H₂O)]·H₂O образована мономерным (GlyH⁺) и димерным (Gly···GlyH⁺) катионами глициния, анионами [AlF₅(H₂O)]²⁻ и кристаллизационными молекулами H₂O. Можно полагать, что аналогичную структуру должно иметь и синтезированное изотипное фторидное координационное соединение II. Димерный катион (Gly···GlyH⁺) образован сильной водородной связью O–H···O (O···O 2,504 Å) между гидроксильной группой катиона GlyH⁺ и карбонильным атомом кислорода карбоксилатной группы COO⁻ молекулы глицина.

Согласно данным РФА, комплексный фторид $(\text{GlyH})_6[\text{Ga}_2\text{F}_{11}]\cdot\text{F}$ (**III**) изотипен аналогичному по составу комплексному фториду алюминия с аминокислотой саркозином $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]\cdot\text{F}$ (пр. гр. *Pbca*, $Z = 8$) [10]. В независимой части кристаллической структуры $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]\cdot\text{F}$ содержатся шесть катионов аминокислоты, димерный комплексный анион состава $[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5]^{5-}$ и фторидный анион F^- .

Соединение $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**IV**) структурно изотипно аналогичному по составу комплексному соединению индия(III) с β -аланином [8]. Подобно $(\beta\text{-AlaH})[\text{InF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (пр. гр. *C2/c*, $Z = 8$) предположительно структура $(\text{GlyH})[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ образована комплексными анионами $[\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, катионами GlyH^+ и молекулами кристаллизационной H_2O .

Полученные комплексные фториды галлия(III) с глицином **I–IV** относятся к анионным координационным соединениям. Они построены из катионов глициния и различными по составу комплексными фторидными анионами Ga(III) . В соединениях **I**, **III** и **IV** содержатся мономерные катионы GlyH^+ , а в структуре **II** наряду с мономерным катионом GlyH^+ присутствует димерный катион $(\text{Gly}\cdots\text{GlyH}^+)$. Катион GlyH^+ является простейшим катионом аминокислоты. Он состоит из карбоксильной COOH , протонированной аминной NH_3^+ - и CH_2 -групп. Положительный заряд катиона сосредоточен на аминной группе ($^+\text{NH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$).

Колебательная спектроскопия

В представленной работе ИК и КР спектры соединений **I–IV** рассмотрены отдельно в двух областях для колебаний внешнесферных катионов глициния ($4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$) и комплексных фторидных анионов Ga(III) ($600\text{--}80\text{ см}^{-1}$).

Спектры катионов глициния

На основании известных данных [11–14] в экспериментальных колебательных спектрах соединений **I–IV** (рис. 1) можно выделить полосы колебаний внешнесферных катионов глициния и провести их отнесение (табл. 1).

В ИК спектрах **I–IV** в области $3600\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ наблюдается уширенная слаборазрешенная полоса со сложным контуром. В эту частотную область попадают валентные растяжения связей N-H , C-H и O-H функциональных групп NH_3^+ , CH_2 , COOH катионов. Присутствие в составе соединений **II** и **IV** кристаллизационных и координированных молекул H_2O делает эту полосу более интенсивной и дополнительно размывает (сглаживает) спектр. Появление в спектрах **II** и **IV** уширенных полос либрационных колебаний в области $1000\text{--}800$ и $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$ и заметные максимумы в области валентных колебаний ~ 3450 и 3410 см^{-1} в спектре **II** и $\sim 3350\text{ см}^{-1}$ в спектре **IV** позволяют отнести их к колебаниям OH -групп координированных молекул H_2O , образующих в структурах соединений сильные H -связи ($\sim 2,5\text{--}2,6\text{ \AA}$). Присутствие кристаллизационных молекул H_2O в составах **II** и **IV** влияет лишь на фоновую интенсивность спектров, особенно заметную в области деформационных колебаний молекул H_2O в ИК спектре.

Ниже 3400 см^{-1} в ИК спектрах всех исследуемых соединений проявляются слабо структурированные полосы, которые относятся к валентным колебаниям протонированных аминогрупп катионов (см. рис. 1), перекрывающихся с аналогичными полосами CH_2 -групп. В соответствии с данными [12, 13] полосы поглощения средней полуширины в ИК спектрах **I–IV** в области $3340\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям $\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$ (см. табл. 1), а моды $\nu_{\text{s}}\text{NH}_3^+$ вносят вклад в низкочастотное крыло в диапазоне $2880\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, предполагая участие протонированных групп NH_3^+ в H -связях. В КР спектрах **I–IV** колебания групп NH_3^+ малоинтенсивны вследствие низкой поляризуемой N-H -связей. Полосы деформационных колебаний $\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$ и $\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$ в спектрах **I–IV** лежат в диапазонах $1645\text{--}1598\text{ см}^{-1}$ и $1545\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. А набор полос в диапазоне $1320\text{--}1300$ и $1140\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ отвечает внеплоскостным деформационным колебаниям ωNH_3^+ , которые также смешиваются с близкими по энергии аналогичными модами CH_2 -групп.

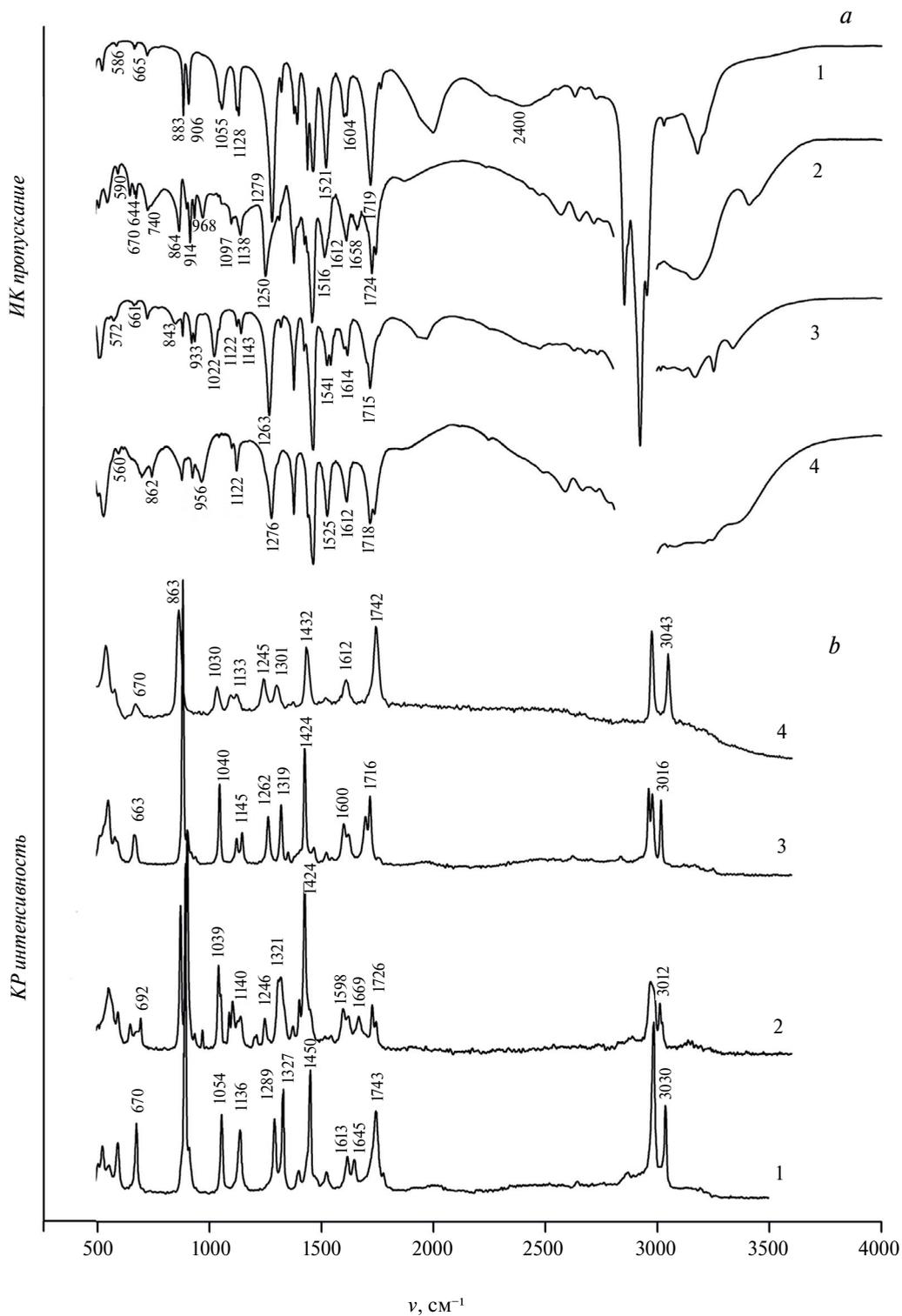


Рис. 1. ИК (a) и КР (b) спектры соединений: I (1), II (2), III (3) и IV (4)

Таблица 1

Экспериментальные колебательные частоты ИК и КР спектров комплексных соединений I–IV в области колебаний катионов и их отнесение (см⁻¹)

I		II		III		IV		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
		3450 пл 3410 с ш				3350 ш с		$\nu\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$
3200 пл 3180 с	3191 сл	3165 с 3100 ш пл	3221 сл 3104 сл	3336 ср 3251 ср 3167 ср	3249 сл 3166 сл 3117 сл	3250 сл 3207 сл	3260 сл 3139 сл	$\nu_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
3030 сл	3030 ср	3013 сл	3024 сл 3012 с	3043 сл 3014 сл	3016 с	3045 сл	3045 ср	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$
2924 с	2984 с		2986 сл 2965 с		2978 с 2960 с		2975 с	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$
2728 сл 2632 сл	2868 сл 2643 сл	2717 сл 2654 сл	2884 сл	2733 сл 2679 сл 2625 сл	2832 сл 2620 сл	2785 сл 2725 сл 2665 сл	2845 сл 2665 сл	$\nu_{\text{s}}\text{NH}_3^+$ ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$)
1745 сл 1719 с	1743 с	1744 ср 1724 с	1741 ср 1726 ср	1715 с 1703 пл	1716 с 1700 ср	1736 ср 1718 с	1742 с 1717 пл	$\nu\text{C}=\text{O}$
		1658 сл	1669 ср					νCOO^-
1604 с ср 1601 с ср	1645 ср 1613 ср	1612 ср	1621 сл 1598 ср	1614 ср 1601 сл	1623 сл 1600 ср	1612 ср	1612 ср	$\delta_{\text{as}}\text{NH}_3^+$
1521 с	1520 сл	1516 ср	1518 сл 1500 сл	1541 ср 1523 ср	1545 о сл 1521 сл	1525 ср	1499 сл	$\delta_{\text{s}}\text{NH}_3^+$
1462 с	1450 с	1458 с	1454 сл	1462 с	1466 сл	1462 с		$\nu\text{C}-\text{OH}$
1437 ср		1425 сл	1424 с	1421 сл	1424 с	1438 с ср	1432 с	δCH_2
1390 ср 1377 ср	1390 сл	1377 с	1400 сл 1371 сл	1396 1377 с	1350 сл	1377 с ср		ωCH_2^+ δCOH
1321 сл	1327 с	1311 сл	1321 с 1304 с	1317 сл	1319 ср		1301 ср	τCH_2^+ ωNH_3^+
1279 с	1289 ср	1250 ш с	1246 ср 1210 сл	1263 с	1262 с	1276 ш с 1250 пл	1245 ср	$\delta\text{C}-\text{OH}$
1128 ср 1120 сл	1127 ср	1138 сл	1140 ср 1103 ср	1143 ср 1122 сл	1145 ср 1120 ср	1122 ср	1132 ср 1107 сл	ωNH_3^+ ωCH_2^+ τNH_3^+ τCH_2^+
1055 с 1045 сл	1054 с 1036 ср	1055-сл 1038 сл	1051 ср 1039 с	1040 сл 1022 с	1040 с	1037 сл	1030 ср	νCN
906 ср	903 сл	933 сл 914 ср	933сл	933 ср 920 ср	937 сл 920 сл	937 сл 914 ср		ρCH_2^+ ρNH_3^+
883 с	890 с	898 сл 864 ср	898 с 869 с	880 ср 844 ш ср	899 сл 880 с	862 сл	863 с	νCC^+ δCOO
			692 ср					δCOO^-

Таблица. Окончание

I		II		III		IV		Отнесение
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	
665 сл	670 ср	670 сл 644 сл	646 ср	664 сл	663 ср	672 с ср 620 сл	670 ср	$\delta\text{NCC} +$ δOCO
586 сл	590 ср 550 сл	590 сл	590 ср 565 сл	570 ш сл	589 сл 576 сл	560 сл	569 ср	$\omega\text{OCO} +$ ρCH_2
	502 сл 496 сл	505 сл	505 сл 474 сл	505 с	506 ср	490 с	474 сл	$\delta\text{CC}=\text{O},$ δNCC
	237 сл		228 сл		191 ср		195 ср	$\tau\text{CC}, \tau\text{CN},$ ωCCN

Примечания. Отнесение: ν – валентные; δ – деформационные; ρ – маятниковые; ω – верные; τ – твист; s, as – симметричные, асимметричные. Интенсивности: с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая, пл – плечо. Незаполненные ячейки означают, что в спектре полос нет, они неактивны или (в ИК) спектр снят до 380 см^{-1} .

В ИК спектре соединения **I** широкая полоса в области $3300\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ наиболее структурирована. На этой полосе наряду с небольшими максимумами в области $2730\text{--}2620\text{ см}^{-1}$ (от NH_3^+ -группы) присутствуют заметные комбинационные максимумы при 2400 и 2262 см^{-1} , а также интенсивная сравнительно узкая полоса с максимумом $\sim 3180\text{ см}^{-1}$, что связано с наличием в структуре **I** только двух типов Н-связей ($\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ и $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$) (см. табл. 1). В то же время на широкой полосе ИК спектра **III** проявляется большое число малоинтенсивных полос поглощения в области $2700\text{--}2600\text{ см}^{-1}$, три полосы средней интенсивности $\sim 3336, 3251$ и 3167 см^{-1} , принадлежащие растяжениям связей в NH_3^+ -группах, что обусловлено наличием в соединении большого числа катионов и, соответственно, более разветвленной системы Н-связей ($\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$, $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$), объединяющих вместе с водородными связями $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{F}$ структурные элементы соединения в трехмерный каркас.

Карбоксильной группе COOH катиона в спектрах **I–IV** можно сопоставить интенсивные полосы поглощения в областях $1700\text{--}1760$ и $1210\text{--}1290\text{ см}^{-1}$, относящиеся к валентному колебанию $\nu\text{C}=\text{O}$ и $\delta\text{C}\cdots\text{OH}$ соответственно (см. табл. 1). Указанные полосы являются характеристичными для COOH -группы и служат для идентификации протонированного состояния катиона глициния GlyH^+ [12–14]. Следует отметить, что только в спектрах **II** присутствуют дополнительные полосы при 1658 (ИК), 1669 (КР) см^{-1} , которые обусловлены наличием νCOO^- карбоксилатной группы цвиттер-ионной молекулы глицина в составе димерного катиона ($\text{Gly}\cdots\text{GlyH}^+$). Кроме того, только в КР спектре **II** проявляется малоинтенсивная полоса δCOO^- при 692 см^{-1} [13]. В ИК спектрах **II** и **IV** полосы $\nu\text{C}=\text{O}$ карбоксильной группы катиона уширены и имеют по два максимума, а в спектрах соединений **I** и **III** эти полосы имеют меньшую полуширину. Вероятно, это обусловлено влиянием молекул H_2O в структурах, более значительно снижающим симметрию решетки соединений **II** и **IV**.

Валентные колебания νNC и νCC в ИК спектрах **I–IV** (см. рис. 1) представлены двумя наборами интенсивных полос поглощения при $1055\text{--}1000$ и $900\text{--}860\text{ см}^{-1}$. Наличие в составе димерного катиона ($\text{Gly}\cdots\text{GlyH}^+$) цвиттер-ионной молекулы глицина наряду с глицинием определяет проявление двух интенсивных полос νCC при $898, 869\text{ см}^{-1}$ в КР спектре **II**. Ниже по частоте лежат малоинтенсивные деформационные полосы каркасной группы катиона глициния.

Спектры анионов

В ИК и КР спектрах **I–IV** по частоте ниже 600 см^{-1} можно выделить характеристические полосы колебаний фторидных комплексных анионов галлия (рис. 2), эти полосы лишь частично перекрываются с низкочастотными менее интенсивными в этой области полосами катионов. Отнесение полос анионов в спектрах **I–IV** проведено с учетом локальной

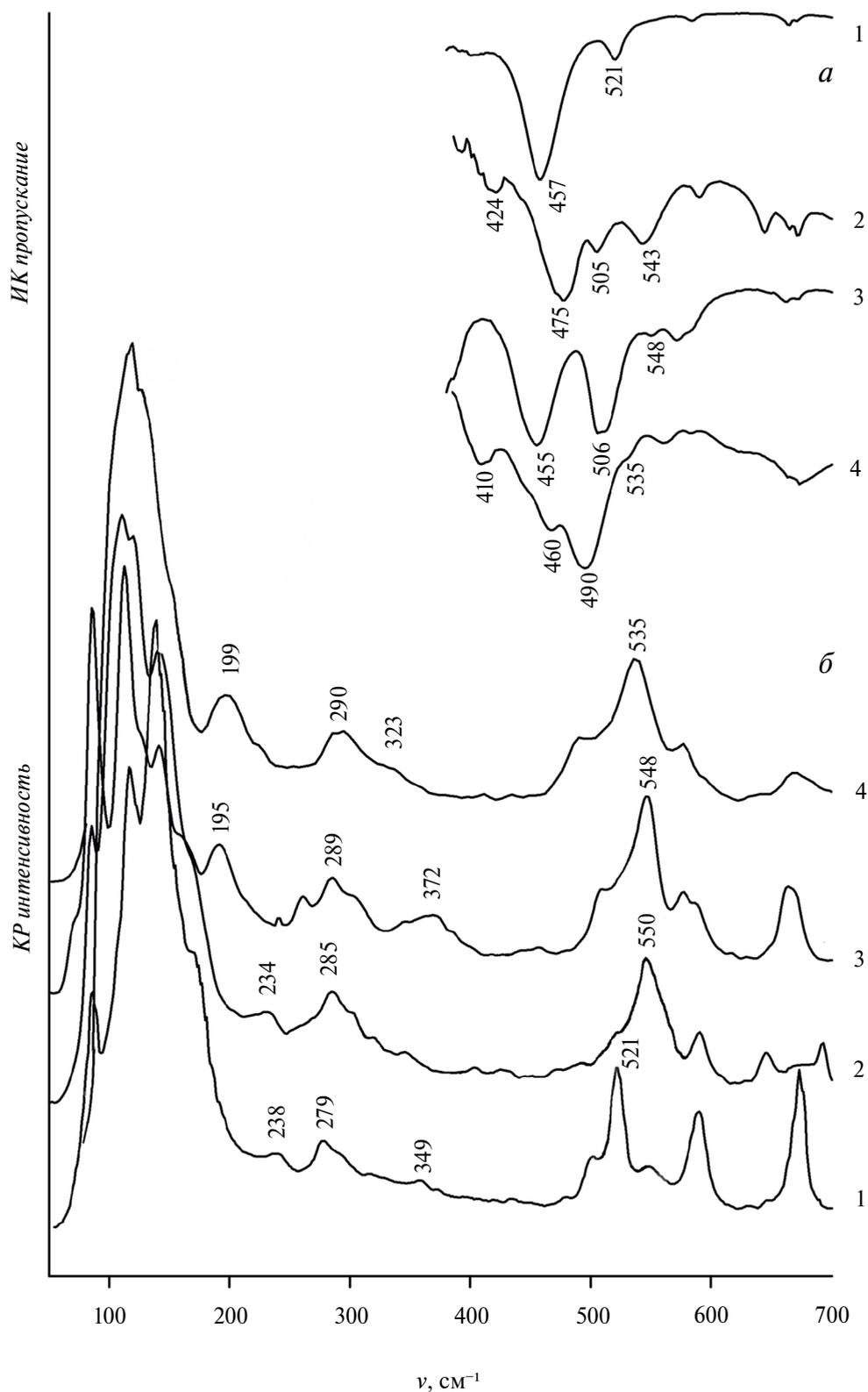


Рис. 2. Экспериментальные ИК (а) и КР (б) спектры соединений I (1), II (2), III (3), IV (4) в области колебаний анионов

симметрии анионов в структуре кристаллов (табл. 2). На рис. 3 представлены модельные изображения анионов GaF_6^{3-} , $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$, входящих в структуры исследуемых соединений **I**, **II**, **III**.

Соединение **I**

В колебательных спектрах октаэдрического аниона GaF_6^{3-} соединения **I**, согласно неприводимому представлению $\Gamma_{\text{Oh}} = A1g(KP) + Eg(KP) + T2g(KP) + 2T1u(ИК) + T2u$, активны 15 колебаний. В экспериментальном КР спектре **I** (см. рис. 2) полосу с максимумом $\sim 521 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к полностью симметричному валентному колебанию $\nu_1(A1g)$, а полосы при 349 и 279 см^{-1} – к валентным $\nu_2(Eg)$ и деформационным $\nu_5(T2g)$ модам соответственно. Положение полос в КР спектре согласуется с данными для гексафторидокомплекса галлия(III) $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6$ ($\nu_1 - 514$, $\nu_2 - 352$, $\nu_4 - 276$, $\nu_5 - 266 \text{ см}^{-1}$) [15] и данными для кристалла K_3GaF_6 [16]. Учитывая изоструктурность соединения **I** с $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$, в кристаллической решетке **I** октаэдрический анион GaF_6^{3-} искажен по оси третьего порядка вследствие сниже-

Таблица 2

Отнесение полос поглощения (см^{-1}) анионов в колебательных спектрах **I–IV**

I $\text{GaF}_6^{3-}(D_{3d})$		II $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}(C_{2v})$		III $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}(D_{4h})$		IV $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2(C_{2h})$		Отнесение	
ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР		
	521 с	543 сл	550 с		548 с		535 с	$\nu_3\text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$ в фазе	ν_1
457 с	450 сл	505 сл 475 с	473 сл	506 с 455 с	509 сл 454 сл	490 с 460 ср	490 сл 460 сл	$\nu_{as}\text{GaF}$	ν_3
		424 сл	426 сл			410 сл	410 сл	$\nu_{as}\text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$	
	373 сл 349 ср		404 сл 346 сл		372 ш ср 346 сл		434 сл 351 сл	$\nu_3\text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$ в противофазе	ν_2
	291 сл		301 сл		302 сл, 261 ср			γGaF	ν_4
			320 сл				323 сл	$\delta_{sciss}\text{GaF}(\text{H}_2\text{O}) (\parallel)$	ν_5
	279 с 238 с		285 с 234 с		289 с 195 с		290 ш с	$\delta_{sciss}\text{GaF}$	
							199 с	$\delta_{sciss}\text{GaF}(\text{H}_2\text{O}) (\perp)$	
	169 сл 136 с 116 ср		169 сл 144 ср 119 с 110 с		164 сл 143 сл 112 с		161 сл 130 ср 118 с	$\tau\text{GaF}(\text{H}_2\text{O})$	ν_6

Примечания. Отнесение: ν – валентные; деформационные: δ_{sciss} – ножничные, γ – зонтичные; τ – твист. Интенсивности: с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, ш – широкая. Колебания: вдоль (\parallel) и перпендикулярно (\perp) H_2O . Незаполненные ячейки означают, что в спектре полос нет, они неактивны или (в ИК) спектр снят до 380 см^{-1} .

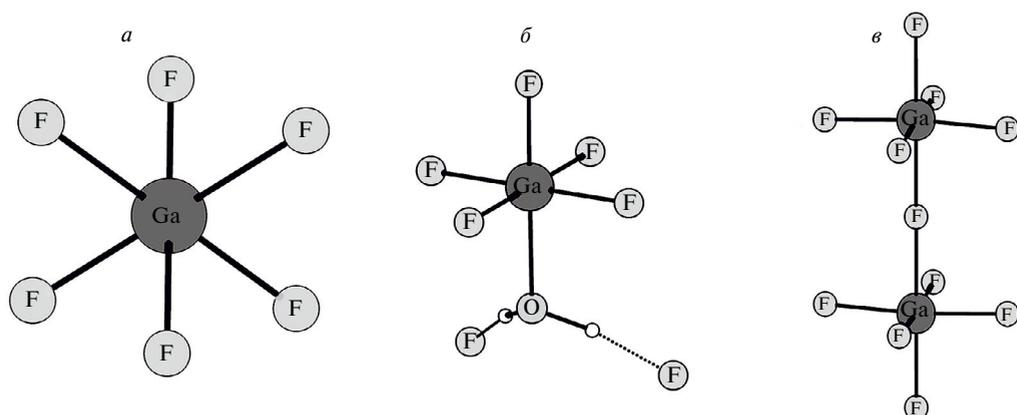


Рис. 3. Структура анионов в структурах **I** (а), **II** (б), **III** (в)

ния позиционной симметрии и взаимодействия с катионами, что в КР спектре отражается небольшим расщеплением полос ν_2 , ν_5 (см. рис. 2, табл. 2).

По данным [17], валентному колебанию $\nu_{as} \text{GaF}(v_3)$ изолированного октаэдрического аниона GaF_6^{3-} отвечает полоса с максимумом $\sim 481 \text{ см}^{-1}$. В ИК спектрах **II** и **IV** частоты валентного колебания ν_3 анионов лежат при 475 и 490 см^{-1} соответственно, а в спектрах **I** и **III** наблюдается существенный сдвиг в длинноволновую область частот валентного колебания полосы ν_3 до 457 и 455 см^{-1} , что, вероятно, обусловлено участием комплексных анионов соединений **I** и **III** в образовании более прочных Н-связей с катионами. Отметим, что в структуре соединения $(\text{GlyH})_3[\text{InF}_6]$ найдена чрезвычайно короткая водородная связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}$ (2,455 Å) между карбоксильной группой катиона и атомом F гексафторидного аниона GaF_6^{3-} , что следует ожидать и в структуре **I**.

В структурах соединений **II** и **IV** содержатся соответственно анионы $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ и $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$, в состав которых входят координированные молекулы H_2O . Их КР спектры в области колебаний анионов сходны со спектром **I** (см. рис. 2), так как в их анионах координационное число атомов Ga одинаково (КЧ Ga равно 6). Однако в анионах **II** и **IV** происходит частичное замещение атомов F на молекулы H_2O , при этом их локальная симметрия снижается до C_{2v} и C_{2h} соответственно, а позиционная симметрия в решетках сохраняет ось второго порядка.

Соединения **II** и **IV**

При понижении точечной симметрии $O_h \rightarrow C_{2h}$ аниона $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ в ИК и КР спектрах **IV** происходит расщепление вырожденных полос на составляющие согласно представлению $\Gamma_{C_{2h}} = Ag + 2Ag + (Ag + 2Bg) + 2(Au + 2Bu) + (Au + 2Bu)$.

Так, заметно расщепление трижды вырожденной ν_3 . К ней в ИК спектре можно отнести полосы с максимумами 490, 460 и 410 см^{-1} (см. рис. 2), относящиеся к колебаниям $\nu_{as} \text{GaF}(Au, Bu, Bu)$, предполагая отличие длин связей Ga–F в анионе $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ вследствие влияния молекул Н-связей и образования удлиненных связей Ga– H_2O .

В КР спектре **IV** наиболее интенсивная полоса $\sim 535 \text{ см}^{-1}$ соответствует полносимметричной моде $\nu_s \text{GaF}(\text{H}_2\text{O})(\nu_1, Ag)$. Широкая расщепленная КР полоса в области 320–200 см^{-1} назначена на деформационные колебания, из которых наиболее интенсивно ножничное ν_5 . В спектре **IV** также заметно расщепление колебания ν_5 , к нему относятся полосы $\sim 323, 290, 199 \text{ см}^{-1}$ (Ag, Bg, Bg), относящиеся к изменению углов F–Ga–F и F–Ga– H_2O .

По аналогии с колебательным спектром аниона $\text{GaF}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$ можно интерпретировать колебательный спектр аниона $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, который реализуется в структуре соединения **II**. В соответствии с неприводимым представлением $\Gamma_{C_{2v}} = 6A1(\text{ИК}, \text{КР}) + A2(\text{КР}) + 4B1(\text{ИК}, \text{КР}) + 4B2(\text{ИК}, \text{КР})$ в спектре $\text{GaF}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ (без учета характеристических колебаний молекул H_2O), так же как у аниона GaF_6^{3-} , должно быть активно 15 колебаний.

Полосы при 505 и 475 см^{-1} в ИК спектре **II** идентифицированы как ν_{as} GaF (симметрии $B1$, $B2$), включающие движения атомов F в экваториальной позиции искаженного октаэдра (см. рис. 3, б), их длины попарно отличаются из-за влияния воды. Колебанию ν_{as} Ga(H_2O) ($A1$), предположительно, отвечает максимум 424 см^{-1} , учитывая удлиненную связь Ga– H_2O в анионе. Наиболее интенсивную КР полосу при 550 см^{-1} можно отнести к полностью симметричной валентной моде ν_s GaF(H_2O) (ν_1) (см. рис. 2). Набор КР полос ниже 320 см^{-1} происходит от деформационных мод аниона.

Наличие в составах анионов соединений **II** и **IV** координационных молекул H_2O отражается появлением в ИК спектрах дополнительных высокочастотных полос (см. рис. 1), соответствующих характеристическим колебаниям молекул H_2O . Заметными из них в ИК спектрах являются полосы либраций молекул H_2O в области 1000–800 и 800–600 см^{-1} (максимумы 968, 740 см^{-1} в спектре **II** и 956, 670 см^{-1} в спектре **IV**). В области частот валентных и деформационных колебаний молекул H_2O происходит их перекрывание с характеристическими колебаниями катиона (см. табл. 1). Все предложенные отнесения полос аниона соединения **II** хорошо согласуются с данными для $\text{K}_2\text{GaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [18].

Соединение III

Учитывая снижение позиционной симметрии аниона $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$ в решетке **III** (изотипен $(\text{SarH})_6[\text{F}_5\text{Al}-\text{F}-\text{AlF}_5] \cdot \text{F}$ [10]) и близость экспериментальных КР спектров всех исследуемых соединений (см. рис. 2) можно идеализировать точечную симметрию димерного аниона $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$ (D_{4h}) и описать его колебательный спектр неприводимым представлением $\Gamma_{D_{4h}} = 4A1g(KP) + 1A1u + 4A2u(ИК) + 2B1g(KP) + 1B1u + 1B2g(KP) + 2B2u + 4Eg(KP) + 5Eu(ИК)$. То есть в ИК, КР спектрах должно проявиться всего 15 полос от группировок GaF₆ (так как частоты попарно близки) и две моды их взаимодействия, соответствующие валентному и вырожденным деформационным колебаниям.

Таким образом, интенсивную полосу в экспериментальном КР спектре **III** при 548 см^{-1} (см. рис. 2) можно отнести к валентному полностью симметричному колебанию ν_s GaF ($A1g$, ν_1). Малоинтенсивный аналог этой полосы симметрии $A2u$ проявляется в ИК спектре также при 548 см^{-1} . Два интенсивных ИК максимума ~506 и 455 см^{-1} соответствуют асимметричным ν_{as} GaF растяжениям экваториальных и аксиальных связей Ga–F (Eu , $A2u$) в анионе. Предполагаем, что в полосе с максимумом ~455 см^{-1} присутствует вклад растяжения мостиковой связи Ga–F–Ga, что делает эту полосу широкой и интенсивной. Заметно, что полоса ~506 см^{-1} в ИК спектре **III** расщеплена, так как в эту же область попадает колебание молекулы глицина [12–14]. ИК полоса средней интенсивности при 372 см^{-1} соответствует противофазным симметричным растяжениям ν_s GaF ($B1g$, $B2u$) концевых экваториальных связей. В отличие от гидратных соединений **II** и **IV**, в КР спектре **III** моды деформаций лежат ниже 300 см^{-1} , из них наибольшую интенсивность в КР спектре имеет полоса ~289 см^{-1} , относящаяся к δ_{sciss} GaF. Кроме того, проявляется характерная только для димера КР полоса ~261 см^{-1} , соответствующая симметричным комбинациям колебаний γ GaF экваториальных концевых связей в димере (см. рис. 3, в).

Заключение

Синтезированные комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином исследованы методами колебательной спектроскопии (ИК и КР).

Установлено, что внешнесферные катионы молекулы глицина находятся в протонированном состоянии. ИК и КР спектры соединений **I**, **III**, **IV** в области частот колебаний катионов схожи, что обусловлено наличием в их составе одного типа катиона глициния. Присутствие цвиттер-ионной молекулы глицина в димерном катионе ($\text{Gly} \cdots \text{GlyH}^+$), наряду с GlyH^+ , соединения **II** отражается в ИК, КР спектрах появлением дополнительных полос. Наличие координационных молекул воды в составе **II** и **IV** дополнительно сглаживает спектральные полосы и увеличивает их фоновую интенсивность в области валентных и деформационных колебаний молекул H_2O .

Проведенное исследование ИК и КР спектров I–IV подтвердило снижение симметрии октаэдрических анионов в кристаллических решетках исследуемых соединений. В решетках I, II, IV анионы имеют искаженное октаэдрическое окружение, в структуре соединения III группировки $[\text{GaF}_6]$, связанные в димерный комплекс, также имеют координационное число Ga равное 6, но один из атомов F в димерном комплексе – мостиковый.

Кристаллографическое искажение анионов в структурах II–IV (из-за присутствия молекул H_2O в их составе) отражается заметным сдвигом полосы полносимметричной моды ν_1 в КР спектрах по отношению к ее положению в спектре I. В ИК спектрах II–IV проявляется расщепление полосы, соответствующей колебанию ν_3 , обусловленное снижением октаэдрической симметрии полиэдров Ga. Если в ИК соединения III снятие вырождения с ν_3 происходит вследствие отличия атомов F в октаэдрах димерного аниона $\text{Ga}_2\text{F}_{11}^{5-}$ (концевые и мостиковый), то в спектрах II и IV расщепление ν_3 вызвано замещением части позиций атомов F молекулами H_2O в координационных полиэдрах Ga. Это приводит к появлению в ИК спектре дополнительных полос $\nu(\text{Ga}(\text{H}_2\text{O}))$ в области 400 см^{-1} . Также разное действие N-связей по кристаллографическим направлениям в структурах II и IV приводит к отличию длин экваториальных Ga–F связей и, соответственно, к расщеплению $\nu_{as}\text{GaF}(\nu_3)$. Кроме того, для ИК спектров II и IV заметно увеличение фоновой интенсивности в области характеристических колебаний молекул H_2O ($3500\text{--}3000$ и 1600 см^{-1}). Проявление полос либрационных колебаний молекул H_2O обусловлено участием молекул H_2O в образовании прочных N-связей.

Проявление в КР спектрах I–IV полос решеточных колебаний ниже 170 см^{-1} отражает снижение симметрии анионов и также характеризует их взаимодействие с катионами в решетке. Их меняющаяся относительная интенсивность обусловлена отличием окружения анионов катионами и, вероятно, также разной динамикой анионов в решетке при комнатной температуре. Отличие динамики может быть изучено с привлечением исследований методом ЯМР спектроскопии. Анализ низкочастотных полос в спектре представляет интерес, но однозначное отнесение соответствующих колебаний сделать трудно, так как в этой области спектра проявляются колебания катионов, анионов и колебания решетки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Кайдалова Т.А., Герасименко А.В. Синтез и исследование гибридных органических-неорганических фтороцирконатов глицина // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 5. С. 807–814.
2. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Земнухова Л.А., Удовенко А.А., Кондратюк И.П. Комплексные соединения фторида и оксофторида сурьмы(III) с глицином // Коорд. химия. 1991. Т. 17, № 10. С. 1342–1348.
3. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ complex anions in bis(glycinium) pentafluoridooxidoniobate(V) and bis(beta-alaninium) pentafluoridooxidoniobate(V) dihydrate // Acta Crystallogr. Sec. C. Crystal Struct. Commun. 2008. Vol. C64. P. m358–m361. DOI: 10.1107/S0108270108026413.
4. Герасименко А.В., Давидович Р.Л., Логвинова В.Б. Кристаллические структуры слоистых пентафтороцирконатов метиламмония, глицина и β -аланиния // Журн. структур. химии. 2011. Т. 52, № 3. С. 540–546.
5. Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Строение гибридных органических-неорганических фтороцирконатов и фторогафнатов // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 17–27.
6. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udoenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, and ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid // J. Fluorine Chem. 2008. Vol. 212. P. 13–16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.05.006.
7. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoridoaluminat salt of amino acids // J. Fluorine Chem. 2017. Vol. 195. P. 26–30. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.01.011.
8. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udoenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry, and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid // J. Fluorine Chem. 2021. Vol. 243. P. 109721. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109721.

9. Давидович Р.Л., Логвинова В.Б., Войт Е.И., Меркулов Е.Б., Кайдалова Т.А. Комплексные фториды галлия(III) с аминокислотой глицином: синтез и исследование // Вестн. ДВО РАН. 2021. № 5. P. 33–42. DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_03.
10. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamocharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluoridodialuminate anion and fluoride ion // J. Fluorine Chem. 2018. Vol. 209. P. 73–78. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.02.011.
11. Kavitha T., Pasupathi G., Marchewka M.K., Anbalagan G., Kanagathara N. Structural and spectroscopic investigation of glycinium oxalurate // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1143. P. 378–387. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.04.106.
12. Rosado M.T., Duarte M.L.T.S., Fausto R. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts // Vibrational Spectroscopy. 1998. Vol. 16. P. 35–54. DOI: 10.1016/S0924-2031(97)00050-7.
13. Baran J., Ratajczak H. Polarised IR and Raman spectra of the γ -glycine single crystal // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. Vol. 61, No. 7. P. 1611–1626. DOI: 10.1016/j.saa.2004.11.064.
14. Huber S.E., Dalnodar S., Kausch W., Kimeswenger S., Probst M. Carbonic Acid Revisited: Vibrational Spectra, Energetics and the Possibility of Detecting an Elusive Molecule // AIP Advances. 2012. Vol. 2. P. 032180. DOI: 10.1063/1.4755786.
15. Bordallo H.N., Wang X., Hanif K.M., Strouse G.F., Fonseca R.J.M., Sosman L.P., Dias Tavares A. Structure determination and a vibrational study for the hexagonal elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6\text{:Cr}^{3+}$ // J. Phys. Condens. Matter. 2002. Vol. 14, No. 47. P. 12383–12389. DOI: 10.1088/0953-8984/14/47/312.
16. Reisfeld M.J. Infrared and Raman spectra of the group IIIA hexafluoride ions // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Spectr. 1973. Vol. 29, No. 10. P. 1923–1926. DOI: 10.1016/0584-8539(73)80176-X.
17. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5th ed. New York: Wiley Interscience, 1997. 222 p.
18. Bukovec P., Orel B., Šiftar J. IR-Spektren einiger hydratisierter Fluoro-aluminate, -gallate und -indate // Monatshefte für Chemie. 1973. Bd. 104, No. 1. S. 194–199. DOI: 10.1007/BF00911160.

REFERENCES

1. Davidovich R.L., Logvinova V.B., Kajdalova T.A., Gerasimenko A.V. Sintez i issledovanie gibridnykh organicheskikh-neorganicheskikh ftorotsirkonатов glitsiniya. *Zhurn. Neorgan. Khimii*. 2007;52(5):807–814. (In Russ.).
2. Davidovich R.L., Logvinova V.B., Zemnuhova L.A., Udovenko A.A., Kondratyuk I.P. Kompleksnye soedineniya florida i oksoftorida sur'my(SH) s glitsinom. *Koord. Khimiya*. 1991;17(10):1342–1348. (In Russ.).
3. Gerasimenko A.V., Pushilin M.A., Davidovich R.L. Disordering of the $[\text{NbOF}_5]^{2-}$ complex anions in bis(glycinium) pentafluoridooxidoniobate(V) and bis(beta-alaninium) pentafluoridooxidoniobate(V) hydrate. *Acta Crystallogr. Sec. C. Crystal Struct. Commun.* 2008;C64:m358–m361. DOI: 10.1107/S0108270108026413.
4. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L., Logvinova V.B. Kristallicheskie struktury sloistykh pentaftorotsirkonатов metilammoniya, glitsiniya i β -alaniniya. *Zhurn. Struktur. Khimii*. 2011;52(3):540–546. (In Russ.).
5. Gerasimenko A.V., Davidovich R.L. Stroenie gibridnykh organicheskikh-neorganicheskikh ftorotsirkonатов i ftorogafnatov. *Vestnik of the FEB RAS*. 2006;(5):17–27. (In Russ.).
6. Kavun V.Ya., Davidovich R.L., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Logvinova V.B. Synthesis, crystal structure, and ^{19}F , ^1H NMR investigation of the first compound of indium(III) with an amino acid. *J. Fluorine Chem.* 2018;212:13–16. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.05.006.
7. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Petrosyan A.M. First fluoridoaluminate salt of amino acids. *J. Fluorine Chem.* 2017;195:26–30. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.01.011.
8. Davidovich R.L., Kavun V.Ya., Udovenko A.A., Polyantsev M.M., Merkulov E.B., Logvinova V.B., Gerasimenko A.V. Synthesis, crystal structure, ^{19}F , ^1H NMR, thermogravimetry, and DSC investigation of indium(III) fluoride complexes with β -alanine amino acid. *J. Fluorine Chem.* 2021;243:109721. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2020.109721.
9. Davidovich R.L., VLogvinova.B., Vojt E.I., Merkulov E.B., Kajdalova T.A. Kompleksnye ftoridy galliya(III) s aminokislotoi glitsinom: sintez i issledovanie. *Vestnik of the FEB RAS*. 2021;95):33–42. (In Russ.). DOI: 10.37102/0869-7698_2021_219_05_03.

10. Giester G., Ghazaryan V.V., Fleck M., Thamotharan S., Percino M.J., Petrosyan A.M. Mixed salt of sarcosine containing dimeric undecafluoridodialuminate anion and fluoride ion. *J. Fluorine Chem.* 2018;209:73–78. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2018.02.011.
11. Kavitha T., Pasupathi G., Marchewka M.K., Anbalagan G., Kanagathara N. Structural and spectroscopic investigation of glycinium oxalurate. *J. Mol. Struct.* 2017;1143:378–387. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.04.106.
12. Rosado M.T., Duarte M.L.T.S., Fausto R. Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts. *Vibrational Spectroscopy*. 1998;16:35–54. DOI: 10.1016/S0924-2031(97)00050-7.
13. Baran J., Ratajczak H. Polarised IR and Raman spectra of the γ -glycine single crystal. *Spectrochim. Acta. Part A*. 2005;61(7):1611–1626. DOI: 10.1016/j.saa.2004.11.064.
14. Huber S.E., Dalnodar S., Kausch W., Kimeswenger S., Probst M. Carbonic Acid Revisited: Vibrational Spectra, Energetics and the Possibility of Detecting an Elusive Molecule. *AIP Advances*. 2012;2:032180. DOI: 10.1063/1.4755786.
15. Bordallo H.N., Wang X., Hanif K.M., Strouse G.F., Fonseca R.J.M., Sosman L.P., Dias Tavares A. Structure determination and a vibrational study for the hexagonal elpasolite $\text{Cs}_2\text{NaGaF}_6\text{:Cr}^{3+}$. *J. Phys. Condens. Matter*. 2002;14(47):12383. DOI: 10.1088/0953-8984/14/47/312.
16. Reisfeld M.J. Infrared and Raman spectra of the group IIIA hexafluoride ions. *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Spectr.* 1973;29(10):1923–1926. DOI: 10.1016/0584-8539(73)80176-X.
17. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 5th ed. New York: Wiley Interscience; 1997. 222 p.
18. Bukovec P., Orel B., Šiftar J. IR-Spektren einiger hydratisierter Fluoro-aluminate, -gallate und -indate. *Monatshefte für Chemie*. 1973;104(1):194–199. DOI: 10.1007/BF00911160.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

Научная статья
УДК 544.525.2
DOI: 10.7868/S3034530825040021

Характеристика и свойства $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}$ покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования

Д.П. Попов[✉], М.С. Васильева, В.С. Егоркин, В.Г. Курявый

Дмитрий Павлович Попов

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

аспирант

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

popov.dp@dvfu.ru

<https://orcid.org/0009-0009-2096-7714>

Марина Сергеевна Васильева

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

vasilevams@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>

Владимир Сергеевич Егоркин

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

egorkin@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Валерий Георгиевич Курявый

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Аннотация. Одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в импульсном режиме сформированы $\text{Ti/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}$ пленочные композиты. Полученные образцы исследованы методами рентгенофазового, энергодисперсионного анализа, электронной микроскопии, диффузного отражения и импедансной спектроскопии. Рентгенофазовый анализ показал, что все ПЭО покрытия содержат металлический висмут и оксид титана в модификациях рутил и анатаз. Показано, что варьирование длительности импульса оказывает значительное влияние на морфологию, элементный состав и оптические свойства покрытий. Анализ диаграмм Мотта–Шоттки показал, что все полученные композиты являются полупроводниками n-типа. Для всех модифицированных висмутом образцов

наблюдается смещение потенциалов плоских зон в катодную область по сравнению с немодифицированным образцом, что указывает на формирование барьера Шоттки на границе металл–полупроводник. Число носителей заряда (N_d) возрастает при увеличении длительности импульса ПЭО, однако во всех случаях оно ниже по сравнению с Ti/TiO₂ образцом. Установлено, что модификация диоксидно-титановых пленок висмутом приводит к улучшению их оптических свойств и возникновению устойчивых во времени фототоков под действием видимого света.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, титан, висмутсодержащие пленки, фотоэлектрохимические свойства, дендритные структуры

Для цитирования: Попов Д.П., Васильева М.С., Егоркин В.С., Курявый В.Г. Характеристика и свойства TiO₂–SiO₂–Bi покрытий на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 19–27. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040021>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN (0205)-2025-0001).

Original article

Characteristics and properties of TiO₂–SiO₂–Bi coatings on titanium formed by plasma electrolytic oxidation

D.P. Popov, M.S. Vasilyeva, V.S. Egorkin, V.G. Kuryavyi

Dmitry P. Popov

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

popov.dp@dvfu.ru

<https://orcid.org/0009-0009-2096-7714>

Marina S. Vasilyeva

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

vasilevams@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>

Vladimir S. Egorkin

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

egorkin@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Valery G. Kuryavyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Abstract. Film composites $\text{Ti/TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}$ were formed by the method of one-stage pulsed plasma electrolytic oxidation (PEO). The obtained samples were studied by the methods of X-ray phase analysis, energy-dispersive analysis, electron microscopy, diffuse reflectance and impedance spectroscopy. X-ray phase analysis showed that all PEO coatings contain metallic bismuth and titanium oxide in the modifications of rutile and anatase. It is shown that a change in the pulse duration has a significant effect on the morphology, elemental composition and optical properties of the coatings. Analysis of the Mott–Schottky diagrams showed that all the obtained composites are n-type semiconductors. For all bismuth-modified samples, a shift in the potentials of flat bands to the cathode region is observed compared to the unmodified sample, which indicates the formation of a Schottky barrier at the metal-semiconductor interface. The number of charge carriers (N_f) increases with increasing PEO pulse duration, but in all cases it is lower compared to the Ti/TiO_2 sample. It was found that modification of titanium dioxide films with bismuth leads to an improvement in their optical properties and the emergence of stable photocurrents under the action of visible light.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, titanium, bismuth-containing films, photoelectrochemical properties, dendritic structures

For citation: Popov D.P., Vasilyeva M.S., Egorkin V.S., Kuryavyi V.G. Characteristics and properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Bi}$ coatings on titanium formed by plasma electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):19-27. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040021>

Funding. The work was performed within the framework of the Institute of Chemistry, FEB RAS, State Order (project no. FWFN (0205)-2025-0001).

Введение

В условиях нарастающих экологических и энергетических проблем современности особое внимание уделяется разработке «зеленых» технологий, в основе которых лежит использование полупроводниковых материалов в качестве электро- и фотокатализаторов. Одним из перспективных направлений является фотоэлектрохимическое разложение воды, позволяющее получать водород – экологически чистое топливо – за счет солнечной энергии с применением различных полупроводников [1, 2]. Наиболее широко исследованным материалом в этой области является диоксид титана (TiO_2) [3, 4]. Однако его практическое применение ограничено рядом факторов: узким спектральным диапазоном поглощения (только УФ-область, $E_g \sim 3,2$ эВ), низкой эффективностью, обусловленной слабым разделением фотогенерированных носителей заряда, а также медленной кинетикой процесса окисления воды.

Одним из подходов к улучшению фотоэлектрохимических характеристик TiO_2 является его модифицирование или допирование различными элементами [5–9]. Для этой цели особый интерес представляет висмут и его соединения [10]. В частности, оксид висмута (Bi_2O_3) характеризуется меньшей шириной запрещенной зоны (2,3–2,8 эВ) по сравнению с TiO_2 и эффективным поглощением в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [10].

Среди методов формирования многокомпонентных оксидных покрытий на титане, обеспечивающих хорошую адгезию к подложке, выделяется метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимического процесса, протекающего с участием микродуговых и искровых разрядов.

Цель данной работы состояла в одностадийном синтезе Bi-содержащих оксидных покрытий на титане методом ПЭО, а также исследовании их морфологии, фазового состава, оптоэлектронных свойств и фотоэлектрохимической активности при облучении видимым светом.

Материал и методы

Подложки для ПЭО изготавливали из титана марки ВТ1-0 в виде пластинок размером $2,0 \times 2,0 \times 0,05$ см. Стандартизацию поверхности осуществляли аналогично [11].

ПЭО процесс проводили в анодно-катодном режиме при плотности анодного и катодного токов $i_a = i_k = 0,2$ А/см² при длительности импульса $\tau = 0,02, 0,05, 0,1$ и $0,2$ с в течение 10

мин. В зависимости от τ сформированные образцы получили обозначения Ti–Bi/Si(0,02), Ti–Bi/Si(0,05), Ti–Bi/Si(0,1) и Ti–Bi/Si(0,2) соответственно. В качестве электролита использовали водный раствор, приготовленный растворением 0,01 М $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ в 0,1 М H_2SO_4 , с последующим смешением полученного раствора с 0,02 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}[\gamma - [\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_4]^{4-}]$ (ЭДТА) и 0,05 М Na_2SiO_3 . Для приготовления электролита использовали $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ марки «х.ч.», $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и H_2SO_4 (стандарт-титр) марки «х.ч.», Na_2SiO_3 марки «ч.» и дистиллированную воду. В качестве источника питания применялся тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с биполярной импульсной формой тока. В ходе ПЭО процесса осуществлялось водяное охлаждение с помощью змеевика из нержавеющей стали, который одновременно служил катодом, температура электролита не превышала 39°C. После оксидирования образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 95°C. Для сравнения был использован Ti/TiO₂ образец, полученный методом ПЭО в 0,1 М NaOH при $i_a = 0,2 \text{ А/см}^2$.

Морфологию и состав полученных ПЭО покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДА) с использованием микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония), оснащенного приставкой Thermo Scientific (США).

Фазовый состав полученных образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ излучении с использованием программы поиска EVA с банком данных PDF-2.

Спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне 200–800 нм на спектрофотометре СФ-2000 (Ломо, Россия), оснащенный приставкой диффузного отражения со спектральным разрешением 1 нм. В качестве источников излучения использовались галогенные и дейтериевые лампы.

Величину оптической ширины запрещенной зоны E_g определяли по положению края фундаментального поглощения согласно уравнению Тауца (1):

$$\left(hvF(r) \right)^{1/n} = A \left(hv - E_g \right), \quad (1)$$

где E_g – энергия оптической запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – частота колебаний электромагнитных волн, $F(r) = (1 - r_\infty)^2 / 2r_\infty$ – функция Кубелки–Мунка, A – константа, n – постоянная, равна 1/2 для прямого разрешенного перехода. График зависимости $(hvF(r))^2$ от энергии фотона ($h\nu$) имеет линейный участок, экстраполяция которого на ось абсцисс позволяет определить значение E_g .

Для исследования фотоэлектрохимических свойств образцов применяли потенциостат-гальваностат “Autolab” PGSTAT302N (Великобритания), видимое излучение подавалось с использованием лампы Gauss LED E27/A67/35w (4100 К). Измерения проводили в 0,1 М Na_2SO_4 . В качестве рабочих электродов использовали ПЭО-образцы, освещаемая площадь составляла 2 см², противоэлектродом служила платиновая проволока, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl).

Электрохимические свойства образцов исследовали с помощью электрохимической системы Solatron 1260 (Ametek, UK) с компьютерным интерфейсом. Измерения проводили в 0,1 М Na_2SO_4 в трехэлектродной ячейке с использованием платиновой сетки в качестве противоэлектрода и Ag/AgCl – в качестве электрода сравнения. Площадь экспонированной поверхности образца составляла 1 см². Измерения Мотта–Шоттки проводили на частоте 1 кГц в диапазоне потенциалов от +1,5 до –1,5 В с шагом 50 мВ.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ изображения поверхности сформированных Bi-содержащих ПЭО покрытий. На поверхности Ti–Bi/Si(0,1) и Ti–Bi/Si(0,2) образцов обнаружены дендритные структуры (см. рис. 1, в, г), что, вероятно, обусловлено более длительным протеканием плазмохимического процесса на поверхности титановых электродов.

Рентгенофазовый анализ показал, что все ПЭО покрытия содержат металлический висмут и оксид титана в модификациях рутил и анатаз. Согласно данным ЭДА, сформированные покрытия включают углерод, кислород, титан, кремний и висмут (табл. 1). В составе Ti–Bi/Si(0,02)

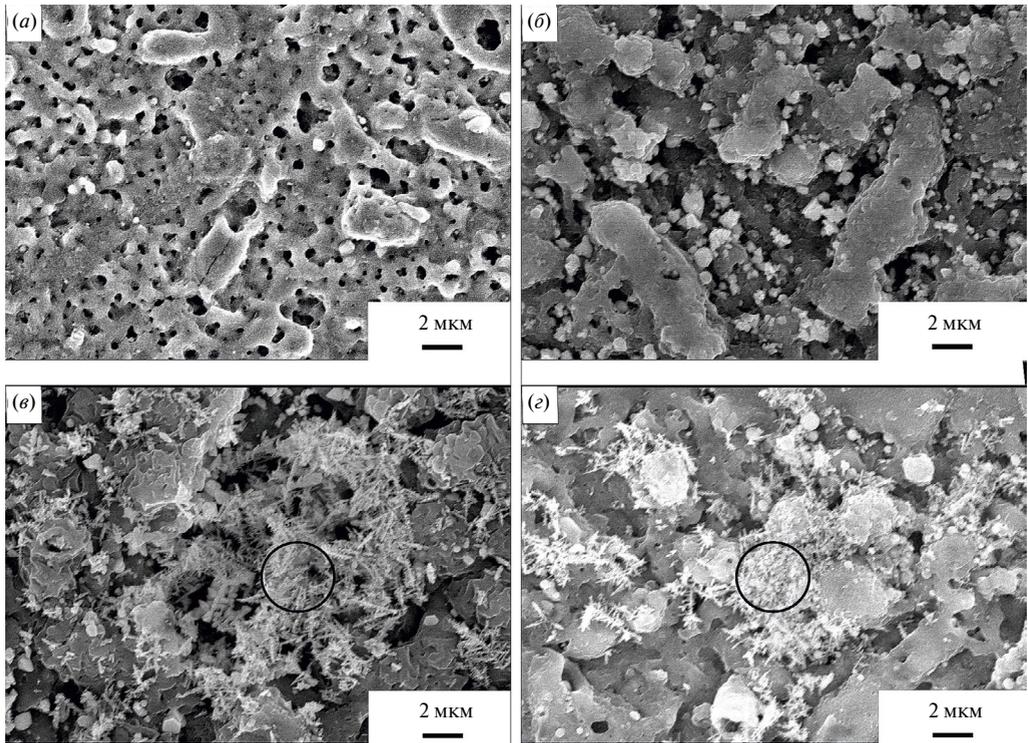


Рис. 1. СЭМ изображения покрытий образцов: *a* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$, *б* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$, *в* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$, *г* – $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$

Таблица 1

Элементный состав образцов

Название образца	Участок покрытия	Элементный состав, ат. %						
		C	N	O	Si	Ti	Bi	Na
$\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$	Поверхность	21,4	22,6	50,8	0,1	5,3	0,5	–
$\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$	Поверхность	16,9	–	53,6	7,4	20,6	0,9	0,6
$\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$	Поверхность	16,6	–	54,4	15,3	11,0	2,7	–
	Дендриты	29,2	–	40,5	18,0	9,1	3,2	–
$\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$	Поверхность	11,2	–	51,6	9,1	25,5	2,7	–
	Дендриты	12,6	–	42,4	11,1	29,5	4,4	–

образца дополнительно обнаружен азот, а в составе $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$ образца – натрий. С ростом τ от 0,02 до 0,1 с содержание висмута, кремния и кислорода в покрытиях растет. Дальнейшее повышение τ до 0,2 с не влияет на содержание висмута, но приводит к снижению содержания кремния и кислорода в ПЭО слоях. Также следует отметить, что с ростом τ содержание углерода падает, тогда как содержание титана меняется неоднозначно.

Наибольшее поглощение в ультрафиолетовой области спектра (рис. 2, *a*) наблюдается для покрытий $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$ и $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$. В видимой области спектра не удается установить зависимость между τ и поглощением, при этом для образца $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$ наблюдается небольшая по интенсивности полоса в области около 500 нм. Для образца Ti/TiO_2 отмечается меньшее поглощение на всем измеряемом диапазоне длин волн по сравнению

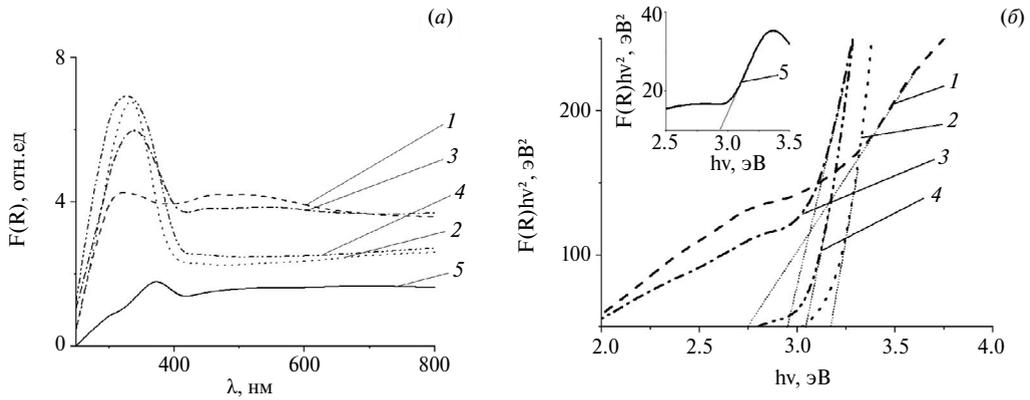


Рис. 2. Спектры диффузного поглощения (а) и графики Тауца (б) для образцов: 1 – Ti–Bi/Si(0,02), 2 – Ti–Bi/Si(0,05), 3 – Ti–Bi/Si(0,1), 4 – Ti–Bi/Si(0,2), 5 – Ti/TiO₂

с висмутсодержащими образцами, что свидетельствует о его меньшей оптической активности по сравнению с модифицированными образцами.

Определение ширины запрещенной зоны E_g проводилось методом экстраполяции линейных участков графиков Тауца на ось ординат (см. рис. 2, б). Для образцов Ti–Bi/Si(0,02), Ti–Bi/Si(0,05), Ti–Bi/Si(0,1) и Ti–Bi/Si(0,2) были получены значения E_g , равные 2,75 эВ, 3,17 эВ, 2,95 эВ и 3,04 эВ соответственно.

Электрохимические свойства висмутсодержащих покрытий были исследованы методом электрохимической импедансной спектроскопии (табл. 2). Диаграммы Найквиста (рис. 3, а) показывают, что минимальное сопротивление переноса заряда достигается у образца Ti–Bi/Si(0,1), что указывает на более высокую подвижность носителей. Данное явление может быть связано с увеличением числа структурных дефектов, о чем свидетельствует изменение морфологии покрытия и увеличение содержания висмута на поверхности ПЭО покрытий [12].

Для описания границы раздела фаз полупроводник/электролит используют уравнение Мотта–Шоттки (2):

$$C_{sc}^{-2} = \left(\frac{2}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot e \cdot N_d \cdot S^2} \right) \cdot \left(E - E_{fb} - \frac{k \cdot T}{e} \right), \quad (2)$$

где C_{sc} – дифференциальная емкость области пространственного заряда, см⁴/Ф²; S – площадь поверхности полупроводника, м²; E – приложенный электродный потенциал, В; E_{fb} – потенциал плоских зон, В; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – абсолютная тем-

Таблица 2

Электрохимические свойства исследованных материалов

Образец	N_d , см ⁻³	Потенциал плоских зон (Ag/AgCl), В
Ti–Bi/Si(0,02)	$7,10 \cdot 10^{17}$	–0,31
Ti–Bi/Si(0,05)	$1,29 \cdot 10^{18}$	–0,3
Ti–Bi/Si(0,1)	$2,20 \cdot 10^{18}$	0,23
Ti–Bi/Si(0,2)	$5,04 \cdot 10^{18}$	–0,56
Ti/TiO ₂	$5,51 \cdot 10^{18}$	0,01

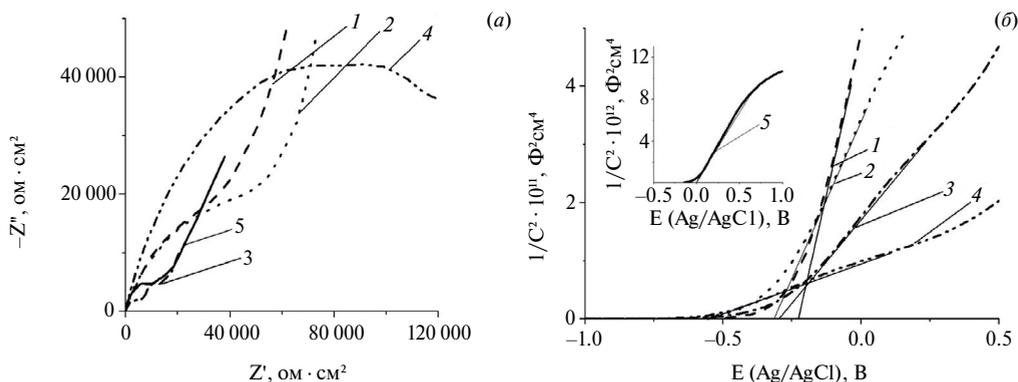


Рис. 3. Диаграммы Найквиста (а) и диаграммы Мотта–Шоттки (б) для образцов: 1 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$, 2 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$, 3 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$, 4 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$, 5 – Ti/TiO_2

пература, K ; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума Ф/м ; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость; N_d – концентрация доноров (для полупроводника n -типа).

Анализ диаграмм Мотта–Шоттки (см. рис. 3, б) показал, что все полученные покрытия являются полупроводниками n -типа, о чем свидетельствуют положительные наклоны линейных участков полученных зависимостей [13]. Из графиков видно, что для всех Ti-Bi/Si образцов E_{fb} смещены в катодную область по сравнению с Ti/TiO_2 , что указывает на формирование барьера Шоттки на границе металл–полупроводник. Число носителей заряда (N_d) возрастает при увеличении длительности импульса ПЭО, однако во всех случаях она ниже по сравнению с Ti/TiO_2 образцом.

Анализ профилей фототоков под действием видимого света (рис. 4) показывает, что наибольшие анодные фототоки генерирует $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$ образец, что, вероятно, обусловлено наиболее благоприятным соотношением между оптическими свойствами, элементным составом, структурой поверхности ПЭО покрытий и их электрохимическими свойствами. Это также подтверждается характерной формой профилей фототоков для Ti-Bi/Si образцов: быстрая генерация тока при облучении и относительно стабильное плато при прекращении облучения и с течением времени.

Несмотря на примерно равное содержание висмута в образцах $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$ и $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$, у первого число носителей заряда меньше. При этом образец $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$ генерирует значительно большие анодные фототоки под действием видимого света, что подтверждает предположение о росте скорости рекомбинации заряда на висмутобогащенных структурах ПЭО покрытий при относительно высоких значениях N_d .

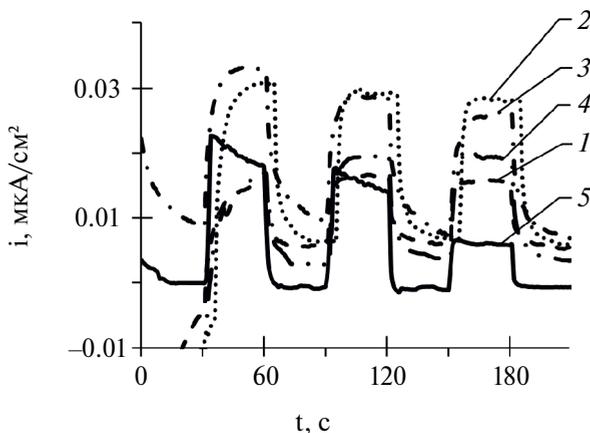


Рис. 4. Профили фототоков под действием видимого света, для образцов: 1 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,02)$, 2 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,05)$, 3 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,1)$, 4 – $\text{Ti-Bi/Si}(0,2)$, 5 – Ti/TiO_2

Заключение

В настоящей работе получены висмутсодержащие покрытия методом плазменно-электролитического оксидирования с различной длительностью импульса. Согласно данным энергодисперсионного анализа, содержание висмута в образцах составляет от 0,5 до 2,7 ат. %. На поверхности образцов Ti–Bi/Si(0,1) и Ti–Bi/Si(0,2) обнаружены обогащенные висмутом дендритные структуры. Рентгенофазовый анализ показал, что все ПЭО покрытия содержат металлический висмут и оксид титана в модификациях рутил и анатаз. Анализ диаграмм Найквиста позволяет сделать вывод о том, что минимальное сопротивление переноса заряда достигается у образца Ti–Bi/Si(0,1). Согласно диаграммам Мотта–Шоттки, все образцы являются полупроводниками n-типа, а N_d растет по мере роста длительности импульса. Анализ профилей фототоков свидетельствует, что модификация оксидно-титановых покрытий висмутом приводит к улучшению их фотоэлектрохимических свойств под действием видимого света. Таким образом, показано, что полученные материалы могут быть использованы в качестве фотоактивных материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature*. 1972. Vol. 238. P. 37–38. DOI: 10.1038/238037a0.
2. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* 2009. Vol. 38. P. 253–278. DOI: 10.1039/B800489G.
3. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
4. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis // *Surf. Sci. Rep.* 2011. Vol. 66. P. 185–297. DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
5. Khan S.U.M., Al-Shahry M., Ingler W.B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂ // *Science*. 2002. Vol. 73. P. 349–361. DOI: 10.1126/science.1075035.
6. Charu N., Pankaj K., Jyoti R., Mohit S. Carbon-doped Titanium Dioxide Nanoparticles for Visible Light Driven Photocatalytic Activity // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 554. P. 149553. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149553.
7. Liu G., Wang L., Yang H.G., Cheng H.-M., Lu G.Q. Titanium dioxide crystals with tailored facets // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 9559–9612. DOI: 10.1021/cr400621z.
8. Li X., Yu J., Low J., Fang Y. et al. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 6. P. 2485–2534. <https://doi.org/10.1039/C4TA04461D>
9. Wang Q., Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies // *Chem. Rev.* 2020. Vol. 120. P. 919–985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>
10. Jiang C., Moniz S.J.A., Wang A. et al. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 15. P. 4645–4660. DOI: 10.1039/C6CS00306K.
11. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I.V., Sergeev A.A. et al Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO₄ (M = Co, Ni, Cu) as photo-Fenton heterogeneous catalysts // *Surf. Coatings Technol.* 2021. Vol. 424. 127640. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127640.
12. Wang X., Li T.-T., Zheng Y.-Q. Co₃O₄ nanosheet arrays treated by defect engineering for enhanced electrocatalytic water oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. P. 2009–2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.023.
13. Rajbhandari A., Manandhar K., Pradhananga R.R. Mott–Schottky Analysis of Laboratory Prepared Ag₂S–AgI Membrane Electrode // *J. Nepal Chem. Soc.* 2013. Vol. 28. P. 89–93. DOI: 10.3126/jncs.v28i0.8113.

REFERENCES

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*. 1972;238:37–38. DOI: 10.1038/238037a0.
2. Kudo A., Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 2009;38:253–278. DOI: 10.1039/B800489G.
3. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* 2007;107:2891–2959. DOI: 10.1021/cr0500535.
4. Henderson M.A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 2011;66:185–297. DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
5. Khan S.U.M., Al-Shahry M., Ingler W.B. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂. *Science*. 2002;73:349–361. DOI: 10.1126/science.1075035.
6. Charu N., Pankaj K., Jyoti R., Mohit S. Carbon-doped Titanium Dioxide Nanoparticles for Visible Light Driven Photocatalytic Activity. *Appl. Surf. Sci.* 2021;554:149553. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149553.
7. Liu G., Wang L., Yang H.G., Cheng H.-M., Lu G.Q. Titanium dioxide crystals with tailored facets. *Chem. Rev.* 2014;114:9559–9612. DOI: 10.1021/cr400621z.
8. Li X., Yu J., Low J., Fang Y., Xiao J., Chen X. Engineering heterogeneous semiconductors for solar water splitting. *J. Mater. Chem. A*. 2015;6:2485–2534. <https://doi.org/10.1039/C4TA04461D>
9. Wang Q., Domen K. Particulate photocatalysts for light-driven water splitting: mechanisms, challenges, and design strategies. *Chem. Rev.* 2020;120:919–985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>
10. Jiang C., Moniz S.J.A., Wang A., Zhang T., Tang J. Photoelectrochemical devices for solar water splitting – materials and challenges. *Chem. Soc. Rev.* 2017;15:4645–4660. DOI: 10.1039/C6CS00306K.
11. Vasilyeva M.S., Lukiyanchuk I. V., Sergeev A.A. et al. Plasma electrolytic synthesis and characterization of oxide coatings with MWO₄ (M = Co, Ni, Cu) as photo-Fenton heterogeneous catalysts. *Surf. Coatings. Technol.* 2021;424. 127640. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127640.
12. Wang X., Li T.-T., Zheng Y.-Q. Co₃O₄ nanosheet arrays treated by defect engineering for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018;43:2009–2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.023.
13. Rajbhandari A., Manandhar K., Pradhananga R.R. Mott–Schottky Analysis of Laboratory Prepared Ag₂S–AgI Membrane Electrode. *J. Nepal Chem. Soc.* 2013;28:89–93. DOI: 10.3126/jncs.v28i0.8113.

**ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Научная статья

УДК 620.197.2+620.193+546.46

DOI: 10.7868/S3034530825040038

Влияние соединений церия в составе гибридных полимерсодержащих покрытий на коррозионную активность магния и его сплавов

А.С. Гнеденков, В.С. Марченко✉, А.Д. Номеровский,
С.Л. Синебрюхов, В.К. Иванов, С.В. Гнеденков

Андрей Сергеевич Гнеденков

профессор РАН, доктор химических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
asg17@mail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Валерия Станиславовна Марченко

младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
filonina.vs@gmail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Алексей Дмитриевич Номеровский

младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
nomerovskii.ad@outlook.com
<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Сергей Леонидович Синебрюхов

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, доцент, заместитель директора
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Владимир Константинович Иванов

академик РАН, доктор химических наук, директор
Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия
van@igic.ras.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Сергей Васильевич Гнеденков

академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе представлен способ формирования гибридного защитного покрытия на сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) с последующей импрегнацией полученного гетерооксидного слоя соединениями церия и обработкой биополимером. ПЭО-покрытие обладает развитой поверхностью и содержит магний, кислород, кальций и фосфор, что придает ему биоактивные свойства. Внедрение в состав покрытия нитрата церия повышает коррозионную стойкость, не нарушая структуру покрытия. Электрохимические исследования методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации подтвердили значительное улучшение защитных свойств гибридных покрытий – снижение плотности тока коррозии в 5,9 раза и увеличение поляризационного сопротивления в 22 раза по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Волюметрические испытания выявили снижение объема выделившегося водорода в 4 раза после 7 сут экспозиции в NaCl. Для образцов с гибридным покрытием достигнута наибольшая эффективность действия ингибитора (83%), что подтверждает перспективность комбинированного подхода для защиты магниевых сплавов.

Ключевые слова: магний, биодеградация, защитные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, ингибиторы коррозии, нитрат церия, поликапролактон

Для цитирования: Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Синебрюхов С.Л., Иванов В.К., Гнеденков С.В. Влияние соединений церия в составе гибридных полимерсодержащих покрытий на коррозионную активность магния и его сплавов // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 28–39. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040038>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN(0205)-2024-0001).

Original article

Effect of cerium compounds in hybrid polymer-containing coatings on the corrosion activity of magnesium and its alloys

A.S. Gnedenkov, V.S. Marchenko, A.D. Nomerovskii,
S.L. Sinebryukhov, V.K. Ivanov, S.V. Gnedenkov

Andrey S. Gnedenkov

Professor of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences in Chemistry,
Principal Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
asg17@mail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Valeriia S. Marchenko

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
filonina.vs@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Aleksei D. Nomerovskii

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
nomerovskii.ad@outlook.com
<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Sergey L. Sinebryukhov

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Vladimir K. Ivanov

Academician of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Director
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia
van@igic.ras.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Sergey V. Gnedenkov

Academician of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents a method for forming a hybrid protective coating on MA8 alloy formed by plasma electrolytic oxidation (PEO) with subsequent impregnation of the resulting heterooxide layer with cerium compounds and biopolymer treatment. The coating has a developed surface and contains magnesium, oxygen, calcium and phosphorus, which imparts bioactive properties to it. The introduction of cerium nitrate into the coating increases corrosion resistance without damaging the coating structure. Electrochemical studies (PDP and EIS) confirmed a significant improvement in the protective properties of hybrid coatings: the GP-NC01 sample demonstrates a 5.9-fold decrease in the corrosion current density and a 22-fold increase in polarization resistance compared to the base PEO coating. Volumetric tests revealed a 4-fold decrease in the volume of released hydrogen after 7 days of exposure to NaCl. The highest inhibitor efficiency (83%) was achieved for samples with a hybrid coating, which confirms the promise of a combined approach for protecting magnesium alloys.

Keywords: biodegradation, magnesium alloy, protective coatings, plasma electrolytic oxidation, corrosion inhibitor, cerium nitrate, polycaprolactone

For citation: Gnedenkov A.S., Marchenko V.S., Nomerovskii A.D., Sinebryukhov S.L., Ivanov V.K., Gnedenkov S.V. Effect of cerium compounds in hybrid polymer-containing coatings on the corrosion activity of magnesium and its alloys. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):28-39. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040038>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project No. FWFN(0205)-2024-0001).

Введение

Нанесение покрытий методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) на магний и его сплавы имеет большое значение для повышения их эксплуатационных характеристик и расширения сферы применения [1, 2]. ПЭО-покрытия позволяют значительно улучшить коррозионную стойкость магниевых сплавов, а соединения, входящие в состав защитного слоя, придают материалу повышенную износостойкость и микротвердость, увеличивая устойчивость к внешнему воздействию различных агрессивных сред. Важной особенностью гетерооксидных покрытий является повышенная адгезия к подложке, что обеспечивает стабильность свойств покрытия и долговременную защиту материала в процессе эксплуатации. Адаптивность технологии ПЭО дает возможность варьировать состав и свойства покрытий путем изменения состава электролита и параметров процесса оксидирования. Это обеспечивает создание покрытий с заданными характеристиками для конкретного применения [3, 4].

В последнее время активно проводятся работы по формированию смарт-слоев, обладающих свойствами самовосстановления [5, 6]. Придание таких свойств поверхности защитного биоактивного покрытия существенно пролонгирует активную коррозионную защиту металла или сплава. Для создания самозалечивающихся покрытий применяют вещества, подавляющие электрохимическую активность материала, – ингибиторы коррозии [7, 8]. Например, в состав защитных покрытий в качестве ингибитора коррозии включают нитрат церия. Соединения церия Ce^{3+}/Ce^{4+} обеспечивают высокий уровень коррозионной защиты благодаря осаждению пленок оксида церия(IV), имеющих высокую химическую стабильность и адгезию к металлической подложке. В работе [9] представлен способ повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов AZ31 при помощи композиционных покрытий с нитратом церия и полиакриламидом, полученных на базе ПЭО-слоев. Результаты испытаний в камере соляного тумана образцов с предварительно нанесенным дефектом подтвердили способность покрытий к самозалечиванию [9]. Широко применяется синтез ингибиторсодержащих полимерных микрокапсул. Исследование [10] посвящено изучению влияния полимерных микрокапсул с нитратом церия на коррозионные свойства стали. Сообщается, что осаждение на поверхности стали церийсодержащих микрокапсул положительно влияет на коррозионные свойства материала и демонстрирует эффективность в предотвращении деградации стальных изделий. Наряду с этим оксид церия является перспективным химическим агентом для широкого применения в медицине. Например, CeO_2 обладает антиоксидантным действием, что делает его эффективным для лечения заболеваний, связанных с окислительным стрессом, включая возрастные патологии [11]. Оксид церия(IV) проявляет также антибактериальное [12] и противовоспалительное свойства и, как следствие, обладает потенциалом при лечении бактериальных заболеваний и воспалительных состояний кожи и слизистых оболочек.

Представленное исследование сосредоточено на разработке способа создания инновационных биосовместимых покрытий на основе гидроксиапатитсодержащих оксидных слоев, импрегнированных нитратом церия в качестве ингибитора коррозии. Для усиления защитного действия и герметизации пор ПЭО-покрытия, содержащего соединения церия, поверхностный слой модифицирован биоразлагаемым полимером – поликапролактоном (ПКЛ) [13–17]. Такая комбинированная обработка направлена на продление срока действия активной антикоррозионной защиты магниевых имплантатов за счет синергетического эффекта церийсодержащего оксидного слоя и полимерной матрицы. Анализ известных публикаций позволяет заключить, что вопрос изучения свойств многофункциональных систем, образованных последовательной модификацией ПЭО-покрытий ингибирующими и полимерными компонентами, требует дальнейших исследований [18–25].

Материалы и методики

Для проведения исследований использовались прямоугольные пластины из магниевых сплавов МА8 размером $15 \times 20 \times 1,5$ мм. Состав сплава включает 1,3–2,2 мас. % Mn, 0,15–0,35 мас. % Ce, остальное – Mg. Для устранения поверхностных дефектов все образцы подвергались последовательному шлифованию с применением карбидкремниевых (SiC) абразивных кругов при уменьшении зернистости до P1000 (что соответствует размеру абразивных частиц 14–20 мкм). После механической обработки образцы промывались изопропиловым спиртом и высушивались в сушильном шкафу.

Для создания защитных покрытий плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) проводили в водном электролите следующего состава: глицерофосфат кальция ($C_3H_7CaO_6P$) – 25 г/л, фторид натрия (NaF) – 5 г/л и метасиликат натрия (Na_2SiO_3) – 7 г/л. Формирование покрытия осуществлялось в биполярном режиме: анодная составляющая поддерживалась при постоянном напряжении 400 В, а катодная регулировалась гальванодинамически. Плотность тока изменялась в диапазоне от 1,43 до 0,86 А/см² при скорости 4,75 мА/см²·с. Длительность процесса оксидирования составляла 120 с при коэффициенте заполнения сигнала, равном 1. После обработки образцы промывали деионизированной водой и сушили в сушильном шкафу.

Для повышения защитных свойств гетерооксидного слоя ПЭО-покрытие обрабатывали ингибитором коррозии – нитратом церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Раствор готовили в деионизированной воде с концентрациями нитрата церия 0,05 М и 0,1 М при постоянном перемешивании.

Обработка образцов включала вакуумную импрегнацию с использованием аппарата Erovac (Struers, Дания). Образцы выдерживали в растворе ингибитора в течение 60 мин при постоянном перемешивании при комнатной температуре, после чего плавно извлекали и сушили при 40°C. Для герметизации микроконтейнеров с ингибитором образцы погружали в 6 мас. %-й раствор поликапролактона в дихлорметане. Процедуру проводили в вакууме, чтобы исключить образование воздушных пустот в порах ПЭО-покрытия и обеспечить полное заполнение полимером. Давление в камере поддерживалось на уровне 10–20 кПа в течение 1 мин для предотвращения кипения растворителя. После обработки образцы высушивали в сушильном шкафу в течение 42 ч до полного испарения растворителя. Полимерный слой наносили дважды.

Были подготовлены образцы с покрытиями, условно обозначенными в статье следующим образом. ПЭО – базовое покрытие, полученное методом плазменного электролитического окисления; композиционные ПЭО-покрытия: КП-НЦ005 – после обработки в 0,05 М растворе нитрата церия, КП-НЦ01 – после обработки в 0,1 М растворе нитрата церия, КП-П – после обработки 6%-м раствором поликапролактона в дихлорметане; гибридные ПЭО-покрытия: ГП-НЦ005 – после обработки в 0,05 М растворе нитрата церия с последующим двукратным нанесением слоя полимера, ГП-НЦ01 – после обработки в 0,1 М растворе нитрата церия с последующим двукратным нанесением слоя полимера (в 6%-м растворе поликапролактона в дихлорметане).

Морфологию покрытий и распределение элементов по толщине образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) на приборе Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с ЭДС приставкой Silicon Drift Detector X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Для исследований были изготовлены металлографические шлифы: образцы заливали эпоксидной смолой EpoxySet Resin and Hardener (Allied High Tech Products inc., США) и подвергали механической обработке на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers A/S, Дания). Для шлифовки использовали шлифовальную бумагу на основе карбида кремния (SiC) с уменьшением размера зерна абразива до 20–28 мкм (P600), а полировку выполняли поэтапно с помощью полировальных суконов на магнитных дисках MD-Largo, MD-Mol и MD-Nap (Struers A/S, Дания) с использованием алмазных суспензий 9, 3 и 1 мкм соответственно.

Электрохимические исследования проводили методами потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии с использованием системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США). Испытания проводились в трехэлектродной ячейке в 0,9%-м растворе NaCl при комнатной температуре. Рабочая площадь образца составляла 1 см². Противозатродом служила платинированная ниобиевая сетка, а электродом сравнения – хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl, потенциал +0,197 В относительно нормального водородного электрода). Перед измерениями образцы выдерживали в электролите 60 мин для стабилизации электродного потенциала. Импедансные спектры регистрировали после 1 ч экспозиции образцов и каждые 2 ч в течение 24 ч в диапазоне частот 1 МГц – 0,1 Гц с логарифмической разверткой (10 точек на декаду). Потенциодинамические кривые записывали при скорости развертки 1 мВ/с в анодном направлении от $E_c - 0,25$ В до $E_c + 0,5$ В, где E_c – потенциал коррозии, рассчитанный при использовании алгоритма Левенберга–Марквардта. Этот метод оптимален для анализа коррозионного поведения металлов с оксидными слоями, включая магниевые сплавы [7].

Эффективность ингибитора (ЭИ) определяли по формуле [26]:

$$\text{ЭИ} = \left(\frac{I_c^0 - I_c}{I_c^0} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

где I_c^0 и I_c – плотность тока коррозии для покрытий без ингибитора коррозии и содержащих ингибирующий агент, соответственно.

Объем выделившегося водорода и скорость коррозии исследуемых образцов определяли волюметрическим методом. Для экспериментов были отобраны образцы с различными видами поверхностной обработки: ПЭО, КП-П, КП-НЦ01 и ГП-НЦ01. Образцы в количестве 4 шт. погружались в 0,9%-й раствор NaCl объемом 500 мл. Общая площадь поверхности исследуемых образцов составила 28 см². Образцы выдерживались в течение 7 сут при комнатной температуре с постоянным перемешиванием.

Результаты

В результате плазменного электролитического оксидирования сплава МА8 было сформировано гетерооксидное покрытие, обладающее развитой поверхностью и наличием микродефектов (рис. 1). По данным энергодисперсионной спектроскопии в состав покрытия входят магний, кислород, кальций и фосфор. Важно отметить, что эти элементы являются основными компонентами костной ткани человека, что придает покрытию биоактивные свойства. Исследование образцов с ингибитором коррозии методом СЭМ–ЭДС указывает на успешное импрегнирование ПЭО-покрытия соединениями церия. На рис. 1 можно видеть наличие Се-содержащих соединений в порах оксидного слоя. При обработке базового ПЭО-слоя ингибитором коррозии морфология гетерооксидного покрытия не была нарушена.

Сравнительная оценка коррозионного поведения образцов с различными поверхностными слоями методом потенциодинамической поляризации при выдержке в растворе NaCl в течение 60 мин установила высокие антикоррозионные характеристики гибридных ингибиторсодержащих покрытий. Как показано на рис. 2, а и в таблице, плотность тока коррозии I_c образца ГП-НЦ01 ($4,1 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$) в 3,7 раза меньше, чем у КП-П ($1,5 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), и в 5,9 раза ниже, чем у образца с ПЭО-покрытием ($2,4 \cdot 10^{-6} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Поляризационное сопротивление ($6,8 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) также более чем втрое превышает значение для КП-П ($2,1 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и в 22 раза – значение для ПЭО-образца ($3,0 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Полученные данные свидетельствуют о значительном улучшении защитных свойств после обработки покрытия ингибитором.

Оценка коррозионной стойкости образцов методом электрохимической импедансной спектроскопии проводилась путем регистрации импедансных спектров в течение 24 ч экспонирования материала в 0,9%-м растворе NaCl. На рис. 2, б и в таблице отражена динамика изменения значений модуля импеданса, записанного на низкой частоте, $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$, в процессе выдержки образцов в коррозионно-активной среде. Значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для образца ГП-НЦ01 после первого часа выдержки составило $33\,898 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что в 3,2 раза выше соответствующего значения для образца с ПЭО-покрытием, модифицированным только ПКЛ ($10\,578 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). По мере увеличения времени контакта с агрессивной средой барьерные свойства образцов ГП-НЦ01 остаются на высоком уровне, изменяясь незначительно. Так, модуль импеданса, измеренный на низкой частоте, после 24 ч выдержки в растворе NaCl ($24\,228 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) в 6,8 раза превышал $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ для КП-П ($3566 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). Сохранение высокого значения полного сопротивления переменному току после суточной выдержки образцов с гибридным покрытием в агрессивной среде подтверждает эффективность разработанного подхода для защиты магниевых сплавов.

Результаты волюметрических исследований доказывают наиболее высокую коррозионную стойкость образцов магниевого сплава с гибридными покрытиями на основе ПЭО-слоя. Максимальный удельный объем выделившегося водорода (V_{H_2}) наблюдался у сплава с базовым ПЭО-покрытием ($26 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$). Обработка ПЭО-слоя ингибитором коррозии способствует повышению защитных свойств покрытий: для модифицированных образцов КП-НЦ01 зафиксировано снижение V_{H_2} в 2,9 раза ($9 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$) по сравнению с базовым ПЭО-покрытием.

На шестые сутки экспозиции в хлоридсодержащем растворе у образцов с композиционными и гибридными покрытиями отмечается стабилизация V_{H_2} (рис. 3), что свидетельствует о проявлении эффекта самозалечивания защитного слоя. Наилучшие антикоррозионные характеристики выявлены у образца ГП-НЦ01: после 7 сут испытаний значение V_{H_2} было в 4 раза ниже показателя для образца с немодифицированным ПЭО-слоем ($6,5 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$ против $26 \text{ мл} \cdot \text{см}^{-2}$).

Оценка эффективности действия ингибитора коррозии по итогам 24-часовой выдержки образцов в хлоридсодержащей среде (см. таблицу) приводит к заключению, что нитрат церия в концентрации 0,05 М в составе покрытия магниевого образца не улучшает существенно его антикоррозионные свойства. Композиционное и гибридное покрытия КП-НЦ005 и ГП-НЦ005 демонстрируют невысокую эффективность – 41 и 55% соответственно. Обработка же базового ПЭО-слоя раствором, содержащим 0,1 М ингибитора, обеспечивает более интенсивное проявление свойств самозалечивания, повышая эффективность ингибирования до 75% для КП-НЦ01 (в 1,8 раза выше, чем для образца КП-НЦ005) и до 83% для ГП-НЦ01 (в 1,5 раза выше, чем для образца ГП-НЦ005). Следовательно, наилучшими

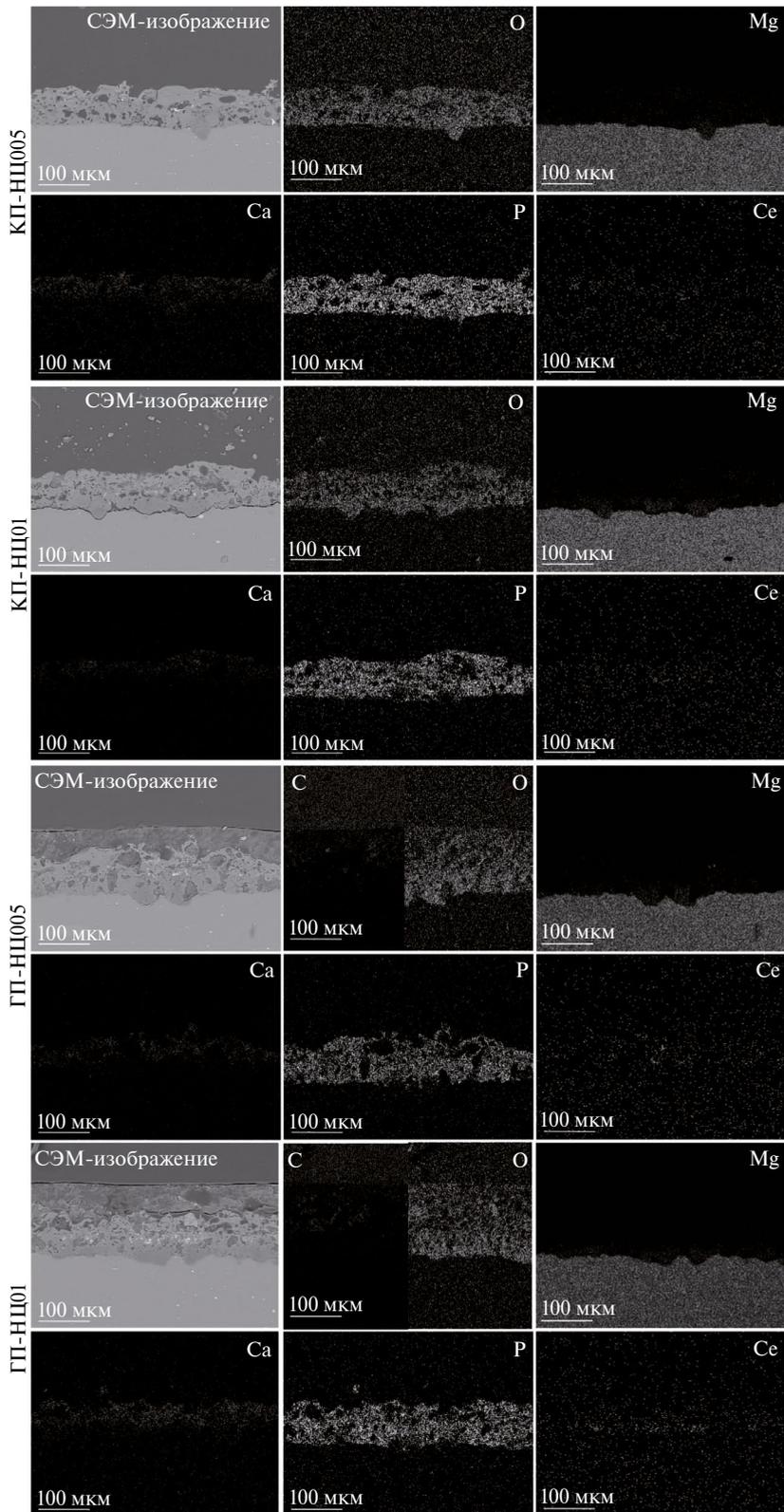


Рис. 1. СЭМ-изображения и карты распределения элементов по поперечному сечению образцов с различными типами покрытий

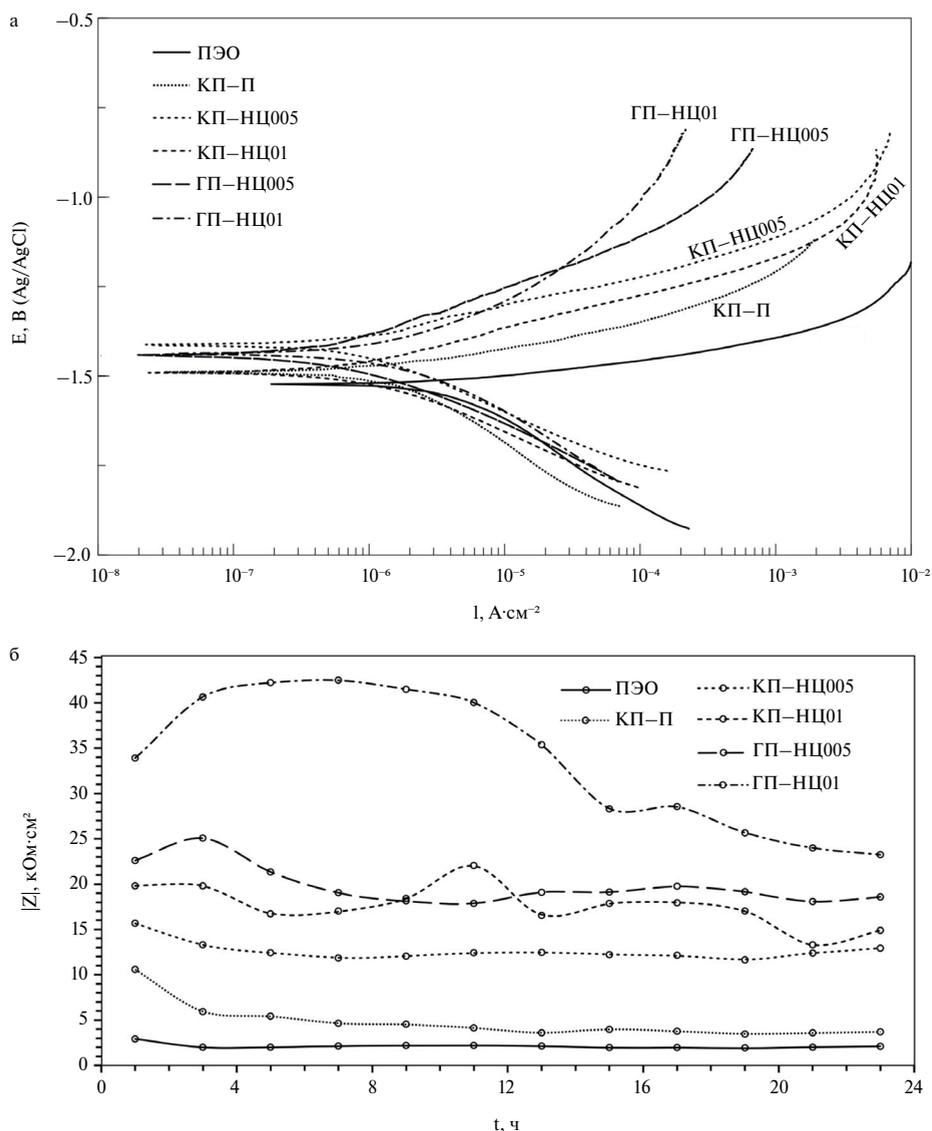


Рис. 2. Поляризационные кривые, полученные после 1 ч выдержки образцов в 0,9%-м растворе NaCl (а), и эволюция значений модуля импеданса, измеряемого на низкой частоте, в течение 24 ч выдержки образцов в электролите (б)

антикоррозионными свойствами характеризуются гибридные покрытия, содержащие нитрат церия в концентрации 0,1 М.

Полученные нами результаты указывают на высокую перспективность комбинированного подхода к повышению коррозионной стойкости магниевых сплавов, сочетающего плазменное электролитическое оксидирование образцов с обработкой полученных покрытий церийсодержащим ингибитором коррозии и внедрением полимера в пористую часть ПЭО-слоя. Разработанная технология открывает новые возможности для создания долговечных антикоррозионных защитных покрытий для промышленности и медицины.

Выводы

В рамках проведенных исследований предложены способы формирования перспективных гибридных покрытий для биодegradуемых магниевых сплавов, предна-

Таблица

Электрохимические параметры, полученные при анализе поляризационных кривых и импедансных спектров после выдержки образцов в 0,9%-м растворе NaCl

Образец	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада	I_c , А·см ⁻²	E_c , В (Ag/AgCl)	R_p , Ом·см ²	ЭИ, %
ПЭО	72,0	170,3	$2,4 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$3,0 \cdot 10^3$	—
	326,4	175,9	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$4,2 \cdot 10^4$	
КП-П	118,8	188,1	$1,5 \cdot 10^{-6}$	-1,5	$2,1 \cdot 10^4$	—
	162,7	207,8	$1,0 \cdot 10^{-6}$	-1,3	$3,9 \cdot 10^4$	
КП-НЦ005	96,4	155,0	$7,2 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$3,6 \cdot 10^4$	40,8
	177,0	144,5	$7,1 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$4,9 \cdot 10^4$	
КП-НЦ01	167,9	177,8	$1,4 \cdot 10^{-6}$	-1,4	$2,6 \cdot 10^4$	75,0
	245,4	136,3	$2,9 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$1,3 \cdot 10^5$	
ГП-НЦ005	96,0	112,1	$5,5 \cdot 10^{-7}$	-1,5	$4,1 \cdot 10^4$	55,0
	107,2	95,6	$4,5 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,3 \cdot 10^4$	
ГП-НЦ01	134,1	126,6	$4,1 \cdot 10^{-7}$	-1,4	$6,8 \cdot 10^4$	83,0
	298,5	133,2	$1,7 \cdot 10^{-7}$	-1,3	$2,3 \cdot 10^5$	

Примечание. Первая строка – выдержка в течение 1 ч, вторая – 24 ч.

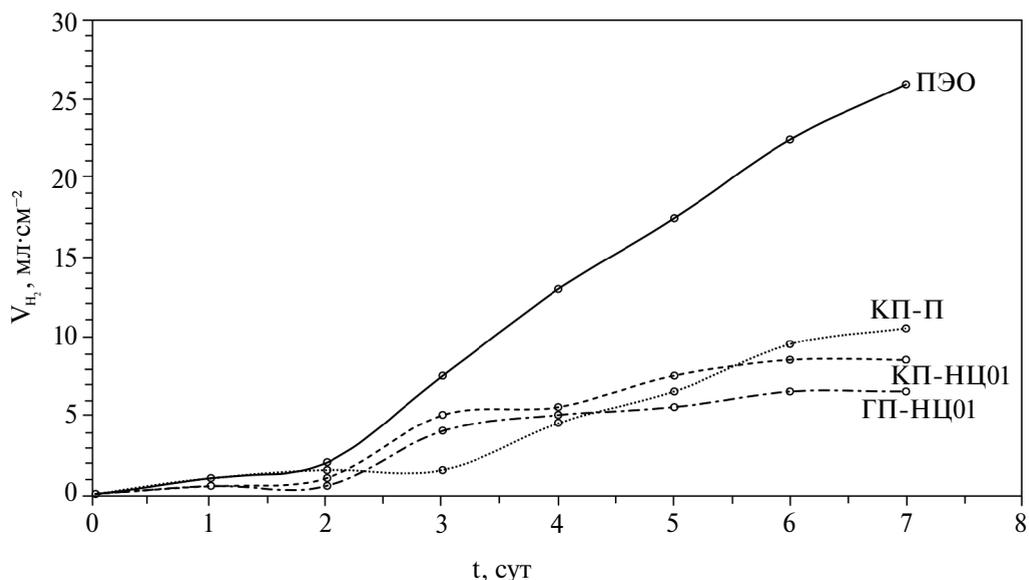


Рис. 3. Эволюция удельного объема выделившегося водорода в процессе выдержки образцов с защитными покрытиями в 0,9%-м растворе NaCl

значенных для медицинских имплантатов. На поверхности магниевого сплава МА8 при использовании плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой покрытия ингибитором коррозии и биополимером были успешно сформированы многослойные защитные системы. Образцы с покрытием, обработанные церийсодержащим ингибитором коррозии и полимером поликапролактоном, продемонстрировали высокую коррозионную стойкость в физиологической среде, проявляя способность к самозалечиванию защитного слоя и сохраняя целостность структуры покрытия при длительном контакте с агрессивной средой. Эффективность, оцененная после 24 ч выдержки в физиологическом растворе образцов с гибридным покрытием, обработанных ингибитором в концентрации

0,1 М, составила 83%. Для этих образцов на том же этапе проведения экспериментов характерно также наибольшее значение модуля импеданса, записанного на низкой частоте ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 24\,228 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и наименьшая величина плотности тока коррозии ($I_c = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$). Данные результаты подтверждают высокие защитные свойства предложенного метода модификации поверхности. Разработанные способы обработки поверхности позволяют создавать безопасные биodeградируемые имплантаты из магниевых сплавов с контролируемой скоростью резорбции в организме.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машгаляр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 35–46.
2. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2022. 424 с. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6
3. Gnedenkov A.S. et al. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // Materials (Basel). 2018. Vol. 11, № 11. P. 2177.
4. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // Коррозия: материалы, защита. 2007. Vol. 2. P. 20–25.
5. Gnedenkov A.S. et al. Design of self-healing PEO-based protective layers containing *in situ* grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11, No. 11. P. 3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016.
6. Gnedenkov A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy // Materials. 2023. Vol. 16, No. 6. P. 2215. DOI: 10.3390/ma16062215.
7. Gnedenkov A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // Journal of Magnesium and Alloys. 2024. Vol. 12, No. 7. P. 2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004.
8. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов // Вестник ДВО РАН. 2024. № 6. С. 41–55.
9. Guo J. et al. An anti-stripping and self-healing micro-arc oxidation/acrylamide gel composite coating on magnesium alloy AZ31 // Materials Letters. 2020. Vol. 260. P. 126912. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126912.
10. Matsuda T. et al. Self-Healing Ability and Particle Size Effect of Encapsulated Cerium Nitrate into pH Sensitive Microcapsules / T. Matsuda, N. Jadhav, K. B. Kashi [et al.] // Progress in Organic Coatings. 2016. Vol. 90. P. 425–430. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.021.
11. Щербakov А.Б., Иванова О.С., Спивак Н.Я. и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск: Изд. Дом Томского гос. ун-та, 2016. 474 с.
12. Kuznetsova M.N., Zhilkina V.Y. Nanoparticles of cerium oxide. The application and cerium oxide toxicity assessment // Pharmacy and Pharmaceutical Technology. 2021. № 2. P. 38–43. DOI: 10.33920/med-13-2102-02.
13. Nandhini G. et al. Study of polycaprolactone/curcumin loaded electrospun nanofibers on AZ91 magnesium alloy // Materials Today: Proceedings. 2020. Vol. 33. P. 2170–2173. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.327.
14. Dhanasekaran N.P.D. et al. Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials // Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers. 2022. Vol. 4. P. 795–809. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820352-1.00217-0>
15. Mavis B. et al. Synthesis, characterization and osteoblastic activity of polycaprolactone nanofibers coated with biomimetic calcium phosphate // Acta Biomaterialia. 2009. Vol. 5, No. 8. P. 3098–3111. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.04.037.
16. Li L.-Y. et al. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review // Journal of Materials Science & Technology. 2018. Vol. 79. P. 23–36.

17. Zhao X. et al. 3D-printed Mg-1Ca/polycaprolactone composite scaffolds with promoted bone regeneration // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. DOI: 10.1016/j.jma.2022.07.002.
18. An K. et al. Synergistic control of wetting resistance and corrosion inhibition by cerium to enhance corrosion resistance of superhydrophobic coating // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 653. P. 129874. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129874.
19. Zahedi Asl V. et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 821. P. 153248. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153248.
20. Zimou J. et al. Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO₂ thin films // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021. Vol. 135. P. 106049. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106049.
21. Boudellioua H. et al. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution // *Applied Surface Science*. 2019. Vol. 473. P. 449–460. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.164.
22. Stojadinović S. Plasma electrolytic oxidation of metals. // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2013. Vol. 78(5). P. 713–716. <https://doi.org/10.2298/JSC121126129S>
23. Wang D. et al. Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion behaviour of AA6061 aluminium alloy in simulated concrete pore solutions // *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 270. P. 121463. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121463.
24. Wang J.-L. et al. The unexpected role of benzotriazole in mitigating magnesium alloy corrosion: A nucleating agent for crystalline nanostructured magnesium hydroxide film // *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162, No. 8. P. C403–C411. DOI: 10.1149/2.0781508jes.
25. Shahini M.H. et al. Recent advances in biopolymers/carbohydrate polymers as effective corrosion inhibitive macro-molecules: A review study from experimental and theoretical views // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 325. P. 115110. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115110.
26. Gnedenkova A.S. et al. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys // *Polymers*. 2023. Vol. 15, No. 14. P. 3035. DOI: 10.3390/polym15143035.

REFERENCES

1. Gnedenkova S.V. et al. Properties of coatings formed on magnesium alloy MA8 by the method of plasma electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2010;(5): 35–46. (In Russ.).
2. Gnedenkova A.S., Sinebrukhov S.L., Filonina V.S., Sergienko V.I., Gnedenkova S.V. Physicochemical bases of local heterogeneous corrosion of magnesium and aluminium alloys. Moscow: TECHNOSPHERA; 2022. 424 p. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6.
3. Gnedenkova A.S. et al. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection. *Materials (Basel)*. 2018;11(11):2177. DOI: 10.3390/ma11112177.
4. Gnedenkova S.V. et al. Composite protective coatings on the nitinol surface. *Materials and Manufacturing Processes*. 2008;23(8):879–883.
5. Gnedenkova A.S. et al. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy. *J. Magnes. Alloy*. 2023;11(10):3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016.
6. Gnedenkova A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy. *Materials*. 2023;16(6):2215. DOI: 10.3390/ma16062215.
7. Gnedenkova A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024;12(7):2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004.
8. Gnedenkova A.S., Sinebryukhov S.L., Marchenko V.S., Nomerovskii A.D., Kononenko Ya.I., Sergienko V.I., Gnedenkova S.V. Hybrid coatings with a self-healing effect on the surface of functional materials. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;6:41–55. (In Russ.).
9. Guo J. et al. An anti-stripping and self-healing micro-arc oxidation/acrylamide gel composite coating on magnesium alloy AZ31. *Materials Letters*. 2020;260:126912. DOI: 10.1016/j.matlet.2019.126912.
10. Matsuda T. et al. Self-healing ability and particle size effect of encapsulated cerium nitrate into pH sensitive microcapsules. *Progress in Organic Coatings*. 2016;90:425–430. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.021.

11. Shcherbakov A.B., Ivanova O.S., Spivak N.Ya. et al. Synthesis and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide. Tomsk: Publishing House of Tomsk State University; 2016. 474 p.
12. Kuznetsova M.N., Zhilkina V.Y. Nanoparticles of cerium oxide. The application and cerium oxide toxicity assessment. *Pharmacy and Pharmaceutical Technology*. 2021;(2):38–43. DOI: 10.33920/med-13-2102-02.
13. Nandhini G. et al. Study of polycaprolactone/curcumin loaded electrospun nanofibers on AZ91 magnesium alloy. *Materials Today: Proceedings*. 2020;33:2170–2173. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.327.
14. Dhanasekaran N.P.D. et al. Recent advancement in biomedical applications of polycaprolactone and polycaprolactone-based materials. *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*. 2022;4:795–809. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820352-1.00217-0>
15. Mavis B. et al. Synthesis, characterization and osteoblastic activity of polycaprolactone nanofibers coated with biomimetic calcium phosphate. *Acta Biomaterialia*. 2009;5(8):3098–3111. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.04.037.
16. Li L.-Y. et al. Advances in functionalized polymer coatings on biodegradable magnesium alloys – A review. *Journal of Materials Science & Technology*. 2018;79:23–36.
17. Zhao X. et al. 3D-printed Mg-1Ca/polycaprolactone composite scaffolds with promoted bone regeneration. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2024;12(3):966–979. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.07.002>
18. An K. et al. Synergistic control of wetting resistance and corrosion inhibition by cerium to enhance corrosion resistance of superhydrophobic coating. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;653:129874. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129874.
19. Zahedi Asl V. et al. The effect of cerium cation on the microstructure and anti-corrosion performance of LDH conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;821:153248. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153248.
20. Zimou J. et al. Structural, morphological, optical, and electrochemical properties of Co-doped CeO₂ thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021;135:106049. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106049.
21. Boudellioua H. et al. Effects of polyethylene glycol (PEG) on the corrosion inhibition of mild steel by cerium nitrate in chloride solution. *Applied Surface Science*. 2019;473:449–460. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.164.
22. Stojadinović S. Plasma electrolytic oxidation of metals. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2013;78(5):713–716. <https://doi.org/10.2298/JSC121126129S>
23. Wang D. et al. Inhibitive effect of sodium molybdate on corrosion behaviour of AA6061 aluminium alloy in simulated concrete pore solutions. *Construction and Building Materials*. 2021;270:121463. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121463.
24. Wang J.-L. et al. The unexpected role of benzotriazole in mitigating magnesium alloy corrosion: A nucleating agent for crystalline nanostructured magnesium hydroxide film. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015;162(8):C403–C411. DOI: 10.1149/2.0781508jes.
25. Shahini M.H. et al. Recent advances in biopolymers/carbohydrate polymers as effective corrosion inhibitive macro-molecules: A review study from experimental and theoretical views. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;325:115110. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.115110.
26. Gnedenkov A.S. et al. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys. *Polymers*. 2023;15(14):3035. DOI: 10.3390/polym15143035.

**ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Научная статья
УДК 542.06+544.653+544.654
DOI: 10.7868/S3034530825040047

Электрохимическое формирование нанокомпозитов полимер/наночастицы золота и платины

Л.Г. Колзунова✉, Е.В. Щитовская, В.Г. Емельянова, В.С. Егоркин

Лидия Глебовна Колзунова

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
kolzunova@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2929-4885>

Елена Владимировна Щитовская

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
доцент
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
evlad59@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-3290-8770>

Виктория Геннадиевна Емельянова

лаборант-исследователь
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия;
магистрант
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
viktoriaemelanova4507@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0007-5018-0002>

Владимир Сергеевич Егоркин

кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Аннотация. Методами хроноамперометрии и импедансной спектроскопии исследован механизм электрохимического формирования нанокомпозита на основе полиметилолакриламида с включением наночастиц золота и платины. Установлено, что процесс является сложным и включает электрохимические (образование радикалов, синтез наночастиц AuNPs и PtNPs, электроосаждение подслоя Zn) и химические (иницирование полимеризации и формирование полимерного слоя, включение наночастиц в полимерную матрицу) стадии, протекающие одновременно в течение 5–10 мин. Обнаружено, что в результате этих процессов емкость электрода проходит через максимум, а сопротивление возрастает, что связано как с осаждением на катоде новой кристаллической фазы, так и с изолирующим

действием полимера. Включение наночастиц металлов в пленку увеличивает электропроводность нанокompозита.

Ключевые слова: нанокompозиты, электрополимеризация, полиметилолакриламид, наночастицы платины, наночастицы золота

Для цитирования: Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В., Емельянова В.Г., Егоркин В.С. Электрохимическое формирование нанокompозитов полимер/наночастицы золота и платины // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 40–53. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040047>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИХ ДВО РАН, тема 3 FWFN 0205-2022-0001.

Original article

Electrochemical formation of polymer/gold and platinum nanoparticle nanocomposites

L.G. Kolzunova, E.V. Shchitovskaya, V.G. Emelyanova, V.S. Egorkin

Lidiia G. Kolzunova

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kolzunova@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0003-2929-4885>

Elena V. Shchitovskaya

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Associate Professor
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
evlad59@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0009-3290-8770>

Viktoriya G. Emelyanova

Laboratory Research Assistant
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Master's Student
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
viktoriaemelanova4507@gmail.com
<https://orcid.org/0009-0007-5018-0002>

Vladimir S. Egorkin

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Abstract. The mechanism of electrochemical formation of a nanocomposite based on polymethylolacrylamide with inclusion of gold and platinum nanoparticles was studied using chronoamperometry and impedance spectroscopy. It was found that the process is complex and includes electrochemical (formation of radicals, synthesis of AuNPs and PtNPs nanoparticles, electrodeposition of a Zn sublayer) and chemical (initiation of polymerization and formation of a polymer layer, inclusion of nanoparticles into the polymer matrix) stages occurring simultaneously for 5–10 minutes. It was found that as a result of these processes, the electrode capacitance passes through a maximum,

and the resistance increases, which is associated with both the deposition of a new crystalline phase on the cathode and the insulating effect of the polymer. The inclusion of metal nanoparticles in the film increases the electrical conductivity of the nanocomposite.

Keywords: nanocomposites, electropolymerization, polymethylolacrylamide, platinum nanoparticles, gold nanoparticles

For citation: Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V., Emelyanova V.G., Egorkin V.S. Electrochemical formation of polymer/gold and platinum nanoparticle nanocomposites. Vestnik of the FEB RAS. 2025;(4):40-53. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040047>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, FEB RAS, of the topic 3 FWFN 0205-2022-0001.

Введение

Создание новых материалов на основе полимеров с активным компонентом в виде наночастиц металлов или оксидов металлов, распределенных по объему полимерной матрицы, является приоритетным направлением развития современной нанохимии. Особенностью таких материалов является то, что наночастицы, обладающие определенными функциональными свойствами, равномерно распределены в объеме полимерной матрицы, которая их стабилизирует и прочно удерживает, препятствуя агломерации и оседанию, но сохраняя при этом высокую активность наночастиц. Такие гибридные материалы известны как нанокompозиты.

Свойства металлополимерных нанокompозитов (механические, термические, электрические, оптические, химические и электрохимические) значительно отличаются от свойств отдельных компонентов. Вследствие этого различные сочетания наночастиц металлов и полимеров позволяют получать композиционные материалы с новыми функциональными свойствами: высокой коррозионной стойкостью, улучшенными механическими и термическими характеристиками, а также легкостью и низкой стоимостью обработки [1–3]. Подобные мультифункциональные нанокompозиты широко востребованы. Их использование дает значительный экономический эффект в таких приоритетных областях, как окружающая среда, здоровье человека, энергетика, химия, медицина, компьютерные технологии. На их основе создают высокочувствительные селективные электроды, различного рода сенсоры, катализаторы и электрокатализаторы, оптические и биоцидные материалы, светофильтры и многие другие материалы и оборудование [4, 5].

Способы формирования металлополимерных нанокompозитов разнообразны. Наиболее распространены физико-химические [6–9], электрохимические [10, 11], биологические и комбинированные [10] методы получения наноматериалов. Однако следует отметить, что в большинстве случаев традиционные технологии являются сложными. В первую очередь, они состоят из целой серии последовательных стадий, в число которых входят:

- синтез полимера;
- растворение либо диспергирование полимера;
- синтез наночастиц;
- создание дисперсии полимер/наночастицы металла (оксида металла);
- формирование композитного материала.

Вследствие этого продолжительность традиционных технологий формирования нанокompозитных материалов составляет от нескольких часов до нескольких суток. Кроме того, такие технологии нуждаются в использовании различных дополнительных реагентов (инициаторы, восстановители, окислители, органические растворители, стабилизаторы), что не только удорожает производство, но и увеличивает экологическую нагрузку. Поэтому непрерывно ведется поиск более совершенных и экономичных технологий синтеза металлополимерных наноматериалов.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза нанокompозитов является электрохимическая полимеризация (ЭП). Данный метод обладает рядом преимуществ. В их число входят высокая скорость формирования композитного материала, регулирование толщины

слоя, проведение синтеза нанокomпозитов из водных растворов при комнатной температуре. Кроме того, метод не требует использования иницирующих добавок и восстановителей, что удешевляет технологию и снижает объем экологически опасных сбросов. Важнейшее преимущество ЭП метода – его одностадийность, объединяющая все промежуточные стадии в одном процессе, в результате чего нанокomпозитная пленка может быть сформирована за 5–10 мин электролиза.

Проведенные нами ранее исследования показали возможность формирования методом электрополимеризации пленочных нанокomпозитов на основе полиметилолакриламидной (ПМАА) матрицы с включением наночастиц золота [12], серебра [13], платины [14], оксида титана [15], ультрадисперсного политетрафторэтилена [16]. Были установлены оптимальные режимы формирования пленок на поверхности металлов, определены динамика формирования нанокomпозитных материалов, их физико-химические, каталитические и сенсорные характеристики. Исследования в этом направлении продолжаются.

В последние годы большое внимание уделяется разработке способов формирования нанокomпозитов на основе полимеров с включением *биметаллических* наночастиц. Биметаллические наночастицы интересны благодаря уникальным электрическим, химическим и оптическим свойствам, которые определяются формой, размером, составом и структурой наночастиц. Они проявляют более высокую чувствительность в разного рода процессах. В результате одновременное присутствие двух благородных металлов может вызывать синергетический эффект при использовании их в качестве сенсоров или катализаторов [17, 18]. Такие системы требуют глубокого многопланового исследования.

В настоящее время нами разрабатывается одностадийная технология электрохимического синтеза нанокomпозитов с включением в ПМАА-матрицу биметаллических наночастиц платины и золота. Целью данной работы является изучение особенностей формирования нанокomпозитов ПМАА/AuNPs–PtNPs.

Материалы и методы

Растворы композиций для получения нанокomпозитных пленок на поверхности металлических электродов готовили непосредственно перед началом эксперимента. В качестве растворителя использовали деионизированную воду. Все применяемые реактивы: мономеры, различные соли, вспомогательные добавки и другие вещества – имели высокий класс чистоты, на уровне ч. и х.ч.

Акриламид марки PS (99%) и N,N'-метилден-бис-акриламид марки Reanal применяли без дополнительной очистки. Формальдегид использовали в виде 29–31% раствора марки в/с производства «Невареактив», предварительно перегнанного. Массовую долю формальдегида определяли по ГОСТ 1625–89.

Формирование полимерных пленок проводили в режиме потенциостатического электролиза ($E = -1,17$ В) из водного раствора акриламида, формальдегида, N,N'-метилден-бис-акриламида, хлорида цинка с добавками золотохлористоводородной либо платинохлористоводородной кислоты, взятых в требуемых концентрациях (см. таблицу).

Синтез и изучение электрохимического поведения композитов проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 302N (UK) и IPC-Pro 8.0 фирмы Cronas (Россия). Ячейку подключали к потенциостату по трехэлектродной схеме. Рабочим электродом (катод) служила пластина из нержавеющей стали марки AISI304, вспомогательным (анод) – платиновая пластина. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ.

Непосредственно перед проведением электрохимических экспериментов поверхность всех металлических электродов обезжиривали пастой из мелкодисперсного оксида магния, тщательно промывали деионизированной водой.

Электролиз проводили без дегазации растворов. Разделение анодного и катодного пространства специальными перегородками не применяли.

Измерения электрохимической импедансной спектроскопии проводили на VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США).

Таблица

Состав электролитов для полимеризации

Компонент, моль/л	Номер электролита			
	1	2	3	4
Акриламид (АА)	3	3	3	3
N,N'-метилен-бис-акриламид (МБАА)	0,05	0,05	0,05	0,05
Формальдегид (Ф)	3	3	3	3
Хлорид цинка	0,2	0,2	0,2	0,2
Платинохлористоводородная кислота H_2PtCl_6	–	–	10^{-3}	10^{-3}
Золотохлористоводородная кислота $HAuCl_4$	–	10^{-3}	–	10^{-3}

Результаты и обсуждение

Синтез нанокompозитных пленок ПМАА/AuNPs–PtNPs проводили на катоде в режиме потенциостатического электролиза. Эксперименты показали, что нанокompозитные пленочные покрытия формируются на стальном электроде в виде сплошной равномерной по толщине пленки в течение 3–10 мин.

Включение наночастиц золота и платины в ПМАА матрицу и образование нанокompозита прежде всего подтверждается визуально. Исходный немодифицированный полимер (ПМАА) бесцветный и прозрачный, тогда как нанокompозитные пленки ПМАА/AuNPs, ПМАА/PtNPs и ПМАА/PtNPs–AuNPs имеют соответственно розово-сиреневую, серую и розово-серую окраску. Об этом же свидетельствуют результаты сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (СЭМ) (рис. 1).

РФА анализ подтвердил включение в ПМАА пленку наночастиц золота, которые имеют кристаллическую структуру (рис. 2, б), тогда как аналогичные РФА спектры для наночастиц PtNPs получить не удалось, поскольку эти наночастицы восстанавливаются в виде аморфной платиновой черни, которые на таких спектрах не фиксируются (см. рис. 2, а).

При изучении электродных процессов необходимо учитывать, что электрохимические реакции часто осложняются рядом сопутствующих стадий. Значительный интерес представляют электрохимические системы, в которых на поверхности электрода при постоянном потенциале возможно одновременное протекание нескольких параллельных электродных процессов. При этом ход электродного процесса может быть осложнен химическими реакциями, протекающими на поверхности электрода (гетерогенные реакции) или в объеме раствора (гомогенные реакции). Гомогенные последующие реакции часто встречаются в процессах с участием органических веществ, когда образующиеся органические радикалы рекомбинируют, либо вступают в другие реакции друг с другом или с компонентами раствора. При этом на ход электрохимических реакций влияет адсорбция органических соединений на поверхности металлов.

Предложенная нами технология формирования нанокompозитов на основе полиметилакриламида с включением наночастиц золота и платины имеет ряд особенностей. Исследуемый процесс очень сложный. Он представляет собой электрохимическую систему, в которой на поверхности электрода при постоянном потенциале возможно одновременное протекание нескольких электродных и химических процессов. При этом на ход электрохимических реакций влияет как образование новой металлической

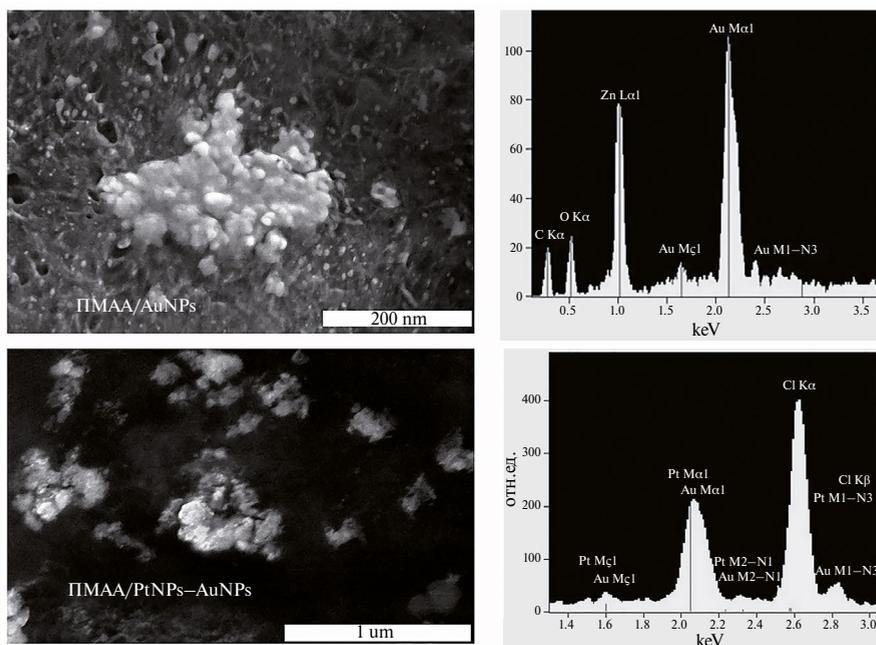


Рис. 1. СЭМ снимки и энергодисперсионные спектры композитов ПМАА/AuNPs и ПМАА/PtNPs–AuNPs

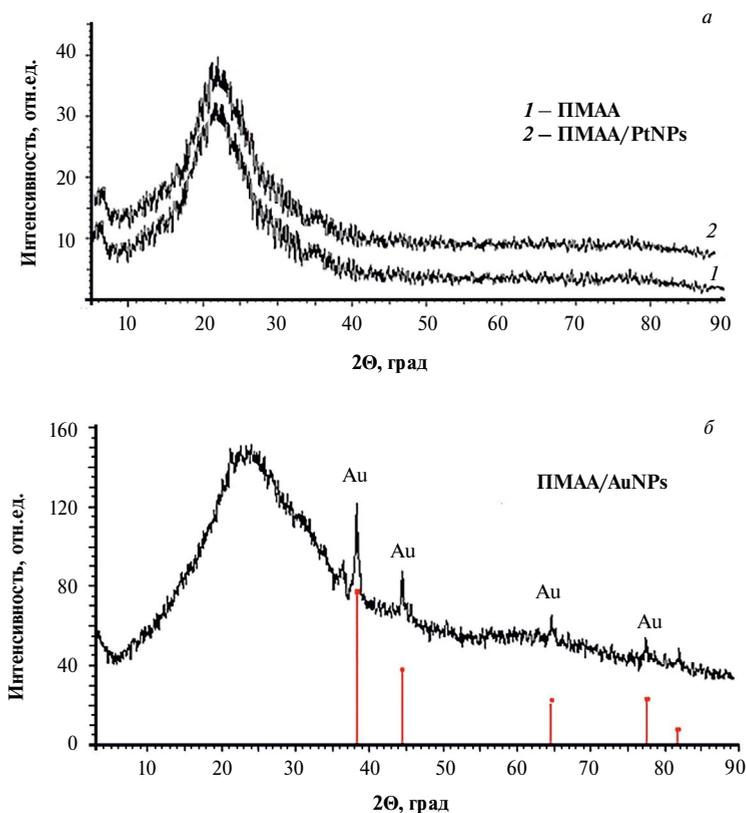


Рис. 2. РФА спектры пленки ПМАА (а, кривая 1) и нанокompозитов ПМАА/PtNPs (а, кривая 2) и ПМАА/AuNPs (б)

фазы, так и адсорбция органических соединений на поверхности электрода. Основные стадии следующие:

- 1) предшествующая гомогенная химическая реакция – метилолирование акриламида (в объеме раствора);
- 2) предшествующая гомогенная химическая реакция – образование комплекса акриламида с хлоридом цинка (в объеме раствора);
- 3) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – разложение воды;
- 4) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление цинка;
- 5) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление наночастиц платины;
- 6) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление наночастиц золота;
- 7) гетерогенная катодная электрохимическая реакция – восстановление комплекса акриламид–цинк с образованием радикала, инициирующего полимеризацию;
- 8) последующая гомогенная химическая реакция инициирования полимеризации и рост цепи (образование полимера);
- 9) последующая стадия – формирование композита: захват наночастиц золота и платины полимерной матрицей.

Проведенные поляризационные измерения (рис. 3) показали, что электрополимеризация акриламида и интенсивное образование ПМАА покрытия на электроде начинаются при потенциале $\geq -1,0$ В с максимумом при $(-1,27 \div -1,50)$ (см. рис. 3, кривая 1). В этом интервале потенциалов происходит разряд комплекса акриламид–цинк (электрохимическая стадия 7) с образованием радикалов, инициирующих полимеризацию акриламида и образование ПМАА пленки. Одновременно происходит осаждение на катоде подслоя металлического цинка (электрохимическая стадия 4) и образование наночастиц золота и платины (стадии 5, 6). Последующее резкое снижение плотности тока обусловлено изолирующими свойствами растущей ПМАА пленки, поскольку полиметилоакриламид является хорошим изолятором. Добавление в электролит солей золота и платины приводит как к смещению потенциала максимума на поляризационной кривой в катодную область, так и к снижению плотности тока (см. рис. 3, кривые 2–4), причем максимальный сдвиг наблюдается в присутствии биметаллических наночастиц (см. рис. 3, кривая 4). Такой ход процесса может быть связан как с изменением поверхности катода вследствие реакций электровосстановления платины и золота, что приводит к увеличению катодного потенциала разряда комплекса акриламид–цинк, так и с каталитическим действием наночастиц AuNPs и PtNPs.

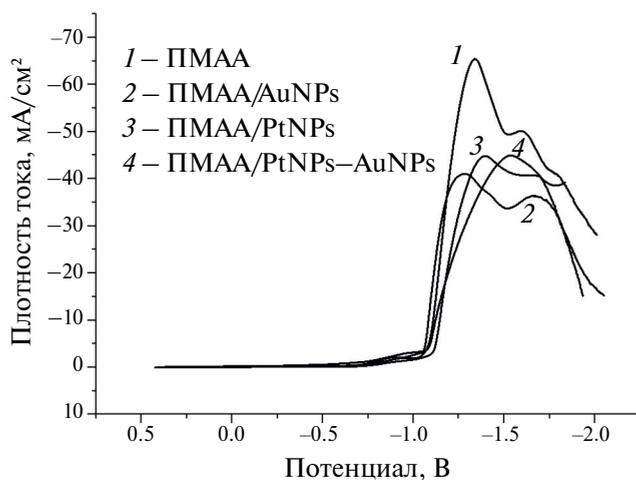


Рис. 3. Поляризационные кривые, снятые в электролите 1 (кривая 1), электролите 2 (кривая 2), электролите 3 (кривая 3), электролите 4 (кривая 4). Скорость развертки потенциала 10 мВ/с

Известно, что кинетика электрохимического процесса определяется плотностью тока. Проведенные исследования показали, что для всех электролитных композиций формирование нанокompозитных пленок на электроде сопровождается снижением плотности тока (рис. 4). Минимальное значение плотности тока (остаточный ток) достигается через 5–10 мин электролиза. Такой ход процесса обусловлен изоляцией поверхности электрода непроводящей ПМАА матрицей, снижением скорости электрополимеризации и свидетельствует о практическом окончании формирования нанокompозитной пленки. Сравнение кривых на рис. 4 показывает, что остаточный ток наименьший при формировании чистого ПМАА покрытия (изолятор) по сравнению со всеми исследованными электролитными композициями (см. рис. 4, кривая 1). При внедрении в ПМАА металлических наночастиц (электропроводящий компонент) остаточный ток возрастает, причем в присутствии наночастиц золота (см. рис. 4, кривая 3) это возрастание выше, чем при включении в ПМАА наночастиц платины (см. рис. 4, кривая 2). При одновременном присутствии металлических наночастиц AuNPs и PtNPs остаточный ток имеет наибольшее для исследуемых систем значение (см. рис. 4, кривая 4).

Дальнейшее изучение особенностей формирования нанокompозитов ПМАА/AuNPs–PtNPs проводили с использованием метода импедансной спектроскопии, которая представляет собой неразрушающий метод, позволяющий изучать электрохимические свойства материалов путем наблюдения за их частотно-зависимым сопротивлением [19, 20]. Этот метод обладает высокой чувствительностью и используется в энергетических приложениях, включая литий-ионные аккумуляторы, солнечные батареи, исследование коррозии, изучение явлений адсорбции [21]. Среди возможных применений импедансной спектроскопии в электрохимических системах стоит упомянуть такие направления, как изучение кинетики электроосаждения полимеров [22], электрохимического старения полимеров [23], определения характеристик фотоанодов и фотокатодов солнечных элементов [24]. Такой широкий спектр применения этого метода объясняется его универсальностью и простотой исполнения.

Импедансная спектроскопия предоставляет уникальные возможности для исследования механизмов полимеризации, позволяя детально анализировать процессы, происходящие на молекулярном уровне, и обеспечивая более глубокое понимание свойств и поведения полимерных материалов. Эта информация может быть полезна для разработки новых полимерных материалов с заданными свойствами и улучшения технологических процессов.

Для более детального изучения процесса электрополимеризации нами были сняты импедансные характеристики непосредственно в процессе формирования композитных пленок в режиме потенциостатического электролиза при $E = -1,17$ В в течение 10 мин (6 циклов). Форма спектров (наличие полуокружности с положительными значениями

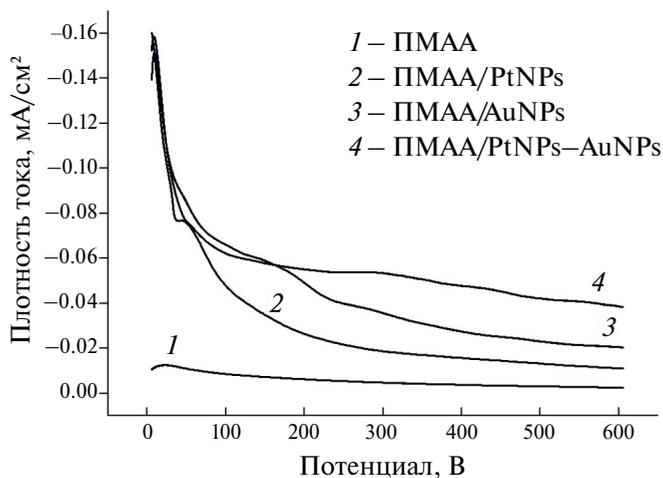


Рис. 4. Изменение плотности тока в процессе электролиза

мнимой составляющей импеданса) свидетельствует об изменении площади поверхности электрода, занятой формирующейся пленкой [25], а также о том, что характеристики системы меняются в ходе съемки импедансного спектра [26].

Проведенные исследования показали, что экспериментальные результаты, полученные в процессе импедансных измерений, находятся в полном соответствии с предложенным выше механизмом формирования нанокомпозитов и хроноамперными зависимостями, представленными на рис. 4. Было установлено, что с каждым новым циклом наблюдается увеличение сопротивления вследствие нарастания слоя композита (рис. 5). Наиболее ярко это выражено для пленки ПМАА без добавления наночастиц металлов (см. рис. 5, *a*). Включение наночастиц как золота (см. рис. 5, *б*), так и платины (см. рис. 5, *в*), приводит к возрастанию электропроводности пленок, причем при совместном включении наночастиц золота и платины (см. рис. 5, *г*) сопротивление имеет более низкие значения, так как возрастает электропроводность композитов за счет увеличения количества наночастиц.

На рис. 6 представлены зависимости сопротивления полимерных пленок от времени процесса электрополимеризации, снятые при частоте 0,1 Гц. Из рисунка следует, что для всех исследованных электролитов при осаждении нанокомпозитных пленок на поверхности катода сопротивление нарастает, причем максимальное сопротивление имеют пленки ПМАА (см. рис. 6, кривая 1). При внедрении в полимерную матрицу наночастиц металлов, являющихся хорошими проводниками, сопротивление пленок уменьшается (см. рис. 6, кривые 2–4), причем самое низкое сопротивление характерно для нанокомпозитных пленок с биметаллическими наночастицами (см. рис. 6, кривая 4). Эти данные очень хорошо согласуются с результатами изменения остаточного тока для всех исследованных электролитов (см. рис. 4).

Диаграммы Бode, представленные на рис. 7, отображают зависимость модуля импеданса (см. рис. 7, *б*) и фазового угла (см. рис. 7, *а*) от частоты для немодифицированной ПМАА пленки, а также для полимеров, содержащих наночастицы. Зависимости модуля импеданса

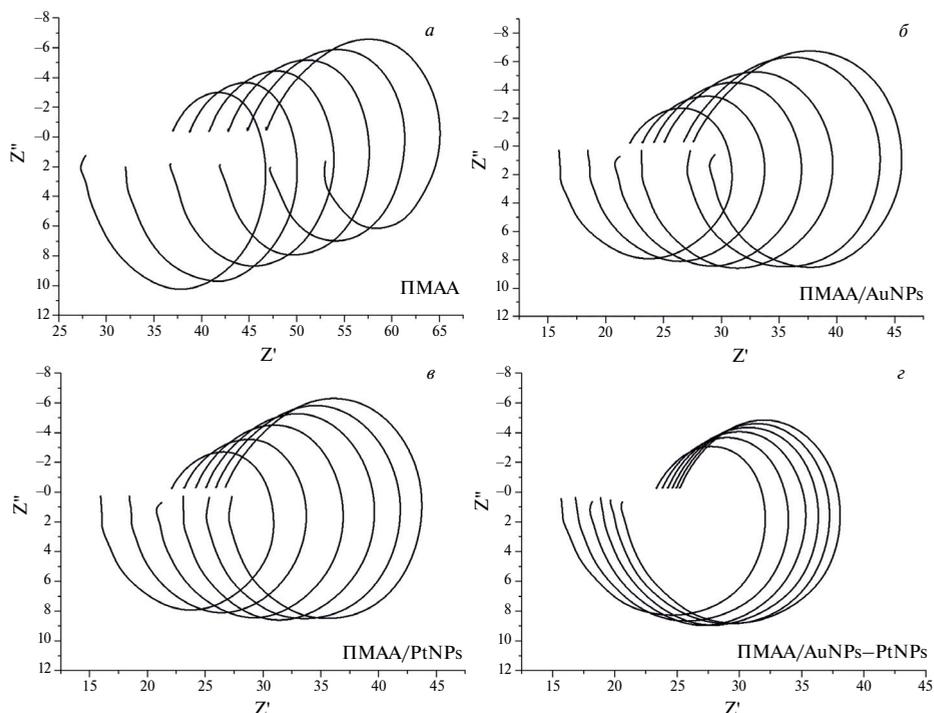


Рис. 5. Диаграммы Найквиста, полученные в процессе формирования композитов. $E = -1,17$ В. Время 10 мин. Частота 100 000–0,1 Гц (6 циклов)

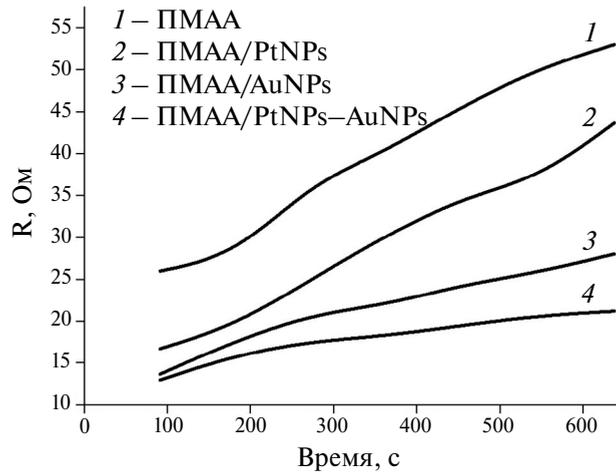


Рис. 6. Зависимость сопротивления от времени электролиза. $E = -1,17$ В. Частота 0,1 Гц

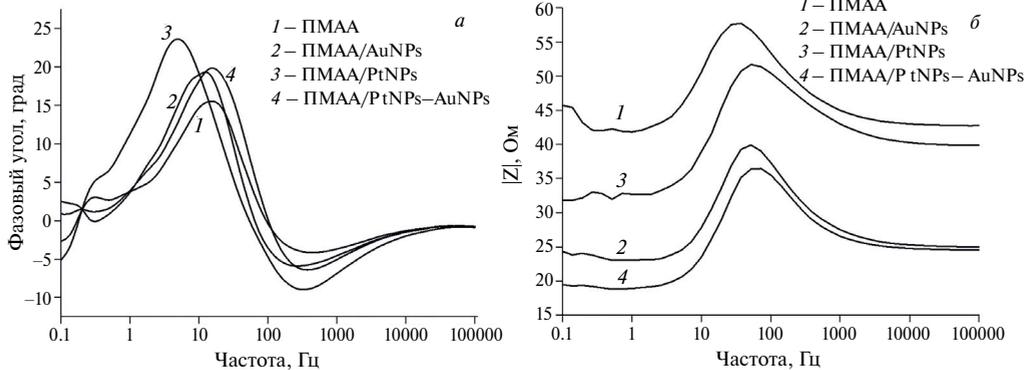


Рис. 7. Диаграммы Бode для полимерных пленок

от частоты исследуемых образцов демонстрируют идентичную форму, вместе с тем отличаются по абсолютным значениям. Это свидетельствует о структурной идентичности пленок при отличающейся электропроводности.

По результатам анализа диаграмм Бode была выбрана частота 100 Гц, на которой пленки демонстрируют максимальные значения сопротивления. На основании этих данных получены зависимости сопротивления (рис. 8) и емкости (рис. 9) в процессе электрополимеризации. Как видно из рис. 8, сопротивление возрастает, а емкость (см. рис. 9), проходя через максимум в первые 100 с, в дальнейшем уменьшается. К окончанию электролиза наибольший рост сопротивления наблюдается для базовой ПММА пленки (см. рис. 8, кривая 1). Включение наночастиц золота или платины (см. рис. 8, кривые 2 и 3) в одинаковой степени снижает сопротивление композитной пленки, причем совместное включение наночастиц золота и платины (см. рис. 8, кривая 4) приводит к снижению сопротивления более чем в 2 раза по сравнению с ПММА.

Изменения значений емкости вначале процесса формирования полимерного композита (до 100 с) располагаются в следующем порядке: ПММА > ПММА/AuNPs > ПММА/PtNPs > ПММА/PtNPs-AuNPs (см. рис. 9). Однако к окончанию процесса емкость снижается в ряду ПММА/PtNPs-AuNPs > ПММА/PtNPs > ПММА/AuNPs > ПММА. Такое изменение емкости в процессе формирования композита свидетельствует о том, что осаждение металлического цинка происходит наиболее интенсивно в течение первых 60–75 с, т.е. в начальный момент

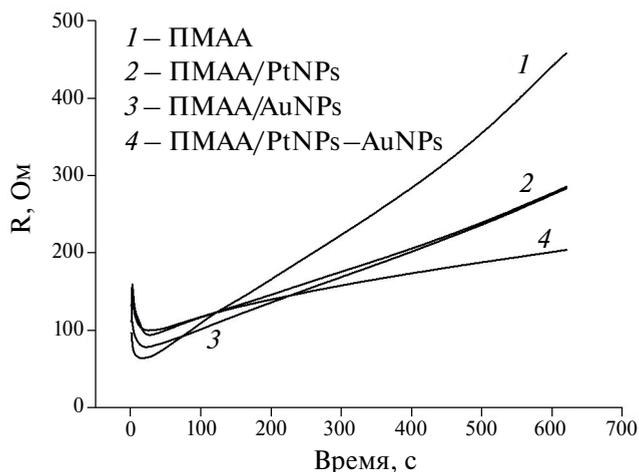


Рис. 8. Изменение сопротивления нанокompозитных пленок в процессе электрополимеризации. $E = -1,17$ В

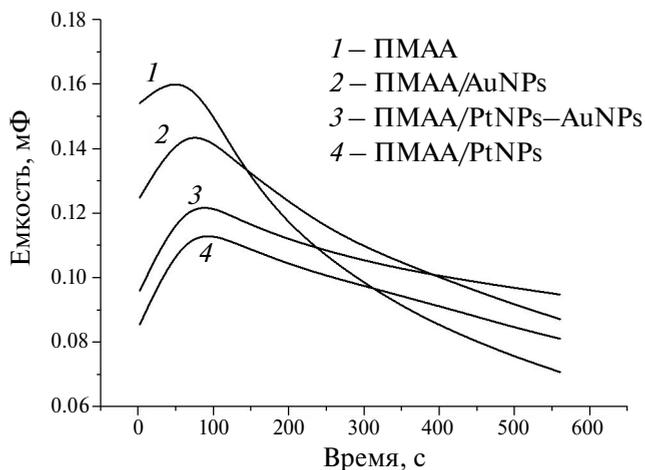


Рис. 9. Изменение емкости нанокompозитных пленок в процессе электрополимеризации. $E = -1,17$ В

электролизного процесса. В дальнейшем происходит перекрытие катода пленкой ПММА, которая обладает высокими изолирующими свойствами.

Заключение

Проведенные исследования показали, что механизм электрохимического формирования ПММА/AuNPs–PtNPs сложный. Он состоит из целого ряда электрохимических (восстановление мономерного комплекса акриламид–цинк до радикала, образование наночастиц золота и платины, осаждение подслоя цинка) и химических (иницирование полимеризации акриламида, рост цепи и образование ПММА) стадий. Главная особенность процесса в том, что выбранный рабочий потенциал ($E \leq -1,17$ В) позволяет осуществлять все электрохимические процессы одновременно, причем все реакции протекают с большой скоростью, вследствие чего общее время формирования нанокompозита не превышает 5–10 мин. Методами хроноамперометрии и импедансной спектроскопии установлено, что в результате вышеперечисленных процессов емкость электрода проходит через максимум, а сопротивление возрастает, что связано как с осаждением на катоде новой кристаллической фазы,

так и с изолирующим действием полимера. Включение наночастиц металлов в пленку увеличивает электропроводность нанокompозита.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sahu S.K., Boggarapu V., Sreekanth P.S.R. Improvements in the mechanical and thermal characteristics of polymer matrix composites reinforced with various nanofillers: a brief review // *Mater. Today*. 2024. Vol. 113. P. 1–8.
2. Sahu S.K., Badgayan N.D., Samanta S., Sreekanth P.S.R. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2 dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation // *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 203. P. 173–184.
3. Badgayan N.D., Sahu S.K., Samanta S., Sreekanth P.S.R. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: a state of art review // *Mater. Today. Proc.* 2020. Vol. 24. P. 422–431.
4. Yang X., Li S., Yang Y., Huang X., Huang X., Li L., Yang W., Zhang Z., Shen G., Hou X., Cui Q., Chen A. Novel AuNPs/Fe–MOF based molecularly imprinted electrochemical sensors for detection of hydroxy- α -sanshool and hydroxy-(α + β)-sanshool in *Zanthoxylumbungeanum Maxim* and its processed products // *Microchem. J.* 2025. Vol. 209. P. 112873.
5. Al-Ghamdi Y.O., Saeed G., Ali M., Ali K. Polymers blended peanuts activated carbon composite hydrogels fabricated AgNPs as dip-catalyst for industrial dyes discoloration in aqueous medium // *Ind. Crops Prod.* 2022. Vol. 188. P. 115588.
6. Pattadakal S., Ghatti V., Chapi S., Vidya G., Kumarswamy Y.K.; Raghu M.S., Vidyavathi G.T., Nandihalli N., Kasai D.R. Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites Reinforced with CuO Nanoparticles Extracted by *Ocimum sanctum*: Evaluation of Wound-Healing Applications // *Polymers*. 2025. Vol. 17. P. 400.
7. Chumachenko V., Kutsevol N., Rawiso M., Schmutz M., Blanck C. *In situ* formation of silver nanoparticles in linear and branched polyelectrolyte matrices using various reducing agents // *Nanoscale Research Lett.* 2014. Vol. 9. P. 164.
8. Tang E., Cheng G., Pang X., Ma X., Xing F. Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property // *Colloid Polym. Sci.* 2006. Vol. 284, No. 4. P. 422–428.
9. Alkayal N.S. Fabrication of Cross-Linked PMMA/SnO₂ Nanocomposites for Highly Efficient Removal of Chromium(III) from Wastewater // *Polymers*. 2022. Vol. 14, No. 10. P. 2101.
10. Mourato A., Wong S.M., Siegenthaler H., Abrantes L.M. Polyaniline films containing palladium microparticles for electrocatalytic purposes // *J. Solid State Electrochem.* 2006. Vol. 10, No. 3. P. 140–147.
11. Pei X., Liu J., Zhang Y., Huang Y., Li Z., Niu X., Zhang W., Sun W. Tetrahedral DNA-linked aptamer-antibody-based sandwich-type electrochemical sensor with Ag@Au core-shell nanoparticles as a signal amplifier for highly sensitive detection of α -fetoprotein // *Microchim. Acta*. 2024. Vol. 191. P. 414.
12. Щитовская Е.В., Карпенко М.А., Колзунова Л.Г., Сарин С.А. Электрохимическое включение частиц золота в непроводящую полиметилолакриламидную пленку // *Вестн. ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 75–80.
13. Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В., Карпенко М.А., Родзик И.Г. Потенциостатическое формирование композита полимер/наночастицы серебра // *Вестн. ДВО РАН*. 2020. № 1. С. 26–31.
14. Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г., Курявый В.Г., Слободюк А.Б. Электрохимическое формирование и свойства полиметилолакриламидной пленки с включением частиц платины // *Электрохимия*. 2015. Т. 51, № 12. С. 1235–1246.
15. Колзунова Л.Г., Рунов А.К., Щитовская Е.В. Способ получения композитного материала, обладающего фотокаталитическими свойствами: пат. 2690378 (Россия). 2019.
16. Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V. Single-Step Electrochemical Synthesis of Composite Polymethylolacrylamide/Ultrafine Polytetrafluoroethylene // *Russ. J. Electrochem.* 2023. Vol. 59, No. 10. P. 774–786.
17. Karabiberoglu Ş., Dursun Z. Au–Pt bimetallic nanoparticles anchored on conducting polymer: An effective electrocatalyst for direct electrooxidation of sodium borohydride in alkaline solution // *Mater. Sci. Eng.: B*. 2023. Vol. 288. P. 116158.

18. Han C., Li H., Zhao B., Chen M. Ultrasensitive electrochemical detection of miDNA-21 in human serum based on synergistic signal amplification by conducting polymers and bimetallic nanoparticles // *Microchem. J.* 2024. Vol. 207. P. 111956.
19. Sevcik J., Urbanek P., Skoda D., Jamatia T. Energy resolved-electrochemical impedance spectroscopy investigation of the role of Al-doped ZnO nanoparticles in electronic structure modification of polymer nanocomposite LEDs // *Mater. Des.* 2021. Vol. 205. P. 109738.
20. Hallemans N., Howey D., Battistel A., Saniee N.F. Electrochemical impedance spectroscopy beyond linearity and stationarity: a critical review // *Electrochim. Acta.* 2023. Vol. 466. P. 142939.
21. Ribeiro J.A., Jorge P. Applications of electrochemical impedance spectroscopy in disease diagnosis: a review // *Sens. Actuators, B.* 2024. Vol. 8. P. 100205.
22. Jimenez-Perez R., Agrisuelas J., Gomis-Berenguer A., Baeza-Romero M. One-pot electrodeposition of multilayered 3D PtNi/polymer nanocomposite. H₂O₂ determination in aerosol phase // *Electrochim. Acta.* 2023. Vol. 461. P. 142683.
23. Wang X., Koirala S., Xu L., Li Q. Insights in emerging Ti₃C₂T_xMXene-enriched polymeric coatings for metallic surface protection: Advancements in microstructure, anti-aging, and electrochemical performance // *Prog. Org. Coat.* 2024. Vol. 194. P. 108606.
24. Dai H., Zhang S., Wei J., Jiao T. A self-powered photoelectrochemical aptasensing platform for microcystin-LR cathodic detection via integrating Bi₂S₃ CuInS₂ photocathode // *Sens. Actuators, B. Chem.* 2023. Vol. 397. P. 134692.
25. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Second edition. N. Y.: Wiley, 2005. 595 p.
26. Grabovsky Y., Guynee J. A theory of inductive loops in electrochemical impedance spectroscopy. 2023. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.05024>

REFERENCES

1. Sahu S.K., Boggarapu V., Sreekanth P.S.R. Improvements in the mechanical and thermal characteristics of polymer matrix composites reinforced with various nanofillers: a brief review. *Mater. Today.* 2024;113:1–8.
2. Sahu S.K., Badgayan N.D., Samanta S., Sreekanth P.S.R. Quasistatic and dynamic nanomechanical properties of HDPE reinforced with 0/1/2 dimensional carbon nanofillers based hybrid nanocomposite using nanoindentation. *Mater. Chem. Phys.* 2018;203:173–184.
3. Badgayan N.D., Sahu S.K., Samanta S., Sreekanth P.S.R. An insight into mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with multidimensional filler system: a state of art review. *Mater. Today. Proc.* 2020;24:422–431.
4. Yang X., Li S., Yang Y., Huang X., Huang X., Li L., Yang W., Zhang Z., Shen G., Hou X., Cui Q., Chen A. Novel AuNPs/Fe–MOF based molecularly imprinted electrochemical sensors for detection of hydroxy- α -sanshool and hydroxy-(α + β)-sanshool in *Zanthoxylumbungeanum Maxim* and its processed products. *Microchem. J.* 2025;209:112873.
5. Al-Ghamdi Y.O., Saeed G., Ali M., Ali K. Polymers blended peanuts activated carbon composite hydrogels fabricated AgNPs as dip-catalyst for industrial dyes discoloration in aqueous medium. *Ind. Crops Prod.* 2022;188:115588.
6. Pattadakal S., Ghatti V., Chapi S., Vidya G., Kumaraswamy Y.K., Raghu M.S., Vidyavathi G.T., Nandihalli N., Kasai D.R. Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites Reinforced with CuO Nanoparticles Extracted by *Ocimum sanctum*: Evaluation of Wound-Healing Applications. *Polymers.* 2025;17:400.
7. Chumachenko V., Kutsevol N., Rawiso M., Schmutz M., Blanck C. *In situ* formation of silver nanoparticles in linear and branched polyelectrolyte matrices using various reducing agents. *Nanoscale Research Lett.* 2014;9:164.
8. Tang E., Cheng G., Pang X., Ma X., Xing F. Synthesis of nano-ZnO/poly(methyl methacrylate) composite microsphere through emulsion polymerization and its UV-shielding property. *Colloid Polym. Sci.* 2006;284(4):422–428.
9. Alkayal N.S. Fabrication of Cross-Linked PMMA/SnO₂ Nanocomposites for Highly Efficient Removal of Chromium(III) from Wastewater. *Polymers.* 2022;14(10):2101.
10. Mourato A., Wong S.M., Siegenthaler H., Abrantes L.M. Polyaniline films containing palladium microparticles for electrocatalytic purposes. *J. Solid State Electrochem.* 2006;10(3):140–147.

11. Pei X., Liu J., Zhang Y., Huang Y., Li Z., Niu X., Zhang W., Sun W. Tetrahedral DNA-linked aptamer-antibody-based sandwich-type electrochemical sensor with Ag@Au core-shell nanoparticles as a signal amplifier for highly sensitive detection of α -fetoprotein. *Microchim. Acta.* 2024;191:414.
12. Shchitovskaya E.V., Karpenko M.A., Kolzunova L.G., Sarin S.A. Elektrohimicheskoe vklyuchenie chastic zolota v neprovodyashchuyu polimetilolakrilamidnuyu plenku. *Vestnik of the FEB RAS.* 2017;(6):75–80. (In Russ.).
13. Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V., Karpenko M.A., Rodzik I.G. Potenciostaticeskoe formirovanie kompozita polimer/nanochasticy serebra. *Vestnik of the FEB RAS.* 2020;(1):26–31. (In Russ.).
14. Shchitovskaya E.V., Kolzunova L.G., Kuryavyj V.G., Slobodyuk A.B. Elektrohimicheskoe formirovanie i svoystva polimetilolakrilamidnoj plenki s vklyucheniem chastic platiny. *Elektrokhimiya.* 2015;51(12):1235–1246. (In Russ.).
15. Kolzunova L.G., Runov A.K., Shchitovskaya E.V. Sposob polucheniya kompozitnogo materiala, obladayushchego fotokataliticheskimi svoystvami: Pat. 2690378 (Rossiya). 2019. (In Russ.).
16. Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V. Single-Step Electrochemical Synthesis of Composite Polymethylolacrylamide/Ultrafine Polytetrafluoroethylene. *Russ. J. Electrochem.* 2023;59(10):774–786.
17. Karabiberöglü Ş., Dursun Z. Au-Pt bimetallic nanoparticles anchored on conducting polymer: An effective electrocatalyst for direct electrooxidation of sodium borohydride in alkaline solution. *Mater. Sci. Eng.: B.* 2023;288:116158.
18. Han C., Li H., Zhao B., Chen M. Ultrasensitive electrochemical detection of miDNA-21 in human serum based on synergistic signal amplification by conducting polymers and bimetallic nanoparticles. *Microchem. J.* 2024;207:111956.
19. Sevcik J., Urbanek P., Skoda D., Jamatia T. Energy resolved-electrochemical impedance spectroscopy investigation of the role of Al-doped ZnO nanoparticles in electronic structure modification of polymer nanocomposite LEDs. *Mater. Des.* 2021;205:109738.
20. Hallems N., Howey D., Battistel A., Sanice N.F. Electrochemical impedance spectroscopy beyond linearity and stationarity: a critical review. *Electrochim. Acta.* 2023;466:142939.
21. Ribeiro J.A., Jorge P. Applications of electrochemical impedance spectroscopy in disease diagnosis: a review. *Sens. Actuators, B.* 2024;8:100205.
22. Jimenez-Perez R., Agrisuelas J., Gomis-Berenguer A., Baeza-Romero M. One-pot electrodeposition of multilayered 3D PtNi/polymer nanocomposite. H₂O₂ determination in aerosol phase. *Electrochim. Acta.* 2023;461:142683.
23. Wang X., Koirala S., Xu L., Li Q. Insights in emerging Ti₃C₂T_x MXene-enriched polymeric coatings for metallic surface protection: Advancements in microstructure, anti-aging, and electrochemical performance. *Prog. Org. Coat.* 2024;194:108606.
24. Dai H., Zhang S., Wei J., Jiao T. A self-powered photoelectrochemical aptasensing platform for microcystin-LR cathodic detection via integrating Bi₂S₃ CuInS₂ photocathode. *Sens. Actuators, B. Chem.* 2023;397:134692.
25. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Second edition. N. Y.: Wiley; 2005. 595 p.
26. Grabovsky Y., Guynée J. A theory of inductive loops in electrochemical impedance spectroscopy. 2023. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.05024>

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ
И НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ

Научная статья
УДК 620.193+544.653
DOI: 10.7868/S3034530825040059

Формирование фумаратсодержащего smart-покрытия для антикоррозионной защиты магниевого сплава МА8

А.С. Гнеденков, А.Д. Номеровский✉, В.С. Марченко, С.Л. Синебрюхов,
С.В. Гнеденков

Андрей Сергеевич Гнеденков
профессор РАН, доктор химических наук
главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
asg17@mail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Алексей Дмитриевич Номеровский
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
nomerovskii.ad@outlook.com
<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Валерия Станиславовна Марченко
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
filonina.vs@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Сергей Леонидович Синебрюхов
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, доцент
заместитель директора
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Сергей Васильевич Гнеденков
академик РАН, доктор химических наук, профессор
директор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе предложен способ формирования композиционных защитных покрытий на магневом сплаве МА8, сочетающий плазменное электролитическое окисление (ПЭО), импрегнацию защитного слоя фумаратом натрия, используемым в качестве экологичного

ингибитора коррозии, и обработку поликапролактоном для контролируемого высвобождения активного вещества. Образец с композиционным покрытием демонстрирует низкую скорость коррозии (0,12 мм/год) и сохраняет стабильность антикоррозионных свойств в течение 7 сут. Механизм активной защиты материала от коррозии включает три этапа: высвобождение ингибитора из пор ПЭО-слоя, миграцию его к поврежденным участкам поверхности и адсорбцию на металлическом магнии или продуктах коррозии магния. Полимерный слой увеличивает продолжительность защитного действия ингибитора. Предложенный способ обеспечивает контролируемую биодеградацию магниевых сплавов, перспективных для использования в качестве имплантационного материала.

Ключевые слова: биомедицина, защитные покрытия, поликапролактон, магниевый сплав, электрохимия

Для цитирования: Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование фумаратсодержащего smart-покрытия для антикоррозионной защиты магниевых сплавов МА8 // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 54–66. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040059>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект № FWFN (0205)-2024-0001).

Original article

Formation of fumarate-containing smart coating for anti-corrosion protection of magnesium alloy MA8

A.S. Gnedenkov, A.D. Nomerovskii, V.S. Marchenko, S.L. Sinebryukhov, S.V. Gnedenkov

Andrey S. Gnedenkov

Professor of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences in Chemistry,
Principal Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
asg17@mail.com
<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Aleksei D. Nomerovskii

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
nomerovskii.ad@outlook.com
<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Valeriia S. Marchenko

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
filonina.vs@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Sergey L. Sinebryukhov

Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Associate Professor, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Sergey V. Gnedenkov

Academician of the Russian Academy of Sciences,
Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. This study presents a method for fabricating composite protective coatings on the MA8 magnesium alloy, combining plasma electrolytic oxidation (PEO), impregnation of the protective layer with sodium fumarate (used as an environmentally friendly corrosion inhibitor), and polycaprolactone treatment for controlled active agent release. The sample with the composite coating exhibits a low corrosion rate of 0,12 mm/year and maintains stable anticorrosion properties for 7 days. The active corrosion protection mechanism involves three stages: inhibitor release from the PEO layer pores, migration to damaged surface areas, and the adsorption on metallic magnesium or magnesium corrosion products. The polymer layer extends the duration of the inhibitor protective effect. The proposed method enables controlled biodegradation of magnesium alloys, making them promising candidates for implant materials.

Keywords: biomedicine, protective coatings, polycaprolactone, magnesium alloy, electrochemistry

For citation: Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation of fumarate-containing smart coating for anti-corrosion protection of magnesium alloy MA8. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):54-66. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040059>

Funding. This work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project no. FWFN (0205)-2024-0001).

Введение

Магниеые сплавы представляют значительный интерес для науки и техники благодаря их низкой плотности, высокой удельной прочности и отличной технологичности в обработке [1–3]. Эти материалы особенно перспективны для биомедицинского применения, так как магний является биогенным элементом [4–10]. Однако широкое использование магниевых сплавов ограничено низкой коррозионной стойкостью в хлоридсодержащих средах [11]. Быстрое разрушение магниевых имплантатов может опережать регенерацию костной ткани, а выделяющийся при коррозии водород способен вызывать воспалительные процессы [12]. Решение этих проблем требует разработки эффективных методов защиты материала, таких как формирование защитных покрытий и применение ингибиторов коррозии.

Одним из наиболее эффективных методов защиты магниевых сплавов является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [13–16]. Этот метод позволяет формировать керамикоподобные покрытия в водном растворе электролита под действием высокого напряжения, что сопровождается протеканием плазменных микрозарядов на поверхности материала [17–21]. ПЭО-покрытия обладают высокой пористостью, что является как преимуществом (возможность функционализации/модификации), так и недостатком (проникновение агрессивной среды). Для улучшения защитных свойств ПЭО-покрытий используется дополнительная модификация, например, обработка фторполимерами для повышения гидрофобности [22, 23], формирование пленок из слоистых двойных гидроксидов с ингибиторами коррозии (например, бензотриазолом или салицилат-ионами) [24, 25], включение углеродных нанотрубок и полимеров (в частности, поликапролактона) [26] для улучшения механических и антикоррозионных свойств. Эти подходы позволяют значительно повысить коррозионную стойкость материала, а также придают покрытиям дополнительные функциональные свойства, такие как самозалечивание [20, 24] или антибактериальная активность [25].

Ингибиторы коррозии играют ключевую роль в снижении скорости деградации магниевых сплавов. Они могут быть неорганическими (например, хроматы, молибдаты) [27–30] или органическими (основания Шиффа, карбоксилаты) [27–29, 31, 32]. Однако многие из известных ингибиторов токсичны, что ограничивает их применение в медицине. В качестве альтернативы предлагаются «зеленые» ингибиторы, такие как карбоксилаты (фумарат,

гликолят, глюконат натрия) [33–35]. Эти ингибиторы могут быть внедрены в пористую структуру ПЭО-покрытий, обеспечивая активную защиту и эффект самозалечивания при повреждении покрытия.

Для дополнительной защиты и контроля высвобождения ингибиторов используются биodeградируемые полимеры – поликапролактон (ПКЛ), полидофамин, полилактид, поливинилиденфторид (ПВДФ) [20, 24, 36–39]. Например, нанесение ПВДФ на ПЭО-покрытие снижает скорость коррозии в 8 раз [20]. Композиционные покрытия с ПКЛ демонстрируют уменьшение тока коррозии на два порядка по сравнению с покрытием, не содержащим полимер [40]. Полимерные слои также могут включать лекарственные препараты, обеспечивая пролонгированный терапевтический эффект в случае использования материала в медицине [41]. В работе [41] на поверхности магниевого сплава WE43 были сформированы композиционные покрытия с включением лекарственного препарата антипролиферативного действия (паклитаксел) и полимерного материала, полилактида или полиэтиленгликоля. Такая обработка снижает скорость выхода лекарства из покрытия, что обеспечивает пролонгированный эффект применения препарата. Эти полимеры не только улучшают антикоррозионные свойства, но и снижают адгезию тромбоцитов, что важно для медицинского применения.

Современные исследования направлены на разработку композиционных защитных систем для магниевых сплавов, сочетающих ПЭО-покрытия, «зеленые» ингибиторы коррозии и биodeградируемые полимеры. Такие покрытия позволяют контролировать скорость резорбции имплантатов, обеспечивать биосовместимость и снижать нежелательные риски для здоровья пациентов.

Материалы и методики

В работе применялся магниевый сплав МА8 (в мас. %: Mn – 1,937; Ce – 0,145; La – 0,107; Nd – 0,066; Al – 0,04; Si – 0,034; Zn – 0,027; Zr – 0,013; Fe – 0,009; Cu – 0,006; Ni – 0,003; Mg – остальное). В качестве ингибитора для внедрения в матрицу ПЭО-слоя был использован фумарат натрия ($\text{NaOOCCH}_2\text{COONa}$, FumNa). Для запечатывания пор использовался поликапролактон ($[(\text{CH}_2)_5\text{CO-O}]_n$, PCL) в дихлорметане в концентрации 6 мас. %. Покрытия на пластинах из сплава МА8 (размером $1,5 \times 2,0 \times 0,15$ см) получали в электролите, содержащем глицерофосфат кальция ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CaO}_6\text{P}$, 25 г/л), фторид натрия (NaF, 5 г/л) и метасиликат натрия (Na_2SiO_3 , 7 г/л). Чистота реактивов 99,9% (производство Sigma-Aldrich, Германия).

Перед проведением процесса ПЭО и коррозионных испытаний, направленных на оценку эффективности действия ингибитора, образцы магниевого сплава обрабатывали с использованием мелкозернистых карбидкремниевых шлифовальных кругов различной зернистости с поэтапным уменьшением зерна до P1000 (размер зерна: 14–20 мкм). Далее образцы промывали в изопропиловом спирте и высушивали в сушильном шкафу. На магниевом сплаве методом ПЭО с помощью установки с компьютерным управлением и тиристорным источником тока сформировали кальций-фосфатные покрытия, содержащие гидроксипатит и оксид магния в качестве основных фаз [42]. В процессе оксидирования анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при напряжении 400 В, катодная составляющая изменялась гальванодинамически в диапазоне плотности тока от 1,43 до 0,86 А/см², скорость изменения 4,75 мА/(см²·с). Время обработки составило 120 с. После оксидирования образцы промыли водой и высушили.

Для образцов ниже использованы следующие условные обозначения: РЕО – образец магниевого сплава МА8 с кальций-фосфатным покрытием; РЕО-PCL – образец РЕО с слоем поликапролактона, нанесенным способом двукратного окунания; РЕО-Fum – образец РЕО, обработанный фумаратом натрия путем выдерживания в соответствующем растворе в течение 1 ч; РЕО-Fum-PCL – образец РЕО-Fum с слоем поликапролактона, нанесенным способом двукратного окунания.

Для оценки эффективности фумарата натрия в составе покрытия в подавлении процесса коррозии образцы с покрытиями выдерживали в агрессивной среде (0,9 мас. %-м растворе NaCl) в течение 7 сут согласно [39]. Скорость коррозии сплава магния в агрессивной среде определяли волюмометрическим (на основании оценки объема выделившегося в процессе

коррозии водорода) и гравиметрическим (на основании определения изменения массы образца в результате процесса коррозии) методами. Для проведения волюмометрических тестов образцы сплава общей площадью 32,4 см² помещали в эвдиометр (art. nr. 2591-10-500 from Neubert-Glas, Германия) с коррозионной средой. Объем выделившегося водорода определяли ежедневно.

Морфологию и структуру продуктов коррозии, сформированных в течение 7 сут выдержки сплава в хлоридсодержащей среде (с добавлением и без добавления ингибитора коррозии), а также распределение элементов по поверхности и поперечному сечению исследуемого образца изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приборе EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия) с комплексом INCA X-act (Oxford Instruments, Великобритания).

Исследование коррозионного поведения образцов из магниевого сплава МА8 с защитным покрытием проведено методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и потенциодинамической поляризации (ПДП) с использованием оборудования Versastat MC (Princeton Applied Research, США). Измерения проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке в 0,9%-м растворе NaCl. Площадь контакта поверхности магниевого образца с электролитом составляла 1 см². В качестве противоиэлектрода использовалась платинированная ниобиевая сетка, в качестве электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод (потенциал относительно нормального водородного электрода + 0,197 В). Перед снятием первого ЭИС-спектра и проведением потенциодинамической поляризации образцы выдерживались в растворе 15 мин до стабилизации потенциала рабочего электрода. Частотный диапазон для ЭИС-спектров изменялся от 100 кГц до 100 мГц с логарифмической разверткой 10 точек на декаду. Эксперимент проводился в течение 1 сут.

Измерения методом ПДП осуществляли при скорости 1 мВ/с в диапазоне от –0,25 В до 0,7 В относительно потенциала разомкнутой цепи. Потенциал коррозии (E_c), плотность тока коррозии (I_c) и углы наклона анодного (β_a) и катодного (β_c) тафелевских участков поляризационной кривой рассчитывали с использованием алгоритма Левенберга–Маркварда (LEV), моделируя экспериментальные данные уравнением Батлера–Фольмера:

$$I = I_C \cdot \left(10^{(E-E_c)/\beta_a} - 10^{-(E-E_c)/\beta_c} \right). \quad (1)$$

На основе установленных значений плотности тока коррозии образца в 0,9%-м растворе NaCl с ингибитором коррозии (I_C^{inh}) и без него (I_C^0) была рассчитана эффективность действия ингибитора (η) согласно уравнению

$$\eta = \left(\left(I_C^0 - I_C^{\text{inh}} \right) / I_C^0 \right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

Результаты

Для оценки влияния фумарата натрия на коррозию магниевого сплава МА8 была проведена оценка скорости выделения водорода в коррозионной среде для образцов без покрытия, с кальций-фосфатным ПЭО-слоем (РЕО), с полимерсодержащим защитным слоем (РЕО-РСL), а также с покрытием, содержащим ингибитор коррозии и полимер (РЕО-Fum-РСL) (рис. 1).

На рис. 1, а отражено изменение удельного объема водорода, выделившегося в процессе коррозии сплава магния, в зависимости от времени выдержки в хлоридсодержащей среде. Для образцов магниевого сплава без покрытия наблюдается равномерное выделение водорода в течение всего времени эксперимента, что говорит об отсутствии факторов, замедляющих процесс коррозии. Интенсивное выделение водорода (0,8 мл·см⁻² за 24 ч) свидетельствует о высокой скорости коррозии ($P_w = 0,34$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,29$ мм·год⁻¹). Образец РЕО в 0,9%-м растворе NaCl показывает меньшую скорость коррозии по сравнению с образцом без покрытия ($P_w = 0,31$ мм·год⁻¹, $P_H = 0,25$ мм·год⁻¹). Следует отметить, что скорость коррозионной деградации для данного образца достаточно высока, поскольку

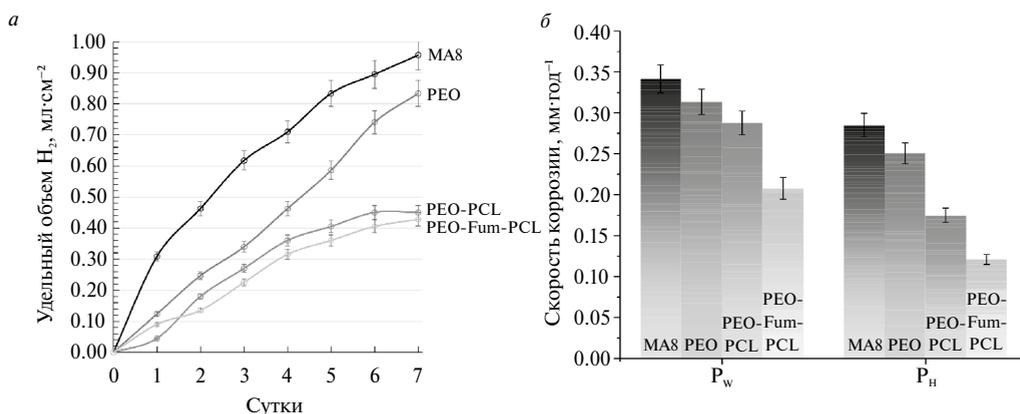


Рис. 1. Изменение удельного объема выделившегося водорода (а) в процессе 7-суточной выдержки магниевого сплава МА8 без покрытия и с защитными слоями в 0,9%-м растворе NaCl, а также скорость коррозии (б), оцененные гравиметрическим (P_w) и волюмометрическим (P_n) методами после 7 сут выдержки образцов

защитное покрытие содержит в своей структуре поры, через которые агрессивная среда проникает к магниевой подложке. После формирования композиционного покрытия, содержащего ингибитор коррозии и полимерный материал, выделение водорода существенно снизилось. По истечении 7 сут выдержки значение данного параметра не превышало 0,40 мл·см⁻². Расчетная скорость коррозии для образца PEO-Fum-PCL ($P_w = 0,21$ мм·год⁻¹, $P_n = 0,12$ мм·год⁻¹) была в 1,5 раза меньше, чем для образца PEO-PCL ($P_w = 0,29$ мм·год⁻¹, $P_n = 0,18$ мм·год⁻¹), в 2 раза меньше, чем для образца PEO, и в 2,4 раза ниже, чем для сплава без покрытия. Анализ данных волюмометрических измерений также указывает на то, что добавление ингибитора в состав защитного покрытия повышает коррозионную стойкость материала в агрессивной хлоридсодержащей среде. В композиционном покрытии фумарат натрия выполняет двойную функцию: формирует дополнительный барьерный слой в пористой части ПЭО-слоя и обеспечивает эффект самозалечивания при повреждении покрытия за счет контролируемого высвобождения из пор.

ПЭО-покрытие, сформированное на сплаве МА8, демонстрирует высокую пористость. После импрегнации 0,1 М раствором фумарата натрия содержание углерода в покрытии увеличивается, что подтверждает успешное внедрение ингибитора в поры покрытия (табл. 1).

Таблица 1

Содержание элементов (в ат. %) на поверхности сформированных защитных слоев на магниевом сплаве МА8

Элемент	PEO	PEO-Fum
O	48,8	38,9
C	–	33,0
F	14,1	8,4
Mg	12,6	7,0
Na	12,1	5,7
P	7,0	3,9
Ca	3,9	2,3
Si	1,5	0,8

Анализ СЭМ-ЭДС-изображений поперечных шлифов (рис. 2) показывает, что обработка образцов ингибитором коррозии не изменяет микроструктуру матрицы базового ПЭО-слоя. После нанесения слоя поликапролактона (30–50 мкм) наблюдается формирование более однородной поверхности. Следует отметить, что поверхность полимерного слоя характеризуется полостями, возникшими в процессе формирования покрытия в результате испарения растворителя – дихлорметана. Полимерный слой равномерно заполняет поры базового кальций-фосфатного ПЭО-покрытия (согласно распределению углерода по толщине защитного слоя). СЭМ-изображения поперечного шлифа после обработки полимерным материалом выявляют развитую поверхность. Все основные элементы, из которых состоит ПЭО-покрытие (Si, Ca, P, Na, Mg, F и O), были также зафиксированы по данным ЭДС-анализа.

С целью изучения влияния ингибитора коррозии на защитные свойства композиционного покрытия были записаны импедансные спектры образцов PEO-PCL и PEO-Fum-PCL (рис. 3). Расчет ЭИС-спектров был проведен с использованием эквивалентной электрической схемы (ЭЭС, см. вставка на рис. 3 а, I). Расчетные параметры элементов ЭЭС пред-

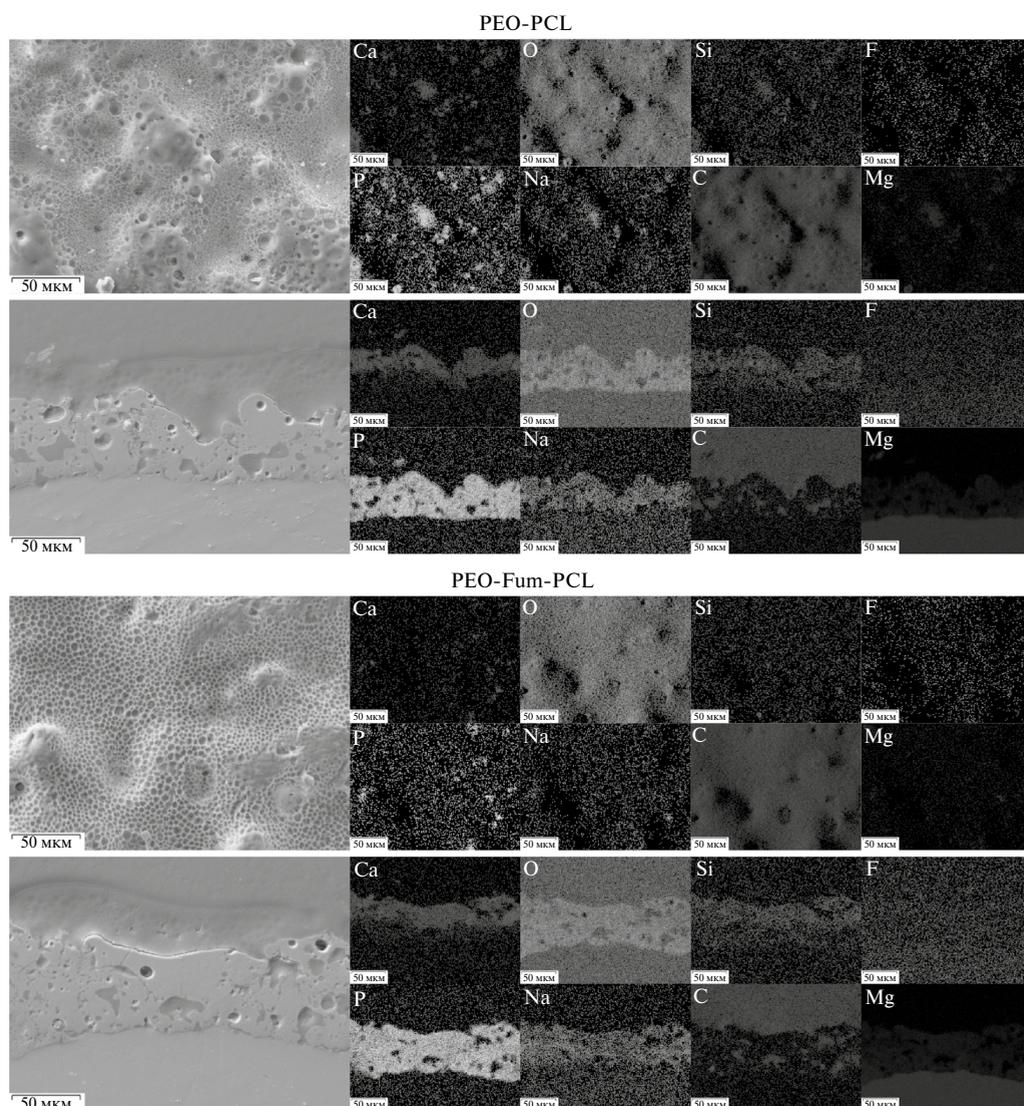


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности и поперечных шлифов, а также карты распределения элементов для образцов магниевого сплава МА8 с защитным кальций-фосфатным ПЭО-покрытием и полимерным слоем без добавления ингибитора коррозии и с ингибитором фумаратом натрия

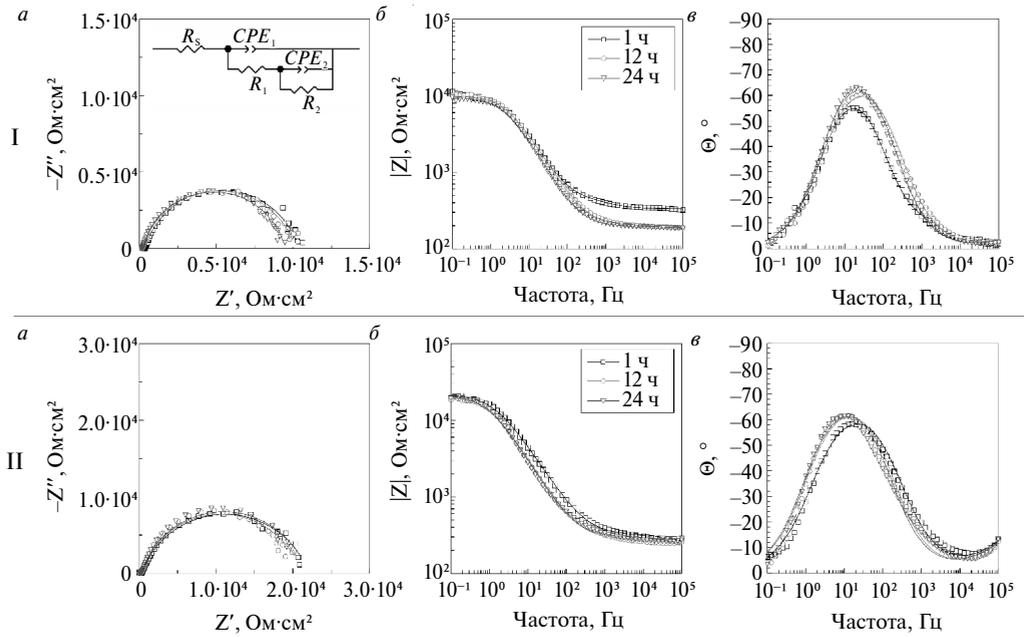


Рис. 3. Импедансные спектры, регистрируемые в процессе выдержки в 0,9%-м растворе NaCl образцов магниевое сплава MA8 PEO-PCL (I) и PEO-Fum-PCL (II). Диаграмма Найквиста и эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования импедансных спектров (а), диаграммы Бодэ (б, в). Экспериментальные данные представлены символами, а теоретический спектр – линией

ставлены в табл. 2. Схема включает сопротивление электролита R_s и две последовательно-параллельных R - CPE -цепочки, где CPE (элемент постоянного сдвига фазы) используется вместо идеального конденсатора из-за неоднородности защитного слоя. Импеданс CPE

рассчитывается по формуле $Z_{CPE} = \frac{1}{Q(\omega j)^n}$, где Q – предэкспоненциальный множитель, ω – круговая частота, j – мнимая единица, n – показатель степени.

Таблица 2

Изменение параметров элементов ЭЭС для образцов с защитными покрытиями на магниевом сплаве MA8 во время выдержки в 0,9%-м растворе NaCl

Время выдержки, ч	CPE_1		$R_1, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$	CPE_2		$R_2, \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$
	$Q_1 \cdot 10^6, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-n}$	n_1		$Q_2 \cdot 10^6, \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-n}$	n_2	
PEO-PCL						
1	1,82	0,425	170	10,8	0,812	10515
12	1,53	0,468	182	9,25	0,838	10211
24	1,36	0,471	175	9,67	0,875	9236
PEO-Fum-PCL						
1	2,51	0,473	321	6,65	0,813	22299
12	1,62	0,511	272	9,82	0,829	21061
24	1,04	0,536	282	10,5	0,826	21693

Параметр Q_1 (предэкспоненциальный множитель CPE_1), характеризующий геометрическую емкость всего покрытия, уменьшился с 1,82 до 1,36 мкСм·см⁻²·сⁿ (для РЕО-PCL) и с 2,51 до 1,04 мкСм·см⁻²·сⁿ (для РЕО-Fum-PCL) в течение 24 ч выдержки, что свидетельствует об увеличении толщины защитного слоя в процессе выдержки материала в коррозионной среде вследствие эффекта самозалечивания. Значение n_1 находилось в диапазоне 0,47–0,54, указывая на вклад диффузионных процессов в перенос заряда.

Для внутренней беспористой части покрытия параметр Q_2 превышал Q_1 , что связано с меньшей толщиной внутреннего подслоя. Значение n_2 (~0,81–0,83) подтверждает емкостной характер CPE_2 . Сопротивление R_2 (10–22 кОм·см²) значительно выше, чем R_1 (~200–300 Ом·см²), что подчеркивает ключевую роль внутреннего подслоя в обеспечении барьерных свойств композиционного покрытия. Поляризационное сопротивление (R_1+R_2) достигло 21,9 кОм·см² после 24 ч, демонстрируя высокую коррозионную стойкость образца с композиционным покрытием, включающим ингибитор (РЕО-Fum-PCL).

Фумарат натрия в сочетании с поликапролактоном обеспечил наиболее стабильное и эффективное защитное покрытие, что подтверждается высокими значениями модуля импеданса и поляризационного сопротивления, а также минимальными изменениями параметров CPE в течение 24 ч испытаний. Таким образом, электрохимические исследования подтверждают ингибирующий эффект фумарата натрия.

На основании полученных данных был предложен механизм, описывающий действие фумарата натрия как ингибитора коррозии. Фумарат натрия в составе покрытия реализует механизм активной защиты через три основных этапа: 1) контролируемое высвобождение из пор ПЭО-слоя; 2) миграция к поврежденным участкам; 3) образование комплексов с ионами Mg²⁺.

Выводы

Предложенный способ формирования композиционных защитных покрытий на магниевом сплаве МА8 сочетает плазменное электролитическое оксидирование, импрегнацию защитного слоя ингибитором (фумаратом натрия) и обработку полимером (поликапролактоном). Композиционное покрытие (РЕО-Fum-PCL), сформированное ПЭО с включением фумарата натрия и поликапролактона, демонстрирует скорость коррозии 0,12 мм·год⁻¹ при сохранении стабильности в течение 7 сут. Механизм защиты включает контролируемое высвобождение ингибитора, адсорбцию фумарата на металлический магний или оксид магния и самозалечивание дефектов. Слой поликапролактона увеличивает время защитного действия благодаря созданию дополнительного барьерного слоя и снижению интенсивности выхода ингибитора из состава покрытия. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на оптимизации состава покрытий, изучении долговременной стабильности материала в коррозионной среде и проведении клинических испытаний для внедрения этих материалов в медицинскую практику.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Liu M. et al. Effect of medium renewal mode on the degradation behavior of Mg alloys for biomedical applications during the long-term in vitro test // Corros. Sci. 2024. Vol. 229. P. 111851.
2. Wang X. et al. Structure-function integrated biodegradable Mg/polymer composites: Design, manufacturing, properties, and biomedical applications // Bioact. Mater. 2024. Vol. 39. P. 74–105.
3. Shekargoftar M. et al. Effects of plasma surface modification of Mg-2Y-2Zn-1Mn for biomedical applications // Materialia. 2024. P. 102285.
4. Luthringer B.J.C., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. Magnesium-based implants: a mini-review // Magnes. Res. 2014. Vol. 27, № 4. P. 142–154.
5. Yang Y. et al. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022 // J. Magnes. Alloy. 2023. Vol. 11, № 8. P. 2611–2654.
6. Rider P. et al. Biodegradable magnesium barrier membrane used for guided bone regeneration in dental surgery // Bioact. Mater. 2022. Vol. 14. P. 152–168.

7. Gazit T. et al. Foot surgery using resorbable magnesium screws // *J. Foot Ankle Surg.* 2024. <https://doi.org/10.1053/j.jfas.2023.09.002>
8. Tang C.-F. et al. Possibility of magnesium supplementation for supportive treatment in patients with COVID-19 // *Eur. J. Pharmacol.* 2020. Vol. 886. P. 173546.
9. Niranjana C.A. et al. Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review // *J. Magnes. Alloy.* 2023. Vol. 11, № 8. P. 2688–2718.
10. Fairley J.L. et al. Magnesium status and magnesium therapy in cardiac surgery: A systematic review and meta-analysis focusing on arrhythmia prevention // *J. Crit. Care.* 2017. Vol. 42. P. 69–77.
11. Gnedenkova A.S. et al. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 5. P. 1326–1350.
12. Noviana D. et al. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats // *J. Orthop. Transl.* 2016. Vol. 5. P. 9–15.
13. Thanaa T.T. et al. Improving the surface properties of Mg based-plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings under the fluoride electrolytes: A review // *Inorg. Chem. Commun.* 2024. Vol. 170. P. 113163.
14. Peñuela-Cruz C.E. et al. Synthesis of composite coatings based on Mg and Ti oxides by PEO for modulation of Mg corrosion resistance // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 33. P. 1801–1808.
15. Monfared M.M. et al. Enhancement of PEO-coated ZK60 Mg alloy: Curcumin-enriched mesoporous silica and PLA/bioglass for antibacterial properties, bioactivity and biocorrosion resistance // *Surf. Coatings Technol.* 2024. Vol. 493. P. 131237.
16. Chen Q. et al. Synergistic chelating agents for in-situ synthesis of Mg–Al LDH films on PEO treated Mg alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.05.015>
17. Gnedenkova A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy // *Materials (Basel).* 2023. Vol. 16, № 6. P. 2215.
18. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Синябрюхов С.Л., Пузь А.В., Гнеденков А.С. Композиционные защитные покрытия на поверхности никелида титана // *Коррозия: материалы, защита.* 2007. Vol. 2. P. 20–25.
19. Gnedenkova A.S. et al. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg–0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // *J. Magnes. Alloy.* Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.002>
20. Gnedenkova A.S. et al. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 12. P. 3589–3611.
21. Гнеденков С.В. и др. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // *Вестник ДВО РАН.* 2010. № 5. P. 35–46.
22. Gnedenkova A. et al. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection // *Materials (Basel).* 2018. Vol. 11, № 11. P. 2177.
23. Mashtalyar D.V. et al. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 4. P. 1033–1050.
24. Gnedenkova A.S. et al. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2023. Vol. 11, № 10. P. 3688–3709.
25. Maltseva A. et al. In situ surface film evolution during Mg aqueous corrosion in presence of selected carboxylates // *Corros. Sci.* 2020. Vol. 171. P. 108484.
26. Daavari M. et al. In vitro corrosion-assisted cracking of AZ31B Mg alloy with a hybrid PEO+MWCNTs/PCL coating // *Surfaces and Interfaces.* 2023. Vol. 42. P. 103446.
27. Yu X., Zhang M., Chen H. Superhydrophobic anticorrosion coating with active protection effect: Graphene oxide-loaded inorganic/organic corrosion inhibitor for magnesium alloys // *Surf. Coatings Technol.* 2024. Vol. 480. P. 130586.
28. Ahmed M.A., Amin S., Mohamed A.A. Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors // *RSC Adv.* 2024. Vol. 14, № 43. P. 31877–31920.
29. Huang D. et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56, № 27. P. 10166–10178.
30. Yang X. et al. Formation of protective conversion coating on Mg surface by inorganic inhibitor // *Corros. Sci.* 2023. Vol. 215. P. 111044.

31. Jiang H. et al. Effects of interlayer-modified layered double hydroxides with organic corrosion inhibiting ions on the properties of cement-based materials and reinforcement corrosion in chloride environment // *Cem. Concr. Compos.* 2024. Vol. 154. P. 105793.
32. Molina E.F.H. et al. Corrosion protection of AS21 alloy by coatings containing Mg/Al hydrotalcites impregnated with the organic corrosion inhibitor 2-mercaptobenzimidazole // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. Vol. 15, № 10. P. 10028–10039.
33. Yang J. et al. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 2. P. 555–568.
34. Lamaka S.V. et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors // *Corros. Sci.* 2017. Vol. 128. P. 224–240.
35. Gnedenkov A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // *J. Magnes. Alloy.* 2024. Vol. 12, № 7. P. 2909–2936.
36. Ouyang Y. et al. A self-healing coating based on facile pH-responsive nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy // *J. Magnes. Alloy.* 2022. Vol. 10, № 3. P. 836–849.
37. Guo X. et al. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte // *J. Alloys Compd.* 2009. Vol. 482, № 1–2. P. 487–497.
38. Yu X. et al. Polydopamine-coated zeolitic imidazolate framework for enhanced anti-corrosion and self-healing capabilities of epoxy coating on magnesium alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2025. Vol. 680. P. 161332.
39. Qiang Y. et al. Polydopamine encapsulates UiO66 loaded with 2-mercaptobenzimidazole composite as intelligent and controllable nanoreservoirs to establish superior active/passive anticorrosion coating // *Chem. Eng. J.* 2025. Vol. 503. P. 158559.
40. Shamsi M., Sedighi M., Bagheri A. Surface modification of biodegradable Mg/HA composite by electrospinning of PCL/HA fibers coating: Mechanical properties, corrosion, and biocompatibility // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2024. Vol. 34, № 5. P. 1470–1486.
41. Liu K.-P. et al. Biocompatibility and corrosion resistance of drug coatings with different polymers for magnesium alloy cardiovascular stents // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2025. Vol. 245. P. 114202.
42. Gnedenkov S.V. et al. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014. Vol. 45, № 6. P. 3104–3109.

REFERENCES

1. Liu M. et al. Effect of medium renewal mode on the degradation behavior of Mg alloys for biomedical applications during the long-term in vitro test. *Corros. Sci.* 2024.;229:111851.
2. Wang X. et al. Structure-function integrated biodegradable Mg/polymer composites: Design, manufacturing, properties, and biomedical applications. *Bioact. Mater.* 2024;39:74–105.
3. Shekargoftar M. et al. Effects of plasma surface modification of Mg-2Y-2Zn-1Mn for biomedical applications. *Materialia.* 2024:102285.
4. Luthringer B.J.C., Feyerabend F., Willumeit-Römer R. Magnesium-based implants: a mini-review. *Magnes. Res.* 2014;27(4):142–154.
5. Yang Y. et al. Research advances of magnesium and magnesium alloys worldwide in 2022. *J. Magnes. Alloy.* 2023;11(8):2611–2654.
6. Rider P. et al. Biodegradable magnesium barrier membrane used for guided bone regeneration in dental surgery. *Bioact. Mater.* 2022;14:152–168.
7. Gazit T. et al. Foot surgery using resorbable magnesium screws. *J. Foot Ankle Surg.* 2024. <https://doi.org/10.1053/j.jfas.2023.09.002>
8. Tang C.-F. et al. Possibility of magnesium supplementation for supportive treatment in patients with COVID-19. *Eur. J. Pharmacol.* 2020;886:173546.
9. Niranjan C.A. et al. Magnesium alloys as extremely promising alternatives for temporary orthopedic implants – A review. *J. Magnes. Alloy.* 2023;11(8):2688–2718.
10. Fairley J.L. et al. Magnesium status and magnesium therapy in cardiac surgery: A systematic review and meta-analysis focusing on arrhythmia prevention. *J. Crit. Care.* 2017;42:69–77.
11. Gnedenkov A.S. et al. The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg–0.8Ca alloy in physiological solutions. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(5):1326–1350.

12. Noviana D. et al. The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats. *J. Orthop. Transl.* 2016;5:9–15.
13. Thanaa T.T. et al. Improving the surface properties of Mg based-plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings under the fluoride electrolytes: A review. *Inorg. Chem. Commun.* 2024;170:113163.
14. Peñuela-Cruz C.E. et al. Synthesis of composite coatings based on Mg and Ti oxides by PEO for modulation of Mg corrosion resistance. *J. Mater. Res. Technol.* 2024;33:1801–1808.
15. Monfared M.M. et al. Enhancement of PEO-coated ZK60 Mg alloy: Curcumin-enriched mesoporous silica and PLA/bioglass for antibacterial properties, bioactivity and biocorrosion resistance. *Surf. Coatings Technol.* 2024;493:131237.
16. Chen Q. et al. Synergistic chelating agents for in-situ synthesis of Mg–Al LDH films on PEO treated Mg alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.05.015>
17. Gnedenkov A.S. et al. The effect of smart PEO-coatings impregnated with corrosion inhibitors on the protective properties of AlMg3 aluminum alloy. *Materials (Basel).* 2023;16(6):2215
18. Gnedenkov S.V. et al. Composite protective coatings on the nitinol surface. *Materials and Manufacturing Processes.* 2008;23(8):879–883.
19. Gnedenkov A.S. et al. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg–0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour. *J. Magnes. Alloy.* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2022.12.002>
20. Gnedenkov A.S. et al. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(12):3589–3611.
21. Gnedenkov S.V. et al. Properties of coatings formed on magnesium alloy MA8 by the method of plasma electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS.* 2010;(5): 35–46. (In Russ.).
22. Gnedenkov A. S. et al. Corrosion of the welded aluminium alloy in 0.5 M NaCl solution. Part 2: Coating protection. *Materials (Basel).* 2018;11(11):2177.
23. Mashtalyar D.V. et al. New approach to formation of coatings on Mg–Mn–Ce alloy using a combination of plasma treatment and spraying of fluoropolymers. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(4):1033–1050.
24. Gnedenkov A.S. et al. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2023;11(10):3688–3709.
25. Maltseva A. et al. In situ surface film evolution during Mg aqueous corrosion in presence of selected carboxylates. *Corros. Sci.* 2020;171:108484.
26. Daavari M. et al. In vitro corrosion-assisted cracking of AZ31B Mg alloy with a hybrid PEO+MWCNTs/PCL coating. *Surfaces and Interfaces.* 2023;42:103446.
27. Yu X., Zhang M., Chen H. Superhydrophobic anticorrosion coating with active protection effect: Graphene oxide-loaded inorganic/organic corrosion inhibitor for magnesium alloys. *Surf. Coatings Technol.* 2024;480:130586.
28. Ahmed M.A., Amin S., Mohamed A.A. Current and emerging trends of inorganic, organic and eco-friendly corrosion inhibitors. *RSC Adv.* 2024;14(43):31877–31920.
29. Huang D. et al. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg–10Gd–3Y–0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures. *Electrochim. Acta.* 2011;56(27):10166–10178.
30. Yang X. et al. Formation of protective conversion coating on Mg surface by inorganic inhibitor. *Corros. Sci.* 2023;215:111044.
31. Jiang H. et al. Effects of interlayer-modified layered double hydroxides with organic corrosion inhibiting ions on the properties of cement-based materials and reinforcement corrosion in chloride environment. *Cem. Concr. Compos.* 2024;154:105793.
32. Molina E.F.H. et al. Corrosion protection of AS21 alloy by coatings containing Mg/Al hydrotalcites impregnated with the organic corrosion inhibitor 2-mercaptobenzimidazole. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020;15(10):10028–10039.
33. Yang J. et al. Experimental and quantum chemical studies of carboxylates as corrosion inhibitors for AM50 alloy in pH neutral NaCl solution. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(2):555–568.
34. Lamaka S.V. et al. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors. *Corros. Sci.* 2017;128:224–240.
35. Gnedenkov A.S. et al. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application. *J. Magnes. Alloy.* 2024;12(7):2909–2936.
36. Ouyang Y. et al. A self-healing coating based on facile pH-responsive nanocontainers for corrosion protection of magnesium alloy. *J. Magnes. Alloy.* 2022;10(3):836–849.

37. Guo X. et al. Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte. *J. Alloys Compd.* 2009;482(1–2):487–497.
38. Yu X. et al. Polydopamine-coated zeolitic imidazolate framework for enhanced anti-corrosion and self-healing capabilities of epoxy coating on magnesium alloy. *Appl. Surf. Sci.* 2025;680:161332.
39. Qiang Y. et al. Polydopamine encapsulates UiO66 loaded with 2-mercaptobenzimidazole composite as intelligent and controllable nanoreservoirs to establish superior active/passive anticorrosion coating. *Chem. Eng. J.* 2025;503:158559.
40. Shamsi M., Sedighi M., Bagheri A. Surface modification of biodegradable Mg/HA composite by electrospinning of PCL/HA fibers coating: Mechanical properties, corrosion, and biocompatibility. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2024;34(5):1470–1486.
41. Liu K.-P. et al. Biocompatibility and corrosion resistance of drug coatings with different polymers for magnesium alloy cardiovascular stents. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2025;245:114202.
42. Gnedenkov S.V. et al. Composite hydroxyapatite–PTFE coatings on Mg–Mn–Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014;45(6):3104–3109.

Научная статья

УДК 544.236.2

DOI: 10.7868/S3034530825040069

Новые оксифторниобатные стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{–BaF}_2\text{–ErF}_3$

Л.Н. Игнатьева, Ю.В. Марченко✉, Н.Н. Савченко, В.А. Машченко,
А.Г. Мирочник

Лидия Николаевна Игнатьева

доктор химических наук, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ignatieva@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

Юрий Владимирович Марченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

gor_dvo@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

Наталья Никифоровна Савченко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

savchenko@ich.dvo.ru

Вадим Анатольевич Машченко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mashchenko@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Анатолий Григорьевич Мирочник

доктор химических наук, главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mirochnik@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3247-9517>

Аннотация. Синтезированы новые стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{–BaF}_2\text{–}x\text{ErF}_3$ ($x = 0\text{–}5,0$ мол. %). Стекла двухфазны. Соотношение аморфных фаз, зависящее от содержания в стекле трифторида эрбия, влияет на термические, кристаллизационные, структурные и оптические характеристики стекол. При содержании в стекле 3 мол. % ErF_3 происходят перестройки в структуре стекол, приводящие к увеличению связанности оксифторниобатных сеток. Стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{–BaF}_2\text{–ErF}_3$ характеризуются зеленой люминесценцией Er^{3+} , обусловленной переходами: ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (544 нм), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (551 нм). Интенсивность люминесценции увеличивается с ростом содержания ErF_3 до 2 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания трифторида эрбия в составе стекла приводит к постепенному уменьшению интенсивности

люминесценции, обусловленному концентрационным тушением и изменениями строения и фазового состава при данных концентрациях допанта.

Ключевые слова: стекла, синтез, структура, термические свойства, люминесценция

Для цитирования: Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В., Савченко Н.Н., Машченко В.А., Мирочник А.Г. Новые оксифторниобатные стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 67–77. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040069>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-13-00133.

Original article

New oxyfluoroniobate glasses in $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ systems

L.N. Ignatieva, Yu.V. Marchenko, N.N. Savchenko, V.A. Mashchenko,
A.G. Mirochnik

Lidiya N. Ignatieva

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ignatieva@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8162-440X>

Yuri V. Marchenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
gor_dvo@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

Natalia N. Savchenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
savchenko@ich.dvo.ru

Vadim A. Mashchenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
mashchenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Anatolii G. Mirochnik

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
mirochnik@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3247-9517>

Abstract. New glasses have been synthesized in the $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-xErF}_3$ ($x = 0\text{--}5.0$ mol. %) system. The glasses are two-phase. The ratio of amorphous phases, depending on the erbium trifluoride content in the glass, affects the thermal, crystallization, structural and optical characteristics of the glasses. When the ErF_3 content in the glass is 3 mol. %, rearrangements in the glass structure occur, leading to an increase in the connectivity of oxyfluoroniobate networks. Glasses in the $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ system are characterized by green luminescence of Er^{3+} , corresponding to the transitions: $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (544 nm), $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (551 nm). The luminescence intensity increases

with an increase in the ErF_3 content to 2 mol. %. A further increase in the content of erbium trifluoride in the glass composition leads to a gradual decrease in the luminescence intensity, caused by concentration quenching and changes in the structure and phase composition at given dopant concentrations.

Keywords: glass, synthesis, structure, thermal properties, luminescence

For citation: Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G. New oxyfluoroniobate glasses in $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ systems. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):67-77. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040069>

Funding. The work was supported by the Russian Science Foundation, grant number 24-13-00133.

Введение

Типичным представителем оксифторидных стекол, зарекомендовавшим себя с наилучшей стороны, являются оксифторниобатные стекла. Неоднократно [1–3] исследователи обращались к стеклам, в состав которых входит CdF_2 , рассматривая его как функциональный компонент, перспективный для формирования стеклообъектов. Что касается оксифторниобатных стекол, то системы $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-MF}_n$ ($\text{MF}_n = \text{ZnF}_2, \text{CdF}_2, \text{GaF}_3, \text{NaF}$) были описаны в ранних работах [4, 5]. Среди них система с CdF_2 показала наибольшую область стеклообразования, что согласуется с фактом существования в стекле бинарной системы $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2$ [2], хотя следует отметить, что стекла в этой системе все же относятся к типу неустойчивых. В работах [6, 7] обсуждаются стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, которые, как было выявлено, можно считать трехкомпонентными. Их структуру формируют полиэдры (NbO_2F_4 или NbO_3F_3), InF_6 и полиэдры, формируемые компонентом CdF_2 . Интересным результатом, полученным при изучении данных стекол, явилась зафиксированная [7–9] фотолюминесценция, соответствующая уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм. Подобный результат был получен также для стекол в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, но не $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [7]. Анализ результатов исследования стекол в названных системах позволил сделать предположение, что природа наблюдаемой фотолюминесценции связана с квантово-размерными эффектами в присутствующих в стекле включениях, в состав которых входит индий. Характерной особенностью оксифторидных, в том числе оксифторниобатных, стекол является высокая растворимость редкоземельных ионов. С использованием специально синтезированных монокристаллов $\text{ZnNbOF}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ получены новые стекла в системах $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ с содержанием трифторида эрбия от 0,1 до 5 мол. % [10, 11]. Присутствие в системах трифторида эрбия, как и ожидалось, обеспечивает люминесцентные свойства стекол. Однако если стекла в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ показывают люминесценцию в зеленой области (542, 573 нм), причем при содержании ErF_3 выше 1 мол. % интенсивность люминесценции плавно уменьшается, то в стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ тушение люминесценции не выявлено до 5 мол. % ErF_3 , а наиболее интенсивная люминесценция зафиксирована в красной области. Здесь налицо влияние катиона, входящего в состав компонента MNbOF_5 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}$), на строение стекольной сетки, а возможно, и то, что Mn^{2+} также является люминофором [12, 13]. Представляло интерес изучить систему с другим катионом, например, входящим в состав компонента CdNbOF_5 .

Как продолжение проводимого комплекса исследований оксифторниобатных стекол разных составов в настоящей работе были синтезированы стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$. Стекла в такой системе синтезированы впервые, поэтому были изучены стеклообразование, термические характеристики, обсуждены строение и оптические, в особенности фотолюминесцентные, свойства. Представлены результаты исследования стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$, в которых содержание ErF_3 изменялось от 0 до 5,0 мол. %.

Материалы и методы

Стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ были синтезированы впервые, поэтому большое внимание уделялось методике синтеза. Прекурсоры в подавляющем большин-

стве синтезированы с изучением их термических свойств, с использованием Q режима и анализа газовой фазы при прогреве образца. Такой подход позволил избежать ошибок в определении состава полученного стекла и избавиться от ряда примесей. При синтезе стекол изучалось влияние тигля, атмосферы, времени выдержки расплава. Исходными компонентами для синтезируемых стекол были $\text{CdNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, полученные целенаправленно по разработанной ранее методике [14]. Это дает возможность добиться высокой степени чистоты исходных компонентов, минуя необходимые этапы очистки, а в ряде случаев и замены дорогостоящих реактивов.

Стекла синтезировали в закрытых стеклоуглеродных тиглях в муфельной печи при 900–950°C. Расплавленную шихту выдерживали в печи в течение 5–10 мин и затем быстро охлаждали между двумя медными пластинами.

Отсутствие или наличие кристаллической фазы в образцах проверяли с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (излучение $\text{CuK}\alpha$) (рис. 1).

Термические свойства полученных объектов были изучены на дифференциально сканирующем калориметре DSC-204-F1 (NETZSCH) с использованием алюминиевых тиглей в аргоновой атмосфере.

ИК спектры регистрировались с помощью ИК Фурье-спектрометра Vertex 70v фирмы BRUKER методом нарушенного полного внутреннего отражения на приставке НПВО BRUKER Platinum A225 ATR-Einheit с алмазным оптическим элементом в диапазоне 350–4000 cm^{-1} .

Спектры КР измерялись с помощью конфокального рамановского микроскопа WiTec alpha 500. Для возбуждения использовался лазер с длиной волны 532 нм, со временем накопления сигнала 1 с, усредненным по 100 спектрам, и спектральным разрешением 2 cm^{-1} . Все измерения проводились при комнатной температуре.

Спектры возбуждения и фотолюминесценции регистрировались на приборе Horiba Fluorolog. На образец подавался монохроматический свет (от Хе-лампы через монохроматор, ширина щели 5 нм), после чего отраженный сигнал собирался во второй монохроматор на детекторе ФЭУ. Шаг сканирования источника излучения 10 нм, шаг сканирования спектра фотолюминесценции 1 нм.

Результаты и обсуждение

Как видно из рис. 1, рентгенограммы образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$ показывают наличие диффузных составляющих, характеризующих присутствие аморфных фаз во всех образцах. Ни на одной рентгенограмме нет четко выраженных рефлексов, характери-

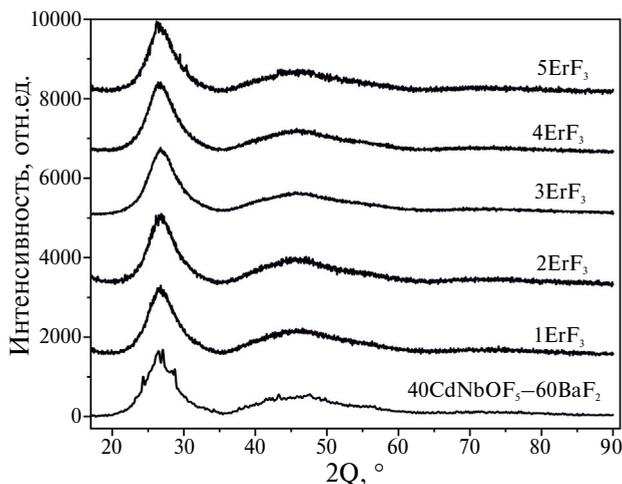


Рис. 1. Рентгенограммы образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--ErF}_3$

зующих присутствие кристаллических фаз. Дифракционные картины представлены двумя диффузными гало в областях $2\theta = 22\text{--}30^\circ$ и $2\theta = 37\text{--}60^\circ$, которые отвечают рассеянию от двух независимых аморфных фаз, следовательно, образцы в рассматриваемой системе двухфазны. При анализе рентгенограмм выявлено, что долевое соотношение между фазами зависит от содержания в системе ErF_3 . Здесь можно отметить, что соотношение интенсивностей аморфных составляющих при содержании ErF_3 до 2 мол. % $\sim 2,6$, при 3 мол. % и выше $\sim 3,5$.

В табл. 1 представлены состав шихты, используемый для синтеза стекла, термические параметры стекол, полученные из кривых ДСК.

Данные термического анализа образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ с содержанием трифторида эрбия до 5 мол. % показали наличие стеклоперехода на всех ДСК кривых обсуждаемых систем. С учетом рентгенограмм (см. рис. 1) можно заключить, что все обсуждаемые (см. табл. 1) образцы являются стеклами.

Температуры стеклоперехода (t_g), начала кристаллизации (t_x), а, следовательно, и термическая устойчивость, зависят от состава системы. Ясно, что главным фактором, определяющим термические характеристики обсуждаемых стекол, является оксифторниобатный компонент. Термические характеристики стекол, допированных ErF_3 (см. табл. 1), не выходят из области температур стеклования, начала кристаллизации, интервалов термической устойчивости (ΔT) и устойчивости стекол к кристаллизации, характерных для оксифторниобатных стекол [8, 10, 11]. Однако если содержание трифторида эрбия в системе от 0 до 2 мол. % ErF_3 слабо влияет на термические характеристики и кристаллизация проходит практически в один этап, то начиная с 3 и до 5 мол. % ErF_3 мы видим заметное смещение всех термических характеристик в область более высоких температур и хорошо выраженную многоступенчатую кристаллизацию (рис. 2). Полученный результат согласуется с данными рентгенофазового анализа и, как будет показано ниже, с результатами анализа ИК спектров, которые несут информацию о строении стекол.

Влияние содержания трифторида эрбия в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ на строение стекол хорошо заметно при анализе ИК спектров (рис. 3).

В целом ИК спектры $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ показывают сходство с спектрами других оксифторниобатов, таких как стекла в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ или $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$ и др. [8–11, 15, 16]. В ИК спектрах наблюдаются одиночные полосы в области $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$, широкие полосы более сложной структуры в области 800 см^{-1} и $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Эти полосы характеризуют колебания немостиковой связи Nb=O , мостиковых связей -Nb-O-Nb- и колебаний Nb-F соответственно [17].

Таким образом, как и в других оксифторниобатных системах, стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ формируются оксифторниобатными полиэдрами NbO_2F_4 или NbO_3F_3 , являющимися основными структурными элементами стекольных сеток, полиэдры объединены кислородными мостиками, формирующими сетку стекла. Однако если ИК спектры

Таблица 1

Термические данные для стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ (T_g – температура стеклоперехода, T_x – температура начала кристаллизации, T_p – температура пиков кристаллизации, ΔT – интервал термической устойчивости, S – стабильность стекла к кристаллизации ($S = (t_p - t_x)(t_x - t_g)/t_g$, К) по Сааде-Пуле [7]

Состав шихты	T_g	T_x	$T_{p1}, T_{p2}, T_{p3}, T_{p4}$	ΔT	S
$40\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2$	314	340	344	26	0,18
$39\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}1\text{ErF}_3$	316	346	353	30	0,36
$38\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}2\text{ErF}_3$	317	342	350 352	25	0,34
$37\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}3\text{ErF}_3$	354	398	409 431 456 498	44	0,77
$36\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}4\text{ErF}_3$	360	400	409 430 461	40	0,57
$35\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}5\text{ErF}_3$	364	402	412 460 467	38	0,60

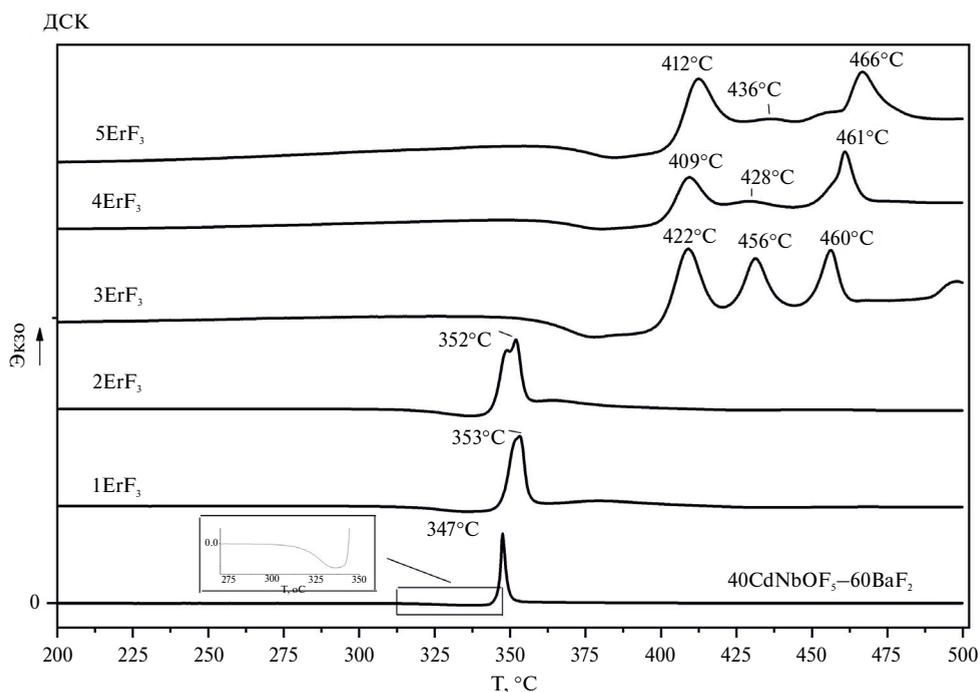


Рис. 2. ДСК кривые стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$

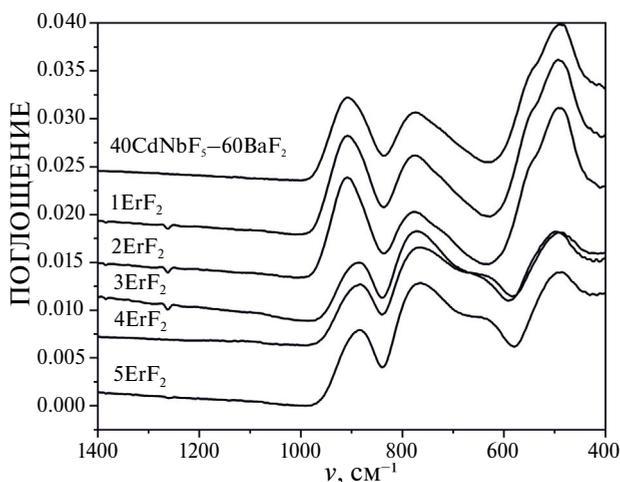


Рис. 3. ИК спектры образцов в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$

стекло в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$, равно как и в $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$, при увеличении содержания ErF_3 от 0 до 5 мол. % практически идентичны, то в ИК спектрах стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ при содержании ErF_3 от 3 мол. % и выше наблюдается не только смещение полосы $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ в область низких частот более чем на 20 cm^{-1} (табл. 2), но и заметная деформация полосы, характеризующая колебания мостиков -Nb-O-Nb- , и уменьшение интенсивностей полос $\nu(\text{Nb-F})$. Такие заметные изменения в ИК спектрах свидетельствуют о перестройках в стекольной сетке, в частности появлении в структуре двух типов мостиков и уменьшении числа немостиковых связей Nb-F , а это, в свою очередь, указывает на увели-

чение связанности оксифторниобатных сеток, возможно, за счет формирования группировок ErF_n и образования при этом связи Nb-F-Er с оксифторниобатными полиэдрами. Нельзя исключать, что это связано и с появлением кристаллитов, не фиксируемых методом РФА. В этом случае зародышеобразователями кристаллизации являются не только ионы кадмия (показано в работе [6]), но и ионы эрбия.

Спектры КР, которые обычно используются для получения дополнительной информации о строении изучаемого объекта, в данном случае для изучения строения, оказались неинформативными. На рис. 4 представлены спектры КР стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$. В области $200\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы, характеризующие колебания оксифторниобатного иона (Nb=O , -Nb-O-Nb- и Nb-F соответственно) только в спектре стекла, в котором трифторид эрбия отсутствует ($40\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2$). Во всех остальных случаях мы наблюдаем спектр неупругого рассеяния света (НКРС), в котором присутствуют два вклада: вклад КР и фотолюминесценции.

С данной ситуацией мы сталкивались неоднократно при анализе стекол, в состав которых входит РЗЭ [8, 9, 12]. Предполагая, что широкие интенсивные полосы, наблюдаемые в спектрах (см. рис. 4), являются вкладом фотолюминесценции, маскирующим спектр КР, при пересчете получаем, что полосы соответствуют уровням эмиссии 544 и 551 нм соответственно. Эмиссия в этой области характерна для люминесценции ионов эрбия [18].

Таблица 2

Частоты полос (ν , см^{-1}) в ИК спектрах поглощения стекол в системах $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$

Состав	$\nu(\text{Nb}=\text{O})$	$\nu(\text{-Nb-O-Nb-})$	$\nu(\text{Nb-F})$
$40\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2$	907	776	491 538 пр
$39\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}1\text{ErF}_3$	907	776	491 538 пр
$38\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}2\text{ErF}_3$	910	774	491 538 пр
$37\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}3\text{ErF}_3$	884	659 761	494
$36\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}4\text{ErF}_3$	884	659 763	490
$35\text{CdNbOF}_5\text{-}60\text{BaF}_2\text{-}5\text{ErF}_3$	884	659 763	490

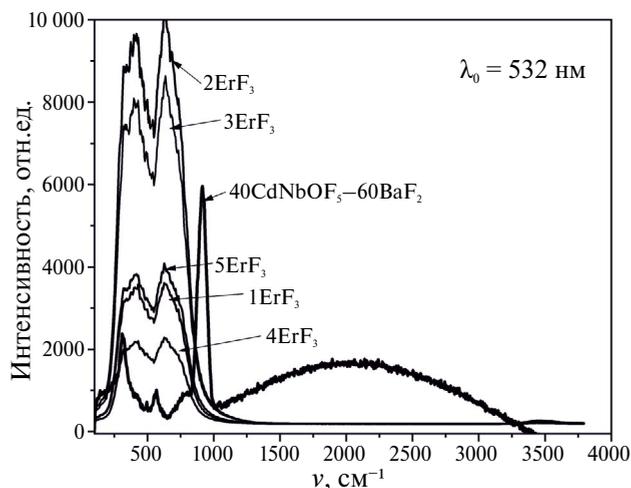


Рис. 4. Спектры КР стекол $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$

При этом, как видно из рис. 4, интенсивность вклада фотолюминесценции чувствительна к содержанию в образце трифторида эрбия.

Спектры прямого измерения люминесценции стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ подтверждают верность предположения, сделанного на основании анализа спектров неупругого рассеяния света. На рис. 5 представлены спектры возбуждения в диапазоне 250–550 нм и люминесценции стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$.

Как видно (рис. 5, а), спектр возбуждения образцов, легированных Er^{3+} , включает семь полос при 354, 363, 375, 405, 440, 447, 485 нм, определяемых переходами с нижнего уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ на уровни ${}^2\text{K}_{15/2}$, ${}^4\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^2\text{G}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$ соответственно. Спектры люминесценции обсуждаемых стекол (рис. 5, б) характеризуются наличием интенсивных полос в области 500–575 нм. Эти полосы характерны для спектра зеленой люминесценции стекол и соединений, содержащих эрбий [10, 16, 18], и соответствуют переходам: ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (544 нм), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (551 нм). Интенсивность люминесценции увеличивается с ростом содержания ErF_3 в диапазоне до 2 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания трифторида эрбия в составе стекла приводит к постепенному снижению интенсивности люминесценции (см. рис. 5, б; 6).

Оптимальное содержание трифторида эрбия в стекле с точки зрения люминесцентных свойств составляет 2 мол. %. Зеленой люминесценцией характеризуются и другие оксифторниобатные стекла, содержащие трифторид эрбия, например, стекла в системах $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ [9, 10]. Отметим, что в стеклах системы $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$, по данным [9], тушение люминесценции не наблюдается даже

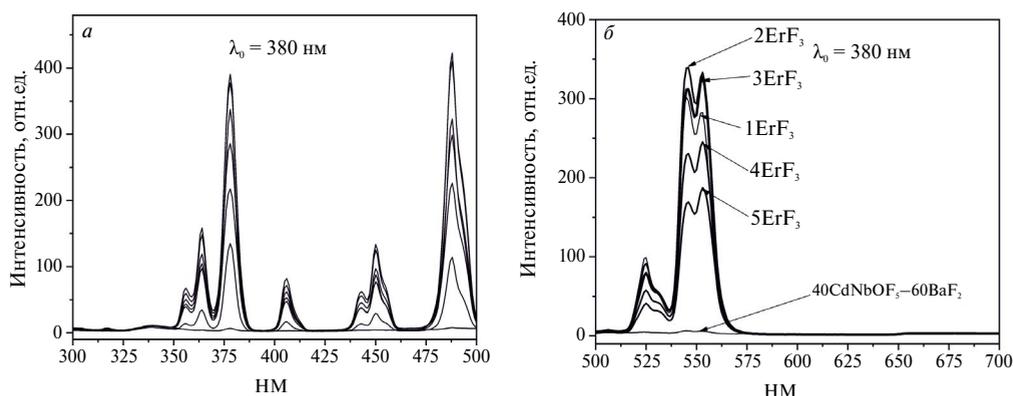


Рис. 5. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$

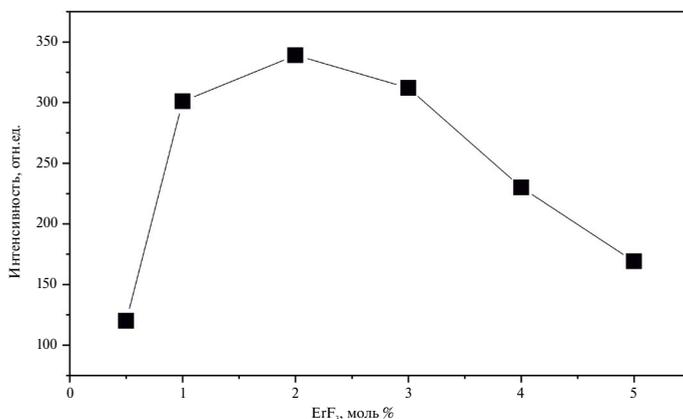


Рис. 6. Зависимость интенсивности люминесценции стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-xErF}_3$ от содержания ErF_3 в стекле

при 2 мол. % ErF_3 , а в стеклах в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ тушение люминесценции начинается уже после 1 мол. % ErF_3 [10]. Причины тушения люминесценции могут быть различными. Как известно [18], высокая плотность энергетических уровней Er^{3+} способствует высокой эффективности диссипации энергии электронного возбуждения, а это приводит к высокой чувствительности люминесценции к концентрации редкоземельного иона и его окружению в эрбийсодержащих стеклах. Мы полагаем, что уменьшение интенсивности люминесценции при содержании трифторида эрбия 3 мол. % и выше в составе стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ также связано с эффектом концентрационного тушения [19, 20]. Однако, обращаясь к данным, представленным выше, мы предполагаем, что уменьшение интенсивности люминесценции при содержании ErF_3 в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ от 3 мол. % и выше связано не просто с концентрационным тушением, а с особенностями строения, определяемыми соотношениями фаз в этих системах при данных концентрациях допанта.

Заключение

С использованием специально синтезированного монокристаллического $\text{CdNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, дифторида бария и трифторида эрбия (х.ч.) синтезированы новые стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$, в которых содержание ErF_3 изменялось от 0 до 5,0 мол. %.

Стекла двухфазны. Соотношение двух аморфных фаз изменяет термические, структурные и оптические характеристики стекол. Содержание ErF_3 в системе до 2 мол. % ErF_3 слабо влияет на термические характеристики, и кристаллизация проходит практически в один этап, при содержании ErF_3 выше 3 мол. % ErF_3 выявлены заметное смещение всех термических характеристик в область более высоких температур и хорошо выраженная многоступенчатая кристаллизация. При содержании в стекле 3 мол. % ErF_3 и выше в структуре стекольной сетки появляются два типа кислородных мостиков и уменьшение числа немостиковых связей Nb-F , а это, в свою очередь, указывает на увеличение связанности оксифторниобатных сеток, возможно, за счет формирования группировок ErF_n и образования при этом связи Nb-F-Er с оксифторниобатными полиэдрами.

Стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ характеризуются зеленой люминесценцией Er^{3+} , соответствующей переходам: ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (544 нм), ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (551 нм). Интенсивность люминесценции увеличивается с ростом содержания ErF_3 до 2 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания трифторида эрбия в составе стекла приводит к постепенному снижению интенсивности люминесценции. Оптимальное содержание трифторида эрбия в стекле с точки зрения люминесцентных свойств составляет 2 мол. %. Уменьшение интенсивности люминесценции при содержании трифторида эрбия 3 мол. % и выше в составе стекла в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ связано с эффектом концентрационного тушения, обусловленного особенностями строения и фазового состава при данных концентрациях допанта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Mateski M., Poulain Mi., Poulain Ma. Verres aux halogenures de cadmium 1. Verres fluores // Mat. Res. Bull. 1982. Vol. 17. P. 1275–1281.
2. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. Fluoride glass fiber optics. New York: Acad. Press, 1991. 416 p.
3. Doweidar H., El-Egili K., Ramada R.M., Khalil E. Structural studies and properties of $\text{CdF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 481. P. 494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.11.036>
4. Klouche Bouchaour Z.C., Polain M., Belhadji M., Hager I., Mallawany R.E.I. New oxyfluoroniobate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2005. Vol. 351. P. 816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2005.01.081>
5. Polishchuk S.A., Ignat'eva L.N., Marchenko Yu.V., Bouzник V.M. Oxyfluoride glasses (review) // Glass Phys. Chem. 2011. Vol. 37 (1). P. 1–20. <https://doi.org/10.1134/S108765961101010X>
6. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Sarin S.A. Synthesis, structure and crystallization of glasses in the $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ system // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. P. 17737–17741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.343>
7. Игнат'ева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Машенко В.А., Сарин С.А. Новые стекла в системах $\text{MNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ (M – Mn, Cd, Zn) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 187–202.

8. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2024. Vol. 623. 1226919. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122691>
9. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouzник V.M. Raman study of glasses in the $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$ and $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ systems // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2020. Vol. 11 (3). P. 0–4. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-333-337>
10. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ system // *Indian J. Phys.* 2025. Vol. 1. <https://doi.org/10.1007/s12648-024-03531-7>
11. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Pikalov D.O. Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2025. (In print).
12. Zhang X., Gong M. A new red-emitting Ce^{3+} , Mn^{2+} -doped barium lithium silicate phosphor for NUV LED application // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65 (10). P. 1756–1758. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.075>
13. Aseev V., Kolobkova E., Nekrasova Ya., Nikonorov N., Rokhmin A. Manganese luminescence in fluorine-phosphate glasses // *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2012. Vol. 82 (6). P. 36–39.
14. Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidalova T.A., Sergienko V.I. The synthesis and properties of oxofluoroniobates and fluorotantalates of bivalent metals // *J. Less Com. Metals*. 1972. Vol. 27 (1). P. 35.
15. Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Zverev G.A., Buznik V.M. Structure and Crystallization of Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ System // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63 (11). P. 1389–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110062>
16. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Savchenko N.N., Adichtchev S.V., Polyshchuk S.A., Marchenko Yu.V., Bouzник V.M. Glasses in the system of $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-ErF}_3$ // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. Vol. 357. P. 3807–3812. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08>
17. Игнатъева Л.Н. Структура и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии / дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток, 2000. 270 с.
18. Золин В.Ф., Коренева Л.Г. Редкоземельный зонд в химии и биологии. М.: Наука, 1980. 350 с.
19. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Maryland, MD 21201 USA: University of Maryland School of Medicine Baltimore, 1983.
20. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. New York: Springer, 1994. 234 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>

REFERENCES

1. Mateski M., Poulain Mi., Poulain Ma. Verres aux halogenures de cadmium 1. Verres fluores. *Mat. Res. Bull.* 1982;17:1275–1281.
2. Ishwar D. Aggarwal, Grant Lu. Fluoride glass fiber optics. New York: Acad. Press; 1991. 416 p.
3. Doweidar H., El-Egili K., Ramada R.M., Khalil E. Structural studies and properties of $\text{CdF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2018;481:494–502. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.036>
4. Klouche Bouchaour Z.C., Polain M., Belhadji M., Hager I., Mallawany R.E.I. New oxyfluoroniobate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*. 2005;351:816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.081>
5. Polishchuk S.A., Ignat'eva L.N., Marchenko Yu.V., Bouzник V.M. *Glass Phys. Chem.* 2011;37(1):1–20. <https://doi.org/10.1134/S108765961101010X>
6. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Sarin S.A. Synthesis, structure and crystallization of glasses in the $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ system. *Ceram. Int.* 2019;45:17737–17741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.343>
7. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Sarin S.A. New glasses in the systems of $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ (M – Mn, Cd, Zn). *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):187–202. (In Russ.).
8. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ system. *J. Non-Cryst. Solids*. 2024;623. 1226919. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122691>
9. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouzник V.M. Raman study of glasses in the $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$ and $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ systems, *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2020;11(3):0–4. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-333-337>

10. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Galkin K.N. New Glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ system. *Indian J. Phys.* 2025;1. <https://doi.org/10.1007/s12648-024-03531-7>
11. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Mirochnik A.G., Pikalov D.O. Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-ErF}_3$ system. *J. Non-Cryst. Solids.* 2025. (In print).
12. Zhang X., Gong M. A new red-emitting Ce^{3+} , Mn^{2+} -doped barium lithium silicate phosphor for NUV LED application. *Mater. Lett.* 2011;65(10):1756–1758. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.075>
13. Aseev V., Kolobkova E., Nekrasova Ya., Nikonorov N., Rokhmin A. Manganese luminescence in fluorine-phosphate glasses. *Sci. Tech. J. Inf. Technol. Mech. Opt.* 2012;82(6):36–39.
14. Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidalova T.A., Sergienko V.I. The synthesis and properties of oxofluoroniobates and fluorotantalates of bivalent metals. *J. Less Com. Metals.* 1972;27(1):35.
15. Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Zverev G.A., Buznik V.M. Structure and Crystallization of Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018;63(11):1389–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110062>
16. Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Savchenko N.N., Adichtchev S.V., Polyshchuk S.A., Marchenko Yu.V., Bouznik V.M. Glasses in the system of $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-ErF}_3$. *J. Non-Cryst. Solids.* 2011;357:3807–3812. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08>
17. Ignatieva L.N. Structure and Formation Principles of Fluoride Glasses from the Data of Quantum Chemistry and Vibration Spectroscopy: the doctoral thesis. Vladivostok; 2000. 270 p. (In Russ.).
18. Zolin V.F., Koreneva L.G. Rare earth probe in chemistry and biology. Moscow: Nauka; 1980. 350 p. (In Russ.).
19. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Maryland, MD 21201 USA: University of Maryland School of Medicine Baltimore; 1983.
20. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. New York: Springer; 1994. 234 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>

Научная статья

УДК 54.057+661.489

DOI: 10.7868/S3034530825040076

Синтез, свойства и области применения оксидных, оксофторидных и фторидных углеродных полимеров

А.К. Цветников✉, Л.А. Матвеевко, В.Г. Курявый, В.В. Короченцев,
Д.П. Опра, А.А. Соколов, В.С. Егоркин, С.В. Гнеденков

Александр Константинович Цветников

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, доцент
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
tsvetnikov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5296-8003>

Людмила Александровна Матвеевко

ведущий инженер
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
la.la.matv@gmail.com

Валерий Георгиевич Курявый

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Владимир Васильевич Короченцев

доктор физ.-мат. наук, доцент, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
vkoroch@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4156-3726>

Денис Павлович Опра

кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ayacks@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Александр Александрович Соколов

младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
alexsokol90@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

Владимир Сергеевич Егоркин

кандидат химических наук, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Сергей Васильевич Гнеденков

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе представлены оригинальные методы синтеза и результаты фторирования природных и искусственных полимеров на примере древесины, целлюлозы, лигнина, оксида графита, углеродных нанотрубок и перфторалкенов. Проведены исследования синтезированных соединений методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Фторуглеродные соединения испытывались в качестве энергоемких катодных материалов для литиевых и натриевых химических источников тока, пьезоэлектрических материалов, а также гидрофобных, антифрикционных, противозносных покрытий.

Ключевые слова: фторуглеродные соединения, катодные материалы, химические источники тока, пьезоэлектрики, гидрофобные материалы

Для цитирования: Цветников А.К., Матвеенко Л.А., Курявый В.Г., Короченцев В.В., Опра Д.П., Соколов А.А., Егоркин В.С., Гнеденков С.В. Синтез, свойства и области применения оксидных, оксофторидных и фторидных углеродных полимеров // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 78–96. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040076>

Финансирование. Статья подготовлена в рамках бюджетной темы № FWFN 2025-0005 государственного задания Института химии ДВО РАН.

Original article

Synthesis, properties and applications of oxide, oxofluoride and fluoride carbon polymers

A.K. Tsvetnikov, L.A. Matveenko, V.G. Kuryavyi, V.V. Korochentsev,
D.P. Opra, A.A. Sokolov, V.S. Egorkin, S.V. Gnedenkov

Alexander K. Tsvetnikov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher, Associate Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
tsvetnikov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5296-8003>

Lyudmila A. Matveenko

Lead Engineer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
la.la.matv@gmail.com

Valery G. Kuryavyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Vladimir V. Korochentsev

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Associate Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
vkoroch@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4156-3726>

Denis P. Opra

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ayacks@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

Alexander A. Sokolov

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
alexsokol90@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

Vladimir S. Egorkin

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory
Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Sergey V. Gnedenkov

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper presents original methods of synthesis and results of fluorination of natural and artificial polymers using the example of wood, cellulose, lignin, graphite oxide, carbon nanotubes and perfluoroalkene. The synthesized compounds have been studied using scanning electron microscopy, energy dispersion spectroscopy, chromatography-mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy. Fluorocarbon compounds have been tested as energy-intensive cathode materials for lithium and sodium chemical current sources, piezoelectric materials, as well as hydrophobic, antifriction, anti-wear coatings.

Keywords: fluorocarbon compounds, cathode materials, chemical current sources, piezoelectrics, hydrophobic materials

For citation: Tsvetnikov A.K., Matveenko L.A., Kuryavyi V.G., Korochentsev V.V., Opra D.P., Sokolov A.A., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. Synthesis, properties and applications of oxide, oxofluoride and fluoride carbon polymers. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):78-96. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040076>

Funding. The article was prepared within the framework of budget topic no. FWFN 2025-0005 of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences.

Введение

Высокая химическая, термическая стойкость, энергоёмкость, рекордно низкие поверхностная энергия и коэффициент трения фторидов углерода востребованы в самых различных областях промышленности, транспорта и энергетики в качестве специальных смазочных материалов, катодов для литий-ионных батарей, деталей воздушных и космических аппаратов и т.д.

Природный углеродный полимер древесина – лигноцеллюлозное вещество, заключенное между сердцевиной и корой дерева или кустарника. Древесина представляет собой ежегодное нарастающий комплекс проводящей, механической и основной тканей, расположенных

внутри от камбия. Она является опорой стебля и служит для проведения воды и минеральных солей от корней к листьям. Химическая модификация, направленная на совершенствование эксплуатационных свойств древесины, до настоящего времени не включала в себя фторирование элементарным фтором или фторирующими агентами [1].

Лигнины в виде полимерных продуктов, образующихся в результате энзиматической дегидрогенезационной полимеризации трех основных предшественников – кониферилового, синапового и *p*-кумарового спиртов, присутствуют практически во всех наземных растениях и по своей распространенности занимают второе место в природных высокомолекулярных соединениях после углеводов. Лигнин содержится в древесных голосемянных и покрытосемянных растениях в количестве от 15 до 36%, а также во всех других сосудистых растениях [2].

Достоинством лигнина в сравнении с прочими углеродными полимерами является огромный и невостребованный мировой запас, постоянное его пополнение (более 70 млн т в год [3]) и низкая себестоимость. В Российской Федерации используется не более 5% гидролизного лигнина (ГЛ) от ежегодно образующегося объема [4]. Огромное количество ГЛ, скопившегося в стране и загрязняющего окружающую среду, позволяет иметь практически неограниченную сырьевую базу для реагента – понизителя вязкости буровых растворов [5], биоцидных компонентов для противообрастающих красок подводной части морских судов [6], антисептиков [7], энергоемких материалов для литиевых химических источников тока (ХИТ) [8] и т.д. Поиск новых оксофторуглеродных материалов на базе дешевого и доступного сырья является одной из задач проводимых исследований. В промышленности и в быту применяют самые различные виды первичных источников тока: от систем Zn–MnO₂ с теоретической удельной энергией 260 Вт·ч/кг до Li–(CF)₂ с теоретической удельной энергией 2192 Вт·ч/кг. Для системы Li–C₈O_{4,6}F_{2,2} теоретическая удельная энергия возрастает до 4626 Вт·ч/кг [9].

Наиболее распространенным природным биополимером является целлюлоза, синтезируемая высшими растениями, водорослями, некоторыми видами бактерий. Основной сырьевой источник целлюлозы – древесина (содержание целлюлозы – 40–50%) и хлопчатник (содержание целлюлозы – 95–98%). В последние годы на основе целлюлозы создана большая группа инновационных материалов для применения в различных областях науки, техники и медицины: биоматериалы для тканевой и клеточной инженерии, материалы медицинского назначения с пролонгированным эффектом действия лекарственных препаратов; биоматериалы с антимикробными, антиоксидантными и антибактериальными свойствами; фоточувствительные материалы; сорбционно-активные материалы; композиты и др., при разработке которых были реализованы различные подходы химической и физической модификации целлюлозы, например бромирование целлюлозы методом нуклеофильного замещения для проведения реакций региоселективной функционализации, что обеспечивает целенаправленный выход к новым материалам на основе целлюлозы с перспективными свойствами [10].

Углеродные нанотрубки (УНТ), впервые открытые в 1991 г., обладают уникальными механическими, оптическими, электрическими, термическими и другими свойствами [11]. В зависимости от условий синтеза трубки могут состоять из графеновой однослойной (ОСУНТ), дву- и многослойной стенки (ДСУНТ, МСУНТ). Диаметр УНТ варьируется от 0,4 до 100 нм в зависимости от количества слоев, а длина – от 100 нм до 100 мкм. Прямое фторирование ОСУНТ элементарным фтором было осуществлено в 1998 г. методом, разработанным ранее для фторирования графита [12]. Под прямым фторированием, как правило, подразумевают воздействие газовых смесей фтора с инертными газами при температуре до 400–500°C [13]. Условия фторирования, свойства и возможные области применения УНТ, например, в качестве материалов состава C₂F для литиевых химических источников тока, подробно рассмотрены в обзоре [14]. Показано также, что фторирование приводит к однородному диспергированию в полимерных матрицах и, как следствие, к повышению прочности на разрыв и модуля Юнга композитов по сравнению с использованием немодифицированных УНТ [15].

Термин «графен» как индивидуальный графитовый слой был определен в 1994 г. по рекомендации IUPAC о номенклатуре интеркалированных соединений графита. До этого химические соединения графена рассматривались в составе графита и назывались соединениями графита. Впервые оксид графита (ОГ) был получен методом окисления графита

хлоратом калия в среде азотной кислоты (метод Броди) [16]. В дальнейшем метод окисления графита бы модифицирован, в качестве окислителя стали применять перманганат калия в среде концентрированной серной кислоты (метод Хаммерса) [17]. Одним из самых перспективных методов синтеза ОГ можно считать электролитическое окисление графитовой бумаги, предварительно интеркалированной серной кислотой, в растворе серной кислоты [18].

Для более глубокого понимания строения ОГ и оксофторидов графита (ОФГ) проведено систематическое изучение влияния стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита [19], а также влияние на энергетические характеристики степени окисления графенов в графитовой матрице, используемой в качестве катодов литиевых ХИТ.

Изучалось также влияние степени окисления исходного ОГ на состав и физико-химические свойства полученных ОФГ [20]. Для этого ряд ОГ, отличающихся отношением С/О в пределах от 7 до 2, обрабатывали жидким BrF_3 при комнатной температуре [8]. Предложенный метод синтеза и выделения фтороксидов графита позволил обнаружить и разделить продукт реакции на 2 фракции: донная и верхняя, отличающиеся своими гидрофильными свойствами, дифрактометрическими характеристиками, химическим составом. В результате изучения процессов окисления и фторирования графита определены количественные параметры, характеризующие соотношения между количеством окислителя и степенью окисления образующегося оксида, а также изменение степени фторирования оксографитовой матрицы с переменным отношением С/О. Разделение ОФГ по мере увеличения степени окисления исходной матрицы, проведенное с помощью химического диспергирования, выявляет структурную неоднородность в ОГ, характеризуя соотношение в ней графитовых и оксографитовых фрагментов структуры. Установлено, что фторирование описанным методом не затрагивает карбонильные группы в ОГ, т.е. способность к образованию С–F связи по мере уменьшения отношения С/О падает, достигая минимального значения, которое характеризует предельную степень фторирования высших ОГ.

Предварительные исследования показали, что соединения на основе ОГ и ОФГ обладают ярко выраженным пьезоэффектом, превосходящим пьезокерамику ЦТС-19 и поливинилденфторид (ПВДФ) по ряду параметров (табл. 1). Характерной и очень перспективной особенностью интеркалированных и ковалентных соединений графита является возможность регулировать химические и физические свойства, на молекулярном уровне изменяя степень окисления углеродной матрицы, энергию ковалентных связей и соотношение атомов интеркалата [21].

Таблица 1

Характеристика электрофизических свойств пьезоэлектрических материалов на основе ОГ и ОФГ в сравнении с ЦТС-19 и ПВДФ

Материал	Пьезомодуль, d_{33} , Кл/н	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Параметр кач. в режиме приема, $K_{пр.}, K_{пр.33}$, Па ⁻¹	Скорость продольных упругих волн, C_c , м/с	Объемная масса, ρ , кг/м ³	Волн. акуст. сопр. $\rho C_c \cdot 10^6$, кг/м ² ·с	Температура Кюри, °С
ЦТС-19	$2 \cdot 10^{-10}$	1525	$2,96 \cdot 10^{-12}$	3000	7000	21	290
ПВДФ	$2,5 \cdot 10^{-11}$	12	$2,0 \cdot 10^{-11}$	1950	1780	5,6	90
$C_8O_4F_2$	$4,3 \cdot 10^{-11}$	14	$1,5 \cdot 10^{-11}$	530	1820	0,96	250
$C_8O_2H_{1,5}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	360	$5,9 \cdot 10^{-10}$	577	1745	1	120
$C_8O_{1,5}H$	$4,35 \cdot 10^{-9}$	240	$8,9 \cdot 10^{-9}$	350	1620	0,56	120
$C_8O_4H_2$	$7,0 \cdot 10^{-9}$	52,4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	530	1560	0,82	120

ХИТ типоразмера BR1225 с катодами на основе ОФГ подвергали длительному разряду при постоянном сопротивлении внешней цепи равном 50 кОм до остаточного напряжения на элементе 1 В. Сравнительно невысокое разрядное сопротивление позволяет достаточно явно разделить фторированные углеродные материалы по времени разряда в интервале напряжения 3–1 В, причем на разрядных кривых максимально фторированного $C_8F_{3,8}$ резко выделяется пологий участок в области 2,8–2,2 В, в то же время аналогичный участок на кривой для максимально окисленного $C_8O_{4,6}F_{2,2}$ лежит в области значительно более низкого напряжения 1,6–1,2 В [19]. Изучение вольтамперных и разрядных кривых фторированных углеродных материалов позволяет сделать вывод о том, что мощностные характеристики литиевых ХИТ более высоки при использовании в качестве катодов фтороксидов графита с более высоким содержанием кислорода [22]. При низких разрядных токах наиболее эффективны фторированные углеродные матрицы с максимальным содержанием фтора.

Известно, что прямое фторирование полимеров на основе водорода и углерода в течение достаточно большого времени приводит к практически полному разрыву связей С–Н, С–ОН и насыщению двойных (сопряженных) связей с последующим образованием групп С–F, С–F₂ и С–F₃, поскольку энергия связи связей С–F значительно выше по сравнению со связями С–Н и С–ОН [23]. Изучены фундаментальные закономерности прямого фторирования, такие как влияние условий обработки (состава фторирующей смеси, парциального давления фтора, температуры и продолжительности фторирования), на скорость образования, химический состав, плотность, показатель преломления и поверхностную энергию фторированного слоя, кинетика образования радикалов при фторировании и их обрыв, текстура фторированного слоя, повышение химической и износостойкости, снижение коэффициента трения и др. На основе полученных экспериментальных данных разработана теоретическая модель прямого фторирования полимеров. Экспериментально показано, что прямое фторирование может эффективно использоваться для улучшения коммерческих свойств полимерных изделий, в том числе эластомеров [24, 25].

1. Подготовка углеродных полимеров и установок для синтеза фторуглеродных соединений

Синтез фторуглеродных соединений прямым фторированием газообразным фтором связан с необходимостью его получения методом электролиза расплава $KF \cdot 2HF$, очисткой от примесей и разбавления газообразным азотом для снижения риска воспламенения углеродных материалов. Газообразный фтор чистоты 99,95% вырабатывался генератором фтора Generation-F™ 80 и разбавлялся до необходимой концентрации азотом чистоты 99,999%. Фторирование углеродных материалов осуществлялось в реакторах проточного типа с вращающимся барабаном и в автоклаве.

Древесные опилки размером 0,1–1 мм, полученные из очищенной от коры хвойной древесины, промывали водой, сушили при 120°C, затем промывали этиловым спиртом, сушили при 120°C, промывали ксилолом и снова сушили при 100°C для удаления экстрактивных веществ. Во всех случаях экстрактивные вещества выделяются без изменения строения и состава самой древесины [26].

Гидролизный лигнин измельчали на шаровой мельнице до размера частиц 0,1–1 мкм и очищали от минеральных примесей обработкой кислотами и промывкой водой. В соляной кислоте лигнин в весовом соотношении 1:5 выдерживали в течение 1 ч и центрифугировали. Жидкую фракцию сливали и осадок промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции. После этого заливали плавиковую кислоту в таком же соотношении и повторяли те же операции. Затем осадок высушивали при 120°C и использовали в качестве углеродсодержащего материала для последующего фторирования. Для фторирования применяли также медицинский адсорбент полифепан (очищенный гидролизный лигнин).

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований была изготовлена модельная установка для отработки технологической схемы получения оксида графита, состоящая из двух относительно самостоятельных узлов: реактор окисления графита; колонны для очистки ОГ от оксидов марганца, сульфат- и нитрат-ионов [17].

Наработку ОГ осуществляли следующим образом: 1 кг природного графита Завальевского месторождения с размером частиц 10 мкм постепенно при перемешивании в течение 15 мин засыпали во фторопластовый реактор емкостью 20 л, заполненный на одну треть смесью 96%-ной серной и 68%-ной азотной кислот. После этого при перемешивании небольшими порциями по 10–15 г в течение 5 ч добавляли 3 кг перманганата калия. Для предотвращения перегрева реакционной смеси при достижении температуры 70°C в реактор доливали небольшими порциями жидкий азот. Через 24 ч после окончания реакции продукты реакции гидролизovali при 100°C. Полученную таким образом светло-коричневую массу помещали в первую колонну блока отмывки и начинали подавать вначале азотную кислоту для удаления сульфат-иона, затем соляную кислоту для удаления нитрат-иона и оксида марганца (II), затем дистиллированную воду для полного удаления кислот до pH 7. В процессе отмывки ОГ коагулировала и хлопьями оседала на дно колонны. Большая часть ОГ задерживалась в первой колонне грубым фильтром с размером пор 100–200 мкм, остальная часть ОГ задерживалась во второй колонне фильтром тонкой очистки с размером пор 10–50 мкм. После отстаивания в колоннах в течение 24 ч осадок ОГ сливали в стеклянные емкости и хранили для дальнейшего применения. Данные рентгенофазового (ДРОН-3 с монохроматизированным $\text{CuK}\alpha$ -излучением) и химического анализа подтверждают образование ОГ состава $\text{C}_8\text{O}_4\text{H}_{1,5}$ с периодом идентичности $I = 7,1\text{\AA}$. Водную суспензию ОГ хранили в темном месте для дальнейшего использования.

Изучение процессов фракционного разделения политетрафторэтилена (ПТФЭ) ФОРУМ® показало, что гомофазная нуклеация молекул ПТФЭ в зависимости от молекулярного веса приводит к конденсации на охлажденных поверхностях слоистых (пленочных) микрочастиц, характерных для низкомолекулярных фракций, и слоистых (луковичных) сферических микрочастиц, характерных для высокотемпературных фракций. Процесс возгонки протекает сравнительно медленно (до 24 ч), особенно при низких температурах. Разработаны технологические решения и создана опытная установка разделения ПТФЭ ФОРУМ на температурные фракции производительностью до 0,3 кг/сут.

Все фракции подвергались хроматомасс-спектрометрическому анализу (рис. 1). Образцы ПТФЭ возгоняли без разложения, нагревая с 50 до 500°C со скоростью 100 °C/мин. Разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 до 320°C. На хроматограмме для ПТФЭ с числом атомов углерода от 5 до 8 (C_5 – C_8) и начиная с 31 (C_{31} – C_{65}) пики насыщенного и ненасыщенного ПТФЭ ($\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и C_nF_{2n}) не разделяются. Для ПТФЭ с числом атомов углерода от 9 до 30 (C_9 – C_{30}) пики $\text{C}_n\text{F}_{2n+2}$ и C_nF_{2n} достаточно хорошо разделены[27].

2. Синтез, исследование и прикладные испытания фторуглеродов

Фторирование хвойной древесины проводили в реакторе с вращающимся барабаном смесью газообразного фтора и азота в соотношении 1:4. Методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (ЭДС) изучен химический состав поверхности частиц фторированной хвойной древесины. Установлено, что по мере увеличения температуры фторирования количество фтора возрастает от 25,6 вес. % при температуре 50°C до 34,7 вес. % при 120°C.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были проведены исследования древесины (Д) исходной и различных степеней фторирования. В табл. 2 приведены данные энергий связи углерода, кислорода в древесине и фтора во фторированной древесине (ФД), содержащей более 30 ат. % фтора.

Испытания систем Li/ФД проводили с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимической системы оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,005 В при плотности тока 25 мА/г и разрядом при постоянном сопротивлении внешней цепи 50 кОм.

Измерения электропроводности образца методом импедансной спектроскопии проводились на высокоточном комплексе, включающем в себя анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Solartron Dielectric Interface 1296 с использованием переменного-токового сигнала амплитудой 0,5 В диапазоне частот от 0,1 Гц до 1 МГц

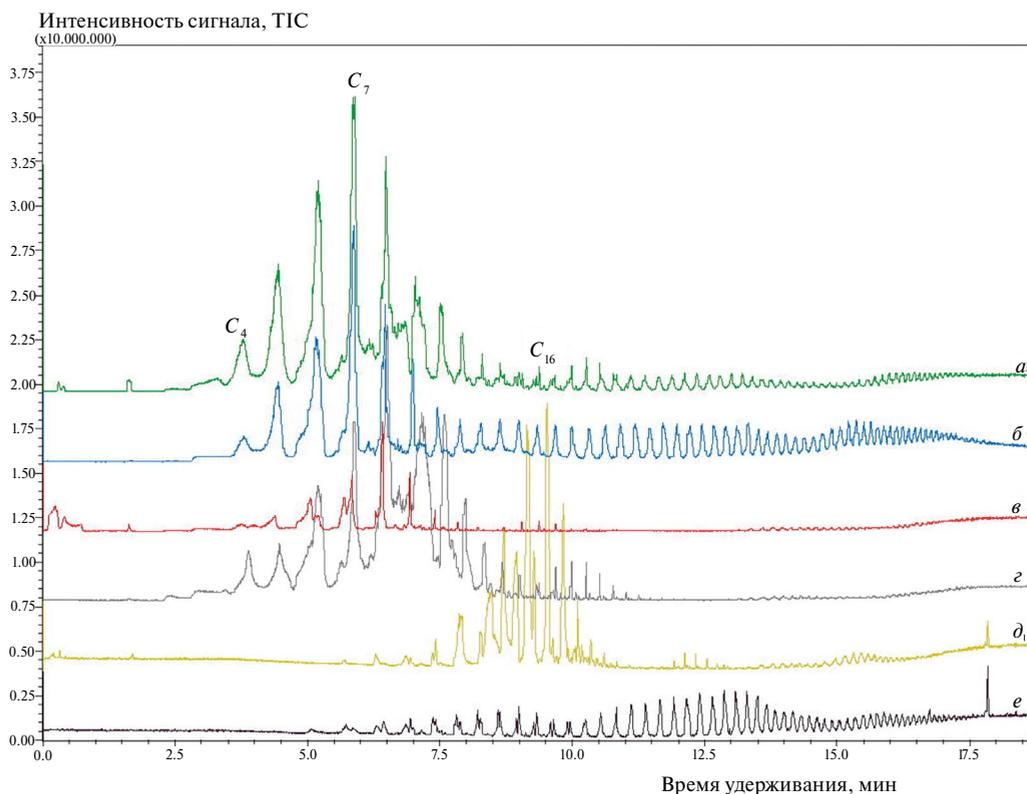


Рис. 1. Хроматограммы температурных фракций ФОРУМ: а – до 70°С, б – 70–100°С, в – 100–150°С, г – 150–200°С, д – до 220°С, е – до 310°С

Таблица 2

Данные РФЭС исходной (Д) и фторированной (ФД) древесины

В-во	E _{св.} F1s, эВ			E _{св.} O1s, эВ		E _{св.} C1s, эВ						
Д	–	–	–	–	533,3	–	–	–	288,5	286,8	285,0	
Ат. %	–	–	–	–	32	–	–	–	7	34	27	
ФД	689,1	687,7	685,3	534,9	533,5	293,4	291,6	290,0	288,3	286,6	285,0	
Ат. %	29	9	3	12	9	3	8	14	6	3	4	
Связь	CF ₃	COF	CF	COF	CO	CF ₃	CF ₂	COF	CO ₂ ,CF	CO	CC	

Примечание. Прочерк означает отсутствие фтора.

с разверткой 10 точек на декаду. Удельная проводимость ФД $1,6 \cdot 10^{-11}$ См/см. На рис. 2 приведены разрядные кривые ФД разных степеней фторирования, из которых следует, что фторированная древесина в качестве катодного материала для литиевых химических источников тока обладает высокими разрядными характеристиками и представляет большой практический интерес для создания нового класса катодных материалов на основе возобновляемого сырья – природных биополимеров.

Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора в азоте чистоты 99,999%) элементарным фтором высокой чистоты (99,95%) предварительно измельченных гидролизных лигнинов гречневой шелухи (ГЛГШ) и древесины (полифепана) и определены оптимальные параметры синтеза для получения предельно

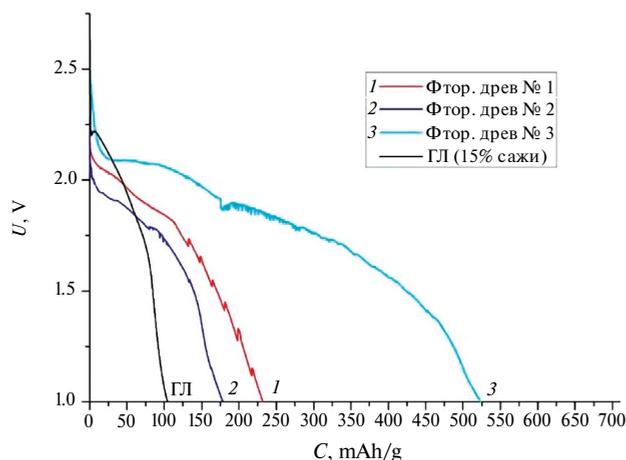


Рис. 2. Разрядные кривые Li/ФД различных степеней фторирования в сравнении с гидролизным лигнином (ГЛ)

фторированного материала для перспективных катодов (рис. 3, 4) литиевых химических источников тока (ЛХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом $C_9O_3F_9$ по данным ЭДС и РФЭС (табл. 3).

По результатам изучения химического состава поверхности частиц фторированного полифепана методом РФЭС установлено, что оптимальное фторирование для достижения высоких разрядных характеристик ЛХИТ с катодами на основе полифепана достигается при $80^\circ C$ (табл. 4).

Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора) в реакторе с цикличной подачей фтора при непрерывном визуальном контроле протекающего процесса элементарным фтором высокой чистоты (99,95%) лигнина различной степени карбонизации и выявлены оптимальные параметры синтеза для получения предельно фторированного материала для перспективных катодов литиевых химических источников тока (ЛХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом для лигнина $C_9F_{12}O_{1,4}$ по данным РФЭС (табл. 5) и по данным ЭДС.

Работоспособность электрохимических систем Li/фторлигнин и Li/фторполифепан оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,005 В при плотности тока 25 мА/г. Лучшие результаты демонстрируют образцы фторлигнина № 6 и фторполифепана № 1 (рис. 5, 6).

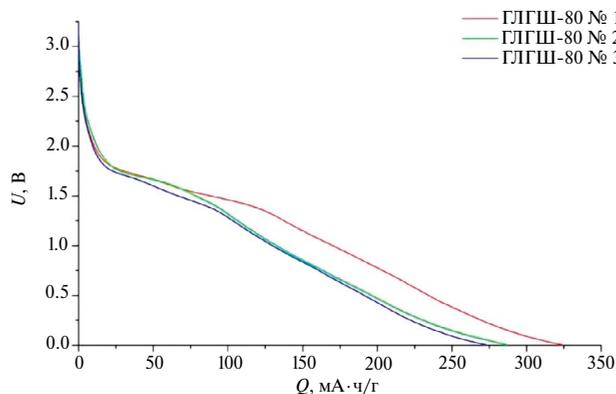


Рис. 3. Гальваностатические разрядные кривые для Li/ГЛГШ при плотности тока 100 мкА/см^2

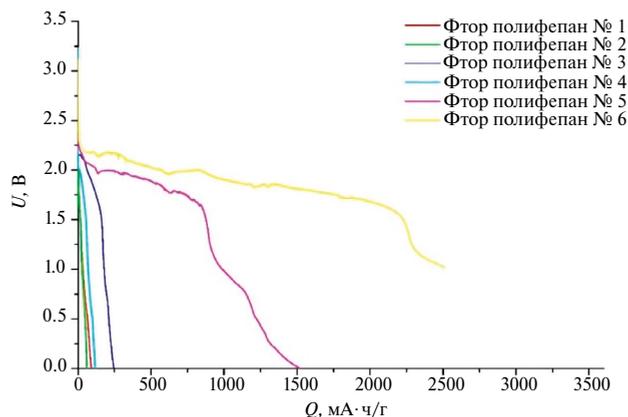


Рис. 4. Гальваностатические разрядные кривые для Li/ФП при плотности тока 100 мкА/см²

Таблица 3

Энергии связи ($E_{св}$) и концентрация химических элементов (С), входящих в состав фторированного ГЛГШ по данным РФЭС

Вещество	F (1s)		O (1s)		C (1s)				
С, ат. %	37,0		19,1		43,9				
$E_{св}$, эВ	686,8		532,4		285,0				
С, ат. %	20,1	16,9	9,5	9,6	3,6	12,2	16,9	5,9	5,3
$E_{св}$, эВ	687,3	686,2	533,3	531,7	291,4	289,5	288,0	286,6	285,0
Связь	-CF ₂	-OF, -CF	H ₂ O, -OF	-CO	CF ₂ -CF ₂	CH ₂ - CF ₂ , -CO ₂	CF-CF, -C=O	-CO, -C-CF	-C-C-, -C-H

Таблица 4

Энергии связи ($E_{св}$) и концентрация химических элементов (С), входящих в состав ФП по данным РФЭС

Вещество	F (1s)		O (1s)		C (1s)			
$E_{св}$, эВ	699,4	687,7	534,1	532,8	290,6	288,8	286,9	285,0
С, ат. %	11,2	9,0	14,9	10,5	5,0	12,4	16,8	18,6
Связь	-CF ₂	-OF	H ₂ O, -OF	-CO	-CF ₂	-CF, -CO ₂	-CO, -C-CF	-C-C-, -C-H

В начале гальваностатического разряда литиевого элемента на основе фторлигнина наблюдается достаточно резкое снижение напряжения до значения 1,8 В с выходом на плато в диапазоне 1,8–1,5 В. Для системы Li/фторполифепан №1 также характерно первоначальное падение напряжения, только в данном случае к плато можно отнести отрезки в диапазонах 1,3 и 0,9 В. Значения удельной разрядной емкости составляют около 400 и 360 мА·ч/г для фторлигнина и фторполифепана № 1 соответственно.

Методом гальваностатического заряд-разряда в диапазоне напряжения 3–0,005 В при плотности тока 25 мА/г показано, что после 5-кратного циклирования обратимая емкость для электродов на основе фторлигнина и фторполифепана составляет 43 мА·ч/г и 52 мА·ч/г,

Таблица 5

Относительное содержание (ат. %) и энергии связи (эВ) элементов в лигнине карбонизированном и карбонизированном-фторированном по данным РФЭС

Вещество	F (1s)	O (1s)	C (1s)
Лигнин карбониз., $E_{св}$, эВ	688,4	533,1; 531,4	292,2; 290,4; 288,5; 286,5; 285,0
C, ат. %	1,1	5,0; 3,1	1,8; 2,7; 5,4; 15,4; 65,3
Лигнин карбониз.-фторир., $E_{св}$, эВ	685,2	532,4; 530,8	291,6; 289,8; 288,5; 287,1; 285,0
C, ат. %	53,2	3,1; 2,8	2,9; 10,2; 10,6; 12,3; 4,9

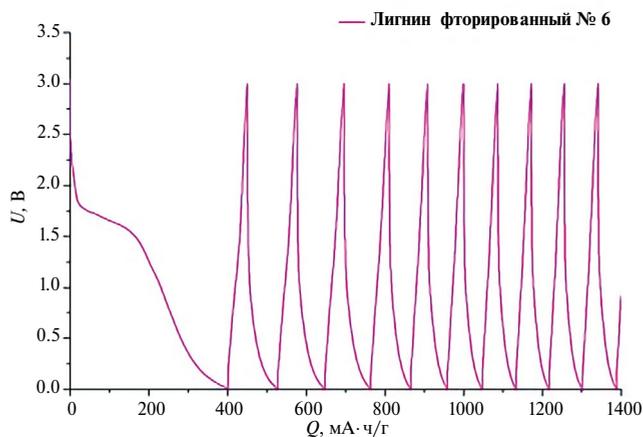


Рис. 5. Гальваностатические разрядные и заряд-зарядные кривые для системы Li/фторлигнин

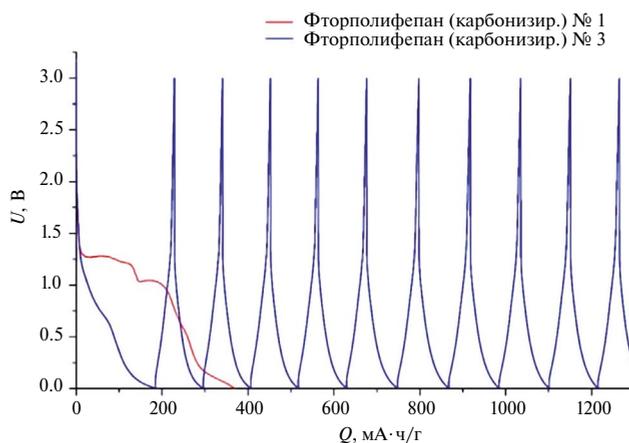


Рис. 6. Гальваностатические разрядные и заряд-зарядные кривые для системы Li/фторполифенан

а после 10-го цикла – 40 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ и 50 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ соответственно. Скорость деградации емкости образцов с 5-го по 10-й циклы равна приблизительно 0,6 и 0,4 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$.

Тестирование электрохимических параметров осуществляли в двухэлектродных ячейках Bio-Logic ECC-STD. Рабочие электроды изготавливали по стандартной методике (doctorblade)

за счет нанесения на токоъемник слоя смеси, состоящей из активного материала (80 мас. %), ацетиленовой сажи марки SuperP (10 мас. %) и поливинилиденфторидного связующего (10 мас. %), растворенного в N-метилпирролидоне. Роль токоъемника выполняла медная фольга, предварительно обработанная в разбавленном растворе соляной кислоты. Электроды сушили при 60°C до постоянного веса, прессовали при 1000 кг/см² и термообработывали в вакууме при 110°C в течение 12 ч. Операции по сборке электрохимических ячеек производили в осушенном боксе Plas-Labs 890-NB в атмосфере аргона. В качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовали диск металлического лития. Электролитом служил 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната при объемном соотношении 1:1. Между электродами прокладывали сепаратор на основе трехслойной мембраны Celgard 2325 (для ЛИА) или стекловолоконного фильтра Whatman GF/D 55 (для НИА). Ячейки тестировали на измерительном комплексе Solartron 1400.

Проведены исследования катодных материалов на основе фторполифепана (карбонизированного) для натриевых химических источников тока. Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура, давление и концентрация фтора в атмосфере азота) элементарным фтором высокой чистоты (99,95%) промышленного очищенного лигнина полифепана (ФП) для получения наиболее перспективных катодных материалов.

Тестирование новых катодных материалов проводили в ячейках относительно металлического натрия на установке Solartron 1470E. Рабочий электрод 15 мм в диаметре. Сепаратор – стекловолоконный фильтр GF/D, Whatman. Электролит – 1 М раствор NaClO₄ в ПК с добавлением 5 об. % фторэтиленкарбоната. Удельный ток 40 мА/г; диапазон напряжений 0,01–3 В. Результаты тестирования положительные, хотя и несколько уступают подобным испытаниям на примере ХИТ с литиевыми анодами, представленными на рис. 5, 6.

Испытания ХИТ с натриевым анодом и катодом на основе фторполифепана карбонизированного показали перспективность использования ФПК-F не только в первичных источниках тока, но и во вторичных.

Определены условия гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора) в реакторе с циклической подачей фтора при непрерывном визуальном контроле протекающего процесса элементарным фтором высокой чистоты (99,95 %) целлюлозного волокна (C₆H₁₀O₅)_n различной степени карбонизации и установлены оптимальные параметры синтеза для получения предельно фторированного материала для перспективных катодов литиевых химических источников тока (ЛХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом C₆F₅O₂ по данным РФЭС (табл. 6) и C₆F₅O по данным энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (ЭДС). Отличия в химическом составе материала связаны, по-видимому, с различной глубиной анализируемого слоя вещества данными методами.

С целью сравнения результатов фторирования лигнинов и чистых углеродных материалов было проведено фторирование многослойных углеродных нанотрубок при равных условиях с ГЛГШ. По данным ЭДС и РФЭС химический состав фторированных нанотрубок соответствует формуле CF_{0,7} (табл. 7).

Таблица 6

Относительное содержание (ат. %) и энергии связи (эВ) элементов во фторированной карбонизированной целлюлозе

	Показатель	F	O	C
Целлюлоза карбониз. фторир.	C, ат. %	39,4	13,8	46,9
	E _{св} , эВ	687,0/685,6	533,5/532,2/531,0	293,0/291,1/289,6/288,2/286,3/284,6
Целлюлоза карбониз. фторир. 1	C, ат. %	34,5	15,3	50,2
	E _{св} , эВ	687,1/685,7	534,4/532,8/531,4/529,7	293,0/291,1/289,6/287,9/285,8/284,1
Связь		-CF ₂ /-OF/-CF	H ₂ O/-OF/-CO	CF ₂ -CF ₂ /CH ₂ -CF ₂ /-CO ₂ /CF-CF/-C=O/-CO/-C-CF/-C-C-/-C-H

Таблица 7

**Энергии связи ($E_{св}$) и концентрация химических элементов (С),
входящих в состав фторированных нанотрубок по данным РФЭС**

Вещество	F (1s)	O (1s)	C (1s)
$E_{св}$, эВ	699,1	531,7	293,5 292,0 290,8
С, ат. %	69,8	1,3	3,2 23,4 2,3
Связь	CF	CO	CF ₃ CF ₂ CF

Катодные материалы на основе фторированных нанотрубок исследовались в составе ЛХИТ. Вольтамперограмма во всем диапазоне напряжений показала, что на ЦВ-кривой в катодной области два пика, первый пик соответствует плато при 1,7 В, второй пик, при 0,7 В, возможно, обусловлен взаимодействием лития с нефторированным углеродом (рис. 7).

Еще одним направлением получения перспективных многофункциональных материалов является фторирование искусственных углеродных полимеров на примере одностенных нанотрубок TUBALL™ и Таунит™. Относительно мягкое фторирование нанотрубок приводит к достижению степени фторирования CF_{0,5} для Таунит™ и CF_{0,3} для TUBALL™. Максимальная степень фторирования CF для нанотрубок достигается при их частичной деструкции (вспучивания) при высоких температурах.

Испытания ХИТ с натриевым анодом и катодом на основе оксида графита показали перспективность использования ОГ не только в первичных источниках тока, но и во вторичных (рис. 8, 9). Тестирование новых катодных материалов проводили в ячейках относительно металлического натрия на установке Solartron 1470E. Рабочий электрод 15 мм в диаметре. Сепаратор – стекловолоконный фильтр GF/D, Whatman. Электролит – 1 М раствор NaClO₄ в ПК с добавлением 5 об. % фторэтиленкарбоната. Удельный ток 40 мА/г; диапазон напряжений 0,01–3 В.

Установлена взаимосвязь условий гетерогенного фторирования (температура и концентрация фтора) во вращающемся реакторе барабанного типа с использованием фтора высокой чистоты (99,95%) оксидов графита и определены оптимальные параметры синтеза для получения предельно фторированного материала для перспективных катодов натриевых химических источников тока (NaХИТ) с высоким содержанием окислителя и химическим составом для ОФГ по данным РФЭС (табл. 8). В таблице показаны атомные проценты основных элементов С, О, F. Примеси азота, серы и железа по мере фторирования удаляются.

Внешний вид пластинок ОФГ различного состава имеет разные цвета. По данным ЭДС: C₈O_{4,2}F_{0,7} – серый, C₈O_{3,3}F_{1,2} – синий, C₈O₃F_{1,5} – коричневый. По результатам РФЭС имеются

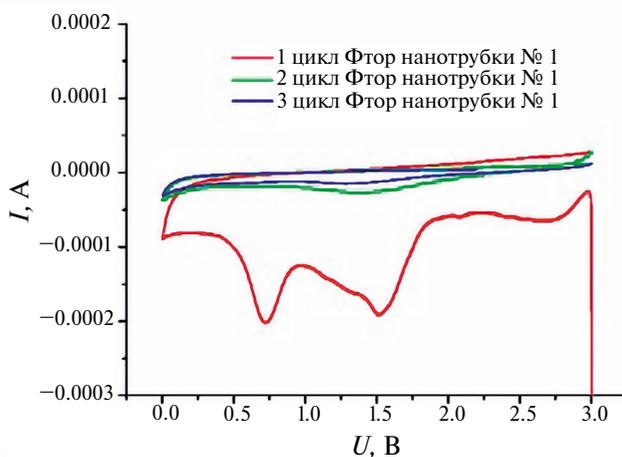


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики ЛХИТ с катодами на основе фторированных нанотрубок

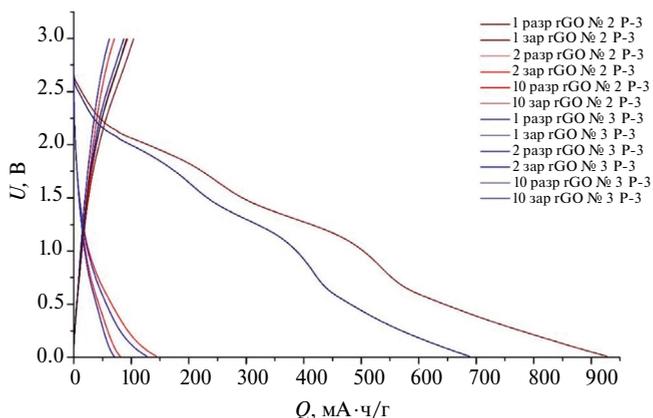


Рис. 8. Гальваностатические разрядные кривые для Na/ОГ при плотности тока 40 мА/г

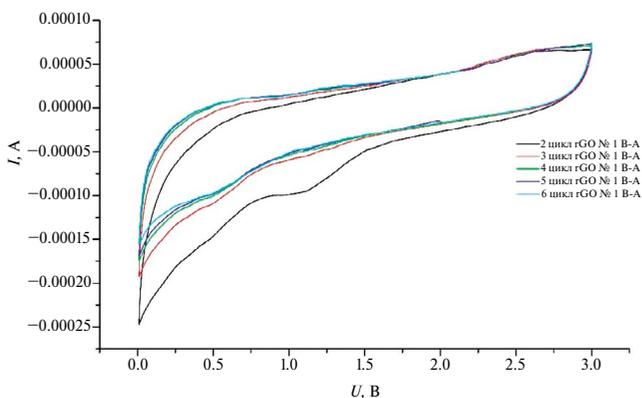


Рис. 9. Циклирование ХИТ с электродами Na/ОГ

Таблица 8

**Относительное содержание (ат. %) и энергии связи (эВ) элементов
в образцах ОФГ по данным РФЭС**

Вещество	Элемент	C (1s)	O (1s)	F (1s)
	ат. %	25,2	47,9	7,1
ОФГ серый	$E_{св}$, эВ	291,6/288,3/285	532,2	689,1/687,8/685,4
	отн. %	2,9/7,5/14,8		4/2,1/0,9
	Связь	C–F/C–O/C–C		
ОФГ коричневый	ат. %	31,2	41,2	14,7
	$E_{св}$, эВ	291,2/288,9/287,4/285	533,9/532,2	688,6/687,5
	отн. %	3,4/11,4/4,4/12,5	11,2/30	7,8/6,9
Связь	C–F/C–O/C–O/C–C			
ОФГ синий	ат. %	44,0	20,4	32,3
	$E_{св}$, эВ	292,6/290,7/288,8/286,9/285	534,3/532,7	689,2/688,1
	отн. %	3,3/10,5/17,2/5,5/7,4	11,5/8,9	17,2/15,1
Связь	C–F/C–F/C–O/C–O/C–C			

отличия в химическом составе материала, что связано, по-видимому, с различной глубиной анализируемого слоя вещества данными методами (см. табл. 8).

Работоспособность электрохимических систем Na/ОГ–F оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,005 В при плотности тока 25 мА/г. По сравнению с системой Na/ОГ образцы Na/ОГ–F демонстрируют лучшие результаты, особенно при разряде малыми токами.

Тестирование новых катодных материалов проводили в ячейках относительно металлического натрия на установке Solartron 1470E. Рабочий электрод 15 мм в диаметре. Сепаратор – стекловолоконный фильтр GF/D, Whatman. Электролит – 1 М раствор NaClO₄ в ПК с добавлением 5 об. % фторэтиленкарбоната. Удельный ток 40 мА/г; диапазон напряжений 0,01–3 В.

Изучено влияние фторирования концевых групп низкомолекулярных и высокомолекулярных перфторалкенов, выделенных из политетрафторэтилена Форум[®], на поверхностную энергию и трибологические свойства полученных перфторалкенов различного молекулярного веса. В качестве испытуемых образцов применялись температурные фракции перфторалкенов, выделенные из ПТФЭ Форум[®] при 100–150°C, 150–200°C, 200°C методом сублимации. После выделения температурных фракций перфторалкенов они подвергались фторированию до исчезновения двойных концевых –C=C–связей [28]. По данным РФЭС степень фторирования УПТФЭ возрастает, и при этом заметно возрастает количество CF₃ и CF₂ групп, количество CF групп снижается (табл. 9). ИК спектроскопия УПТФЭ показывает также, что после фторирования на ИК спектре исчезает пик двойной связи C=C (178,74 см⁻¹) на концевой группе молекулы полимера.

Трибологические испытания образцов перфторалкенов, которые наносили фрикционным способом на поверхность стальных пластин, изготовленных из листовой стали Ст-3, проводили на автоматизированной машине трения Tribometer (CSM Instruments, Швейцария) по схеме испытания «шар–диск» при нагрузке 10 Н и скорости вращения 30 мм/мин. Диаметр шара 6 мм. Диаметр трека 12 мм (рис. 10).

Образец № 3 в ряду испытуемых образцов показал лучшие трибологические свойства, характеризуясь наименьшим начальным значением коэффициента трения (0,088) и наибольшим количеством циклов (5160).

Для определения поверхностной энергии полимера и устранения эффекта «лотоса» образцы каждого вида перед нанесением полимерного слоя (УПТФЭ 100–150°C, УПТФЭ 150–200°C и УПТФЭ 200°C) обрабатывали наждачной бумагой 600 grit (группа St3-600) и 1000 grit (группа St3-1000). Для исследования гидрофобных параметров образцов ис-

Таблица 9

**Энергии связи и интенсивность 1s-электронов на поверхности УПТФЭ
исходного и фторированного при 100°C по данным РФЭС**

Вещество	F (1s)		C (1s)		
	CF ₃ , CF ₂	CF	CF ₃ , (–CF ₂) _n	CF ₂	CF ₂ –CF, CF
УПТФЭ, исх., eV	688,9	687,1	293,7	282,0	290,1 / 289,3
ат. %	63,8	11,2	2,9	19,8	2,3 / 1,3
УПТФЭ фтор, eV	688,8	687,3	293,7	292,0	290,1
ат. %	66,3	9,8	2,1	19,9	1,9

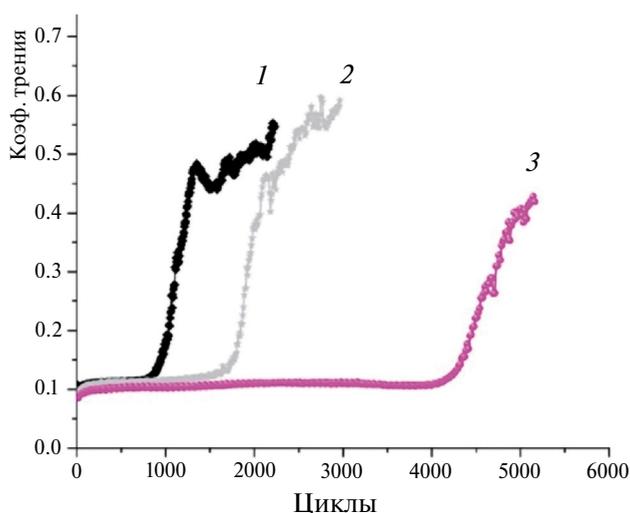


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения от количества циклов трения корундового шара о поверхность стальных образцов, покрытых фторированными УПТФЭ 100–150°C (1), УПТФЭ 150–200°C (2) и УПТФЭ 200°C (3)

пользовали Kruss DSA100 (KRUSS GmbH, Германия) при объеме 5 мкл тестовой жидкости (деионизированная вода и дииодметан) (табл. 10).

Установлено, что наименьшей поверхностной энергией обладает фторированная температурная фракция ультрадисперсного политетрафторэтилена $C_6F_{14}-C_9F_{20}$.

В результате фторирования различных температурных фракций преимущественно непредельных молекул политетрафторэтилена получены предельные фторполимеры с рекордно низкой поверхностной энергией $6,2 \pm 0,5$ мН/м и контактным углом смачивания водой $123,3 \pm 0,7^\circ$.

Таблица 10

Параметры смачиваемости, поверхностная энергия и коэффициент трения перфторалканов в сравнении с известными фторполимерами

Образцы	CAH ₂ O, град	CACH ₂ I ₂ , град	G _s , мН/м	Cycles	COF ₀
Перфторэйкозан (C ₂₀ F ₄₂)*	122	–	6,7	–	–
Фторопласт-4*	107	–	18,5	–	–
St3-600 + УПТФЭ** 100–150 № 1	120,9±2,3	105,0±4,4	7,5±1,8	2795	0,109
St3-600 + УПТФЭ 150–200 № 2	122,7±2,5	113,5±2,9	5,5±1,1	2964	0,093
St3-600 + УПТФЭ 200 № 3	124,2±2,8	108,8±5,9	6,3±2,1	5160	0,088
St3-1000 + УПТФЭ 100–150 № 1	119,9±1,7	119,4±4,7	6,7±1,8	549	0,117
St3-1000 + УПТФЭ 150–200 № 2	123,3±0,7	109,7±1,5	6,2±0,5	1471	0,066
St3-1000 + УПТФЭ 200 № 3	122,5±3,1	109,6±1,3	6,3±0,7	3237	0,044

*Литературные данные.

**Исходный нефторированный УПТФЭ Форум®.

Примечание. Прочерк означает отсутствие литературных данных.

Заключение

Оригинальные методы фторирования природных и искусственных углеродных полимеров, таких как древесина, целлюлоза, лигнин, оксид графита, углеродные нанотрубки и содержащий непредельные молекулы политетрафторэтилен, позволили получить ряд фторуглеродных соединений, представляющих не только научный, но и практический интерес. Методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, хроматомасс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, масс-спектрометрии поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации проведены исследования морфологии, строения, характера химических связей, элементного состава, молекулярного веса синтезированных соединений. Показана перспективность применения фторуглеродных соединений в качестве катодных материалов для литиевых и натриевых химических источников тока, гидрофобных, антифрикционных, противоизносных защитных покрытий и пьезоэлектрических материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G. Wood modification technologies: a review // *iForest-Biogeosciences and Forestry*. 2017. Vol. 10, No. 6. P. 895–908.
2. Nevarez L.A.M. et al. Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films // *Sci. Technol. Adv. Mater*. 2011. Vol. 12. P. 1–16. DOI: 10.1088/1468-6996/12/4/045006.
3. Лигнины / под ред. К.В. Сарканена, К.Х. Людвиг. М.: Лесн. пром-сть, 1975. 490 с.
4. Грибков И.В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина / дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03; утв. 18.09.08. СПб., 2008. 142 с.
5. Способ получения реагента-понижителя вязкости промывочных жидкостей: а. с. 1336531 СССР № 3778357/04 / А.А. Уминский, Э.Т. Карасева, В.Д. Городнов, Т.Л. Ермакова, П.С. Давыдов, В.Е. Олейников, А.К. Цветников, Е.Г. Ипполитов; заявл. 01.08.1984; опубл. 10.09.1999, Бюл. 25. Ч. 3. 629 с.
6. Способ получения биоцида на основе производных лигнина: пат. 2068417 РФ № 5031268/04 / А.К. Цветников, Ю.М. Каплин; заявл. 25.12.1991; опубл. 27.10.1996, Бюл. 30. 341 с.
7. Цветников А.К., Игнатъева Л.Н., Каплин Ю.М., Бузник В.М. Переработка лигнина с использованием конверсионных продуктов и производственных отходов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2001. Т. 9. С. 299–305.
8. Способ получения фторированного углеродного материала: пат. 2036135 РФ № 5042422/26 / А.К. Цветников, Т.Ю. Назаренко; заявл. 17.04.1992; опубл. 27.05.1995, Бюл. 15. 142 с.
9. Опра Д.П. и др. Электродные материалы с улучшенными характеристиками для литиевых и натриевых электрохимических источников тока: результаты и перспективы // *Вестн. ДВО РАН*. 2021. № 5. С. 65–78.
10. Ткачева Н.И. и др. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2013. Т. 55, № 8. С. 1086–1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179.
11. Iijima S. Synthesis of Carbon Nanotubes // *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58.
12. Mickelson E.T. et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes // *Chem. Phys. Lett*. 1998. Vol. 296, No. 1/2. P. 188–194.
13. Lee Y.-S. et al. Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes // *J. Fluorine Chem*. 2003. Vol. 120. P. 99–104.
14. Хабашеску В.Н. Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных // *Успехи химии*. 2011. Т. 80, № 8. С. 239–760.
15. Ткачев А.Г. и др. Упрочнение эпоксидных материалов фторированными углеродными нанотрубками // *Современные проблемы науки и образования*. 2014. № 2. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=12620> (дата обращения: 24.04.2025).
16. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1859. Vol. 149. P. 249–259.
17. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc*. 1958. Vol. 80/6. P. 1339–1339.

18. Songfeng Pei et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // *Nature Communications*. 2018. Vol. 9, No. 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
19. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеевко Л.А., Мищенко Н.М. Влияние стадии интеркалирования на состав и свойства оксидов графита // *Журн. неорг. химии*. 1997. Т. 42, № 5. С. 705–710.
20. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю., Матвеевко Л.А., Николенко Ю.М. Синтез и исследование фтороксидов графита // *Журн. неорг. химии*. 1992. Т. 37, № 3. С. 483–490.
21. Пьезоэлектрический материал: а. с. 1510635 РФ № 4352276/25 / А.К. Цветников, Г.Г. Глухоманюк, Д.А. Волков; заявл. 05.12.1987, опубл. 10.09.1999, Бюл. 25. 652 с.
22. Способ получения оксифторида графита: а. с. 1683284 РФ № 4783588/26 / Цветников А.К., Уминский А.А., Манухин А.Ф.; заявл. 28.12.1989; опубл.10.09.1999, Бюл. 25. 628 с.
23. Kharitonov A.P. Practical applications of the direct fluorination of polymers // *J. Fluorine Chem.* 2000. No. 103. P. 123–127.
24. Kharitonov A.P. Direct fluorination of polymers – from fundamental research to industrial applications // *Progress in Organic Coatings*. 2008. Vol. 61. P. 192–204. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.09.027.
25. Назаров В.Г., Столяров В.П., Баранов В.А., Евлампиева Л.А. Фторированные резины с улучшенными триботехническими свойствами // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. 52, № 3. С. 45–55.
26. Славянский А.К. и др. Химическая технология древесины. М., 1962. 581 с.
27. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для определения состава ФОРУМА и его фракций // *Вестн. ДВО РАН*. 2011. № 5. С. 51–55.
28. Способ получения перфторпарафинов: пат. 2814664 РФ № 2023122237 / А.К. Цветников, Л.А. Матвеевко, В.С. Егоркин; заявл. 25.08.2023, опубл. 04.03.2024, Бюл. 7. 3 с.

REFERENCES

1. Sandberg D., Kutnar A., Mantanis G. Wood modification technologies – a review. *iForest–Biogeosciences and Forestry*. 2017;10(6):895–908.
2. Nevarez L.A.M. et al. Biopolymer-based nanocomposites: effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011;12:1–16. DOI: 10.1088/1468-6996/12/4/045006.
3. Sarkanen K.V., Ludwig K.H. (Eds). *Lignins*. Moscow: Lesn. Prom-st'; 1975. 490 p. (In Russ.).
4. Gribkov I.V. Chemical composition and structure of technical hydrolytic lignin: Diss. ... Cand. of Chemistry: 05.21.03: approved 18.09.08. St. Petersburg; 2008. 142 p. (In Russ.).
5. Method for producing a reagent-reducer of viscosity of drilling fluids: A. s. 1336531 USSR No. 3778357/04 / A.A. Uminsky, E.T. Karaseva, V.D. Gorodnov, T.L. Ermakova, P.S. Davydov, V.E. Oleynikov, A.K. Tsvetnikov, E.G. Ippolitov; declared 01.08.1984; published 10.09.1999, Bull. 25. Pt III. 629 p. (In Russ.).
6. Method for producing a biocide based on lignin derivatives: Patent 2068417 Russian Federation No. 5031268/04 / A.K. Tsvetnikov, Yu.M. Kaplin; declared. 25.12.1991; published. 27.10.1996, Bull. 30. 341 p. (In Russ.).
7. Tsvetnikov A.K., Ignatyeva L.N., Kaplin Yu.M., Buznik V.M. Processing of lignin using conversion products and industrial waste. *Chemistry for Sustainable Development*. 2001;9:299–305. (In Russ.).
8. Method for producing fluorinated carbon material: Patent 2036135 Russian Federation. No. 5042422/26 / A.K. Tsvetnikov, T.Yu. Nazarenko; declared 17.04.1992; published 27.05.1995, Bulletin 15. 142 p. (In Russ.).
9. Opra D.P. et al. Electrode materials with improved characteristics for lithium and sodium electrochemical power sources: results and prospects. *Vestnik of the FEB RAS*. 2021;(5):65–78. (In Russ.).
10. Tkacheva N.I. et al. Cellulose modification is a promising direction in the creation of new materials. *High-molecular Compounds. Series B*. 2013;55(8):1086–1107. (In Russ.). DOI: 10.7868/S0507547513070179.
11. Iijima S. Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*. 1991;354:56–58.
12. Mickelson E.T. et al. Fluorination of single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 1998;296(1/2):188–194.
13. Lee Y.-S. et al. Surface properties of fluorinated single-walled carbon nanotubes. *J. Fluorine Chem.* 2003;120:99–104.
14. Habasescu V.N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and application of fluorinated derivatives. *Uspekhi Chem.* 2011;80(8):239–760. (In Russ.).

15. Tkachev A.G. et al. Strengthening of epoxy materials with fluorinated carbon nanotubes. *Modern Problems of Science and Education*. 2014;(2). (In Russ.). URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=12620> (date of access: 24.04.2025).
16. Brodie B.C. On the atomic weight of graphite. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 1859;149:249–259.
17. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80/6:1339–1339.
18. Songfeng Pei et al. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Communications*. 2018;9(1):1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
19. Tsvetnikov A.K., Nazarenko T.Yu., Matveenko L.A., Mishchenko N.M. Effect of the intercalation stage on the composition and properties of graphite oxides. *J. Inorg. Chem.* 1997;42(5):705–710. (In Russ.).
20. Tsvetnikov A.K., Nazarenko T.Yu., Matveenko L.A., Nikolenko Yu.M. Synthesis and study of graphite fluoroxides. *J. Inorg. Chem.* 1992;37(3):483–490. (In Russ.).
21. Piezoelectric material: A. s. 1510635 Russian Federation No. 4352276/25 / Tsvetnikov A.K., Glukhomanuyk G.G., Volkov D.A.; declared 05.12.1987, published 10.09.1999, Bull. 25. 652 p. (In Russ.).
22. Method for producing graphite oxyfluoride: a. s. 1683284 Russian Federation No. 4783588/26 / A.K. Tsvetnikov, A.A. Uminsky, A.F. Manukhin; declared 28.12.1989; published 10.09.1999, Bull. 25. 628 p. (In Russ.).
23. Kharitonov A.P. Practical applications of the direct fluorination of polymers. *J. Fluorine Chem.* 2000;(103):123–127.
24. Kharitonov A.P. Direct fluorination of polymers – from fundamental research to industrial applications. *Progress in Organic Coatings*. 2008;61:192–204. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.09.027.
25. Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Baranov V.A., Evlampieva L.A. Fluorinated rubbers with improved tribotechnical properties. *Russian Chemical Journal*. 2008;52(3):45–55. (In Russ.).
26. Slavyansky A.K. et al. Chemical technology of wood. Moscow; 1962. 581 p. (In Russ.).
27. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Using pyrolytic chromatograph mass spectrometry to determine the composition of Forum and its fractions. *Vestnik of the FEB RAS*. 2011;(5):51–55. (In Russ.).
28. Method for producing perfluoroparaffins: Patent. 2814664 Russian Federation No. 2023122237 / A.K. Tsvetnikov, L.A. Matveenko, V.S. Egorin; declared. 25.08.2023, publ. 04.03.2024, Bull.7. 3 p. (In Russ.).

Научная статья
УДК 544.653.1:621.793
DOI: 10.7868/S3034530825040085

Синтез сложных оксидов в плазме импульсного высоковольтного разряда

В.Г. Курявый✉, И.А. Ткаченко, А.В. Герасименко

Валерий Георгиевич Курявый

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Иван Анатольевич Ткаченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
tkachenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Андрей Владимирович Герасименко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
gerasimenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

Аннотация. В статье продемонстрированы два способа быстрого синтеза сложных оксидов в плазме импульсного высоковольтного разряда на воздухе. Одним из них синтезирован композит, содержащий $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{BaCuO}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$, из которого путем прокаливания получен композит $\text{CuO}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$, включающий сверхпроводящую фазу при температурах ниже 87 К. В другом варианте синтезирован композит $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{NiO}/\text{Ni}$. Изучены магнитные свойства полученных веществ. Способы могут быть применены для быстрого синтеза имеющих различный состав оксидных высокотемпературных сверхпроводников и других сложных оксидов с целью поиска новых функциональных материалов.

Ключевые слова: плазмохимия, сложные оксиды, высокотемпературные сверхпроводники, намагниченность

Для цитирования: Курявый В.Г., Ткаченко И.А., Герасименко А.В. Синтез сложных оксидов в плазме импульсного высоковольтного разряда // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 97–108. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040085>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

Synthesis of complex oxides in plasma of pulsed high-voltage discharge

V.G. Kuryavyi, I.A. Tkachenko, A.V. Gerasimenko

Valerii G. Kuryavyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Ivan A. Tkachenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
tkachenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Andrei V. Gerasimenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
gerasimenko(at)@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2929-8472>

Abstract. This article demonstrates two fast methods for synthesizing complex oxides in air high-voltage pulsed discharge plasma. In one of them, a powder containing $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{BaCuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$ was synthesized, from which $\text{CuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ composite was obtained by calcination, including a superconducting phase below 87 K. In the other variant, $\text{Cr}_2\text{NiO}_4/\text{NiO/Ni}$ composite was synthesized. The magnetic properties of the obtained substances were studied. The methods can be used for the rapid synthesis of high-temperature superconductors with a variety of oxide compositions and other complex oxides in order to search for new functional materials.

Keywords: plasma chemistry, complex oxides, high-temperature superconductors, magnetization

For citation: Kuryavyi V.G., Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V. Synthesis of complex oxides in plasma of pulsed high-voltage discharge. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):97-108. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040085>

Funding: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, FEB RAS, topic N 0205-2022-0003.

Введение

Известно, что сложные оксиды могут обладать многими полезными свойствами [1, 2], в том числе высокотемпературной сверхпроводимостью. Разнообразие свойств сложных оксидов варьируется при изменении состава. К настоящему времени еще нет достаточно полной теории связи состава и свойств этих типов соединений. Для выявления практических применений таких соединений и для теоретических разработок представляют интерес быстрые способы синтеза сложных оксидов разнообразного состава. В данной статье продемонстрированы два таких способа, использующих иницированную на воздухе плазму импульсного высоковольтного разряда. Строение и состав полученных образцов исследованы методами ЭСМ, РФА и СКВИД. Изучено изменение строения и состава одного из образцов при прокаливании.

1. Способы синтеза и методика экспериментальных исследований образцов

Схемы экспериментов приведены на рис. 1. В обоих случаях использовалась двухэлектродная схема. К электродам подводилось импульсное напряжение величиной ~9 кВ, частота следования импульсов 2000 Гц, длительность импульсов ~100 мкс. Эксперимент проводился на воздухе.

В первом варианте (рис. 1, *а*) электродами служили заостренный медный стержень диаметром 2 мм и медная пластина. Расстояние между электродами варьировалось в ходе эксперимента со значениями 1–5 мм. На пластину насыпался порошок, состоящий из меха-

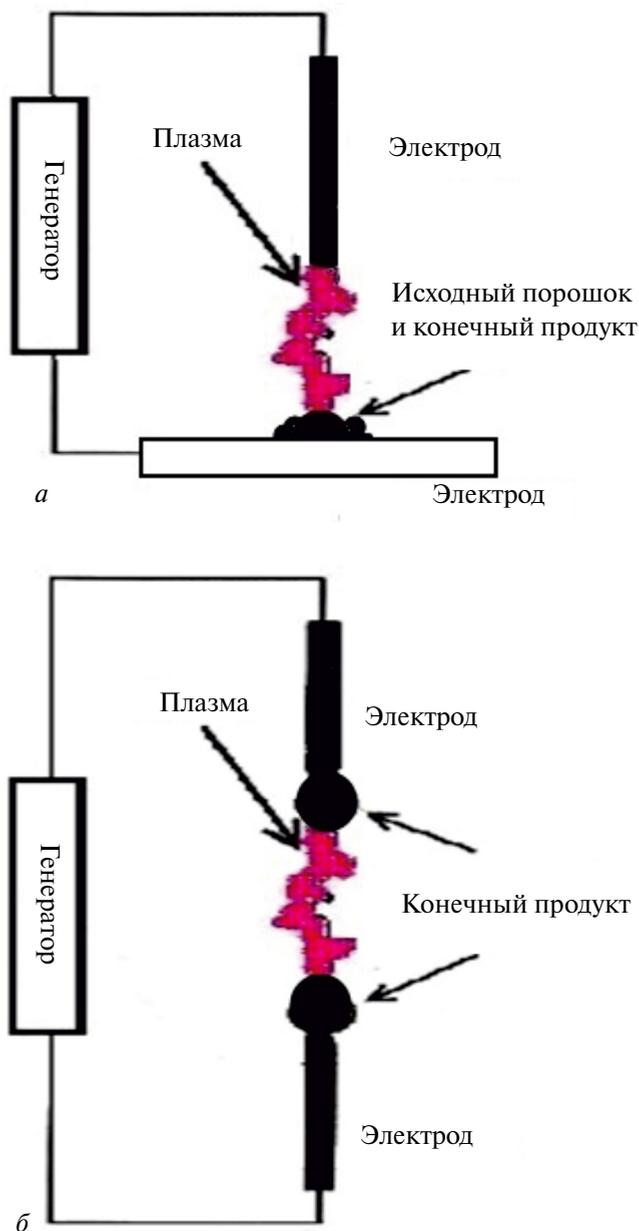


Рис. 1. Схемы установок для получения образцов: *а* – первый вариант, *б* – второй вариант

нической смеси, полученной совместным растиранием в агатовой ступке порошков оксидов Y_2O_3 , BaO_2 и CuO , взятых в стехиометрическом соотношении 1:2:3. После возникновения плазменного шнура электрод сканировался над поверхностью порошка. Соответственно, плазма перемещалась по поверхности порошка. При этом в местах приложения плазмы в объеме порошка спекались черные гранулы с поперечными размерами около 0,5 мм. После прекращения эксперимента гранулы выбирались из объема порошка и исследовались.

Во втором варианте (см. рис. 1, б) плазма инициировалась между двумя проволочными нихромовыми электродами ($Ni - 80\%$, $Cr - 20\%$) диаметром 0,4 мм. После того как между электродами возник плазменный шнур, на концах электродов нарастало вещество в виде объемной глобулы. Вещество глобул являлось объектом дальнейших исследований.

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Япония), рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с использованием банка порошковых данных PDF-2. Магнитные характеристики образцов измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 фирмы Quantum Design (США).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

2.1. Образец 1, полученный при воздействии плазмы на порошок

Образец 1 был получен растиранием гранул, образовавшихся в объеме порошка $Y_2O_3/BaO_2/CuO$, при проведении эксперимента по схеме, изображенной на рис. 1, а.

2.1.1. Структура и состав образца 1

По данным СЭМ порошок составлен из набора удлинённых либо овальных частиц размерами 0,5–2,5 мкм. Более мелкие из этих частиц местами собираются в агломераты (рис. 2).

По данным РФА в состав образца 1 входят CuO , Y_2O_3 , Cu_2O , Y_2BaCuO , $YBa_2Cu_3O_{6,32}$ (рис. 3). Из сравнения состава образца с составом исходного порошка следует, что под воздействием плазмы на механическую смесь оксидов Y_2O_3 , BaO_2 и CuO из этих оксидов синтезированы вещества Cu_2O , Y_2BaCuO и $YBa_2Cu_3O_{6,32}$, два последних являются сложными оксидами.

2.1.2. Магнитные свойства образца 1

Известно, что сложные оксиды $YBa_2Cu_3O_n$ при значениях n , приближающихся к 7, могут переходить при $T < 90$ К в сверхпроводящую фазу [3]. Известно также, что надежным инди-

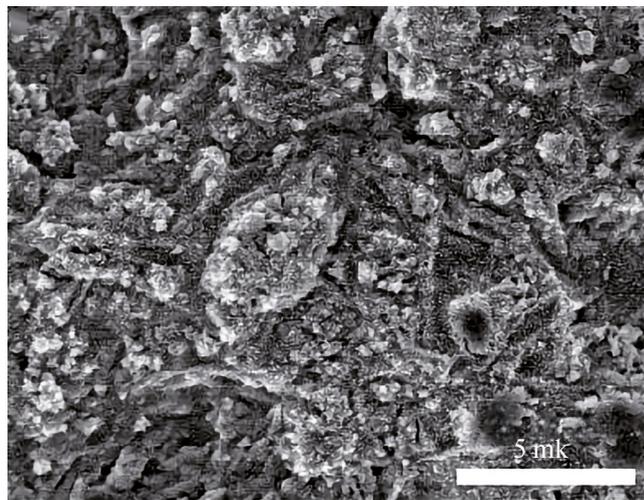


Рис. 2. СЭМ образца 1

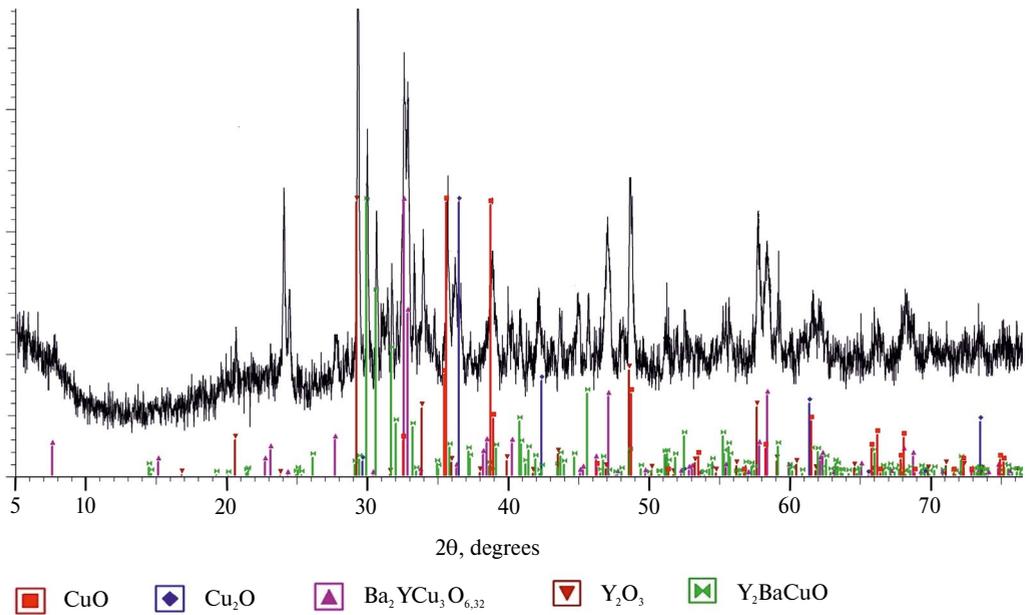


Рис. 3. РФА спектр образца 1

катором присутствия в образце сверхпроводящей фазы служит наличие характерной петли гистерезиса в полевой зависимости намагниченности образца, отражающей присутствие эффекта Мейснера [4]. С целью проверить наличие либо отсутствие в синтезированном нами образце 1 сверхпроводящей фазы нами была записана полевая зависимость намагниченности при $T = 4 \text{ K}$ (рис. 4).

Вид полевой зависимости намагниченности образца отвечает парамагнитной фазе с примесью ферромагнитной фазы и не отвечает наличию эффекта Мейснера. То есть в образце 1 сверхпроводящая фаза не наблюдается. Для получения образца со сверхпроводящей фазой необходимо доокислить образец с целью повысить значение n . Стандартно это делается путем дополнительного прокалывания образца в кислородной либо воздушной атмосфере.

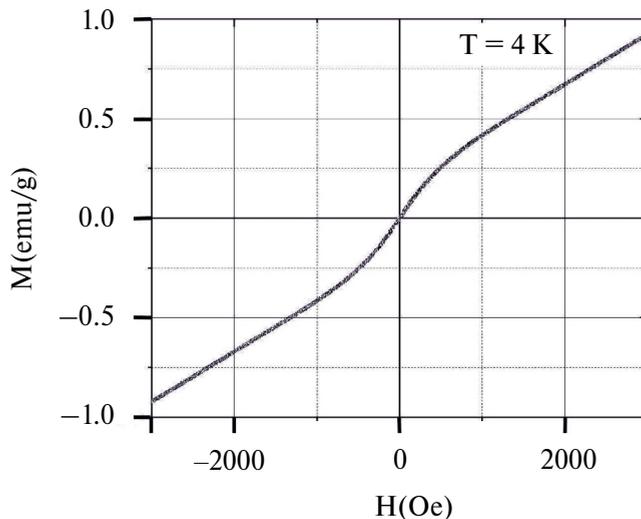


Рис. 4. Полевая зависимость удельной намагниченности $M(H)$ образца 1

2.2. Образец 2, полученный путем прокаливания образца 1 при температуре 900°C

Образец 2 получен прокаливанием образца 1 на воздухе в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 900°C в течение 6 ч.

2.2.1. Структура и состав образца 2

По данным СЭМ образец составлен из частиц осколочного вида размерами 5–100 мкм (рис. 5, а). Сами такие частицы собраны из плотно соприкасающихся и имеющих оплавленный вид гранул размерами 0,3–2,5 мкм (см. рис. 5, б).

По данным РФА образец 2 содержит CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ (рис. 6). Из сравнения составов образца 1 и образца 2 следует, что после прокаливания образца 1 происходит полное преобразование компонент Y_2O_3 , Cu_2O , Y_2BaCuO , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$, сопровождающееся синтезом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$, при этом CuO в составе образца 2 сохраняется. В результате образуется композит CuO и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$. Индекс при кислороде в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$ близок по значению к 7, поэтому в образце 2 ожидается высокотемпературная сверхпроводящая фаза.

2.2.2. Магнитные свойства образца 2

С целью проверить наличие в синтезированном образце 2 сверхпроводящей фазы нами была записана полевая зависимость его удельной намагниченности при $T = 4 \text{ K}$ (рис. 7, а).

Зависимость представлена типичной для сверхпроводников петлей магнитного гистерезиса, отражающей наличие эффекта Мейснера. Таким образом, образец 2 обладает

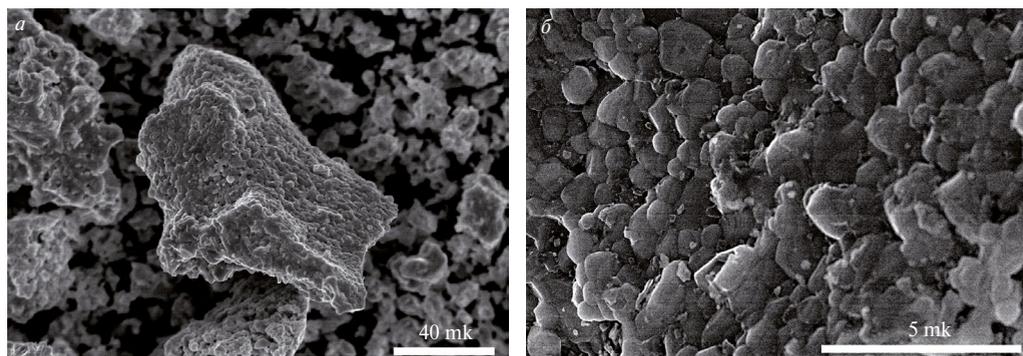


Рис. 5. СЭМ образца 2. Размеры частиц: а – 5–100 мкм, б – 0,3–2,5 мкм

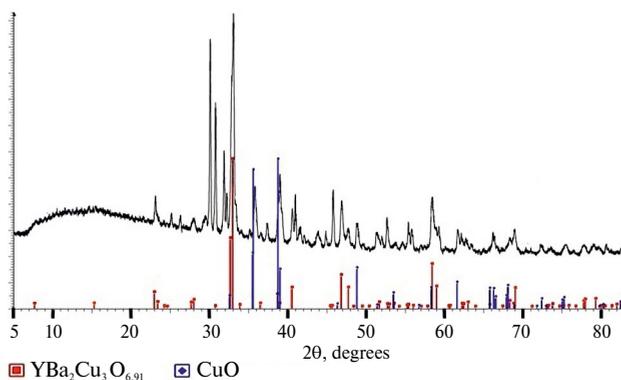


Рис. 6. РФА образца 2

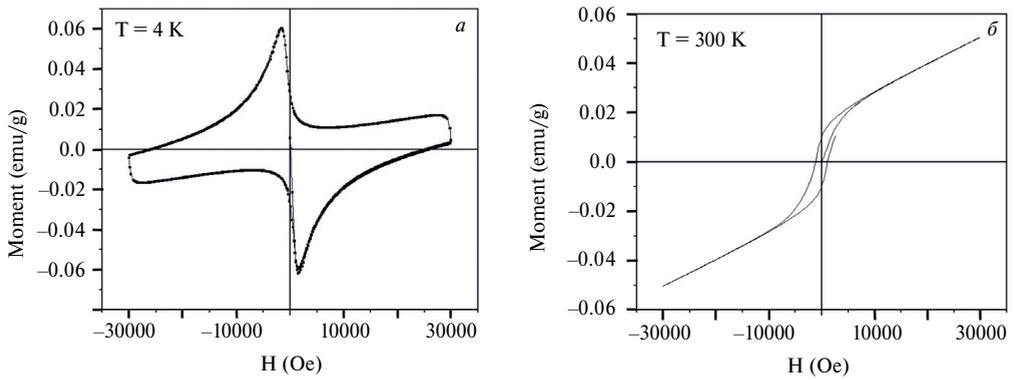


Рис. 7. Полевые зависимости удельной намагниченности $M(H)$ образца 2, записанные при разных температурах: a – $T = 4$ К, b – 300 К

сверхпроводящей фазой. Для того чтобы оценить температуру перехода в сверхпроводящую фазу для образца 2, была записана температурная зависимость его удельной намагниченности (рис. 8). Температура начала перехода в сверхпроводящую фазу нами стандартно оценена по началу спада зависимости $M(T)$, записанной в режиме ZFC [5], и равна 88,7 К.

Была записана полевая зависимость $M(H)$ при $T = 300$ К (см. рис. 7, b). Данная зависимость отвечает наличию в образце ферромагнитной фазы с большой коэрцитивной силой (-1100 Э, 1100 Э). При этом значение $M(H)$ не достигает насыщения даже в полях $35\,000$ Э. Это может отвечать фазе с блокировкой магнитного момента либо наложению двух фаз – ферромагнитной (для которой характерна петля магнитного гистерезиса) и антиферромагнитной (для которой имеет место положительная линейная зависимость $M(H)$). Таким образом, образец 2 при комнатной температуре является высококоэрцитивным ферромагнетиком и переходит ниже $88,7$ К в ВТСП фазу, где ферромагнитная фаза аннулируется.

Соединение $YBa_xCu_3O_n$ со значением n , близким к 7, является классическим высокотемпературным сверхпроводником (ВТСП) [3]. Обычно получение такого соединения (так и других ВТСП) включает многостадийный процесс отжига, приготовление взвесей, сушку взвесей, каждая из стадий занимает достаточно много времени. В примененном нами плазмохимическом методе для получения ВТСП образцов в количестве, необходимом для исследований, достаточно провести плазмохимический процесс в течение 10 – 20 мин и затем отжиг при 900°C на воздухе в течение 6 ч. Следует также отметить, что исходные порошки

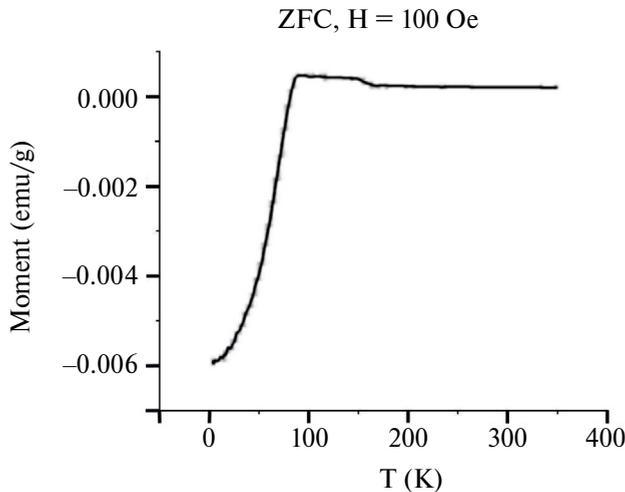


Рис. 8. Температурная зависимость удельной намагниченности образца 2

для плазмохимической обработки легко приготовить в самых различных составах путем простого механического перемешивания в агатовой ступке. Все это открывает перспективы для быстрого синтеза и поиска новых ВТСП. Кроме этого имеется возможность путем введения малых порошковых добавок различных соединений в состав исходной смеси регулировать наличие центров пиннинга сверхпроводящей фазы и изменять критические токи и другие параметры уже известных ВТСП.

2.3. Образец 3, полученный при окислении электродов Ni/Cr в плазме импульсного высоковольтного разряда

2.3.1. Структура и состав образца 3

Образец 3 был получен растиранием гранул, образовавшихся согласно схеме, приведенной на рис. 1, б, на концах нихромовых электродов после воздействия на электроды плазмы.

По данным ЭСМ образец 3 составлен из частиц осколочного типа с поперечными размерами 0,5–7 мкм (рис. 9).

По данным РФА образец 3 содержит NiCr_2O_4 , NiO , Ni (рис. 10).

Из данных РФА следует, что в составе полученного порошкового композита содержится сложный оксид NiCr_2O_4 , который может использоваться в качестве каталитического материала в окислительном дегидрировании [6], в газовых сенсорах [7], в твердооксидных топливных элементах [8]. В NiCr_2O_4 может проявляться магнитоэлектрический эффект [9].

2.3.2. Магнитные свойства образца 3

Нами изучены температурная $M(T)$ и полевая $M(H)$ зависимости намагниченности образца 3. Температурная зависимость $M(T)$ представлена на рис. 11. Вид этой зависимости отвечает наличию в образце 3 двух ферромагнитных фаз. О существовании более высокотемпературной ферромагнитной фазы можно судить из возрастания намагниченности при понижении температуры в диапазоне 300–90 К (рис. 11) и непосредственно из зависимости $M(H)$, на которой при 300 К наблюдается петля магнитного гистерезиса (рис. 12, а, в). Ферромагнитная компонента, проявляющаяся в образце 3 при температурах выше 90 К, вероятно, вызвана примесью никеля, для которого $T_c = 358$ К, так как для других компонент, входящих в состав образца 3, ферромагнитная фаза при этих температурах согласно литературным данным не ожидается [10].

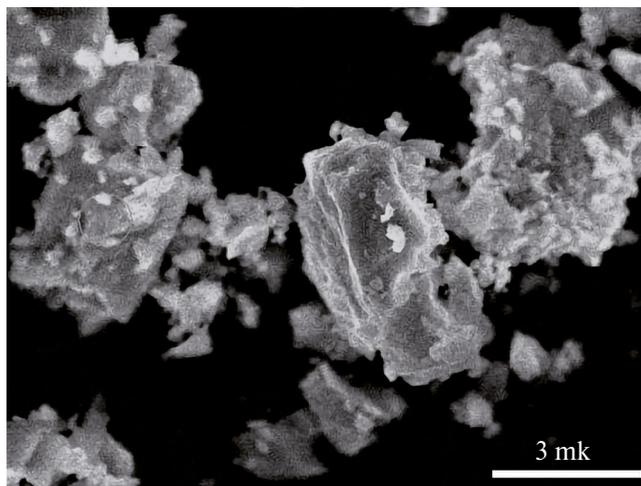


Рис. 9. ЭСМ образца 3

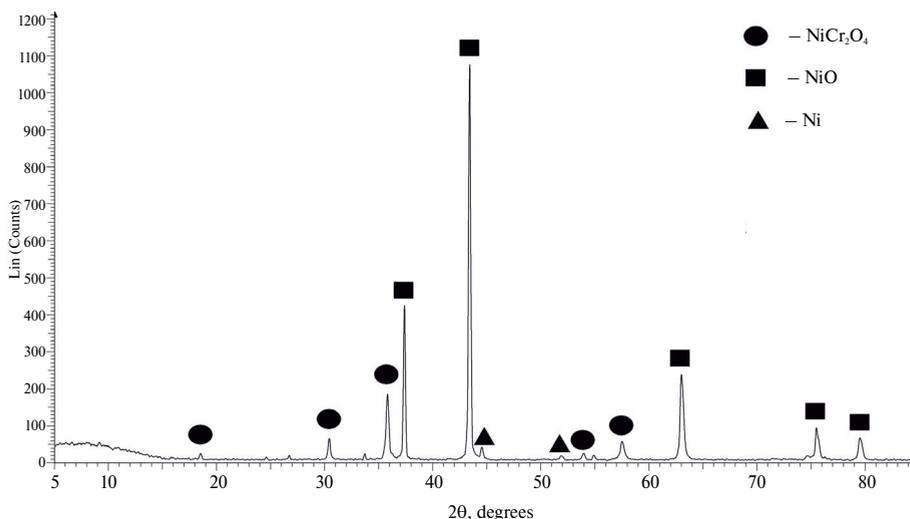


Рис. 10. РФА образца 3

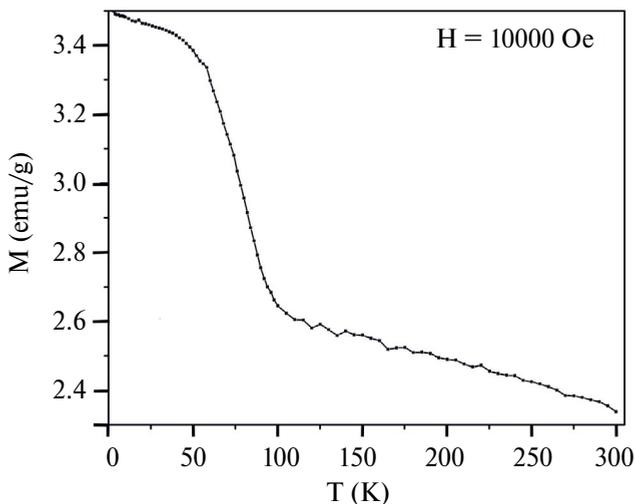


Рис. 11. Температурная зависимость удельной намагниченности образца 3

На существование еще одной, более низкотемпературной ферромагнитной фазы образца 3, реализующейся при температурах ниже 90 К, указывает характерный вид $M(T)$ (см. рис. 11), отвечающий переходу в ферромагнитную фазу в диапазоне 90–60 К, а также непосредственно присутствие при $T = 3$ К петли магнитного гистерезиса на зависимости $M(H)$ (см. рис. 12, а, б). Середина диапазона 90–60 К расположена возле 74 К. Это значение равно известной для NiCr_2O_4 температуре Кюри $T_c = 74$ К [10], поэтому реально полагать, что в диапазоне температур 90–60 К в образце 3 в ферромагнитное состояние переходит входящий в его состав NiCr_2O_4 .

Кроме этого в образце 3 ожидается присутствие антиферромагнитной фазы входящего в его состав NiO . Эта фаза ожидается в образце 3 для всего диапазона исследованных температур, так как температура Нееля NiO равна 523 К.

Следует отметить, что наблюдаемая в образце 3 при $T = 3$ К петля магнитного гистерезиса значительно сдвинута в сторону отрицательных полей (см. рис. 12, б). Это означает, что в образце 3 имеет место обменное смещающее магнитное взаимодействие между соседними

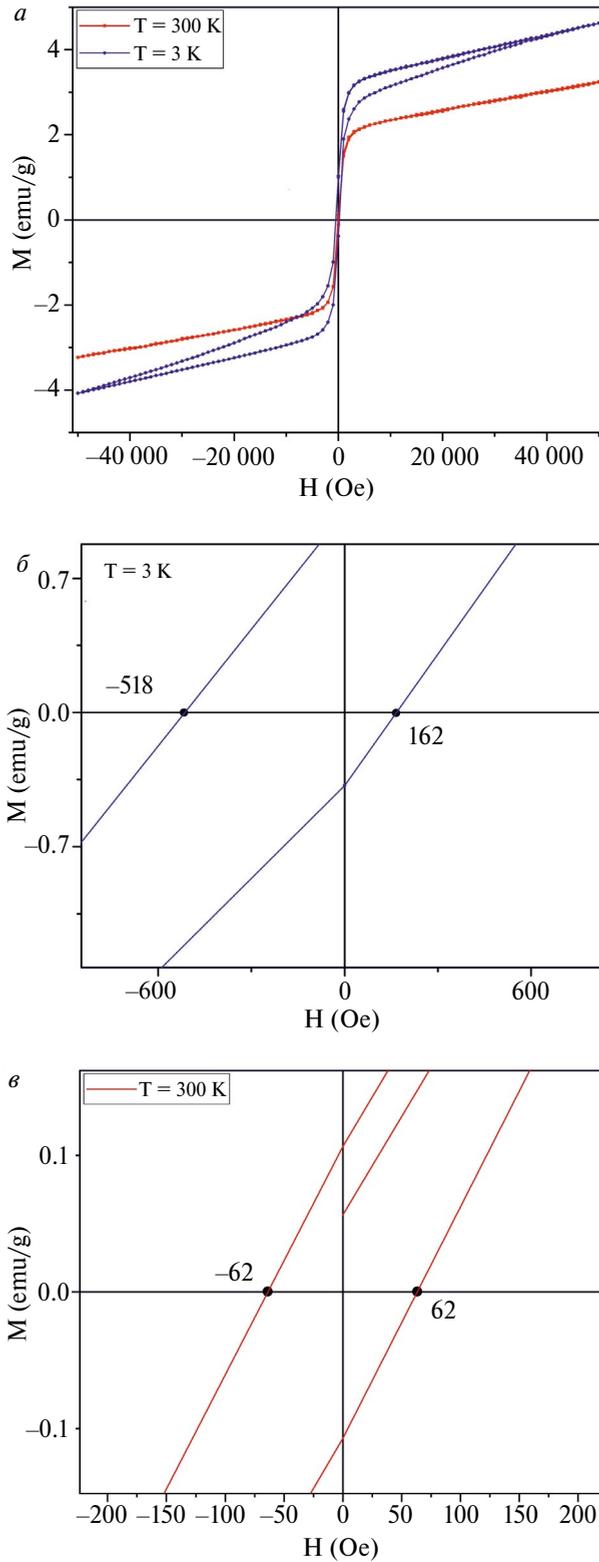


Рис. 12. Полевые зависимости удельной намагниченности $M(H)$ образца 3, записанные при разных температурах

АФМ и ФМ областями [11], и согласуется со сделанными выше выводами о сосуществовании при температурах ниже ~60 К ферромагнитных фаз NiCr_2O_4 и Ni и антиферромагнитной фазы NiO. При этом данные фазы находятся в магнитном взаимодействии внутри объема частиц порошка. Известно, что материалы со смещенной петлей магнитного гистерезиса могут найти применение в различных приборах, таких как магнитные считывающие головки, магнитные запоминающие устройства, датчики, спинтронные устройства, носители лекарств, наноструктурированные постоянные магниты [12].

Выводы

Применены два быстрых способа пробоподготовки и синтеза в воздушной плазме импульсного высоковольтного разряда композитов, содержащих сложные оксиды. Одним из способов синтезирован композит, содержащий $\text{CuO/Cu}_2\text{O/Y}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{BaCuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,32}$, из которого путем прокаливания получен образец $\text{CuO/YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,91}$, включающий ниже 87 К сверхпроводящую фазу. В другом варианте синтезирован композит $\text{NiCr}_2\text{O}_4/\text{NiO/Ni}$, включающий в монолитном объеме различные области NiCr_2O_4 , Ni и NiO, находящиеся в АФМ/ФМ взаимодействии, приводящем к значительному смещению петли магнитного гистерезиса. Примененные методы перспективны для синтеза материалов, полезные свойства которых связаны со свойствами сложных оксидов, в том числе для синтеза новых либо модифицированных ВТСП.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковба Л.М., Копнин Е.М., Путилин С.Н., Панченко Р.В. Сложные оксиды со структурами когерентного срастания // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 8. С. 769–780.
2. Истомина С.Я., Лысков Н.В., Мазо Г.Н., Антипин Е.В. Электродные материалы на основе сложных оксидов d-металлов для симметричных твердооксидных топливных элементов // *Успехи химии*. 2021. Т. 90, № 6. С. 644–676.
3. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 58, No. 9. P. 908–910. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.908. PMID: 10035069.
4. Балаев Д.А., Семенов С.В., Гохфельд Д.М., Петров М.И. Свойства петли малого магнитного гистерезиса гранулярных ВТСП: диапазон существования, остаточная намагниченность и релаксация намагниченности // *Физика твердого тела*. 2024. Т. 66, № 4. С. 02–05.
5. Roal J.J., Dias F.T., Segarra M. Magnetical Response and Mechanical Properties of High Temperature Superconductors, YBaCu₃O_x-X Materials // *Superconductors – Properties, Technology, and Applications* / ed. Acad. Yury Grigorashvili. April 20, 2012. DOI: 10.5772/1810.
6. Sloczynski J., Ziolkowski J., Grzybowska B., Grabowski R., Jachewicz D., Wcislo K., Gengembre L. Oxidative dehydrogenation of propane on $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$ and NiCr_2O_4 spinels // *J. Catal.* 1999. Vol. 187. P. 410–418.
7. Honeybourne C.L., Rasheed R.K. Nitrogen dioxide and volatile sulfide sensing properties of copper, zinc and nickel chromite // *J. Mater. Chem.* 1996. Vol. 6. P. 277–283.
8. Schoonman J., Dekker J.P., Broers J.W., Kiewiet N.J. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells // *Solid State Ion.* 1991. Vol. 46. P. 299–308.
9. Maignan A., Martin C., Singh K., Simon Ch., Lebedev O.I., Turner S. From spin induced ferroelectricity to dipolar glasses: Spinel chromites and mixed delafossites // *Journal of Solid State Chemistry*. 2012. Vol. 195. P. 41–49.
10. Younisa M., Saleemb M., Atiqa S., Naseema S. Magnetic phase transition and magneto-dielectric analysis of spinel chromites: MCr_2O_4 (M = Fe, Co and Ni) // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. P. 10229–10235.
11. Nogues J., Schuller I.K. Exchange Bias // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol. 192, N 2. P. 203–232. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
12. Ovejero J.G., Godinho V., Lacroix B., García M.A., Hernando A., Asunción F. Exchange bias and two steps magnetization reversal in porous Co/CoO layer // *Materials & Design*. 2019. Vol. 171. 107691.

REFERENCES

1. Abakumov A.M., Antipov E.V., Kovba L.M., Kopnin E.M., Putilin S.N., Panchenko R.V. Complex oxides with coherent intergrowth structures. *Uspekhi Khimii*. 1995;64(8):769–780. (In Russ.).
2. Istomin S.Ya., Lyskov N.V., Mazo G.N., Antipin E.V. Electrode materials based on complex d-metal oxides for symmetric solid oxide fuel cells. *Uspekhi Khimii*. 2021;90(6):644–676. (In Russ.).
3. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J., Hor P.H., Meng R.L., Gao L., Huang Z.J., Wang Y.Q., Chu C.W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure. *Phys Rev Lett*. 1987;58(9):908–910. DOI: 10.1103/PhysRevLett.58.908. PMID: 10035069.
4. Balaev D.A., Semenov S.V., Gokhfeld D.M., Petrov M.I. Properties of the small magnetic hysteresis loop of granular HTSCs: range of existence, residual magnetization and relaxation of magnetization. *Physics of the Solid State*. 2024;66(4):02–05. (In Russ.).
5. Roal J.J., Dias F.T., Segarra M. Magnetical Response and Mechanical Properties of High Temperature Superconductors, YBaCu₃O₇-X Materials. In: Superconductors – Properties, Technology, and Applications. April 20, 2012. DOI: 10.5772/1810ISBN978-953-51-0545-9.
6. Sloczynski J., Ziolkowski J., Grzybowska B., Grabowski R., Jachewicz D., Wcislo K., Gengembre L. Oxidative dehydrogenation of propane on NixMg1-xAl₂O₄ and NiCr₂O₄ spinels. *J. Catal.* 1999;187:410–418.
7. Honeybourne C.L., Rasheed R.K. Nitrogen dioxide and volatile sulfide sensing properties of copper, zinc and nickel chromite. *J. Mater. Chem.* 1996;6:277–283.
8. Schoonman J., Dekker J.P., Broers J.W., Kwiwet N.J. Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ion.* 1991;46:299–308.
9. Maignan A., Martin C., Singh K., Simon Ch., Lebedev O.I., Turner S. From spin induced ferroelectricity to dipolar glasses: Spinel chromites and mixed delafossites. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012;195:41–49.
10. Younisa M., Saleemb M., Atiqa S., Naseema S. Magnetic phase transition and magneto-dielectric analysis of spinel chromites: MCr₂O₄ (M = Fe, Co and Ni). *Ceramics International*. 2018;44:10229–10235.
11. Nogues J., Schuller I.K., Exchange Bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999;192(2):203–232. DOI: 10.1016/S0304-8853(98)00266-2.
12. Ovejero J.G., Godinho V., Lacroix B., García M.A., Hernando A., Asunción F. Exchange bias and two steps magnetization reversal in porous Co/CoO layer. *Materials & Design*. 2019;171. 107691.

Научная статья
УДК 549.615.22
DOI: 10.7868/S3034530825040092

Комплексная переработка датолитовой руды с использованием флюоритового концентрата и сульфата аммония

Е.Э. Дмитриева✉, Д.Г. Эпов, Д.Х. Шлык, Е.Б. Меркулов, М.А. Медков

Елена Эдуардовна Дмитриева
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
eled@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Дантий Григорьевич Эпов
кандидат химических наук, ведущий инженер-технолог
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
epov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

Дарья Хамитовна Шлык
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
daria79@list.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4247-4872>

Евгений Борисович Меркулов
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
merkulov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9698-5454>

Михаил Азаревич Медков
доктор химических наук, главный научный сотрудник, профессор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
medkov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

Аннотация. В работе представлены результаты исследования по комплексной переработке датолитовой руды с использованием флюоритового концентрата и сульфата аммония. Показано, что фторирование можно проводить без дорогостоящего бифторида аммония, используя химическое взаимодействие флюоритового концентрата и сульфата аммония. Продукты легко разделяются с получением комплексных фтораммониевых солей бора, кремния и сульфата кальция в виде гипса.

Ключевые слова: датолитовая руда, флюоритовый концентрат, сульфат аммония

Для цитирования: Дмитриева Е.Э., Эпов Д.Г., Шлык Д.Х., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Комплексная переработка датолитовой руды с использованием флюоритового концентрата и сульфата аммония // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 109–116. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040092>

Финансирование. Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема FWFN-2022-0001.

Original article

Comprehensive processing of the datolite ore using fluorite concentrate and ammonium sulphate

E.E. Dmitrieva, [D.G. Epov](#), D.Kh. Shlyk, [E.B. Merkulov](#), M.A. Medkov

Elena E. Dmitrieva

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
eled@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Dantiy G. Epov

Candidate of Sciences in Chemistry, Leading Process Engineer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
epov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

Darya Kh. Shlyk

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
daria79@list.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4247-4872>

Evgeny B. Merkulov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
merkulov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9698-5454>

Mikhail A. Medkov

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher, Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
medkov@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

Abstract. The paper presents the research results on integrative processing of datolite ore using the fluorite concentrate and ammonium sulphate. It is shown that fluorination can be carried out without expensive ammonium bifluoride, using chemical interactions fluorite concentrate and ammonium sulphate. The products are easily separated to obtain complex fluorammonium salts of boron, silicon and calcium sulphate in the gypsum form.

Keywords: datolite ore, calcium fluoride, ammonium sulphate

For citation: Dmitrieva E.E., Epov D.G., Shlyk D.Kh. Merkulov E.B., Medkov M.A. Comprehensive processing of the datolite ore using fluorite concentrate and ammonium sulphate. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):109-116. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040092>

Funding. The work was carried out within the framework of state assignments to the Institute of Chemistry, FEB RAS (projects No. FWFN-2022-0001).

Введение

Бор и его соединения широко востребованы на производстве как важные компоненты в составе стекол, эмалей, глазурей, металлургического флюса, композитных материалов, сталей и сплавов, средств пожаротушения, косметических средств, катализаторов в органическом синтезе, микроудобрений, гербицидов и инсектицидов. Бор также используется в ядерной энергетике и производстве солнечных батарей.

Датолитовые руды Дальнегорского месторождения (Приморский край) являются основным источником бора в России [1]. Минералогический состав датолитовой руды представлен датолитом (40–54%), кальцитом (14,3%), кварцем (10–12%), гранатом (7–15%). Разрабатывает это месторождение ООО «Горно-химическая компания “БОР”» (ГХК «БОР»), выполняющая все работы по подготовке добытой рудной массы к обогащению и химической переработке полученного концентрата.

Существует два направления переработки борсодержащего сырья – щелочной и кислотный. Переработка щелочным способом осуществляется взаимодействием концентратов с едким натрием в растворе [2, 3], спеканием с NaOH [4, 5] или с Na₂CO₃ [6–8]. Переработка кислотным способом основана на взаимодействии слёка сырья с сульфатом натрия и азотной кислотой [9], с уксусной и щавелевой кислотой [10], с бифторидом аммония [11] и сульфатом аммония [12, 13]. Однако основным способом переработки как в России, так и в мире остается переработка концентрата с использованием концентрированной серной кислоты [14].

В настоящее время на ГХК «БОР» датолитовый концентрат перерабатывают концентрированной серной кислотой с последующей кристаллизацией борной кислоты. При использовании серной кислоты необходима дорогостоящая кислотостойкая аппаратура и организация серно-кислотного производства на месте переработки. Также при этом способе переработки остаются значительные количества невостребованного борогипса в качестве отхода производства. Обоганительная фабрика накладывает жесткие ограничения на качество минерального сырья и тем самым оказывает большое влияние на величину вовлекаемых в переработку запасов, что отрицательно сказывается на экономике добывающего предприятия. Например, в 2014 г. при переработке 800 тыс. т датолитовой руды с содержанием В₂O₃ ~8,7% было получено 300 тыс. т датолитового концентрата с содержанием В₂O₃ 18,3%. Таким образом, в результате обогащения концентрация В₂O₃ повышается только в 2 раза, и при этом часть бора теряется и выводится в отвал в виде борогипса. В этой связи представляет интерес химический передел непосредственно датолитовой руды, минуя стадию получения концентрата.

Ранее нами [11, 12] были проведены исследования по вскрытию датолита фторированием и сульфатизацией. В качестве реагентов использовались: для сульфатизации – сульфат аммония, для фторирования – бифторид аммония. Эти способы позволяют заменить серную кислоту на более простые в производстве реагенты, получить практически безотходное производство [11, 12] и исключить стадию получения концентрата [11]. В то же время, бифторид аммония является относительно дорогим реагентом, и использовать его для фторирования руды было бы экономически нецелесообразно.

Твердофазное взаимодействие CaF₂ с сульфатом аммония [15], способность образовывать фтористый аммоний, а также минералогический состав датолитовой руды Дальнегорского месторождения (датолит – 40–54%, кальцит, кварц – 10–12%, гранат – 7–15%) открывают возможности эффективной комплексной переработки руды без обогащения, с получением химических соединений бора, кремния и ангидрида без использования бифторида аммония. С практической точки зрения важно, что для переработки датолитовой руды можно

использовать Приморский флюорит и относительно дешевый сульфат аммония, являющийся отходом производства.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности комплексной переработки непосредственно датолитовой руды с использованием смеси реагентов CaF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Материал и методы

Для исследований была выбрана партия датолитовой руды Дальнегорского босилекатного месторождения, содержащая, мас. %: B_2O_3 – 8,7; SiO_2 – 40,65; CaO – 31,27; Fe_2O_3 – 3,85; Al_2O_3 – 1,91; MnO – 0,81; CaCO_3 – 14,37; CO_2 – 6,19 и сумму $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 0,34. По данным рентгенофазового анализа исследуемый образец был представлен преимущественно датолитом $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, кальцитом CaCO_3 , кварцем SiO_2 и минералом андрадитом $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$.

В качестве реагентов для вскрытия использовали фторид кальция CaF_2 в виде концентрата 92% Ярославского ГОКа (в остальном SiO_2 и CaCO_3) и сульфат аммония марки «х.ч.».

Эксперименты по вскрытию проводили на установке, состоящей из реактора с контролем подъема температуры и конденсатора.

Результаты исследования анализировали при помощи рентгенофазового и атомно-адсорбционного анализа.

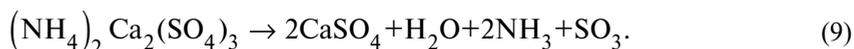
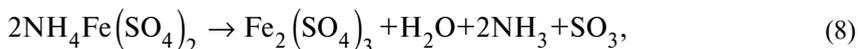
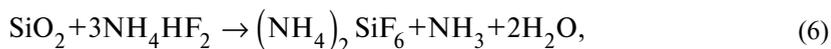
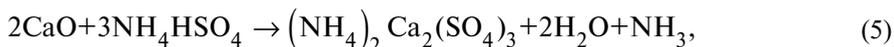
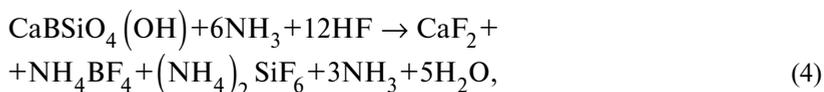
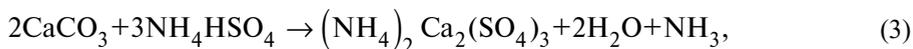
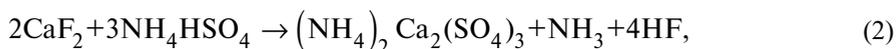
Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D-8 ADVANCE с вращением образца в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Смесь, в различных соотношениях состоящую из датолитовой руды (ДР), сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фторида кальция CaF_2 , в стеклографитовом тигле помещали в реактор установки, где нагревали до 450°C со скоростью нагрева 2–3 град/мин и выдерживали в течение 6 ч.

Результаты и обсуждение

Исследование показало, что процесс взаимодействия датолитовой руды со смесью сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и фторида кальция CaF_2 можно описать с помощью следующих химических реакций:



На основании термогравиметрического анализа (рис. 1) для процесса взаимодействия смеси ДР, фторида кальция и сульфата аммония можно выделить пять температурных областей: 230–275°C, 310–330°C, 335–360°C, 375–410°C, выше 425°C.

При температурах выше 230°C начинается потеря массы. Известно, что реакция (1) запускается при температуре выше 220°C, а при температуре 251°C кислый сульфат аммония переходит в расплавленное состояние. В расплаве происходит взаимодействие гидросульфата аммония с флюоритом по реакции (2) [16]. Продукт, выделенный при температуре 300°C, согласно рентгенофазовому анализу представляет собой смесь исходного датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ и кислых сульфатов аммония NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, из чего можно сделать вывод, что эндозффект в области 230–275°C можно отнести к образованию кислых сульфатов аммония.

Эффект в области 310–330°C можно отнести к присоединению к реакции (1) взаимодействия фторида кальция с кислым сульфатом аммония по реакции (2) с образованием аммиака и фтористого водорода. Последний образует с бором и кремнием комплексные фториды. Рентгенофазовый анализ показал наличие в продукте двойного сульфата кальция. По данным рентгенофазового анализа в продукте, полученном при 350°C, фторид кальция отсутствует и появляются рефлексы NH_4BF_4 .

В области температур 335–360°C протекает процесс взаимодействия основных компонентов руды датолита и кальцита по реакциям (3)–(6). Это взаимодействие сопровождается переходом в возгон комплексных фторидов бора и кремния.

При температуре выше 375°C наблюдается резкое падение массы образца, что обусловлено разложением гидросульфата аммония с выделением серного ангидрида и паров воды, а также происходит распад двойного сульфата кальция и аммония по реакции (9) с образованием сульфата кальция и образование двойного сульфата железа и аммония по реакции (7).

Ранее в [16] сделан вывод о том, что при температуре выше 380°C термодинамически более выгодна реакция серного ангидрида и паров воды с флюоритом по уравнению $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF} + 2\text{NH}_3$. Однако, как показали наши исследования, по данным рентгенофазового анализа при этих температурах флюорит в смеси уже отсутствует.

После 410°C происходит распад двойного сульфата железа и аммония по реакции (8), а также обезвоживание сульфата кальция с переходом в форму товарного продукта – гипса.

Таким образом, в результате твердофазного взаимодействия датолитовой руды со смесью флюорита и сульфата аммония в газовую фазу переходят и улавливаются в сублиматоре гексафторосиликат аммония и тетрафторборат аммония, а твердый продукт взаимодействия представляет собой главным образом ангидрид с примесью сульфата железа, которая может быть удалена водным выщелачиванием.

Сепарация образовавшейся смеси NH_4BF_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ может быть осуществлена по известной методике, при использовании разницы температур сублимации ее компонентов:

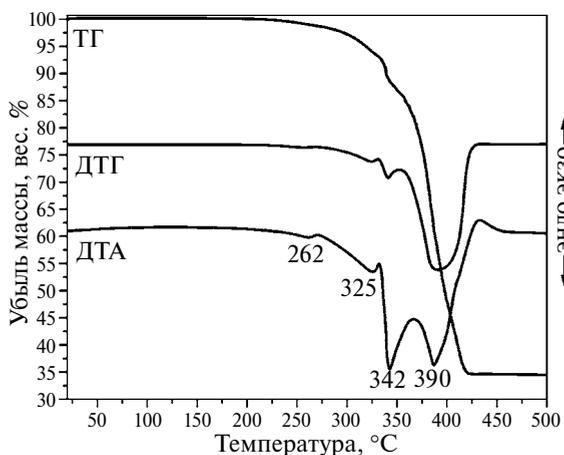


Рис. 1. Термогравиметрические кривые взаимодействия ДР, фторида кальция и сульфата аммония

гексафторсиликат аммония возгоняется при температуре 250–270°C, в реакторе остается тетрафторборат аммония, температура возгонки которого находится в интервале 390–410°C.

Выделенный тетрафторборат аммония является товарным продуктом с содержанием основного вещества 99%, который используется в различных сферах. Кроме того, из него могут быть известными способами получены необходимые борсодержащие продукты, в частности борная кислота и бораты металлов. Однако, поскольку цена тетрафторбората аммония значительно превышает цену борной кислоты, в данном случае целесообразность ее получения зависит от спроса на эти продукты.

Возгон гексафторосиликата аммония может быть обработан раствором аммиака с получением высокодисперсного аморфного диоксида кремния.

В качестве побочного продукта получается гипс, который используется как строительный материал или компонент в производстве цемента.

Переработка датолитовой руды по предлагаемой схеме (рис. 2) может быть организована как практически безотходное производство, что является существенным для сохранения экологии, а также немаловажно с экономической точки зрения.

Отходящие газы CO_2 и NH_3 могут быть использованы для получения карбоната кальция и сульфата аммония, а также SiO_2 .

Заключение

Изучен новый способ переработки датолитовой руды без ее предварительного обогащения с применением безопасных и экономически выгодных реагентов.

Показано, что присутствие в датолитовой руде большого количества примесей не мешает процессу извлечения бора.

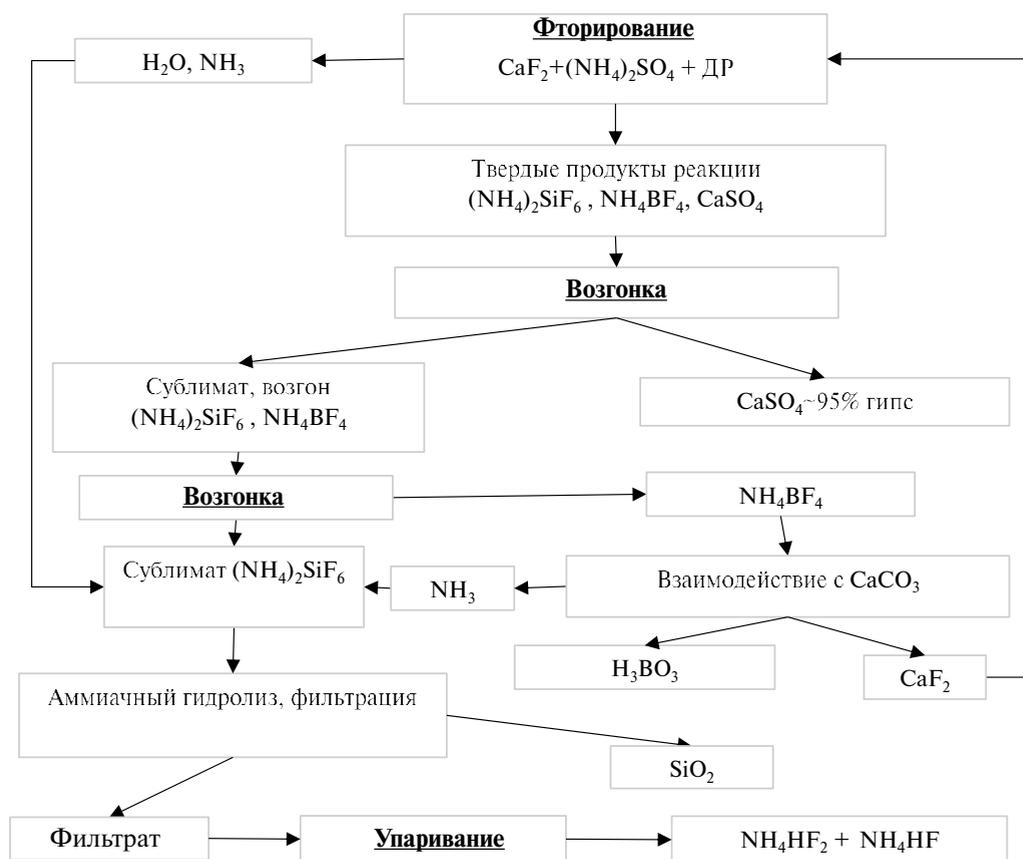


Рис. 2. Принципиальная схема переработки датолитовой руды

Предложенный способ переработки позволяет уменьшить количество отходов и проводить комплексную переработку с получением товарных продуктов тетрафторбората аммония, борной кислоты, гексафторсиликата аммония, аморфного кремнезема, а реагенты можно регенерировать и возвращать в оборот.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Соляник В.А., Пахомова В.А., Тишкина В.Б. Минеральные ресурсы юга Дальнего Востока в экспозициях музея и публикациях // Вестник геонаук. 2021. № 5 (317). С. 44–49.
2. Худоев Д.Н., Баротов А.М., Курбонов А.С., Маматов Э.Д. Кинетика разложения обожженной исходной борсодержащей руды с гидроксидом натрия // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2015. № 2 (159). С. 55–58.
3. Худоев Д.Н., Ятимов П.М., Ашуров Н.А., Рамазони Ш. Переработка борсодержащего сырья щелочью и разработка принципиальной технологической схемы процесса // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2018. Т. 61, № 5. С. 476–479.
4. Назаров Ф.А., Курбонов А.С., Джураев Дж.Д., Давлатов Д.О., Назаров Ш.Б., Мирсаидов У.М. Спекательный способ переработки концентрата борсодержащей руды Таджикистана в присутствии едкого натрия // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2017. Т. 60, № 5/6. С. 242–246.
5. Lv X., Ning Zh., Zhai Yu., Free M.L., Fuhui C. Extraction of Si from Alkaline-Roasted Boron Ore Concentrate // Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2021. Vol. 40, No. 6. P. 1999–2007.
6. Xie W., Zou Ch., Tang Zh., Fu H., Zhu X., Kuang J., Deng Y. Well-crystallized borax prepared from boron-bearing tailings by sodium roasting and pressure leaching // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 31042–31048.
7. Zou C., Tang Z., Xie W., Fu H., Kuang J., Deng Y., Cao T. Effects of sodium roasting on the leaching rate of boron-bearing tailings and its mechanism analysis // Royal Society Open Science. 2018. Vol. 5 (8). 172342.
8. Bao Q., Guo L., Sohn H.Y., Zuo H., Liu F., Gao Y., Guo Z. New process for treating boron-bearing iron ore by flash reduction coupled with magnetic separation // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2024. Vol. 31, N 3. P. 473–484. DOI: 10.1007/s12613-023-2756-9.
9. Давлатов Д.О., Гафорзода С.М., Ятимов П.М., Курбонов А.С. Разложение спека, полученного совместной переработкой нефелиновых сиенитов Турпи боросиликатных руд Ак-Архара азотной кислотой // Endless Light in Science. 2023. Июнь. С. 1359–1363.
10. Курбонов А.С., Баротов А.М., Якубов З.Т. Уксуснокислотное разложение обожженного данбуритового концентрата // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2014. Т. 57, № 11/12. С. 856–859.
11. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Меркулов Е.Б., Медков М.А. Комплексная переработка датолитового минерального сырья гидрофторидом аммония // Комплексное использование минерального сырья. 2017. № 4. С. 26–33.
12. Krysenko G.F., Dmitrieva E.E., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Investigation of the Possibility of Recovery of a Datolite Concentrate with Ammonium Sulfate // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. Vol. 56, No. 5. P. 830–835. DOI: 10.1134/s0040579522050098.
13. Lv X., Cui F., Ning Zh., Free M., Zhai Yu. Mechanism and Kinetics of Ammonium Sulfate Roasting of Boron-Bearing Iron Tailings for Enhanced Metal Extraction // Processes. 2019. Vol. 7, No. 11. P. 812. DOI: 10.3390/pr7110812.
14. Берлин Л.Е. Производство борной кислоты, буры и борных удобрений. М.: Госхимиздат, 1950. 72 с.
15. Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate // Theor. Found. Chem. Eng. 2021. Vol. 55, No. 5. P. 996–1001. DOI: 10.1134/S0040579521320026.
16. Жумашев К., Нарембекова А., Катренов Б.Б. Определение механизма реакции взаимодействия бифторида кальция с сульфатом аммония // Вестник Карагандинского университета. Серия Химия. 2019. № 3 (95). С. 83–87. DOI: 10.31489/2019Ch3/83-87.

REFERENCES

1. Solyanik V.A., Pakhomova V.A., Tishkina V.B. Mineral resources of the South of the Far East in Museum Expositions and Publications. *Vestnik Geonauk*. 2021;317(5):44–49. (In Russ.).

2. Khudoyorov D.N., Barotov A.M., Kurbonov A.S., Mamatov E.D Decomposition kinetics of burnt initial boron-containing ore decomposed with sodium hydroxide. *News of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*. 2015;159(2):55–58. (In Russ.).
3. Khudoyorov D.N., Yatimov P.M., Ashurov N.A., Ramazoni Sh. Processing of boron-containing raw materials with alkaline and envelopment of a process flow diagram. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*. 2018;6195):476–479. (In Russ.).
4. Nazarov F.A., Kurbonov A.S., Juraev J.D., Davlatov D.O., Nazarov Sh.B., Mirsaidov U.M. Sintering method of processing boron-containing ore concentrate from Tajikistan in the presence of caustic sodium. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*. 2017;60(5/6):242–246. (In Russ.).
5. Lv X., Ning Zh., Zhai Yu., Free M.L., Fuhui C. Extraction of Si from Alkaline-Roasted Boron Ore Concentrate. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2021;40(6):1999–2007.
6. Xie W., Zou Ch., Tang Zh., Fu H., Zhu X., Kuang J., Deng Y. Well-crystallized borax prepared from boron-bearing tailings by sodium roasting and pressure leaching. *RSC Adv.* 2017;7:31042–31048.
7. Zou C., Tang Z., Xie W., Fu H., Kuang J., Deng Y., Cao T. Effects of sodium roasting on the leaching rate of boron-bearing tailings and its mechanism analysis. *Royal Society Open Science*. 2018;5(8). 172342.
8. Bao Q., Guo L., Sohn H.Y., Zuo H., Liu F., Gao Y., Guo Z. New process for treating boron-bearing iron ore by flash reduction coupled with magnetic separation. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 2024;31(3):473–484. DOI: 10.1007/s12613-023-2756-9.
9. Davlatov D.O., Gaforzoda S.M., Yatimov P.M., Kurbonov A.S. Decomposition of sinter obtained by co-processing of nepheline syenites Turpi borosilicate ores of Ak-Arkhar with nitric acid. *Endless Light in Science*. 2023;(June):1359–1363. (In Russ.).
10. Kurbonov A.S., Barotov A.M., Yakubov Z.T. Acetic-acid decomposition of burnt danburite concentrate. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*. 2014;57(11/12):856–859. (In Russ.).
11. Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Complex processing of datolite mineral raw materials by ammonium hydrodifluoride. *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syrja*. 2017;4:26–33. (In Russ.).
12. Krysenko G.F., Dmitrieva E.E., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Investigation of the Possibility of Recovery of a Datolite Concentrate with Ammonium Sulfate. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022;56(5):830–835. DOI: 10.1134/s0040579522050098.
13. Lv X., Cui F., Ning Zh., Free M., Zhai Yu. Mechanism and Kinetics of Ammonium Sulfate Roasting of Boron-Bearing Iron Tailings for Enhanced Metal Extraction. *Processes*. 2019;7(11):812. DOI: 10.3390/pr7110812.
14. Berlin L.E. *Proizvodstvo bornoj kisloty, bury i bornyx udobrenij*. Moscow: Goskhimizdat; 1950. 72 s. (In Russ.).
15. Krysenko G.F., Epov D.G., Merkulov E.B., Medkov M.A. Studying the Possibility for Defluorination of Calcium and Rare-Earth Fluorides by Ammonium Sulfate. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021;55(5):996–1001. DOI: 10.1134/S0040579521320026.
16. Zhumashev K., Narembekova A., Katrenov B.B. Determination of the reaction mechanism of the calcium fluoride interaction with ammonium sulphate. *Vestnik Karagandinskogo Universiteta. Seriya Khimiya*. 2019;95(3):83–87. DOI: 10.31489/2019Ch3/83-87. (In Russ.).

**АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ
И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ**

Обзорная статья
УДК 550.835.52+622.7.016
DOI: 10.7868/S3034530825040102

Возможности инструментального нейтронно-активационного анализа с радионуклидным источником Cf-252 для определения стратегических металлов в минеральном сырье

С.И. Иванников✉, Н.С. Маркин, Л.А. Земскова

Сергей Игоревич Иванников
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
fyajkfqn@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5889-3409>

Никита Сергеевич Маркин
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
markkin.ns@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-8974-2235>

Лариса Алексеевна Земскова
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
zemskova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9128-4851>

Аннотация. В обзоре рассмотрены перспективы вовлечения в переработку упорных золотосодержащих руд и сложных по составу руд редкоземельных металлов, относящихся к основным видам стратегического минерального сырья. Представлены сведения о минерально-сырьевой базе золота. Описаны минеральные образования и ассоциации золота в вовлекаемых в переработку рудах. Также приведены сведения о состоянии минерально-сырьевой базы редкоземельных металлов и скандия. Эти данные основаны на материалах, опубликованных в журналах «Добывающая промышленность» и «Золото и технологии». Из-за сложного состава руд и низкого содержания ценных компонентов возникают трудности с получением точных аналитических данных об их содержании в породах. Представлены сведения о современных аналитических методах, которые позволяют с высокой точностью определять концентрацию стратегических металлов в рудных объектах. Подробно рассмотрен метод инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА), который относится к группе неdestructивных методов, обеспечивает анализ представительных проб и отличается высокой точностью (правильностью) определений. В статье представлены ядерно-физические характеристики элементов, часто определяемых этим методом. Приведены примеры определения Au, Sc и редкоземельных элементов (РЗЭ) в образцах руд и техногенных отходах методом ИНАА с калифорниевым источником нейтронов.

Ключевые слова: инструментальный нейтронно-активационный анализ, радионуклидный источник нейтронов, калифорний-252, стратегические металлы, минеральное сырье

Для цитирования: Иванников С.И., Маркин Н.С., Земскова Л.А. Возможности инструментального нейтронно-активационного анализа с радионуклидным источником Cf-252 для определения стратегических металлов в минеральном сырье // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 117–137. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040102>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN 2025-0002).

Review article

The possibilities of instrumental neutron activation analysis with the radionuclide source Cf-252 for the determination of strategic metals in mineral raw materials

S.I. Ivannikov, N.S. Markin, L.A. Zemskova

Sergey I. Ivannikov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
fyajkfqn@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5889-3409>

Nikita S. Markin

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
markkin.ns@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-8974-2235>

Larisa A. Zemskova

Doctor of Sciences in Chemistry, Leading Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zemskova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9128-4851>

Abstract. The review examines the prospects for involvement in the processing of gold-bearing and rare earth metal ores that are considered to be strategic mineral resources. It provides information about the mineral resource base of gold and describes the mineral formations and associations of gold in these ores. The article also provides information on the state of the mineral resource base for rare earth metals, including scandium, based on data from published sources such as the journals “Mining Industry” and “Gold and Technology”. Due to the complex nature of these ores and their low content of valuable components, obtaining accurate analytical data can be challenging. However, the review discusses modern analytical methods that can help accurately determine the concentration of strategic metals in these ore objects. The method of instrumental neutron activation analysis (INAA), which belongs to the group of non-destructive methods, provides the analysis of representative samples and is characterized by high accuracy (correctness) of definitions, is considered in detail. The article presents the nuclear physical characteristics of the elements often determined by this method. Examples of the determination of Au, Sc, and rare earth elements (REE) in ore samples and waste materials using the INAA technique with a Californium neutron source are given.

Keywords: instrumental neutron activation analysis, radionuclide neutron source, californium-252, strategic metals, mineral raw materials

For citation: Ivannikov S.I., Markin N.S., Zemskova L.A. The possibilities of instrumental neutron activation analysis with the radionuclide source Cf-252 for the determination of strategic metals in mineral raw materials. *Vestnik of FEB RAS.* 2025;(4):117-137. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040102>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FWFN 2025-0002).

Введение

Истощение рудных месторождений и постоянное снижение качества добываемой руды – хорошо известный факт в мировой горнодобывающей промышленности, который становится все более актуальным. Однако с развитием индустриального общества спрос на металлы растет. Когда высококачественные руды будут исчерпаны, запасы металлов будут пополняться за счет руд более низкого качества и других вторичных источников. Это относится к производству различных металлов [1–3].

Десятилетия назад золото извлекали из россыпных месторождений, где содержание металла составляло 50 г/м³, месторождения с содержанием 5 г/м³ считались «бортовыми» и не разрабатывались. Сегодня же хороший показатель – 1 г/т [4].

Месторождения золота можно разделить на два типа: россыпные и рудные. Последние, в свою очередь, делятся на собственно золоторудные и комплексные. В комплексных месторождениях золото присутствует, но в качестве попутного компонента [5].

Особый промышленный интерес представляют месторождения карлинского типа, которые характеризуются субмикронным золотым оруденением в углеродсодержащих сланцево-карбонатных комплексах. Месторождения черносланцевой формации объединяет рассеянное состояние золота, которое находится в пирите, пирротине и арсенипирите в тонкодисперсном или химически связанном виде, а также обогащенность вмещающих пород глинистыми минералами и углеродистым веществом. Одним из таких месторождений является Сухой Лог.

Порфировые месторождения представляют собой обширные минеральные образования с относительно низким качеством руды. Они были обнаружены на территории Дальнего Востока, Сибири и Южного Урала. Медно-золотые порфировые месторождения являются основными источниками меди и золота в мире, обеспечивая 57% и 8% мирового производства соответственно. Наличие в руде «невидимого» золота, присутствие меди и сорбционно-активного углеродистого вещества является причиной упорности руды [5, 6, гл. 2, 5].

Очевидно, что для определения золота требуется значительное количество дорогостоящего оборудования. Чтобы точно оценить содержание и формы нахождения этого драгоценного металла в рудах и отвалах, необходимо следовать стандартизованным методам пробоотбора и применять современные методы анализа. Они позволяют с высокой точностью выявлять даже «невидимое» золото, что до недавнего времени было недоступно или представляло трудности для технологической оценки [6, с. 127].

Руды редких и редкоземельных металлов, по запасам которых Россия занимает лидирующие позиции в мире, отличаются сравнительно низким содержанием полезных компонентов и имеют сложный химический и минеральный состав. Это ощутимо затрудняет их переработку.

В настоящее время скандий представляет собой один из самых дорогих и дефицитных металлов. Вместе с иттрием и редкоземельными элементами он входит в группу редкоземельных металлов (РЗМ). Месторождения в России, содержащие скандий, одни из крупнейших в мире и имеют весьма значительные запасы и прогнозные ресурсы скандиевого сырья. Реальное производство скандия возможно из титановых концентратов Туганского месторождения и руд Томторского месторождения. Кроме того, перспективно извлечение скандия из растворов, образующихся при обработке пластово-инфильтрационных месторождений урана, из красных шламов – отходов алюминиевого производства, а также из хвостов обогащения железных руд Качканарского горно-обогатительного комбината [7].

Скандий в горных породах представлен в рассеянном состоянии в породообразующих минералах, которые выступают в качестве носителя этого металла.

Золото также может входить в состав кристаллических структур нескольких важных минералов-носителей, но его распределение в матрице кристалла-хозяина обычно весьма неоднородно [8].

Отходы энергетики и горнодобывающей промышленности также представляют собой перспективный ресурс для извлечения редких и редкоземельных металлов. Например, золошлаковые отходы энергетических предприятий могут рассматриваться в качестве самостоятельных комплексных рудных месторождений РЗМ, которые располагаются на поверхности и не требуют расходов на извлечение [3].

Таким образом, мы сталкиваемся с различными аналитическими объектами – низкокачественными рудами и промышленными отходами, содержащими небольшое количество стратегических металлов и часто обладающими сложной минеральной матрицей. Для анализа таких объектов требуется применение сложных и дорогостоящих методов, таких как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), масс-спектрометрия с лазерной абляцией, лазерно-индуцированная спектроскопия пробоя (ЛИСП), атомно-эмиссионная спектроскопия (в том числе с ИСП) (АЭС-ИСП), рентгено-флуоресцентный анализ (РФА) [9, 10].

Современные методы обладают множеством преимуществ, однако они также имеют некоторые ограничения, например, в случае МС-ИСП необходимо переводить образец в раствор. При этом возможны неполное растворение пробы, неконтролируемые потери микроэлементов или, наоборот, их внесение извне с реактивами, посудой и воздухом лабораторных помещений [11]. Подобные проблемы характерны для большинства деструктивных методов анализа, за исключением инструментальных [12]. Существуют методы разложения в поле микроволнового излучения, которые в ряде случаев способны повысить эффективность разложения образцов. Однако они не всегда применимы к сложным минеральным матрицам и имеют свои ограничения [13]. Еще одним важным ограничением для многих современных аналитических методов является проблема представительности проб. Например, для повышения надежности анализа золота необходимо использовать пробы, минимальная масса которых должна составлять около 10 граммов [14].

В качестве альтернативы могут быть использованы неразрушающие ядерно-физические методы, одним из которых является инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА). Метод может быть реализован в различных вариантах. В качестве источников нейтронов могут выступать ядерные реакторы [15], ускорители [16] или радионуклидные источники нейтронов, такие как Cf-252 [17]. Учитывая, что в Дальневосточном регионе России отсутствует научная инфраструктура, включающая исследовательские ядерные реакторы и ускорители, эффективным вариантом являются мощные радионуклидные источники нейтронов.

Метод ИНАА основан на облучении образцов потоком нейтронов. В образце-мишени происходят различные реакции радиационного захвата, например, (n, γ) , что приводит к образованию радиоактивных изотопов (рис. 1). После облучения нестабильные изотопы распадаются, испуская характерное гамма-излучение (задержанные γ -кванты). Используя гамма-спектрометрию, можно зарегистрировать энергию и интенсивность излучения, что позволяет идентифицировать элементы и определить их количество. Пробоподготовка у данного метода простая и обычно включает следующие операции: очистка, сушка, измельчение, упаковка в нейтронно-прозрачные материалы (полиэтилен, алюминий) [18].

Помимо высокой представительности образцов, минимальной пробоподготовки и неразрушающего характера анализа метод ИНАА обладает следующими достоинствами:

- *высокая чувствительность*. ИНАА позволяет обнаруживать золото в сверхнизких концентрациях (до 0,1–1 г/т), что критически важно для анализа бедных руд [19];
- *широкий диапазон концентраций*. ИНАА эффективен как для следовых количеств, так и для высоких содержаний золота (до промышленных концентраций), что делает его универсальным для разных типов руд [19, 20];
- *точность и воспроизводимость*. Высокая точность (± 1 –5%) достигается благодаря калибровке с использованием стандартных образцов и отсутствию матричных эффектов. Это важно для оценки запасов месторождений и контроля качества добычи [18];



Рис. 1. Принципиальная схема метода ИНАА

– *специфичность и селективность*. Метод основан на измерении характеристического гамма-излучения радиоактивных изотопов (например, ^{198}Au с периодом полураспада 2,7 дня). Это минимизирует помехи от других элементов, даже в сложных матрицах [18].

ИНАА – это референтный (эталонный) метод в аналитической химии, который благодаря своим уникальным характеристикам стал незаменимым для валидации других методов, сертификации стандартных образцов и решения сложных аналитических задач [21]. Результаты, полученные с помощью ИНАА, часто используются для калибровки других методов, таких как МС-ИСП и АЭС-ИСП.

ИНАА способен обнаруживать до 74 элементов, в зависимости от условий облучения. Однако следует отметить, что ядра различных элементов обладают неодинаковыми сечениями захвата нейтронов, а образовавшиеся после нейтронного захвата радионуклиды характеризуются разными периодами полураспада. Это, в свою очередь, влияет на интенсивность γ -излучения, поэтому пределы обнаружения для разных элементов могут значительно различаться [18].

Для эффективного определения методом ИНАА наиболее подходящими являются элементы, обладающие высоким сечением захвата тепловых (σ_{th}) и резонансных (I_x) нейтронов, а также сравнительно небольшим периодом полураспада дочерних нуклидов (табл. 1).

В настоящий момент к основным видам стратегического минерального сырья в России отнесены: нефть, природный газ, гелий, U, Mn, Cr, Ti, бокситы, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn, Ni, Mo, W, Co, Au, Ag, алмазы, графит, платиноиды (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), Li, Rb, Cs, Be, PЗМ (Sc, Y, La и лантаноиды), In, Ga, Ge, Zr, Hf, V, Nb, Na, Re, апатитовые руды, калийные соли, плавленый шпат, особо чистое кварцевое сырье и подземные воды [22]. Как видно из табл. 1, определяемые методом ИНАА элементы относятся к стратегически важным. Среди них особый интерес при анализе минерального сырья представляют Au и Sc.

Цель работы

Оценка возможностей использования ИНАА для анализа низкокачественных руд различных месторождений и промышленных отходов, с целью определения в них стратегических элементов.

Таблица 1

**Ядерно-физические константы ряда элементов (стратегических металлов),
определяемых методом ИНАА***

Элемент	Ядерная реакция	σ_{th} , барн	I_x , барн	$T_{1/2}$, ч.	E_γ , кэВ	η , %
V	$^{51}\text{V} (n, \gamma) ^{52}\text{V}$	$4,79 \pm 1,8$	$2,63 \pm 0,55$	0,06	1434,1	100,00
Mo	$^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$	$0,20 \pm 0,03$	$3,75 \pm 0,53$	2,79	140,5	92,00
Sc	$^{45}\text{Sc} (n, \gamma) ^{46}\text{Sc}$	$26,3 \pm 0,6$	$11,3 \pm 0,1$	2011	889,3	99,98
La	$^{139}\text{La} (n, \gamma) ^{140}\text{La}$	$9,4 \pm 0,8$	$11,6 \pm 0,1$	40,3	487,0	45,50
					815,8	23,27
Sm	$^{152}\text{Sm} (n, \gamma) ^{153}\text{Sm}$	202 ± 4	2909 ± 4	46,5	103,2	29,80
Eu	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma) ^{152}\text{Eu}$	3222 ± 1	3866 ± 2	9,31	121,8	7,00
					841,6	14,18
					963,4	11,67
Dy	$^{164}\text{Dy} (n, \gamma) ^{165}\text{Dy}$	2727 ± 10	518 ± 2	2,33	94,7	3,58
W	$^{186}\text{W} (n, \gamma) ^{187}\text{W}$	$37,9 \pm 6,1$	485 ± 15	23,7	479,5	21,84
					685,7	27,30
Au	$^{197}\text{Au} (n, \gamma) ^{198}\text{Au}$	$98,6 \pm 9,0$	1550 ± 28	64,8	411,8	95,58
U	$^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{U}$	$2,68 \pm 0,8$	$277,0 \pm 1,5$	0,39	74,6	48,10

*Данные: The NDC k0-database. URL: <https://kayzero.com/k0naa/k0naaorg/Links.html> (дата обращения: 25.04.2025).

Перспективы развития минерально-сырьевой базы золота в России

На сегодняшний день добыча золота в России продолжает увеличиваться. Мы уже давно достигли и даже превзошли показатели СССР, который добывал до 304 т золота в год. Однако, несмотря на общий рост добычи, объемы добытого россыпного золота в стране снижаются. В советский период в России добывали около 125 т россыпного золота в год, в 2022 г. – только 83 т, а в 2023 г. – 75 т. Это свидетельствует о том, что в разработку вовлекаются преимущественно золоторудные и комплексные месторождения [4].

В России расположено четыре из 24 известных в мире месторождений с запасами золота более 500 т: Сухой Лог – 1943 т; Наталкинское – 1510 т; Олимпиада – около 1000 т; Нежданское – 630 т. Первые три из них обладают запасами, превышающими минимальный порог, после которого их можно отнести к категории «золоторудных гигантов» [23].

Сухой Лог – это золотоплатиновое месторождение, расположенное в 850 км от Иркутска. В рудах этого месторождения обнаружен уникальный набор химических элементов: Au, Ag, Fe, Ni, Co, Mo, Zn, Cu, Pb, W, Th, Zr, Cr, Ti, металлы платиновой группы. Подобное разнообразие минеральных видов характерно для многих месторождений золота, расположенных в черносланцевых толщах с вкрапленными рудами. Минеральный состав месторождения выглядит следующим образом (%): 33–49 – полевые шпаты; 38–54 – слюдистые минералы; 7–12 – карбонаты; 1,3–5,0 – сульфиды (95% пирит); 0,9–2,4 – органический углерод. Золото в основном находится в самородном состоянии. Примерно 65% связано с пиритом, 15–20% – с другими сульфидами и 15–20% – с кварцем. Химически связанное золото, которое трудно извлечь, составляет 3,7–12%. Таким образом, золото в рудах Сухоложского месторождения представлено двумя формами: «невидимое» золото, входящее в решетку пирита (частично

арсенопирита); более «позднее» золото в свободном состоянии и в составе теллуридов. Содержание «невидимого» золота в пирите достигает 13 г/т [6, с. 106].

Сегодня состояние минерально-сырьевой базы (МСБ) золота в России во многом зависит от темпов работы на месторождении Сухой Лог. В период с 2024 по 2028 г. здесь планируется опытно-промышленная отработка, а с 2029 г. должна начаться промышленная добыча [5].

Олимпиадинское месторождение представляет собой слой кварц-сланцевых сланцев, которые сочетаются с углеродистыми сланцами. Содержание золота в руде достигает 6–8 г/т, и более 90% этого золота находится в субмикроскопической форме. Самые качественные золотые руды образованы в результате выветривания горных пород. Эти руды, развившиеся на первичных месторождениях, содержат 5–6% алевритовых и алевритоглинистых образований. Тяжелая фракция коры выветривания представлена гидроксидами железа и марганца, антимонитом, золотом, шеелитом и киноварью. В окисленных рудах золото может находиться как в свободном состоянии в виде тонкодисперсных частиц, так и в сростках с гидроксидами железа и марганца, оксидами сурьмы и слюдяными минералами. Упорность руд Олимпиадинского месторождения объясняется присутствием тонкодисперсного золота в сульфидных минералах, таких как арсенопирит, пирротин и пирит. Кроме того, около 1% составляет активное углеродистое вещество, а также аурустибит.

Наталкинское месторождение – это золотокварцевое месторождение, содержит малосульфидные (2–3%) вкрапленные, прожилково-вкрапленные и менее обычные жильные руды. Основным сульфидным минералом в этом месторождении является игольчатый арсенопирит, который содержит до 485 г/т невидимого золота. Другие минералы, присутствующие в руде, включают пирит, галенит, пирротин и самородное золото. Руда представлена углисто-глинистыми, туфогенно-глинистыми сланцами с прожилками золотосодержащего кварца и вкрапленностью сульфидов, среди которых преобладает арсенопирит (2–6% массы руды) и пирит (0,5–1%) [6, с. 109].

К перспективным объектам золотодобычи относятся месторождения Арктической зоны Республики Саха (Якутия).

Месторождение Кючус, расположенное к северу от Якутска, в 200 км от арктического побережья, представляет собой крупнейший объект нераспределенного фонда, содержащий золотосульфидные руды вкрапленного типа. Содержание золота составляет 8,5 г/т. Кроме того, в руде обнаружены попутные компоненты: серебро – 1,5%, мышьяк – 1,7%, сурьма – 0,5%, ртуть – 0,24%.

Технология обогащения на этом месторождении аналогична той, что применяется на месторождении Майском в Центральной Чукотке. Она включает получение гравитационно-флотационного концентрата, его биовыщелачивание, автоклавное окисление и цианирование. В результате извлечение металла составляет 95–96% [24].

Что касается комплексных месторождений, то воспроизводство МСБ обеспечивается за счет «новых» месторождений, которые были поставлены на баланс после 1992 г. Они представляют собой медно-порфировые, скарновые, медно-магнетитовые и сульфидно-медно-никелевые объекты. Большинство из них пока не вовлечены в промышленное освоение. В рудах таких комплексных месторождений, как правило, основным ценным компонентом является медь, а золото – лишь сопутствующий продукт. Это означает, что на состояние МСБ золота в ближайшие годы будет оказывать влияние и спрос на медь. У нас есть примеры успешного укрепления МСБ как меди, так и золота. В основном это касается медно-порфировых месторождений, которые были выявлены на территории Дальнего Востока, Сибири и Южного Урала [5].

Получение достоверных аналитических данных о содержании золота в рудах

Традиционным методом определения всех форм золота является пробирный анализ. Однако предел обнаружения этого метода составляет от 0,1 до 50 г/т, что может быть недостаточным для некоторых исследований. Однако в сочетании с атомно-абсорбционным анализом этот метод способен обнаружить даже очень малые количества золота – 0,001 г/т [6].

Сложность получения точных аналитических данных о содержании золота в рудах и золотосодержащих породах связана с высокой природной дисперсией распределения данного металла. Из-за этого крайне сложно добиться стабильных и воспроизводимых результатов [14].

В большинстве низкосортных месторождений не все золото встречается в виде самородных зерен. Большая его часть находится в виде «невидимого» золота, заключенного в сульфидных минералах, особенно в пирите и арсенопирите [25].

Термин «невидимое золото» охватывает различные формы этого металла, включая бесструктурные субмикронные (0,1–0,01 мкм) и наноразмерные (~1–10 нм) частицы, а также коллоидные, кластерные и химически связанные формы. Наряду с этими тонкодисперсными «невидимыми» формами золото также встречается в виде вкрапленности в различные минералы, такие как пирит, халькопирит, арсенопирит и кварц. Оно образует самородные зерна или дискретные частицы, отличающиеся значительным разнообразием размеров [26]. Извлечение столь тонкодисперсного золота по-прежнему остается сложной задачей. Это связано с тем, что при использовании традиционных методов переработки теряется определенная доля частиц золота, размер которых не превышает определенного предела [27]. При этом широко распространенные на сегодняшний день традиционные методы анализа могут не полностью учитывать «невидимое» золото по нескольким причинам [14, 28, 29]:

- физическая инкапсуляция. «Невидимое» золото часто существует в виде наноразмерных частиц, заключенных в сульфидные минералы, такие как пирит или арсенопирит. Методы валового анализа (основанные на растворении) или локального анализа (на поверхности) не всегда обеспечивают доступ к этим частицам, заключенным в минералах;

- химическая связь. Золото может образовывать твердые растворы в кристаллических структурах минералов-хозяев или химически связываться с другими элементами, такими как мышьяк. Эти формы не обнаруживаются большинством традиционных методов анализа, если минерал-хозяин не разрушен полностью;

- сложность минералов. В сложных рудах драгоценные металлы часто связаны с несколькими фазами, что затрудняет их выделение и точный анализ с помощью традиционных методов.

Исследования искусственных наночастиц золота показали, что при размере от 10 нм их температура плавления становится ниже, чем у массивного золота. Это может привести к тому, что при традиционном пробирном анализе наночастицы будут улетучиваться [30]. Также есть данные о том, что содержание Au часто недооценивается в силикатах и в устойчивой сульфидной матрице из-за неполного растворения при классическом кислотном вскрытии пробы [12].

В последние два-три десятилетия в области технологической минералогии золота произошли значительные преобразования. Они связаны с разработкой новых, более чувствительных и информативных аналитических методов для диагностики золотосодержащих руд. В настоящее время для обнаружения и идентификации невидимого золота применяют несколько методов: электронный микрозонд; сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию (SEM/TEM); протонный и ионный микрозонд (PIXE/SIMS); лазерный микрозонд (TOF-LIMS); масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой с лазерной абляцией (LA-ICP-MS); автордиографию [6, 31].

Для каждого конкретного объекта необходимо подбирать наиболее эффективную комбинацию методов. Например, SIMS-анализ идеально подходит для количественного определения «невидимого» золота в обычных сульфидах и пирите. А метод TOF-LIMS – отличный инструмент для идентификации поверхностных образований наномасштаба [6]. Однако эти методы не являются универсальными, а в своей совокупности могут быть дорогостоящими и не всегда доступными. Кроме того, при их использовании остается проблема представительности образца.

Всех этих сложностей можно избежать, если использовать неразрушающие методы анализа, которые позволяют исследовать представительные пробы. К таким методам относится ИНАА [12].

Инструментальное нейтронно-активационное определение золота

В Институте химии ДВО РАН разработана установка ИНАА с калифорниевым источником нейтронов [32]. Установка включает зону активации и спектрометрический комплекс. Зона активации состоит из центрального канала, в котором находится радионуклидный источник нейтронов ^{252}Cf и 6 вертикальных облучательных каналов, предназначенных для загрузки проб. Блок замедлителя нейтронов выполнен из оргстекла, что дает возможность получить максимум потока нейтронов в месте расположения проб. Спектрометрический комплекс выполнен на основе коаксиального HPGe детектора. Установка ИНАА позволяет анализировать как твердые, так и жидкие пробы различного состава объемом до 100 мл.

Для определения золота в объектах золотокварцевых рудных и вулканогенных месторождений на установке ИНАА с радионуклидным источником Cf-252 были успешно аттестованы методики III категории, одобренные научным советом по аналитическим методам¹. Что позволило активно проводить поисково-разведочные работы практически во всех основных золотосодержащих регионах Дальнего Востока. Показано, что относительная среднеквадратичная погрешность ИНАА по 3 параллельным измерениям составляет: при диапазоне содержания золота 1–10 г/т – 11,8%; 10–100 г/т – 2,54%; 100–1000 г/т – 2,06% [19].

Методика ИНАА определения золота с использованием источника Cf-252 основана на реакции радиационного захвата (n, γ), в результате которой образуется радионуклид ^{198}Au . Наведенную активность образца регистрируют на гамма-спектрометре с полупроводниковым детектором. Интенсивность аналитической линии ^{198}Au с $E_\gamma = 412$ кэВ дает количественную информацию о содержании золота в пробе.

Однако чтобы расширить сферу применения метода ИНАА, необходимо анализировать объекты с разнообразным минеральным и элементным составом. В этом случае могут возникать погрешности измерений, которые можно разделить на две группы. Первая группа включает методические погрешности, связанные с геометрией потока нейтронов, неравномерным распределением микрокомпонентов по объему образца, его формой и пр. Вторая группа факторов относится к особенностям самих образцов: активное поглощение или рассеяние нейтронного потока матричными элементами пробы, протекание конкурирующих ядерных реакций, самопоглощение гамма-излучения при измерении наведенной активности, а также проблема при построении градуировочных зависимостей для различных геометрий измерения проб [33].

Наши исследования, проводимые на установке с радионуклидным источником Cf-252, показывают, что некоторые из ранее описанных факторов погрешности не оказывают существенного влияния на достоверность результатов, в то время как другие могут быть минимизированы. Например, наличие в образце углерода в количестве до 85 мас. % не влияет на результаты ИНАА [34]. Эффекты самоэкранирования нейтронов и самопоглощения гамма-лучей элементами образца можно учесть путем дополнительной калибровки [35]. В случае, когда в пробе присутствует большое количество сильно-активируемых элементов-примесей, таких как Na, Mn, As и Sb, которые значительно затрудняют определение следовых количеств целевых аналитов, можно использовать методы оптимизации времени активации и выдержки проб после облучения [36].

Учет факторов погрешности позволил адаптировать имеющиеся для золота аттестованные методики ИНАА III категории для широкого класса проб различного минерального состава (табл. 2). Полученные результаты были верифицированы на стандартных образцах черных сланцев и угольных зол, предоставленных Институтом геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, и стандартных образцах минерального сырья OREAS производства компании Ore Research & Exploration Pty Ltd (Австралия) [34]. Дубликаты для части образцов были проанализированы методом ИНАА на реакторе ВВР-М в Петербургском институте ядерной

¹ Инструкция НСАМ № 211-яф. Инструментальное нейтронно-активационное определение золота в пробах вулканогенных месторождений с использованием нейтронного источника на основе калифорния-252 / Мингео СССР. М., 1984. 18 с.; Инструкция НСАМ № 242-яф. Нейтронно-активационное определение золота в пробах золотокварцевых рудных месторождений с использованием калифорниевых источника и сцинтилляционного спектрометра / Мингео СССР. М., 1987. 8 с.

Таблица 2

Результаты нейтронно-активационного определения золота в отходах золотодобычи различного минерального состава

Объект	Минеральный состав проб	Кол-во проб	Содержание Au, г/т		
			Среднее	Max	Min
Илоотстойники россыпного месторождения, р. Нагима, Амурская область [37]	Алюмосиликаты	30	0,67	4,01±0,22	0,10±0,05
Илоотстойники экспериментальной лаборатории Амур КНИИ «Чалганы», Амурская область [38]	Магнетит, ильменит, гематит	20	45,7	119,0±2,9	15,4±1,3
Отходы золотодобычи, россыпное месторождение руч. Колчан, Хабаровский край [38]	Алюмосиликаты	27	1,91	9,3±2,3	<0,5
Отходы ШОУ ОАО «Прииск Соловьевский», Хабаровский край [38]	Алюмосиликаты	10	69	134,3±5,2	5,4±1,3
Отходы илоотстойника руч. Иликан, Хабаровский край [38]	Алевролиты и глинистые сланцы, кварц, полевые шпаты	6	0,68	2,8±0,5	0,54±0,27
Отходы старой золотодобычи в бассейнах рек Оротукан и Колыма, Магаданская область [38]	Алюмосиликаты, магнетит, ильменит, гематит, кварц	24	0,23	24,8±1,0	<0,5
Вскрышная порода Павловского разреза, Приморский край [38]	Кварц, мусковит и другие алюмосиликаты, циркон	20	0,18	1,51±0,28	0,10±0,05
Отходы ШОУ на россыпи Фадеевская, Приморский край [38]	Ильменит, гематит, кварц, окись олова, мусковит	10	15	89,4±8,5	1,2±0,2
Золошлаковые отходы предприятий энергетики, Приморский край [39]	Муллит, магнетит, кварц с примесью гематита, несгоревший уголь	58	0,08	0,44±0,11	<0,05

физики им. Б.П. Константинова. На основании приведенных данных выполнено сравнение результатов определения стратегически важных металлов в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока для двух различных вариантов ИНАА (реакторного и с радионуклидным источником ^{252}Cf). Проведенное сравнение показывает, что для большинства исследованных элементов наши данные хорошо согласуются с результатами, которые были получены на реакторе в ПИЯФ [34].

Перспективы развития минерально-сырьевой базы редких и редкоземельных элементов в России

Сегодня Россия обладает всеми необходимыми ресурсами редких металлов (РМ) и редкоземельных металлов (РЗМ). Запасы этих металлов в стране составляют 22 млн т, в то время как мировые ресурсы оцениваются в 130 млн т. Наша страна занимает второе место в мире по запасам РЗМ, уступая только Китаю.

Однако наша доля в мировой добыче РЗМ составляет всего лишь 1%. Это объясняется тем, что Китай, в отличие от России, имеет хорошо развитую индустрию, охватывающую все этапы: от добычи руды до ее переработки, создания готовой продукции и вторичной переработки. Такая сбалансированная система значительно стимулирует добычу РЗМ.

РМ и РЗМ встречаются в недрах в широком спектре минеральных форм, часто являясь попутными металлами, рассеянными в месторождениях черных и цветных металлов. Месторождения РЗМ, как правило, комплексные, и руда содержит множество сопутствующих нежелательных компонентов, таких как фосфор, железо, кремний и радиоактивные элементы. Это значительно усложняет работу с данными металлами, требуя их обнаружения, выделения и разделения [40].

Перечислим крупнейшие месторождения РЗМ в России.

Самым крупным по запасам является комплексное *Ловозёрское месторождение*, расположенное на Кольском полуострове в Мурманской области. Это единственное место в России и Арктике, где из руд РЗМ производится около 7 тыс. т концентрата в год. РЗМ добываются только из лопаритовых руд, в которых преобладают металлы цериевой группы. Среднее содержание суммы оксидов редких земель в рудах составляет 1,12% [22, 41]. Концентрат перерабатывается на Соликамском магниевом заводе, где реализуется проект «Разделение». К 2026 г. должно быть создано производство разделенных оксидов РЗМ [40, 42]. Кроме того, у Ловозёрского горно-обогатительного комбината имеется и другая сырьевая база – эвдиалитовая руда. Она богата РЗМ среднетяжелой группы, а также содержит сопутствующие элементы, такие как цирконий и графит [40]. Однако эффективных технологий для переработки этой руды пока не разработано ни в России, ни за рубежом.

Африканда – одно из крупнейших месторождений перовскит-титаномагнетитовых руд в мире, расположенное на Кольском полуострове в Мурманской области. Среди всех российских проектов по добыче полезных ископаемых оно ближе всего к началу освоения. По предварительным оценкам, ресурсы месторождения составляют 52 млн т диоксида титана, 863 тыс. т РЗМ и 303 тыс. т оксидов тантала и ниобия [43].

Томторское месторождение, расположенное в Арктической зоне Республики Саха (Якутия), является еще одним уникальным объектом. В настоящее время разведан только участок Буранный, где сосредоточено 0,7% российских запасов РЗМ. Основными компонентами руд являются ниобий, редкоземельные металлы и скандий. Особенностью этих руд является высокое содержание редкоземельных элементов – 7,98% суммы оксидов редких земель [42].

Еще одним примером стратегически важного сырья является скандий – один из самых дорогостоящих РМ, который имеет ограниченное потребление и производство. Его высокая цена обусловлена технологическими сложностями, которые возникают при его получении. Скандий не обладает значительными собственными месторождениями и относится к числу рассеянных элементов. Его добыча осуществляется в составе руд и месторождений других полезных ископаемых, где он выступает в роли попутного компонента. Чаще всего он встречается в виде изоморфной примеси, реже – в виде микроскопических включений в основных минеральных образованиях [44].

Минерально-сырьевую базу Sc составляют урановые руды и продукты их переработки, а также титано-магнетитовые, вольфрамовые и оловянные месторождения. Кроме того, источниками Sc являются россыпи рутил-ильменитовых руд и другие минералы, а также красные шламы, образующиеся на глиноземных предприятиях Урала [44]. Скандий содержится в Томторском месторождении и оловянных месторождениях Фестивальное и Правоурминское (Хабаровский край). В рудах Томторского месторождения оксид скандия присутствует в среднем в количестве 0,048%. На участке Буранный запасы кондиционных руд определены в объеме 0,6 тыс. т Sc. В рудах месторождений Фестивальное и Правоурминское содержание оксида скандия составляет 0,024 г/т, в касситерите – 2 г/т [45].

В СССР была разработана технология извлечения скандия из отходов оловянного и вольфрамового производства. Процесс осуществлялся на Новосибирском оловокомбинате, включая переработку импортных оловянных концентратов. Однако в 1990 г. производство было остановлено [46]. Следует отметить, что вольфрамитовые и касситеритовые руды и минералы могут содержать значительные количества скандия: 10–200 г/т – для вольфрамитов и 10–100 г/т – для касситеритов [47].

Применение многоэлементного ИНАА для определения РМ и РЗМ

Для определения РЗЭ было разработано множество аналитических методов. В первые годы широко использовались гравиметрический метод и полярографический метод. Позднее их дополнили современные инструментальные методы анализа: атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и ионная хроматография (ИХ). В последнее время для анализа следовых образцов стала использоваться более эффективная техника – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) [48].

Сравнение аналитических методов, приведенное в табл. 3 по данным [48], носит несколько упрощенный характер. На практике следует учитывать и другие факторы: природу матрицы, помехи от других РЗЭ, временные затраты, стоимость анализа и пр. Тем не менее метод ИНАА, базирующийся на ядерных свойствах определяемых элементов, отличается высокой селективностью, что делает его мощным инструментом для многоэлементного анализа [15].

При облучении образца потоком нейтронов в нем параллельно происходят многочисленные реакции захвата преимущественно тепловых нейтронов ядрами различных элементов. На рис. 2 представлены гамма-спектры пробы до и после недельного облучения нейтронами от радионуклидного источника ^{252}Cf . В гамма-спектре после активации можно различить как гамма-линии радионуклидов, образовавшихся в результате взаимодействия элементов образца с нейтронами, такие как ^{24}Na , ^{42}K , ^{46}Sc , ^{56}Mn , ^{140}La , ^{153}Sm , $^{152\text{m}}\text{Eu}$, ^{165}Dy , $^{187\text{W}}$, так и естественные радиоактивные элементы, изначально содержащиеся в образце, такие как ^{40}K , ^{208}Tl , ^{208}Ac , ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Pb и др. Использование полупроводникового детектора с высокой разрешающей способностью позволяет идентифицировать из множества линий гамма-линии интересующих элементов и проводить многоэлементный анализ. Как правило, можно одновременно определить более 30 элементов в большинстве типов образцов без необходимости их химической обработки [18].

На сертифицированных образцах минерального сырья разного состава был проведен расчет предела обнаружения некоторых элементов на установке ИНАА с источником ^{252}Cf . Результаты показали, что для многих элементов метод позволяет определять содержание стратегически важных элементов в природных объектах на уровне ниже кларка (табл. 4). При необходимости предел обнаружения можно дополнительно снизить, увеличивая продолжительность измерения образцов. А для долгоживущего изотопа ^{46}Sc можно значительно увеличить время активации – вплоть до 3–4 недель.

Таблица 3

Сравнение аналитических характеристик ИНАА и других аналитических методов при определении РМ и РЗМ [48]

Характеристика	ИНАА	Другие методы анализа
Чувствительность	+ / –	МС-ИСП +++
Отсутствие влияния фона	+	АЭС-ИСП, ААС +
Недеструктивность	+++	АЭС-ИСП, ААС, РФА +
Отсутствие матричных эффектов	+++	МС-ИСП, ААС, РФА –
Многоэлементность	+	МС-ИСП +
Точность, метрологические принципы	+++	МС-ИСП, ААС +
Отсутствие зависимости от химического состояния	+++	РФА ++

Примечание. – = плохо, + = удовлетворительно; ++ = хорошо; +++ = замечательно.

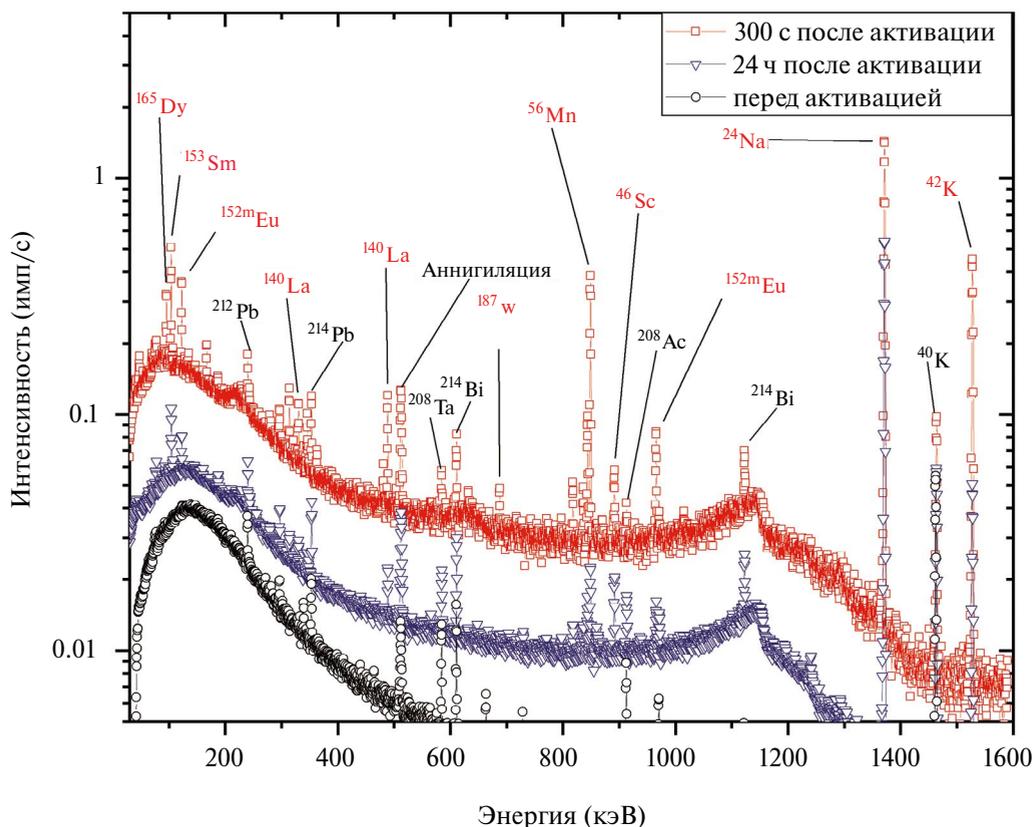


Рис. 2. Пример гамма-спектров графитизированного кальцифера: ∇ – через 300 с после облучения; \square – через 24 ч после облучения; \circ – перед облучением, гамма-фон от естественных радионуклидов в образце [34]

Таблица 4
Приблизительные значения предела обнаружения ряда элементов для метода ИНАА с радионуклидным источником нейтронов ^{252}Cf [34]

Элемент	C_{\min} , г/т	Кларк для бурых углей*, г/т	Кларк для черных сланцев, г/т	Кларк для континентальной коры, г/т
Au	0,05±0,01	0,0030±0,0006	0,0076±0,0039	1,5
Sc	3,1±0,5	4,1±0,2	11,0±0,5	14,0
La	1,0±0,3	10,0±0,5	28±2	31,0
Ce	53±16	22±1	58±6	63,0
Sm	0,12±0,03	1,9±0,1	4,6±0,3	4,7
Eu	0,07±0,02	0,50±0,02	1,0±0,4	1,0
Dy	1,6±0,4	2,0±0,1	2,7±0,2	3,9

*В данном случае имеются в виду средние мировые значения содержания микроэлементов в черных сланцах и углях.

Результаты проведенных исследований демонстрируют, что установка ИНАА с источником ^{252}Cf может быть эффективным инструментом для решения широкого спектра задач по определению содержания РМ и РЗМ в минеральном сырье и техногенных отходах

различного состава. В качестве примера результаты исследований черных сланцев Прибалтийского палеобассейна приведены в работе [49], графитоносных метаморфических пород юга Дальнего Востока – в работе [34] и представлены в табл. 5.

Облучение проб в ядерном реакторе позволяет обнаружить скандий на уровне около 0,1–0,5 г/т. Тем не менее даже для установки с радионуклидным источником нейтронов предел обнаружения Sc составляет примерно 2–3 г/т, что ниже кларка для данного элемента и вполне достаточно для решения многих аналитических задач. Кроме того, длительный период полураспада радионуклида ^{46}Sc ($T_{1/2} = 83,8$ дня) позволяет использовать этот изотоп в качестве радиоактивной метки для контроля за процессами концентрирования Sc в промежуточных продуктах [39]. Пример результатов определения Sc в золошлаковых отходах методом ИНАА представлен в табл. 6.

В горных породах Sc в основном находится в рассеянном состоянии, распределяясь в минералах, формирующих породу. Одним из важных преимуществ метода ИНАА является возможность анализировать пробы в их первоначальном виде, без какой-либо предварительной подготовки (например, растирания). Это позволило нам проанализировать отдельные зерна мономинеральных проб касситерита, вольфрамита и халькопирита, взятые из

Таблица 5

Содержание РЗЭ и Au в графитоносных метаморфических породах юга Дальнего Востока по данным ИНАА, г/т [34]

Горная порода, (номер образца)	Sc	La	Sm	Eu	Dy	Au
Кварц-серицит-графитовый сланец (БМ-23)	20,9	22,7	3,08	1,30	6,45	<0,05
Биотит-графитовый гнейс (АР-22/3)	10,6	31,2	5,07	1,60	3,30	<0,05
Графитизированный кальцифир (АР-22/4)	17,7	31,4	5,18	1,67	2,94	0,06
Графитистый кристаллосланец (АР-24)	14,2	23,7	5,34	1,25	3,27	<0,05
Кларк для черных сланцев	11,0	28,0	4,60	1,00	2,70	0,0049

Таблица 6

Содержание Sc в золошлаковых отходах с полигонов угольных электростанций Приморского края по данным ИНАА [39]

Объект исследования	Количество проб	Среднее C_{Sc} , г/т	Max C_{Sc} , г/т	Min C_{Sc} , г/т
ТЭЦ-2, г. Владивосток	25	27,0	52,7	9,6
ТЭЦ, г. Большой Камень	15	25,7	51,2	9,4
ТЭЦ, г. Арсеньев	15	21,9	40,3	11,0
ТЭЦ, г. Артём	15	23,2	44,5	14,1
ТЭЦ, г. Партизанск	10	18,3	52,1	5,1
ГРЭС, Лучегорск	10	23,4	35,7	11,6
Итого	90	23,3	52,7	5,1

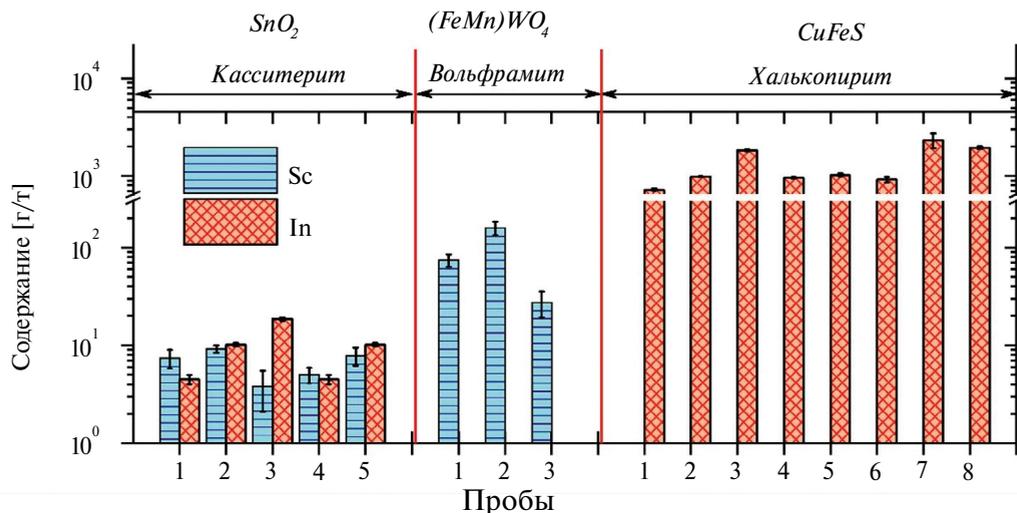


Рис. 3. Результаты нейтронно-активационного определения Sc и In в мономинеральных фракциях, выделенных из отходов оловянной добычи [50]

прожилков оловорудных месторождений Дальневосточного региона (рис. 3). Минералами, в которых Sc обычно концентрируется, являются касситерит и вольфрамит.

Заключение

Метод ИНАА незаменим в исследованиях образцов окружающей среды и часто применяется для получения данных о составе геологических образцов. Этот метод широко используется в исследованиях, где требуется неразрушающий анализ образцов или высокая чувствительность по конкретному элементу. Важно отметить, что для проведения анализа не требуется сложных процедур разложения образцов и отделения аналита, что позволяет избежать проблем, связанных с растворением, загрязнением и потерями. Как правило, метод обеспечивает надежные результаты в разумные сроки. Благодаря точности и надежности ИНАА обычно считается референсным методом, который выбирают при разработке новых процедур, или когда другие методы дают несогласованные результаты.

По причине того что нейтроны воздействуют на ядро атома, а не на его электронную оболочку, метод ИНАА позволяет определять общее содержание элементов, независимо от их степени окисления и химической формы. Кроме того, метод позволяет анализировать представительные пробы большой массы. Именно поэтому ИНАА является незаменимым инструментом для определения золота. Без точных сведений о содержании драгоценного металла в образцах невозможно разработать более эффективные методы извлечения золота, особенно если речь идет о тонкодисперсных частицах в рудах.

Метод ИНАА, реализованный на установке с радионуклидным источником ^{252}Cf , хоть и уступает по интенсивности потока нейтронов и, следовательно, чувствительности ядерному реактору, позволяет с высокой точностью определять низкие концентрации стратегически важных металлов, таких как V, Sc, In, La, Sm, Eu, Dy, Au, U и др. Предел обнаружения метода сравним с кларком для этих элементов. Проводимые исследования подтверждают возможность эффективного определения стратегических металлов в различных типах минерального сырья, включая сланцевые породы, золошлаковые отходы ТЭЦ, отходы оловообогатения, а также мономинеральные пробы и др.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Laznicka P. *Giant Metallic Deposits: Future Sources of Industrial Metals*. New York: Springer, 2010. 949 p. DOI: 10.1007/978-3-642-12405-1.
2. Vind J., Tamm K. Review of the extraction of key metallic values from black shales in relation to their geological and mineralogical properties // *Miner. Eng.* 2021. Vol. 174. P. 107271. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107271.
3. Hu Y., You M., Liu G., Dong Z., Jiao F., Meng Y. The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues // *Energies*. 2021. Vol. 14, No. 15. P. 4710. DOI: 10.3390/en14154710.
4. Проблемы россыпной золотодобычи // *Добывающая промышленность*. 2024. № 6 (48). С. 40–42. URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/12/DP_6_2024.pdf (дата обращения: 15.04.2025).
5. МСБ золота в России: запасы есть, но ГРП необходимы // *Добывающая промышленность*. 2024. № 4 (46). С. 138–143. URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/08/DP_42024.pdf (дата обращения: 15.04.2025).
6. Захаров Б.А., Меретуков М.А. *Золото: упорные руды*. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2013. 452 с.
7. Быховский Л.З., Потанин С.Д., Котельников Е.И. О перспективе и очередности освоения минерально-сырьевого потенциала редкоземельного и скандиевого сырья России // *Разведка и охрана недр*. 2016. № 8. С. 3–8.
8. Смагунов Н.В. *Исследование форм и пределов вхождения золота в минералы и неорганические кристаллы / автореф. дис. ... канд. хим. наук*. Иркутск, 2007. 20 с.
9. Fayyaz A., Baig M.A., Waqas M., Liaqat U. Analytical Techniques for Detecting Rare Earth Elements in Geological Ores: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), MFA-LIBS, Thermal LIBS, Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometry, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy // *Miner.* 2024. Vol. 14, No. 10. P. 1004. DOI: 10.3390/min14101004.
10. Balaram V. Advances in analytical techniques and applications in exploration, mining, extraction, and metallurgical studies of rare earth elements // *Miner.* 2023. Vol. 13, No. 8. P. 1031.
11. Pinto F.G., Junior R.E., Saint'Pierre T.D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review // *Anal. Lett.* 2012. Vol. 45, No. 12. P. 1537–1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778.
12. Silachyov I., Glagolev V.A., Kokkuzova M.N. Gold content determination in small core-samples by instrumental neutron activation analysis // *Int. Jour. of Bio. and Chem.* 2024. Vol. 17, No. 1. P. 78–88. DOI: 10.26577/IJBCh2024v17i1-a9.
13. Balaram V., Subramanyam K.S.V. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance // *Adv. in Sample Prep.* 2022. Vol. 1. P. 100010. DOI: 10.1016/j.sampre.2022.100010.
14. Balaram V. Analytical methods for gold and other precious metals in exploration studies // *J. Appl. Geochem.* 2008. Vol. 10. P. 545–562.
15. Das D.D., Sharma N., Chawla P.A. Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2024. Vol. 54, No. 7. P. 2450–2466. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841.
16. Cui T., Yu M., Yang Y. The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source // *Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. Section A*. 2023. Vol. 1048. P. 167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878.
17. Музафаров А.М., Мустафоев М.А., Кулматов Р.А., Шарафутдинов У.З. Анализ золота и сопутствующих элементов в ионообменных смолах с помощью инструментального нейтронно-активационного метода // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2021. № 3-1. С. 110–118. DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_110.
18. Chambhare N.M., Ghaywat S.D., Lohiya J. Recent basic advances of neutron activation analysis // *J. of Global Trends in Pharm. Sci.* 2021. Vol. 12, No. 4. P. 9873–9887.
19. Сарин С.А., Иваненко В.В. Ядерно-физический анализ золотосодержащего минерального сырья // *Вестн. ДВО РАН*. 2009. № 2. С. 129–133.
20. Dalvi A.A., Swain K.K., Verma R. Comparison and statistical evaluation of neutron activation methodologies for the determination of gold in copper concentrate // *Analyt. Methods*. 2015. Vol. 7, No. 9. P. 3833–3840. DOI: 10.1039/C4AY03054K.

21. Greenberg R. Pushing the limits of N Accuracy, uncertainty and detection limits // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2008. Vol. 278, No. 2. P. 231–240. DOI: 10.1007/s10967-008-9101-7.
22. Волков А.В. Богатство арктических недр // *Золото и технологии*. 2019. № 1 (43). С. 46–55.
23. Антонов А.Е. Сверхкрупные месторождения золота России и Узбекистана: перспективы новых открытий // *Золото и технологии*. 2020. № 4 (50). С. 30–38.
24. Волков А.В. Перспективы освоения месторождений стратегических металлов в Арктической зоне Республики Саха (Якутия) // *Золото и технологии*. 2020. № 1 (47). С. 50–58.
25. Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits // *Minerals*. 2020. Vol. 10, No. 4. P. 339. DOI: 10.3390/min10040339.
26. Gas'kov I.V. Major impurity elements in native gold and their association with gold mineralization settings in deposits of Asian folded areas // *Rus. Geol. and Geophys.* 2017. Vol. 58, No. 9. P. 1080–1092. DOI: 10.1016/j.rgg.2017.08.004.
27. Санакулов К., Эргашев У.А., Хамроев И.О., Фузайлов О.У. Новый подход к вопросу классификации упорных золотосодержащих руд на примере месторождений Кызылкумов // *Цветные металлы*. 2023. № 9. DOI: 10.17580/tsm.2023.09.02.
28. Кузнецова И.В., Дементенко А.И. О микро- и наноразмерном золоте в корках выветривания золотоносных территорий (на примере участка минерализации в бассейне р. Адамиха, Приамурье) // *Георесурсы*. 2023. Т. 25, № 3. С. 191–197. DOI: 10.18599/grs.2023.3.22.
29. Высоцкий И.В., Ковалев С.Г. Проблема достоверности определений благородных металлов // *Геологический сборник*. 2009. № 8. С. 145–153.
30. Хван А.Б. К вопросу о крупности золота в золотосодержащих рудах // *Горный вестник Узбекистана*. 2017. Т. 69, № 2. С. 33–38.
31. Vikentyev I.V. Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals // *Geology of Ore Deposits*. 2015. Vol. 57. P. 237–265.
32. Shilo N.A., Ippolitov E.G., Ivanenko V.V., Kustov B.N., Zhelezov V.V., Aristov G.N., Kondrat'ev N.B. Instrumental neutron activation determination of gold in mineral raw materials using a californium neutron source // *J. of Radioanal. Chem.* 1983. Vol. 79. P. 309–316. DOI: 10.1007/BF02518941.
33. Liu Y., Wan B., Xue D. Sample digestion and combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks // *Molecules*. 2019. Vol. 24, No. 9. P. 1778. DOI: 10.3390/molecules24091778.
34. Ivannikov S.I., Ivanov V.V., Markin N.S., Ruslan A.V., Zemskova L.A. Determination of Strategic Metals in Graphitic Formations by the Methods of Neutron Activation Analysis with a Californium Source // *Inorganic Materials*. 2024. Vol. 60, No. 3. P. 317–327. DOI: 10.1134/S0020168524700390.
35. Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zhelezov V. Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252 // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2023. Vol. 332, No. 9. P. 3753–3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z.
36. Kurbanov B., Jurakulov A., Khushvaktov N., Khaydarov A. Improvement of instrumental neutron activation technique of elemental composition analysis // *AIP Conference Proceedings*. AIP Publishing, 2025. Vol. 3268, No. 1. P. 020034. DOI: 10.1063/5.0260556.
37. Агеев О.А., Медков М.А., Иванников С.И., Юдаков А.А. Перспективы золотодобычи из техногенных объектов месторождения Нагима // *Цветные металлы*. 2015. № 3. С. 78–84. DOI: 10.17580/tsm.2015.03.16.
38. Иванников С.И. Извлечение, концентрирование и нейтронно-активационное определение золота применительно к техногенным объектам Дальневосточного региона / дис. ... канд. хим. наук. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. Владивосток, 2013.
39. Ivannikov S., Markin N., Polyakova N., Shashina J., Shlyk D., Zemskova L. Determination of scandium in ash and slag wastes and products of their processing by instrumental neutron activation analysis // *Radiochimica Acta*. 2023. Vol. 111, No. 4. P. 283–289. DOI: 10.1515/ract-2022-0078.
40. Редкие металлы и редкоземельные металлы: время переходить от слов к действиям // *Добывающая промышленность* 2024. № 5 (47). С. 64–72. URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/10/DP_5_2024.pdf (дата обращения: 15.04.2025).
41. Волков А.В. Актуальные проблемы развития минерально-сырьевой базы Арктической зоны России // *Золото и технологии*. 2024. № 1 (63). С. 20–29.
42. Редкоземелье: звенья в цепочке // *Добывающая промышленность*. 2024. № 3 (45). С. 52–56. URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/06/dp32024.pdf> (дата обращения: 15.04.2025).

43. Африканда: здесь будет жарко // Добывающая промышленность. 2024. № 1 (43). С. 58–62. URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/02/dp12024.pdf> (дата обращения: 15.04.2025).
44. Спорыхина Л.В., Быховский Л.З., Чернова А.Д. Сырьевая база рассеянных элементов России: состояние и использование // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2020. № 2. С. 23–34.
45. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Стратегическая оценка возможностей освоения. Хабаровск: Институт горного дела ДВО РАН, 2017. 820 с.
46. Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СРГ // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 5. С. 27–32.
47. Янин Е.П. Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2007. № 8. С. 70–90.
48. El-TaHER A. Nuclear analytical techniques for detection of rare earth elements // J. of Rad. and Nucl. App. 2018. Т. 3, № 1. С. 53–64. DOI: 10.18576/jma/030107.
49. Иванников С.И., Иванов В.В., Маркин Н.С., Земскова Л.А. Оценка содержания ценных микроэлементов в черных сланцах методом ИНАА с калифорниевым источником нейтронов // Сборник докладов XI Международной научно-практической конференции «Развитие урановой и редкоземельной промышленности». 16–18 мая 2024 г. Алматы: Казатомпром: КБТУ, 2024. С. 91–93.
50. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zvereva V.P., Frolov K.R., Zemskova L.A. Scandium in Mining Enrichment Waste (Russian Far East) // Russian Journal of General Chemistry. 2023. Vol. 93, No. 13. P. 3304–3310. DOI: 10.1134/S1070363223130054.

REFERENCES

- Laznicka P. Giant Metallic Deposits: Future Sources of Industrial Metals. New York: Springer; 2010. 949 p. DOI: 10.1007/978-3-642-12405-1.
- Vind J., Tamm K. Review of the extraction of key metallic values from black shales in relation to their geological and mineralogical properties. *Min. Eng.* 2021;174. 107271. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107271.
- Hu Y., You M., Liu G., Dong Z., Jiao F., Meng Y. The potential utilizing of critical element from coal and combustion residues. *Energies.* 2021;14:4710. DOI: 10.3390/en14154710.
- Problemy rossypnoj zolotodobychi = [Problems of alluvial gold mining]. *Dobyyayushchaya Promyshlennost'*. 2024;(48):40–42. (In Russ.). URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/12/DP_6_2024.pdf (date of access: April 25, 2025).
- MSB zolota v Rossii: zapasy est', no GRR neobhodimy = [Gold mining in Russia: there are reserves, but exploration is necessary]. *Dobyyayushchaya Promyshlennost'*. 2024;(46):138–143. (In Russ.). URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/08/DP_42024.pdf (date of access: April 20, 2025).
- Zaharov B.A. Meretukov M.A. Zoloto: upornye rudy = [Gold: refractory ores]. Moscow: Ore and Metals Publishing House; 2013. 452 p. (In Russ.).
- Byhovskij L.Z., Potanin S.D., Kotel'nikov E.I. O perspektive i ocherednosti osvoeniya mineral'no-syr'evogo potenciala redkozemel'nogo i skandievogo syr'ya Rossii = [On the prospects and priorities for the development of the mineral resource potential of rare earth and scandium raw materials in Russia]. *Prosp. and Protect. of Min. Res.* 2016;(8):3–8. (In Russ.).
- Smagunov N.V. Issledovanie form i predelov vhozhdeniya zolota v mineraly i neorganicheskie kristally = [Study of forms and limits of gold in minerals and inorganic crystals: autoref. diss. Candidate of Chemical Sciences.]. Irkutsk; 2007. 20 p. (In Russ.).
- Fayyaz A., Baig M.A., Waqas M., Liaqat U. Analytical Techniques for Detecting Rare Earth Elements in Geological Ores: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), MFA-LIBS, Thermal LIBS, Laser Ablation Time-of-Flight Mass Spectrometry, Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy, Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer, and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy. *Minerals.* 2024;14:1004. DOI: 10.3390/min14101004.
- Balaram V. Advances in analytical techniques and applications in exploration, mining, extraction, and metallurgical studies of rare earth elements. *Minerals.* 2023;13:1031.
- Pinto F.G., Junior R.E., Saint'Pierre T.D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review. *Anal. Lett.* 2012;45:1537–1556. DOI: 10.1080/00032719.2012.677778.

12. Silachyov I., Glagolev V.A., Kokkuzova M.N. Gold content determination in small core-samples by instrumental neutron activation analysis. *International Journal of Biology and Chemistry*. 2024;(17):78–88. DOI: 10.26577/IJBCh2024v17i1-a9.
13. Balaram V., Subramanyam K.S.V. Sample preparation for geochemical analysis: Strategies and significance. *Advances in Sample Preparation*. 2022;(1):100010. DOI: 10.1016/j.sampre.2022.100010.
14. Balaram V. Analytical methods for gold and other precious metals in exploration studies. *J. Appl. Geochem.* 2008;10:545–562.
15. Das D.D., Sharma N., Chawla P.A. Neutron activation analysis: An excellent nondestructive analytical technique for trace metal analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. 2024;54:2450–2466. DOI: 10.1080/10408347.2023.2178841.
16. Cui T., Yu M., Yang Y. The epithermal neutron activation analysis of mineral ores driven by an electron linear accelerator-based photoneutron source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2023;(1048):167878. DOI: 10.1016/j.nima.2022.167878.
17. Muzafarov A.M., Mustafoev M.A., Kulmatov R.A., Sharafutdinov U.Z. Analiz zolota i sopushtvuyushchih elementov v ionoobmennyyh smolakh s pomoshch'yu instrumental'nogo neytronno-aktivacionnogo metoda = [Analysis of gold and related elements in ion-exchange resins using the instrumental neutron activation method]. *Mining Inform. and Analyt. Bull.* 2021;(3-1):110–118. (In Russ.). DOI: 10.25018/0236_1493_2021_31_0_110.
18. Chambhare N.M., Ghaywat S.D., Lohiya J. Recent basic advances of neutron activation analysis. *Journal of Global Trends in Pharmaceutical Sci.* 2021;(12):9873–9887.
19. Sarin S.A., Ivanenko V.V. Yaderno-fizicheskij analiz zolotosoderzhashchego mineral'nogo syr'ya = [Nuclear and physical analysis of gold-bearing mineral raw materials]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2009;(2):129–133. (In Russ.).
20. Dalvi A.A., Swain K.K., Verma R. Comparison and statistical evaluation of neutron activation methodologies for the determination of gold in copper concentrate // *Analytical Methods*. 2015;(7):3833–3840. DOI: 10.1039/C4AY03054K.
21. Rodríguez N., Yoho M., Landsberger S. Determination of Ag, Au, Cu and Zn in ore samples from two Mexican mines by various thermal and epithermal NAA techniques. *J. of Radioanal. and Nuc. Chem.* 2016;(307):955–961. DOI: 10.1007/s10967-015-4277-0.
22. Volkov A.V. Bogatstvo Arkticheskikh nedr = [The richness of the Arctic subsoil]. *Gold and Technology*. 2019;(43):46–55. (In Russ.).
23. Antonov A.E. Sverhkrupnye mestorozhdeniya zolota Rossii i Uzbekistana: perspektivy novykh otkrytij = [Ultra-large gold deposits in Russia and Uzbekistan: prospects for new discoveries]. *Gold and Technology*. 2020;50:30–38. (In Russ.).
24. Volkov A.V. Perspektivy osvoeniya mestorozhdenij strategicheskikh metallov v Arkticheskoy zone Respubliki Saha (Yakutiya) = [Prospects for the development of strategic metal deposits in the Arctic zone of the Republic of Sakha (Yakutia)]. *Gold and Technology*. 2020;47:50–58. (In Russ.).
25. Large R.R., Maslennikov V.V. Invisible gold paragenesis and geochemistry in pyrite from orogenic and sediment-hosted gold deposits. *Minerals*. 2020;10:339. DOI: 10.3390/min10040339.
26. Gas'kov I.V. Major impurity elements in native gold and their association with gold mineralization settings in deposits of Asian folded areas. *Russian Geology and Geophysics*. 2017;58:1080–1092. DOI: 10.1016/j.rgg.2017.08.004.
27. Sanakulov K., Ergashev U. A., Hamroev I.O., Fuzajlov O.U. Novyj podhod k voprosu klassifikacii upornykh zolotosoderzhashchih rud na primere mestorozhdenij = [A new approach to the classification of stubborn gold-bearing ores using the example of the Kyzylkum deposits]. *Non-ferrous Metals*. 2023;(9). (In Russ.). DOI: 10.17580/tsm.2023.09.02.
28. Kuznecova I.V., Dementienko A.I. O mikro i nanorazmernom zolote v korah vyvetriviya zolotonosnykh territorij (na primere uchastka mineralizacii v bassejne r. Adamiha, Priamur'e) = [On micro and nanoscale gold in the weathering crusts of gold-bearing territories (on the example of a mineralization site in the Adamikha River basin, Amur region)]. *Georesursy*. 2023;(25):191–197. (In Russ.). DOI: 10.18599/grs.2023.3.22.
29. Vysockij I.V., Kovalev S.G. Problema dostovernosti opredelenij blagorodnykh metallov = [The problem of the reliability of definitions of precious metals]. *Geological Collection*. 2009;(8):145–153. (In Russ.).

30. Hvan A.B. K voprosu o krupnosti zolota v zolotosoderzhashchih rudah = [To the question of gold coarseness in gold-bearing ores]. *Mining Bulletin of Uzbekistan*. 2017;69:33–38. (In Russ.).
31. Vikentyev I.V. Invisible and microscopic gold in pyrite: Methods and new data for massive sulfide ores of the Urals. *Geology of Ore Deposits*. 2015;57:237–265.
32. Shilo N.A., Ippolitov E.G., Ivanenko V.V., Kustov B.N., Zheleznov V.V., Aristov G.N., Kondrat'ev N.B. Instrumental neutron activation determination of gold in mineral raw materials using a californium neutron source. *Journal of Radioanalytical Chemistry*. 1983;79:309–316. DOI: 10.1007/BF02518941.
33. Liu Y., Wan B., Xue D. Sample digestion and combined preconcentration methods for the determination of ultra-low gold levels in rocks. *Molecules*. 2019;24:1778. DOI: 10.3390/molecules24091778.
34. Ivannikov S.I., Ivanov V.V., Markin N.S., Ruslan A.V., Zemskova L.A. Determination of Strategic Metals in Graphitic Formations by the Methods of Neutron Activation Analysis with a Californium Source. *Inorganic Materials*. 2024;60:317–327. DOI: 10.1134/S0020168524700390.
35. Ivannikov S., Markin N., Golub A., Zheleznov V. Determination of uranium-238 in solid materials of various compositions by instrumental neutron activation analysis with a radionuclide neutron source based on Cf-252. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2023;332:3753–3761. DOI: 10.1007/s10967-023-09076-z.
36. Kurbanov B., Jurakulov A., Khushvaktov N., Khaydarov A. Improvement of instrumental neutron activation technique of elemental composition analysis. *AIP Conference Proceedings*. 2025;3268:020034. DOI: 10.1063/5.0260556.
37. Ageev O.A., Medkov M.A., Ivannikov S.I., Yudakov A.A. Prospects of gold mining from technogenic objects deposit “Nagima”. *Non-ferrous Metals*. 2015;(3):78–84. (In Russ.). DOI: 10.17580/tsm.2015.03.16.
38. Ivannikov S.I. Izvlechenie, koncentrirovaniye i nejtronno-aktivacionnoye opredeleniye zolota primenitel'no k tekhnogennym ob'ektam Dal'nevostochnogo regiona = [Extraction, concentration and neutron activation determination of gold in relation to man-made objects in the Far Eastern region]. Vladivostok; 2013. 138 p. (In Russ.).
39. Ivannikov S., Markin N., Polyakova N., Shashina J., Shlyk D., Zemskova L. Determination of scandium in ash and slag wastes and products of their processing by instrumental neutron activation analysis. *Radiochimica Acta*. 2023;111:283–289. DOI: 10.1515/ract-2022-0078.
40. Redkie metally i redkozemel'nye metally: vremya perekhodit' ot slov k dejstviyam = [Rare metals and rare earths: it's time to move from words to actions]. *Extractive Industry*. 2024;47:64–72. (In Russ.). URL: https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/10/DP_5_2024.pdf (accessed on 25.04.2025).
41. Volkov A.V. Aktual'nye problemy razvitiya mineral'no-syr'evoy bazy Arkticheskoy zony Rossii = [Actual problems of the development of the mineral resource base of the Arctic zone of Russia]. *Gold and Technology*. 2024;63:20–29. (In Russ.).
42. Redkozemel'e: zven'ya v cepochke = [Rare Earths: links in the chain]. *Extractive Industry*. 2024;45:52–56. (In Russ.). URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/06/dp32024.pdf> (date of access: April 25, 2025).
43. Afrikanda: zdes' budet zharko = [Afrikanda: it's going to be hot here]. *Extractive Industry*. 2024;43:58–62. (In Russ.). URL: <https://dprom.online/wp-content/uploads/2024/02/dp12024.pdf> (date of access: April 25, 2025).
44. Sporykhina L.V., Bykhovsky L.Z., Chernova A.D. Syr'evaya baza rasseyannyh elementov Rossii: sostoyaniye i ispol'zovaniye = [The raw material base of Russia's dispersed elements: condition and usage]. *Mineral Resources of Russia. Economics and Management*. 2020;(2):23–34. (In Russ.).
45. Arhipov G.I. Mineral'nye resursy gornorudnoj promyshlennosti Dal'nego Vostoka. Strategicheskaya ocenka vozmozhnostej osvoeniya = [Mineral resources of the mining industry of the Far East. Strategic assessment of development opportunities]. Khabarovsk: Institute of Mining Engineering FEB RAS; 2017. 820 p. (In Russ.).
46. Bykhovsky L.Z., Arkhangelskaya V.V., Tiginov L.P., Anufrieva S.I. Perspektivy osvoeniya mineral'no-syr'evoy bazy i razvitiya proizvodstva skandiya v Rossii i drugih stranah SRG = [Prospects for the development of the mineral resource base and the development of scandium production in Russia and other CIS countries]. *Mineral Resources of Russia. Economics and Management*. 2007;(5):27–32. (In Russ.).
47. Yanin E.P. Skandiy v okruzhayushchej srede (rasprostranennost', tekhnogennyye istochniki, vtorichnyye resursy) = [Scandium in the environment (prevalence, man-made sources, secondary resources)]. *Environm. and Natural Res. Issues*. 2007;(8):70–90. (In Russ.).

48. El-TaHER A. Nuclear analytical techniques for detection of rare earth elements. *Journal of Radiation and Nuclear Applications*. 2018;(3):53–64. DOI: 10.18576/jrna/030107.
49. Ivannikov S.I., Ivanov V.V., Markin N.S., Zemskova L.A. Assessment of the content of valuable trace elements in black shales by the INAA method with a California neutron source. *Almaty: Kazatomprom: KBTU*; 2024. P. 91–93. (In Russ.).
50. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zvereva V.P., Frolov K.R., Zemskova L.A. Scandium in Mining Enrichment Waste (Russian Far East). *Russian Journal of General Chemistry*. 2023;(93):3304–3310. DOI: 10.1134/S1070363223130054.

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Научная статья
УДК 550.4:553+553.41
DOI: 10.7868/S3034530825040113

Разработка методов пробоподготовки шлихов титаноносных россыпей для извлечения полезных компонентов (Сихотэ-Алинь, Приморье)

В.П. Молчанов✉, А.А. Юдаков

Владимир Петрович Молчанов

кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток, Россия
vpmol@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7206-356X>

Александр Алексеевич Юдаков

доктор технических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4261-6615>

Аннотация. Выполнены исследования по отработке технологического процесса пробоподготовки кондиционных титаноносных песков из россыпей ультрабазитов Сихотэ-Алинского орогенного пояса к металлургическому переделу. Изучены вещественный состав, терморфные свойства основных и попутных минералов. Определен реестр полезных компонентов (титан, золото, платина, редкие и редкоземельные элементы и др.), представляющих промышленный интерес. Применение разработанной методики пробоподготовки позволило довести золотоильменитовое сырье до промышленных требований с соблюдением ресурсосберегающих принципов и без нанесения урона окружающей среде.

Ключевые слова: стратегические металлы, золотоильменитовые россыпи, обогащение, гравитация, электромагнитная сепарация, ультрабазиты, Сихотэ-Алинский орогенный пояс, Приморье

Для цитирования: Молчанов В.П., Юдаков А.А. Разработка методов пробоподготовки шлихов титаноносных россыпей для извлечения полезных компонентов (Сихотэ-Алинь, Приморье) // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 138–145. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040113>

Финансирование. Исследование технологии пробоподготовки шлихов для извлечения стратегических металлов выполнено за счет государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2023-0002. Изучение минералогии и геохимии шлиховых проб выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-17-00093.

Original article

Development of methods for sample preparation of titanium-bearing placer slurry for extraction of useful components (Sikhote-Alin, Primorye)

V.P. Molchanov, A.A. Yudakov

Vladimir P. Molchanov

Candidate of Sciences in Geology and Mineralogy, Leading Researcher
Far Eastern Geological Institute, FEB RAS, Vladivostok, Russia
vpmol@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7206-356X>

Alexander A. Yudakov

Doctor of Sciences in Technique, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4261-6615>

Abstract. Research has been carried out on the development of the technological process of sample preparation of conditioned titanium-bearing sands from placers of ultrabasites of the Sikhote-Alin orogenic belt for metallurgical processing. The material composition and thermomorphic properties of the main and associated minerals have been studied. A register of useful components (titanium, gold, platinum, rare and rare earth elements, etc.) of industrial interest has been determined. The application of the developed sample preparation methodology made it possible to bring gold-ilmenite raw materials up to industrial requirements in compliance with resource-saving principles and without causing damage to the environment.

Keywords: strategic metals, gold-ilmenite placers, enrichment, gravity, electromagnetic separation, ultrabasites, Sikhote-Alin orogenic belt, Primorye

For citation: Molchanov V.P., Yudakov A.A. Development of methods for sample preparation of titanium-bearing placer slurry for extraction of useful components (Sikhote-Alin, Primorye). *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):138-145. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040113>

Funding. The study of the technology of sample preparation of concentrates for the extraction of strategic metals was carried out at the expense of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic N 0205-2023-0002. The study of the mineralogy and geochemistry of concentrate samples was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation N 23-17-00093.

Введение

С развитием наукоемких технологий области применения и объемы потребления стратегических металлов в нашей стране постоянно расширяются. В связи с этим совершенно очевидна необходимость развития ресурсного потенциала критически важных полезных ископаемых, в том числе и за счет открытия новых и переоценки малоизученных объектов. Издавна к стратегическим металлам относят твердые виды полезных ископаемых, существенные для национальной безопасности. Так, золото обеспечивает финансовую безопасность государства. В последние годы другие металлы приобрели критическую важность для многих промышленных отраслей. Перейдя из категории экзотических металлов

в стратегические ресурсы, они оказались крайне востребованными технологиями будущего: редкоземельные элементы для производства мобильных телефонов, компьютеров, а титан – для применения в медицине, авиастроении, космической технике и т.д. В конце прошлого века в зарубежной литературе появились понятия «критические металлы» и «критическое минеральное сырье», прочно утвердившиеся в экономике ведущих промышленно развитых стран. Они включают твердые полезные ископаемые, практически незаменимые для развития наукоемких технологий, но крайне рискованные в своем получении потребителем. Многие из этих критических металлов (титан, золото, металлы платиновой группы, тантал, гафний, ванадий, цирконий и др.) присутствуют в комплексных рудах и россыпях ультрабазитов Сихотэ-Алинского орогенного пояса [1], указывая на необходимость проведения дополнительных минералого-геохимических и технологических исследований. Одним из примеров таких потенциально перспективных объектов может послужить Ариадненский массив ультраосновных пород и сопровождающий его широкий круг рудо-, россыпепроявлений стратегических и критически важных полезных компонентов [2]. Изучение особенностей их концентрирования, вещественного состава, гранулометрии, типоморфных свойств основных и попутных россыпеобразующих минералов, в первую очередь ильменита и золота, позволит не только локализовать участки их максимального распространения, но и оценить возможности промышленного извлечения этих полезных компонентов.

Нашей целью явилось проведение минералогических и технологических исследований по отработке методов пробоподготовки шлихового материала золото-, титаноносных россыпей ультрабазитов Сихотэ-Алиня для их последующего вовлечения в промышленный оборот.

Объект и методы исследований

Ариадненский массив ультрабазитов располагается в центральной части Приморья – среднем течении р. Малиновка (бассейн водосбора р. Б. Уссурка, правого притока р. Усури, в свою очередь впадающей в р. Амур). Ариадненский рудно-россыпной узел, совпадающий с контурами массива, включает одноименное месторождение ильменита и несколько промышленно значимых титаноносных россыпей [3].

Рудные тела Ариадненского месторождения представляют собой залежи сложной морфологии северо-восточного простирания протяженностью до 2200 м при ширине до 400 м и прослеженные по падению до 400 м. Среднее содержание TiO_2 в них составляет 6,16%, V_2O_5 – 0,086%, Fe_2O_3 – 13,28%, Sc – 0,0045%. С глубиной в руде отмечается увеличение концентрации Cu и Ni, достигающих соответственно 0,1 и 0,3%.

Протяженность наиболее полно изученной аллювиальной россыпи долины р. Тодохова и ее правого притока руч. Потапова составляет соответственно 4,8 км и 1,2 км при ширине до 520 м и 280 м, средней мощности продуктивного пласта 7,4 м и содержанием ильменита до 375,5 кг/м³. Балансовые запасы TiO_2 категории $C_1 + C_2$ по состоянию на 01.01.2025 г. составляют 702 тыс. т, а прогнозные ресурсы достигают 500 тыс. т. В процессе проведения авторами работ по этим объектам получен обширный каменный материал, позволяющий значительно расширить представления о природе стратегического минерального сырья ариадненских россыпей. Оценка возможностей извлечения основных промышленных и попутных компонентов в россыпях ранее не проводилась, что и определило направление наших исследований.

Для достижения поставленной цели потребовалось выполнить комплекс минералогических и технологических исследований. В пределах аллювиальных россыпей Ариадненского массива р. Падь Тодохова и кл. Потапова, отобрано три пробы металлоносных песков общим весом 900 кг, которые и послужили предметом исследований. Для выявления полного спектра полезных компонентов применялись методы рентгенофазового (дифрактометр D-8 ADVANCE, с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2) и рентгенофлуоресцентного (спектрометр Shimadzu EDX 800 HS) анализов. Определение золота в пробах осуществляли методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на разработанной в Институте химии ДВО РАН компактной установке с радионуклидным источником возбуждений на основе Cf-252 [4].

Минералогические исследования осуществлялись с применением электронно-зондового микроанализатора Jeol Superprobe JXA 8100 с системой INCA Energy 350 Oxford Instruments и электронного сканирующего микроскопа EVO-500XVP с системой INCA Energy 350 Oxford Instruments. Образцы для электронно-зондового микроанализа готовили в виде полированных шайб с запрессованными в них эпоксидной смолой минеральными зернами. Полученные искусственные монтировки предварительно изучались в отраженном свете оптического микроскопа. Далее на поверхности образцов в вакууме на установке CC 7650 (Quarum Technologies Ltd., Великобритания) напыляли проводящий слой углерода толщиной до 20 нм для последующих аналитических исследований.

Технологические исследования выполнены по традиционной для обогащения ильменит-содержащих песков схеме с предварительным гравитационным обогащением и последующей электромагнитной сепарацией. При этом использовались серийные концентрационные столы и электромагнитные сепараторы мокрого типа.

Методика исследований

Определение стратегии промышленного освоения металлоносных рудных и россыпных образований Сихотэ-Алиня предполагает получение необходимой информации о минеральном состоянии как для объекта в целом (породы, технологические продукты), так и различных его составляющих, в том числе для главных и попутных компонентов. Отсюда следует, что успешное продвижение в этом направлении будет зависеть от технологии обогащения. Подобные минералого-технологические исследования в настоящее время успешно используются специалистами различных стран мира для решения широкого круга геологических и прикладных задач [5].

Комплексная минералого-геохимическая технология включает следующие операции:

- 1) обогащение исходной пробы на гравитационной установке;
- 2) разделение полученной тяжелой фракции на несколько классов по крупности зерен ситованием;
- 3) выделение магнитных концентратов каждой размерной фракции;
- 4) отбор некоторых характерных зерен из крупных классов;
- 5) изготовление однослойных полированных шлифов для всех размерных фракций концентратов;
- 6) минералогические исследования полированных шлифов концентратов и отобранных характерных зерен;
- 7) обобщение полученной информации применительно к задачам исследования.

Принципиальная схема исследований ариадненских металлоносных песков включала следующие операции:

- квартование исходного материала для отбора аликвота с целью определения его среднего химического состава;
- минералогический анализ исходных песков;
- выделение концентрата из первичного шлихового материала с применением методов гравитации;
- разделение концентрата ситованием на 7 размерных классов (в порядке уменьшения, мм): 1) >6, 2) 2–6, 3) 1–2, 4) 0,5–1, 5) 0,2–0,5, 6) 0,1–0,2, 7) –0,1;
- в каждом классе крупности проведена электромагнитная сепарация;
- для каждого класса крупности определены содержания титана;
- из минералов магнитной и немагнитной фракции концентратов изготовлены однослойные полированные шлифы, которые изучены с применением оптической микроскопии, электронной микроскопии и микронзондового анализа.

Результаты исследований и их обсуждение

Предметом исследований была крупнообъемная проба продуктивных песков (до 2 т) россыпи р. Падь Тодохова. Предварительные минералогические исследования (см. таблицу) исходного шлихового материала показали, что основным промышленным

Таблица

Вещественный состав исходных металлоносных песков

Минералы/группы минералов	Содержания минералов, мас. %
<i>Породообразующие</i>	<i>Исходная проба</i>
Кварц	33,3
Плагиоклазы (альбит)	20,5
К-Полевые шпаты (ортоклаз)	2,2
Тальк	10,4
Пироксены (авгит)	9,5
Амфиболы:	
актинолит	3,4
роговая обманка	5,2
Глинисто-слюдистые:	
мушкет	3,3
вермикулит	0,4
каолинит	6,5
Хлориты	0,7
Гидроксиапатит	1,4
Сумма	96,8
<i>Рудные</i>	<i>Исходная проба</i>
Ильменит	1,6
Титаномагнетит	0,8
Рутил	0,2
Хромит	Ед. зн
Брукит	0,2
Магнетит	Ед. зн
Монацит	0,4
Циркон	Ед. зн
Титанил	Ед. зн
Сумма	3,2
Общая сумма	100,0

Примечание. Ед. зн. – единичные знаки.

титаносодержащим минералом является ильменит, в небольших количествах присутствуют титаномагнетит, титанил, рутил, монацит и т.д. Химическому составу исходных продуктивных песков присуще (мас. %) преобладание TiO_2 (19,55), SiO_2 (19,72), Fe_2O_3 (19,9), MgO (4,48). Среди постоянных примесей фиксируются редкие, редкоземельные и благородные металлы. Редкоэлементный состав характеризуется присутствием (г/т) Та (до 100) и Nb (до 11). Концентрации редкоземельных элементов незначительно выше кларкового

уровня. Содержание Au и Pt редко превышают 0,1 г/т. Нельзя не обратить внимание на высокий уровень концентрации (г/т) V (до 730), Co (340), Zn (230).

Исходный материал прошел расситовку на классы +6 мм и –6 мм. Класс +6 мм ушел в хвосты, –6 мм поступил на отсадочную машину, где произошла еще одна расситовка материала на классы +2 мм и –2 мм. Шлих с размером частиц более 2 мм прошел обогащение на отсадочной машине, а менее 2 мм – послужил предметом исследований с использованием серийных концентрационных столов, магнитных и электромагнитных сепараторов.

После этого шлихи прошли обогащение на гравитационной установке. Полученные концентраты посредством электромагнитной сепарации были разделены на магнитную и немагнитную фракции. Вещественный состав гравитационных концентратов характеризуется высоким выходом магнитной фракции (93–95 мас. %) и низким – немагнитной (5–7 мас. %). Основу магнитной фракции составляет ильменит (до 95%). Химический состав магнитной фракции характеризуется высокими концентрациями (мас. %) TiO_2 (39,79), Fe_2O_3 (34,47), MgO (1,8), MnO (0,42). Нельзя не отметить повышенные концентрации SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, вероятно, связанные с наличием во фракции сростков ильменита с амфиболами, пироксеном и плагиоклазом. Отличительной особенностью материала магнитной фракции является высокий уровень присутствия следующих элементов (г/т): V – 800, Nb – 210, Nd – 100, Co – 290, Cu – 490 и Zr – 280.

По данным ситового анализа основная масса ильменита приурочена к классу крупности –1,0 мм, который был принят в качестве продуктивного. При этом в целом по месторождению ильменит представлен следующими фракциям (мас. %): –0,1 мм – 5,74; 0,1–0,2 мм – 34,74; 0,2–0,5 мм – 53,24; 0,5–1,0 мм – 5,70; 1,0–2,0 мм – 0,58. Данные гранулометрического анализа указывают, что около 80 % основной массы ильменита находится в размерном интервале 0,1–0,5 мм. Фракция –1,0 мм прошла дополнительную расситовку на 10 размерных классов (в порядке уменьшения, мкм): 1) >800, 2) 800–630, 3) 630–500, 4) 500–400, 5) 400–315, 6) 315–200, 7) 200–160, 8) 160–100, 9) 100–63, 10) <63. По данным рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что наиболее продуктивным по концентрациям титана является интервал крупности 160–400 мкм (см. рисунок).

Согласно требованиям промышленности, содержание TiO_2 должно быть не менее 45 мас. %. Для получения магнитных концентратов были применены повторная электромагнитная сепарация с удалением фракции –63 мкм, где фиксируется основное количество немагнитных составляющих. Это позволило получить ильменитовый концентрат с содержаниями TiO_2 до

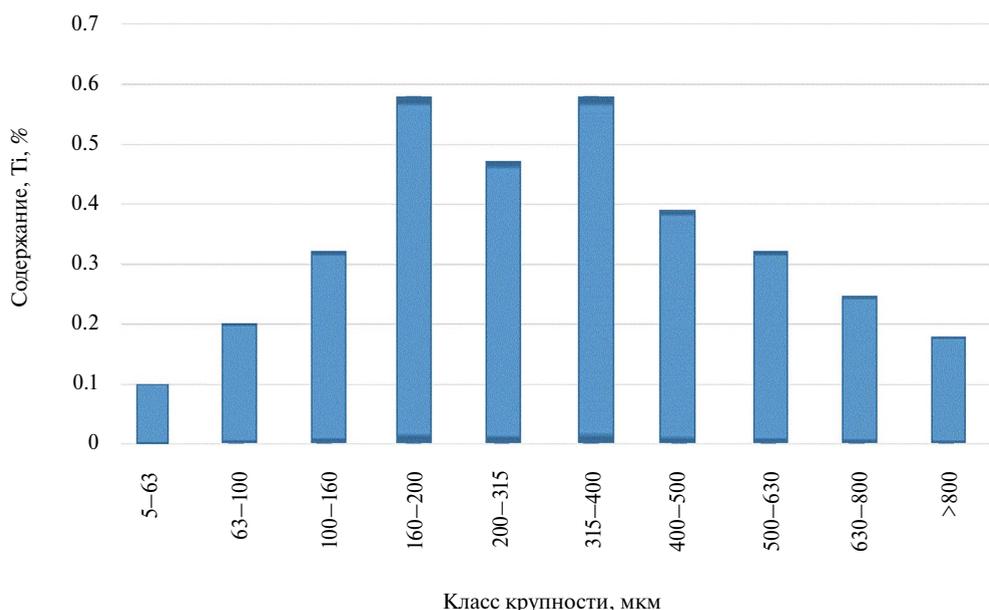


Рис. Гистограмма содержаний Ti (мас. %) по классам крупности магнитной фракции

49,5 мас. % и одновременным снижением массовой доли лимитируемых примесей (мас. %) SiO_2 (1,02) и Cr (0,2), что вполне отвечает требованиям промышленного производства [6].

Ильменит является основным источником получения диоксида титана, одного из самых востребованных титансодержащих продуктов на мировом рынке [7]. Он представляет собой минеральный вид переменного состава FeTiO_3 , где Fe^{2+} может изоморфно замещаться Mg^{2+} и Mn^{2+} . Стехиометрический состав ильменита характеризуется присутствием Ti (31,6 мас. %), или в пересчете на кислород 52,6% TiO_2 . Состав ариадненских ильменитов по данным микронзондового анализа характеризуется довольно значительными вариациями содержания основных компонентов (здесь и далее концентрация элементов в мас. %): Fe – 31,30–35,15; Ti – 31,09–35,15; O – 30,02–32,82. Кроме того, в них фиксируется устойчивая примесь Si (до 1,20); Al (до 0,05); Mg (до 0,49); Ca (до 0,16); V (до 1,10); Mn (до 1,94); Hf (до 1,32). В ямках и на отдельных гранях ильменитов проявляется «лейкоксенизация»: Ti – 30,29; Fe – 6,71; Cr – 0,30; Ca – 1,07; Si – 2,37; Al – 0,61; Mg – 1,33; O – 57,32. Исследования естественных поверхностей ильменитов выявили наличие выделений апатита (P – 11,98; Ca – 0,88; O – 45,79; Al – 1,21; Si – 3,27; Fe – 1,85; Ni – 0,13; La – 8,99; Ce – 19,46; Nd – 6,42), а также циркона, самородного никеля и интерметаллидов Pb–Sn.

Немагнитная фракция в сущности представляет собой смесь (мас. %) анортита (36,9), кварца (24,3), роговой обманки (17,6), сфена (15,4) и циркона (3,8). Кроме того, в незначительных количествах присутствуют монацит, рутил и апатит. Из рудных минералов преобладают сульфиды (единичные зерна пирита, арсенопирита, антимонита и галенита) и самородные металлы (золото, платина, цинк и никель). Немагнитный концентрат характеризуется следующим химическим составом (мас. %): SiO_2 – 49,6; CaO – 13,2; Al_2O_3 – 11,0; TiO_2 – 9,4; ZrO_2 – 4,23; P_2O_5 – 4,15; Fe_2O_3 – 3,23; MgO – 1,84; Na_2O – 1,67; K_2O – 1,18; V_2O_5 – 0,096. Микроэлементы концентрата можно подразделить на две группы. Первая из них включает редкие и редкоземельные элементы (г/т): Hf – 830, Ce – 320, Y – 220. Во вторую входят благородные металлы – Au, Ag и Pt, концентрации которых меняются в пределах 0,5–3,0 г/т.

Все золотины, выделенные из немагнитной фракции, по особенностям химизма можно разделить на две группы: ртутистую и медистую. Находки самородного золота с высокими концентрациями Cu и Hg неоднократно отмечались в рудо-, россыпепроявлениях, тяготеющих к массивам базит-ультрабазитов России [8, 9]. Факт сохранения геохимических характеристик россыпных золотин первично-магматического генезиса имеет принципиальное значение, поскольку может использоваться при оценке перспектив ресурсного потенциала интрузий ультрабазитов не только юга Дальнего Востока, но и других регионов.

Заключение

Минералого-геохимическое изучение шлихов из золотоильменитовых россыпей ультрабазитов Сихотэ-Алиня пород позволило установить, что помимо титана, золота и платины в них присутствует широкий спектр стратегических металлов, среди которых прежде всего необходимо отметить такие промышленно важные, как V, Co, Ta, Nb и Pd.

Установлено, что основу магнитного концентрата исходного шлихового материала составляет ильменит (до 95–97 мас. %), который после несложных технологических операций легко доводится до промышленных кондиций. Его отличительной чертой является присутствие повышенных концентраций V, Nb, Nd, Co.

Немагнитный концентрат примечателен присутствием таких дефицитных для промышленности металлов, как Hf, Ce, Y, а применение современных технологий обогащения [10] позволит дополнительно извлечь из них благородные металлы Au, Ag, Pt и Pd с соблюдением ресурсосберегающих принципов и без нанесения существенного урона экологической обстановке. Извлечение критических металлов из титаноносных песков может повысить рентабельность разрабатываемых объектов. Учет особенностей пробоподготовки титаноносных шлихов до кондиционного состояния позволит более обосновано наметить пути освоения российских комплексных месторождений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Архипова Ю.А. Современное состояние титановой базы Дальнего Востока России и перспективы ее освоения // Региональная экономика: теория и практика. 2010. № 32 (167). С. 36–43.
2. Геодинамика, магматизм и металлогения Востока России / под ред. А.И. Ханчука. Владивосток: Дальнаука, 2006. Кн.1. 572 с.
3. Molchanov V.P., Khanchuk A.I., Androsov D.V. Gold- and platinum-bearing minerals of the late mesozoic Ariadne ultramafic massif (Sikhote-Alin orogenic belt) // *Russian Journal of Pacific Geology*. 2024. Vol. 18, No. 5. P. 560–574. <https://doi.org/10.1134/S1819714024700325>
4. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zheleznov V.V. Determination of uranium in solutions by the neutron activation analysis method with ²⁵²Cf radionuclide neutron source // *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021. Vol. 36, No. 1. P. 12–17. <https://doi.org/10.2298/NTRP201217005I>
5. Рудашевский Н.С., Рудашевский В.Н., Антонов А.В. Универсальная минералогическая технология исследования пород, руд и технологических продуктов // Региональная геология и металлогения. 2018. № 73. С. 88–102.
6. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. М.: Металлургия, 1980. 120 с.
7. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. 2018. 200 p.
8. Сазонов В.Н., Мурзин В.В., Огородников В.Н. Золотое оруденение, сопряженное с альпипотипными ультрабазитами (на примере Урала) // *Литосфера*. 2002. № 4. С. 63–77.
9. Николаева Л.А., Гаврилов А.М., Некрасова А.Н., Яблокова С.В., Шатилова Л.В. Самородное золото в рудных и россыпных месторождениях России: атлас / под ред. А.И. Кривцова. М.: ЦНИГРИ, 2003. 184 с.
10. Молчанов В.П., Юдаков А.А. Возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований юга Дальнего Востока России // *Вестн. ДВО РАН*. 2024. № 1 (233). С. 144–155. <https://doi.org/10.31857/S0869769824010109>

REFERENCES

1. Arkhipova Yu.A. The current state of the titanium base in the Russian Far East and the prospects for its development. *Regional Economics: Theory and Practice*. 2010;32(167):36–43. (In Russ.)
2. Khanchuk A.I. (Ed). Geodynamics, magmatism and metallogeny of the East of Russia. Vladivostok: Dal'nauka; 2006. Book 1. 572 p. (In Russ.)
3. Molchanov V.P., Khanchuk A.I., Androsov D.V. Gold- and platinum-bearing minerals of the late mesozoic Ariadne ultramafic massif (Sikhote-Alin orogenic belt). *Russian Journal of Pacific Geology*. 2024;18(5):560–574. <https://doi.org/10.1134/S1819714024700325>
4. Ivannikov S.I., Markin N.S., Zheleznov V.V. Determination of uranium in solutions by the neutron activation analysis method with ²⁵²Cf radionuclide neutron source. *Nuclear Technology and Radiation Protection*. 2021;36(1):12–17. <https://doi.org/10.2298/NTRP201217005I>
5. Rudashevsky N.S., Rudashevsky V.N., Antonov A.V. Universal mineralogical technology for the study of rocks, ores and technological products. *Regional Geology and Metallogeny*. 2018; 73:88–102. (In Russ.)
6. Baibekov M.K., Popov V.D., Cheprasov I.M. Production of titanium tetrachloride. Moscow: Metallurgy; 1980. 120 p. (In Russ.)
7. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries. 2018. 200 p.
8. Sazonov V.N., Murzin V.V., Ogorodnikov V.N. Golden mineralization associated with alpinotypic ultrabasites (on the example of the Urals). *Lithosphere*. 2002;(4):63–77. (In Russ.)
9. Nikolaeva L.A., Gavrilov A.M., Nekrasova A.N., Yablokova S.V., Shatilova L.V. Native Gold in Ore and Placer Deposits of Russia. Moscow: TsNIGRI; 2003. (In Russ.)
10. Molchanov V.P., Yudakov A.A. Possibilities of extracting strategic metals from technogenic formations in the South of the Russian Far East. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;233;(1):144–155. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869769824010109>

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Обзорная статья

УДК 543.544.3+678.743.4+543.51

DOI: 10.7868/S3034530825040121

Пиролиз и хроматомасс-спектрометрия высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов

В.С. Шатилов✉, П.А. Задорожный, С.В. Суховерхов

Валерий Сергеевич Шатилов

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

shatilov.val@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3977-5028>

Павел Анатольевич Задорожный

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zadorozhny@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Святослав Валерьевич Суховерхов

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svs28@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Аннотация. В обзоре представлена информация о методах исследования механизмов деполимеризации и термодеструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ) и его низкомолекулярных фракций. Показано, что пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия (Пи-ГХ/МС) является наиболее используемым методом анализа состава и свойств высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов, но этот метод не позволяет хорошо разделить пики насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов, и идентификация возможна только по характерным ионам. Можно использовать вариант Пи-ГХ/МС, где масс-спектрометр работает в режиме отрицательной химической ионизации с газами-реагентами метаном и изобутаном. Разделение не становится лучше, но регистрируются хорошие масс-спектры, где присутствуют молекулярные ионы. Полностью разделить пики насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов позволяет только многомерная газовая хроматография.

Ключевые слова: фторполимеры, политетрафторэтилен, низкомолекулярный политетрафторэтилен, пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия, многомерная газовая хроматография

Для цитирования: Шатилов В.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Пиролиз и хроматомасс-спектрометрия высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 146–159. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040121>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН FWFN-2025-0002 с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

Review article

Pyrolysis and chromatomass spectrometry of high-molecular-weight and low-molecular-weight polytetrafluoroethylenes

V.S. Shatilov, P.A. Zadorozhny, S.V. Sukhoverkhov

Valery S. Shatilov

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

shatilov.val@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3977-5028>

Pavel A. Zadorozhny

Candidate of Sciences in Biology, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

zadorozhny@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Svyatoslav V. Sukhoverkhov

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

svs28@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Abstract. The article provides information on the methods for studying the mechanisms of depolymerization and thermal destruction of polytetrafluoroethylene (PTFE) and its low-molecular-weight fractions. It is shown that pyrolysis gas chromatograph mass spectrometry (Pi-GC/MS) is the most widely used method for analyzing the consist and properties of high-molecular-weight and low-molecular-weight polytetrafluoroethylenes, but this method does not allow good separation of the peaks of saturated and unsaturated fluorocarbons and identification is possible only by characteristic ions. It is possible to use the Pi-GC/MS option, where the mass spectrometer operates in the negative chemical ionization mode with methane and isobutane reagent gases. The separation does not become better, but good mass spectra are recorded, where molecular ions are present. Only multidimensional gas chromatography allows complete separation of the peaks of saturated and unsaturated fluorocarbons.

Keywords: fluoropolymers, polytetrafluoroethylene, low-molecular-weight polytetrafluoroethylene, pyrolysis gas chromatograph mass spectrometry, multidimensional gas chromatography

For citation: Shatilov V.S., Zadorozhny P.A., Sukhoverkhov S.V. Pyrolysis and chromatomass spectrometry of high-molecular-weight and low-molecular-weight polytetrafluoroethylenes. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):146-159. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040121>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, FEB RAS, FWFN-2025-0002 using the equipment of the SUC “Far Eastern Center for Structural Research” of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) получен в 1938 г. Роем Планкеттом в компании «Дюпон» и быстро нашел применение в различных областях промышленности, а также вышел на рынок для обычного потребителя [1, 2]. Политетрафторэтилен является высокомолекулярным кристаллическим материалом с широким спектром полезных свойств, который оказался востребован в различных отраслях, таких как медицина, строительство, атомная и химическая промышленность и многих других. Различные покрытия, уплотнители, импланты – все это лишь малая часть готовых изделий из политетрафторэтилена [3–5]. В настоящее время разработано много разновидностей ПТФЭ, включая Teflon, Duneon, Fluon, Polyflon, Algoflon за рубежом и Ф-4, Ф-4Д, Ф-4А, Ф-4М, Ф-4ТГ в России.

С конца XX в. более интересным для изучения и практического применения стал низкомолекулярный ПТФЭ, который выпускается в виде микропорошков или в других мелкодисперсных вариациях [6]. Преимуществом такого материала является высокая вариативность применения в разных сферах, при этом сохраняется большая часть полезных свойств высокомолекулярного ПТФЭ. Его применение может значительно улучшить характеристики конструкционных полимеров и покрытий, такие как повышенные износостойкость, коррозионная сопротивляемость и др.

ПТФЭ – это порошок белого цвета, состоит из смеси молекул, имеющих линейную углеродную цепочку, в которой каждый атом углерода соединен с двумя атомами фтора прочными связями C–F ($485 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Полимер демонстрирует уникальные свойства во многом благодаря атомам фтора, имеющим большую электроотрицательность, низкую поляризуемость и малый радиус Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий ($1,32 \text{ \AA}$) [7]. При этом ПТФЭ характеризуется высокой химической инертностью и хорошей адгезией. Средняя молекулярная масса полимера варьируется от 340 000 до 2 000 000 [8]. ПТФЭ имеет внутреннюю структуру, типичную для полиблочных аморфно-кристаллических полимеров [9], а при изучении методами микроскопии было обнаружено, что поверхность обладает зернистостью [10]. При температуре свыше 350°C начинается температурная деградация ПТФЭ с выделением ряда токсичных веществ. Кроме того, существует ряд проблем, связанных с утилизацией и повторной переработкой. Рационализация подходов безопасного использования ПТФЭ и других фторуглеродных соединений остается актуальной задачей.

Для исследования физико-химических свойств ПТФЭ применяются различные методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс и методы газовой хроматографии, включая хроматомасс-спектрометрию и пиролитические методы.

Целью настоящего обзора является обобщение опубликованной информации по вопросам деполимеризации ПТФЭ и по исследованию его низкомолекулярных фракций методами пиролиза и хроматомасс-спектрометрии.

Особенности пиролиза политетрафторэтилена

Пиролиз – процесс разложения органических и неорганических материалов под действием высоких температур, при отсутствии кислорода [11]. Данный процесс используется в основном для переработки или утилизации различных материалов, но в некоторых случаях и для их получения. Например, при пиролизе многих полимеров, в том числе и политетрафторэтилена, можно выделить ряд полезных продуктов.

В 1962 г. Эрреде сформировал гипотезу, по которой процесс термического разложения политетрафторэтилена происходит путем элиминирования из цепи радикала CF_2 с последующим образованием тетрафторэтилена [12]. Эрреде предложил рассмотреть процесс деполимеризации ПТФЭ, основываясь на выведенных им формулах определения энергий диссоциации. Было установлено, что в результате пиролиза ПТФЭ разрывается самая слабая связь C–C, примыкающая к концевой группе с образованием фрагментов CF_2 (рис. 1), которые при переходе в газовую фазу рекомбинируют в C_2F_4 (тетрафторэтилен).

Последующие работы подтвердили эту гипотезу, несмотря на то что первые исследования пиролиза ПТФЭ проводились не в вакууме, а в открытых системах из-за чего полимер

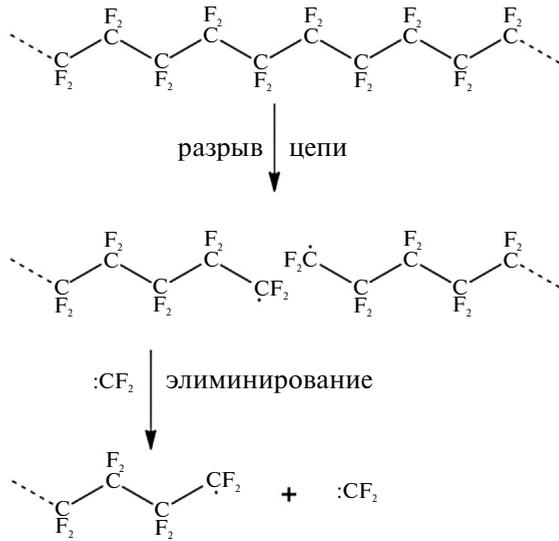


Рис. 1. Механизм деполимеризации ПТФЭ [7] с элиминированием дифторида углерода

взаимодействовал с атмосферными газами, а вместо пиролиза происходил термолиз [13]. Эта гипотеза подтверждается экспериментами, но в литературе до сих пор идут споры о механизме расщепления углеродной цепи. Ряд авторов [14] соглашаются, что расщепление происходит посредством образования бирадикалов CF_2 , которые затем подвергаются радикальной рекомбинации с образованием C_2F_4 . Другие [15, 16] считают, что происходит β -разрыв углеродной цепи с образованием C_2F_4 , в соответствии со схемой на рис. 2.

О том, что углеродная цепь ПТФЭ расщепляется посредством β -разрыва, свидетельствуют также данные работы [17], в которой был смоделирован процесс пиролиза ПТФЭ с применением квантовых химических расчетов на основе пакета программ Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) с протоколом ReaxFF [18]. Этот

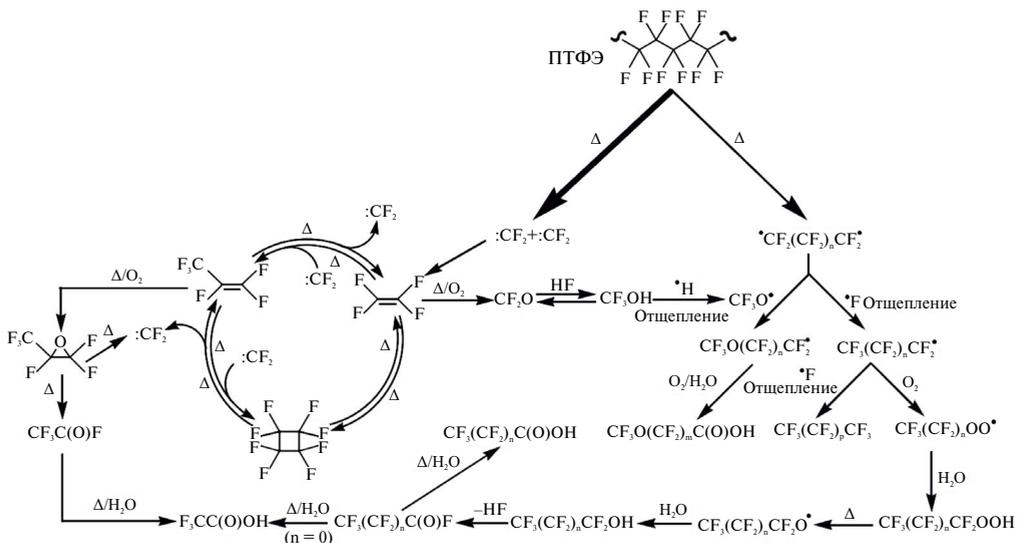


Рис. 2. Схема возможных путей термического разложения ПТФЭ [16]

эксперимент показал случайное расщепление основной цепи, за которым следовал распад C_2F_4 через β -разрыв.

При пиролизе ПТФЭ образуется ряд продуктов, которые могут являться полноценным сырьем для дальнейшего использования. В работе [19] удалось идентифицировать 34 пика фторированных соединений C_1 – C_8 , в основном это перфторпарафины, перфторолефины и перфторциклические соединения. Установлено, что медленное разложение ПТФЭ начинается с $260^\circ C$ и становится весьма заметным при температурах выше $400^\circ C$. К первичным продуктам пиролиза можно отнести тетрафторэтилен и дифторуглеродные радикалы. Другие фторуглероды и низкомолекулярные фракции ПТФЭ появляются в результате вторичных реакций в различных термодинамических условиях [15]. Тетрафторэтилен (ТФЭ) является основным продуктом пиролиза, в качестве других полезных фторуглеродов образуются гексафторпропилен (ГФП) – ценный материал для получения перфторпропиленоксида и перфторацетона, октафторциклобутан (ОФЦБ) и 1-, 2- и изо-октафторбутилен [20]. Упомянутые выше продукты получают только в современных вакуумных системах, которые исключают взаимодействие с кислородом, так как при взаимодействии фторуглеродов с ним происходит образование токсичного карбонилфторида (COF_2). В случае моделирования процесса пиролиза основными продуктами являются C_2 , F, CF_2 , CF и CF_3 [21]. В масс-спектрах для таких соединений, как COF_2 , CO_2 и CF_4 , основными фрагментарными ионами являются $COF^+(47)$, $CO_2^+(44)$ и $CF_3^+(69)$ соответственно. Для фторуглеродов тетрафторэтилена (C_2F_4), гексафторпропена (C_3F_6), перфторциклобутана (C_4F_8) и гексафторэтана (C_2F_6) – $CF^+(31)$ и $C_2F_3^+(81)$, $CF^+(31)$ и $CF_3^+(69)$, $C_2F_4^+(100)$ и $C_3F_5^+(131)$, $CF_3^+(69)$ и $C_2F_5^+(119)$ соответственно [13].

При термическом воздействии на фторполимеры образуется значительное количество отходов (до 50% [20]), в том числе и очень токсичных. В некоторых случаях отходы переработки ПТФЭ более чем в 1000 раз токсичнее, чем вещества, образующиеся при сжигании древесины, угля и прочих распространенных материалов [22, 23]. При этом выделяются смеси паров карбонилфторида, фторированного водорода, тетрафторэтилена и других углеводородов. При определенных условиях могут образоваться перфторизобутен и фторфосген [15]. Помимо этого, деградация полимера в окружающей среде может приводить к образованию различных микропластиков [24]. Подобные эксперименты наглядно показывают масштабы проблемы токсичности продуктов термического разложения ПТФЭ и загрязнения окружающей среды.

Пиролитическая хроматография находит применение в экологических исследованиях для контроля содержания фторированных продуктов, микро- и нанопластиков в товарах повседневного спроса [25, 26]. На рис. 3 представлены пирограммы материалов из предметов повседневного обихода, содержащих фторированные полимеры. Авторы [26] отмечают, что значительная часть структурной информации, которая может быть получена при пиролизе, теряется при электронной ионизации. Получаемые спектры сильно фрагментированы. Характерные для продуктов пиролиза фторированных полимеров ионы имеют m/z 69 (CF_3), 81 (C_2F_3), 100 (C_2F_4) и 131 (C_3F_5).

Исследования показывают, что при регулировании условий пиролиза или другого термического воздействия на ПТФЭ количество образующихся токсических соединений можно значительно снизить. Это же относится и к методам его утилизации и переработки. Развитие этих методов позволяет не только минимизировать вред окружающей среде и человеку, но также увеличивает процент выхода вторичного сырья, которое может быть востребовано в производстве других материалов.

Пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия низкомолекулярных политетрафторэтиленов

Низкомолекулярным ПТФЭ можно считать полимер, молекулярная масса которого равна 340 000 и менее [8]. Снижение молекулярной массы полимера позволяет упростить процесс использования продукта в различных покрытиях, эмульсиях и композитных материалах. Одним из способов получения низкомолекулярного ПТФЭ является переработка фторопласта-4 термогазодинамическим методом [27]. Наиболее известным примером слу-

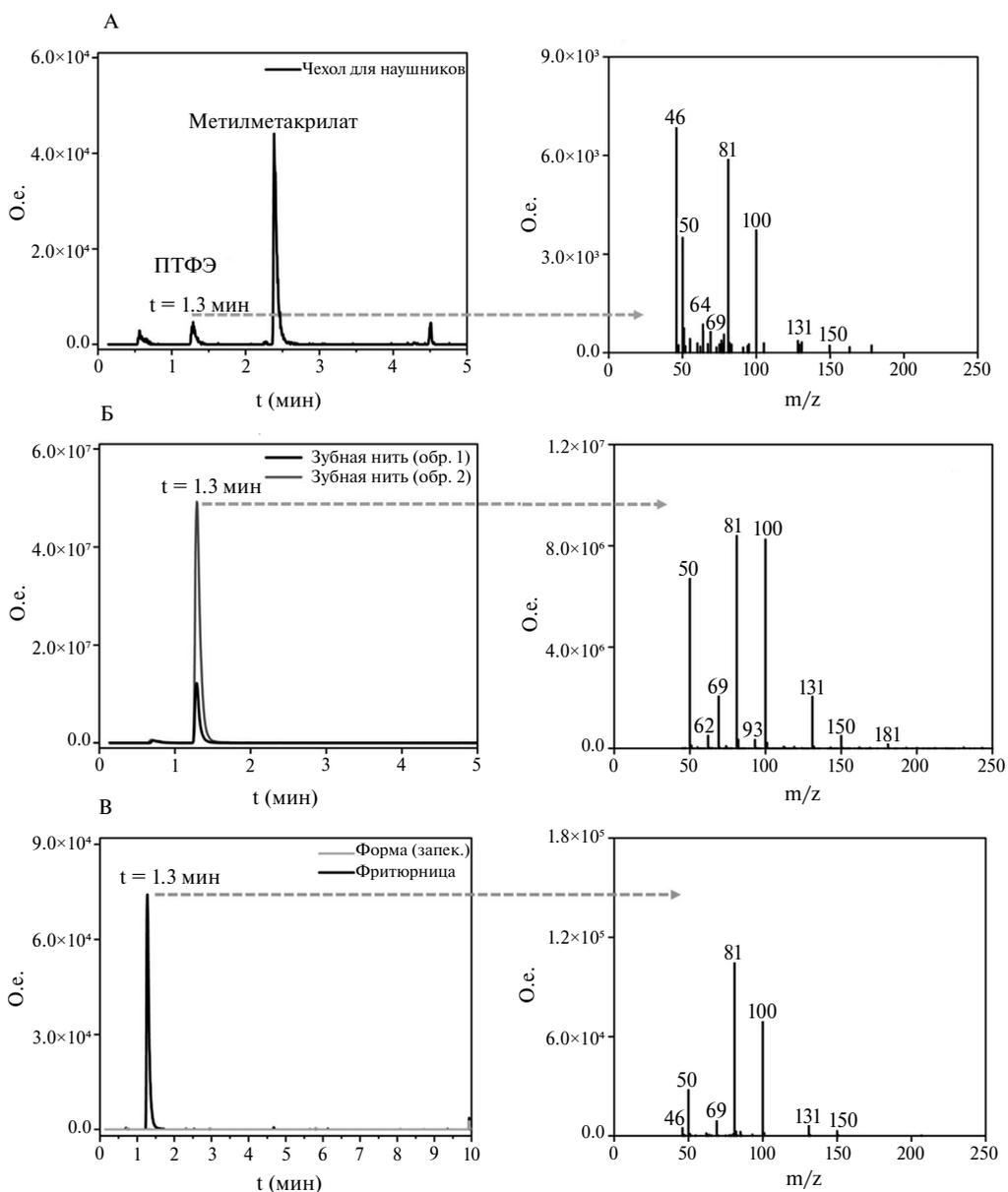


Рис. 3. Пирограммы и масс-спектры с ПТФЭ пиками: А – чехол для наушников, Б – средства личной гигиены, В – кухонная посуда [26]

жит ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) под торговой маркой «ФОРУМ», разработанный в Институте химии ДВО РАН. При добавлении в различные топлива, масла и смазки он способен увеличить срок износа деталей, тем самым значительно увеличивая срок эксплуатации техники. При использовании материала в промышленности можно снизить производственные затраты.

Исследование низкомолекулярных фракций ПТФЭ является сложной задачей, так как они нерастворимы в органических растворителях. Эта задача решается методом пиролизической газовой хроматомасс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС). При использовании пиролизера происходит не пиролиз, а возгонка низкомолекулярных фракций ПТФЭ, что позволяет хроматографически разделить полимер без термической деградации [28, 29]. Методом

ГХ-МС исследованы УПТФЭ «ФОРУМ» и его фракции [28–30]. В этих работах использовался газовый хроматомакс-спектрометр Shimadzu GCMS QP-2010 с пиролитической приставкой Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD, разделение осуществляли на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 до 320°C. Испарение низкомолекулярных фракций ПТФЭ в пиролизере проводили при температурах от 250 до 600°C.

На полученных хроматограммах образцов порошка «ФОРУМ» основная часть пиков фторуглеродов имеет неправильную форму или они разделены лишь частично (рис. 4). Это объясняется тем, что часть фторуглеродов имеют насыщенные и ненасыщенные компоненты (от C_5 до C_8 , от C_{29} до C_{70}). Такое разделение, когда из колонки выходят сначала ненасыщенный, а затем насыщенный фторуглерод, напоминает хроматограммы углеводородов нефти или нефтепродуктов [28].

На основании фрагментации насыщенных и ненасыщенных компонентов (рис. 5), где первые фрагментируются до перфтораллильного катиона $C_3F_5^+$ (m/z 131), а вторые – до катиона CF_3^+ (m/z 69), удалось соотнести пики масс-спектров с определенными фрагментами. Стоит отметить, что такая схема схожа с механизмом деполимеризации ПТФЭ при пиролизе, когда расщепление происходит с разрыва слабой C–C связи на концевых группах CF_3 с последующим элиминированием радикалов CF_2 [12, 16].

Метод Пи-ГХ/МС подходит также для исследования композитных покрытий на основе низкомолекулярного ПТФЭ. В исследованиях [31–33] в качестве образца использовался

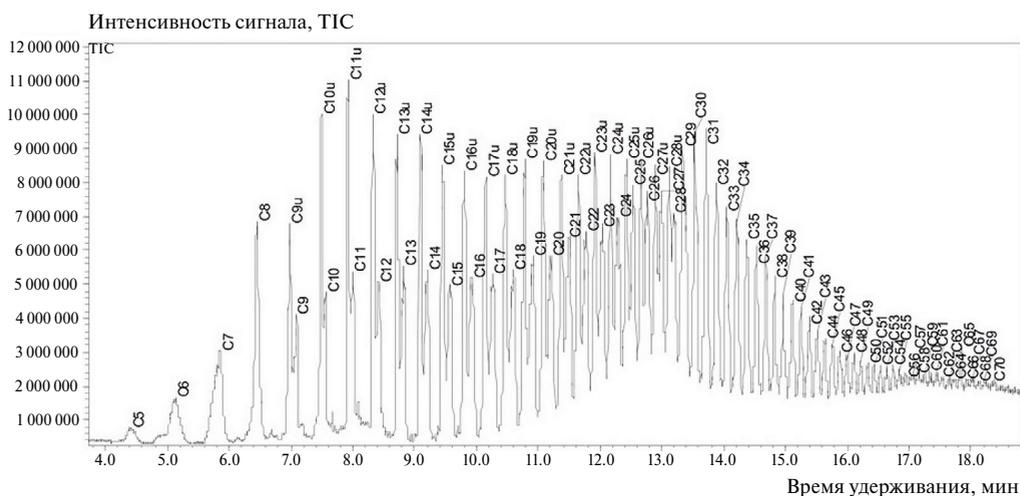


Рис. 4. Хроматограмма образца порошка «ФОРУМ» [27]

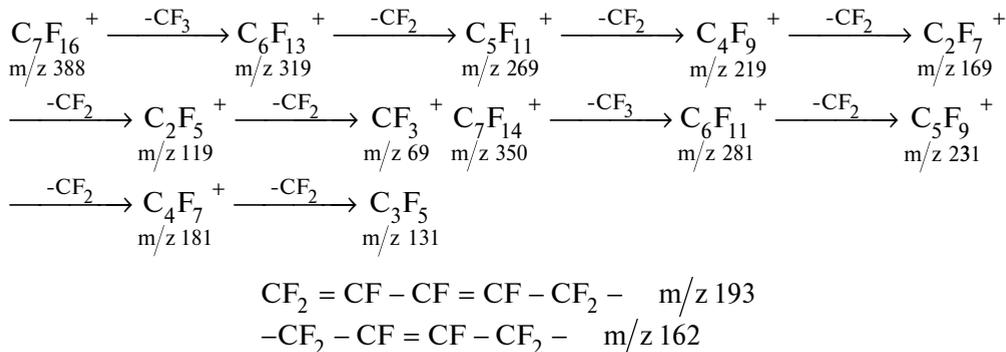


Рис. 5. Схема фрагментации перфторуглерода с 7 атомами углерода [27]

композит, получаемый методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). В данном случае вид хроматограмм усложняется, так как пики силоксан-акрилатной эмульсии, использованной при создании покрытия, накладываются на пики фторуглеродов (рис. 6). В то же время возможно четко идентифицировать пики, относящиеся к насыщенным и ненасыщенным фторуглеродам. На масс-спектрах были обнаружены ионы с m/z 69, 100, 131, 169, 181, 219, 231 и 269, типичные для фторуглеродов. Однако некоторые масс-спектры, явно фторуглеродных соединений, имели ион с m/z 113, соответствующий группе $C_3F_4H^+$. Следует отметить, что наличие этих пиков было характерно только для хроматограмм

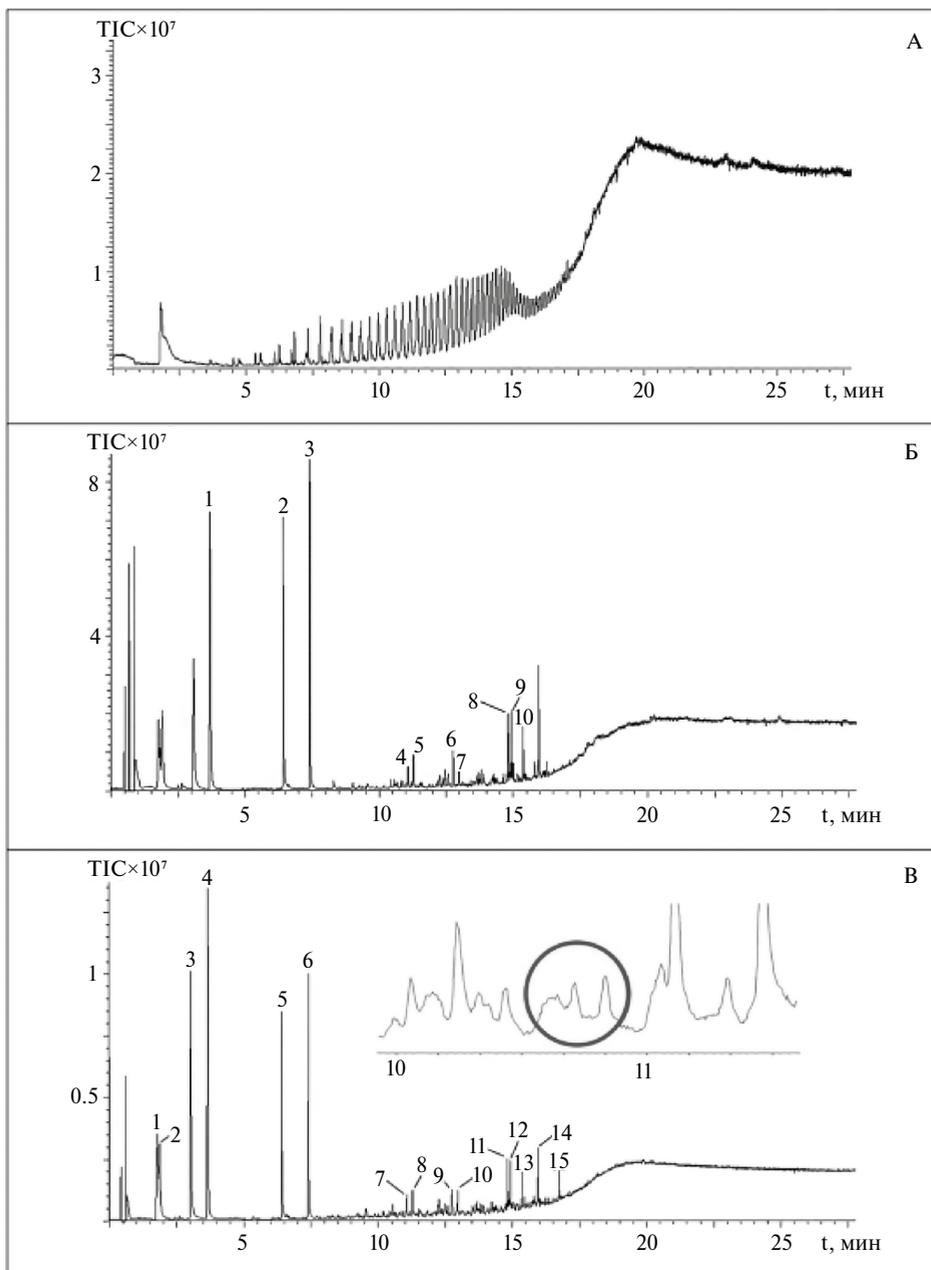


Рис. 6. Хроматограммы дисперсного порошка ПТФЭ (А), сухого остатка эмульсии (Б) и покрытия ПТФЭ/ПЭО (В). На детальном фрагменте хроматограммы покрытия ПТФЭ/ПЭО присутствуют пики фторуглеродов [33]

ПТФЭ/ПЭО покрытия и может объясняться тем, что при формировании покрытия в некоторых молекулах атом фтора замещается на атом водорода.

Для получения масс-спектров ПТФЭ без значительной фрагментации ионов использовали вариант Пи-ГХ/МС, где масс-спектрометр с химической ионизацией. Масс-спектры снимали в режимах химической ионизации (CI), отрицательной химической ионизации (NCI), полухимической ионизации (SCI) и ионизации полуэлектронным ударом (SEI) с использованием в качестве газов-реагентов метана или изобутана [30]. Было показано, что хорошие масс-спектры ПТФЭ можно получить только в режиме отрицательной химической ионизации (рис. 7, 8).

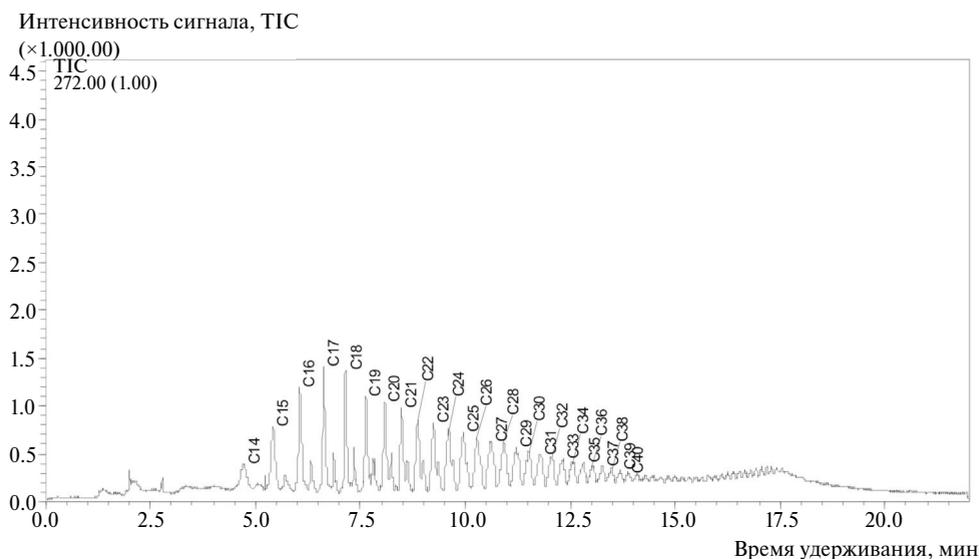


Рис. 7. Хроматограмма порошка «ФОРУМ», полученная в режиме отрицательной химической ионизации при использовании газа-реагента метана [30]

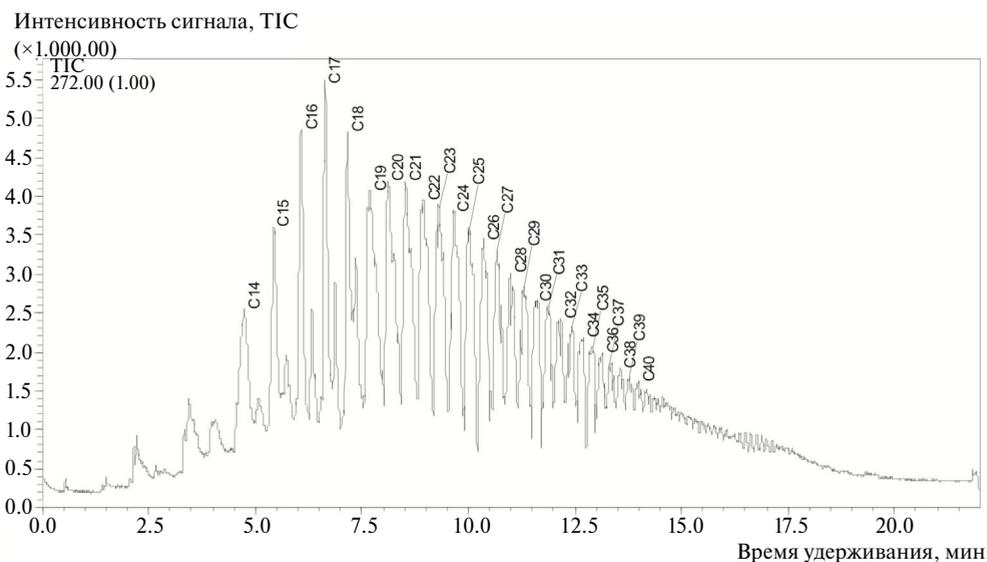


Рис. 8. Хроматограмма порошка «ФОРУМ», полученная в режиме отрицательной химической ионизации при использовании газа-реагента изобутана [30]

При использовании отрицательной химической ионизации [30] возможно регистрировать молекулярные ионы с большим m/z (рис. 9).

Для лучшего разделения пиков фторуглеродов в [34] было предложено применять метод многомерной газовой хроматографии (ММГХ). В работе использовали газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, оснащенный системой криомодуляции Zoex ZX2. Для разделения были взяты две последовательно соединенные колонки различной полярности – Ultra ALLOY-5 (30 м × 0,25 мм, фаза 0,25 мкм) и ВРХ-50 (2,7 м × 0,1 мм, фаза 0,1 мкм). Образцы порошка «ФОРУМ» испаряли в многофункциональном инжекторе ОРТС-4 с программированием температуры от 40 до 400°C. В этих условиях были получены хроматограммы, содержащие множество пиков с хорошим разрешением, где каждый пик соответствовал только одному соединению, что позволило идентифицировать практически каждый компонент порошка «ФОРУМ» (рис. 10).

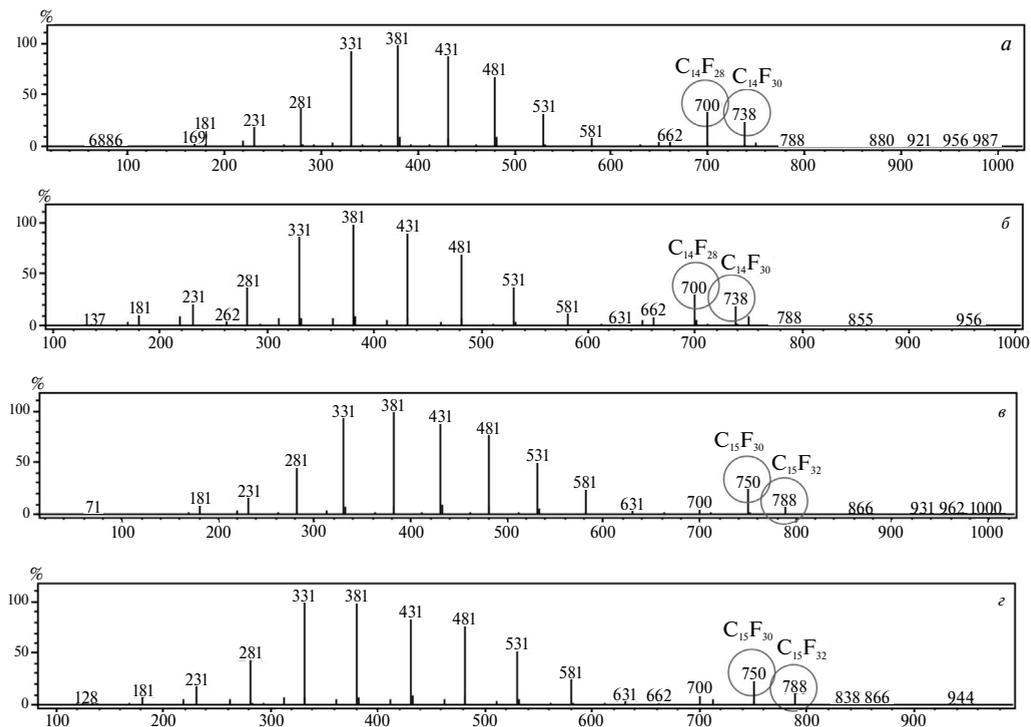


Рис. 9. Масс-спектры отрицательной химической ионизации молекул ПТФЭ с числом атомов углерода 14 и 15, полученные с использованием газа-реагента метана (а, в) и изобутана (б, г) [30]

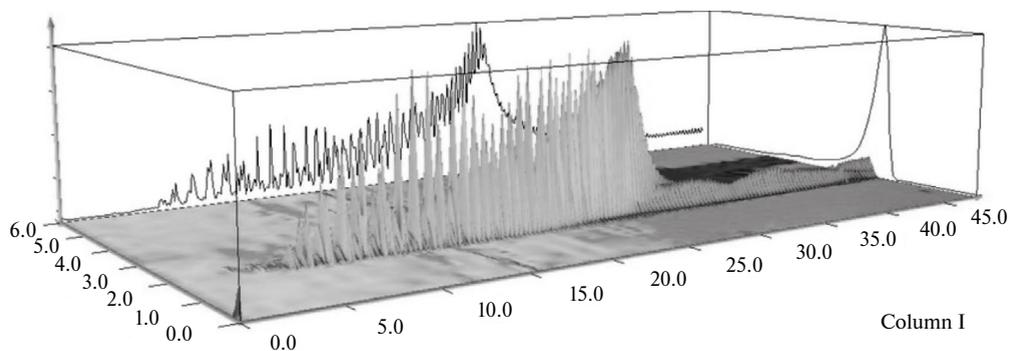


Рис. 10. Многомерная хроматограмма порошка «ФОРУМ» [34]

Заключение

Таким образом, для анализа состава и свойств высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов в экологических исследованиях, контроле микро- и нанопластиков в товарах повседневного спроса наиболее широко используется метод Пи-ГХ/МС. Однако этот метод не позволяет эффективно разделить пики насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов, и идентификация возможна только по характеристическим ионам: для насыщенных это m/z 69, 119, 169, 219, для ненасыщенных – m/z 81, 131, 181, 231.

Для анализа низкомолекулярных политетрафторэтиленов возможно использование варианта Пи-ГХ/МС при работе масс-спектрометра в режиме отрицательной химической ионизации с использованием газов-реагентов метана и изобутана. В этом варианте разделение не становится лучше, но получается зарегистрировать масс-спектры с большим значением m/z . Наиболее подходящим методом анализа низкомолекулярных политетрафторэтиленов является многомерная газовая хроматография. Получаются хроматограммы с разрешением, при котором каждый пик соответствует только одному соединению, что позволяет идентифицировать практически каждый компонент.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Drobny J.G., Ebnesajjad S. *Technology of fluoropolymers: a concise handbook*. CRC Press, 2023. 327 p.
2. Логинов Б.А. Удивительный мир полимеров. М., 2009. 168 с.
3. Бузник В.М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе. М.: Нефть и Газ: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. 31 с.
4. Бузник В.М. Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 11/12. С. 35–41.
5. Бузник В.М. Фторполимерные материалы. Томск: Изд-во науч.-тех. лит., 2017. 600 с.
6. Игнатьева Л.Н., Машенко В.А., Горбенко О.М., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимеры. Структура, термические свойства // Хим. физика. 2023. Т. 42, № 11. С. 23–38.
7. Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer // Chem. Rev. 2019. Vol. 119, No. 3. P. 1763–1805.
8. Tuminello W.H., Dee G.T. Thermodynamics of poly (tetrafluoroethylene) solubility // Macromolecules. 1994. Vol. 27, No. 3. P. 669–676.
9. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Диксон Д.А. Молекулярно-топологическое строение γ -облученного политетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46, №. 6. С. 476–476.
10. Хатилов С.А. и др. Исследование надмолекулярной структуры ПТФЭ с использованием двухстадийного химического травления поверхности // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 11. С. 72–83.
11. Puts G., Crouse P., Ameduri B. Thermal degradation and pyrolysis of polytetrafluoroethylene // Handbook of Fluoropolymer Science and Technology. 2014. P. 81–104.
12. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons // J. Org. Chem. 1962. Vol. 27, No. 10. P. 3425–3430.
13. Coleman W.E. et al. The Identification of Toxic Compounds in the Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene (PTFE) // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1968. Vol. 29, No. 1. P. 33–40.
14. Ellis D.A. et al. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment // Nature. 2001. Vol. 412, No. 6844. P. 321–324.
15. Simon C.M., Kaminsky W. Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis // Polym. Degrad. Stab. 1998. Vol. 62, N 1. P. 1–7.
16. Lonfei J., Jingling W., Shuman X. Mechanisms of pyrolysis of fluoropolymers // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1986. Vol. 10, No. 2. P. 99–106.
17. Ajeti A.D., Vyas S. Gas phase product evolution during high temperature pyrolysis of PTFE: Development of ReaxFF simulation protocol // Chem. Eng. J. A. 2024. Vol. 19. 100622.
18. Van Duin A.C.T. et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105, No. 41. P. 9396–9409.

19. Morisaki S. Simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography of fluorocarbon polymers // *Thermochim. Acta*. 1978. Vol. 25, No. 2. P. 171–183.
20. Meissner E., Wróblewska A., Milchert E. Technological parameters of pyrolysis of waste polytetrafluoroethylene // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. Vol. 83, No. 1. P. 163–172.
21. Tao J. et al. Reactivity and reaction mechanism of Al-PTFE mechanically activated energetic composites // *FirePhysChem*. 2021. Vol. 1, No. 2. P. 123–128.
22. Purser D.A. Recent developments in understanding the toxicity of PTFE thermal decomposition products // *Fire Mater.* 1992. Vol. 16, No. 2. P. 67–75.
23. Warheit D.B. et al. Attenuation of perfluoropolymer fume pulmonary toxicity: effect of filters, combustion method, and aerosol age // *Exp. Mol. Pathol.* 1990. Vol. 52, No. 3. P. 309–329.
24. De Vega R.G. et al. Studying the degradation of bulk PTFE into microparticles via SP ICP-MS: a systematically developed method for the detection of F-containing particles // *J. Anal. At. Spectrom.* 2024. Vol. 39, No. 8. P. 2030–2037.
25. Sullivan G.L. et al. Detection of trace sub-micron (nano) plastics in water samples using pyrolysis-gas chromatography time of flight mass spectrometry (PY-GCToF) // *Chemosphere*. 2020. Vol. 249. P. 126–179.
26. Skedung L., Savvidou E., Schellenberger S. et al. Identification and quantification of fluorinated polymers in consumer products by combustion ion chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry // *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 2024. Vol. 26. P. 82–93.
27. Цветников А.К. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена // *Вестн. ДВО РАН*. 2021. № 5. С. 93–108.
28. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для определения состава ФОРУМа и его фракций // *Вестн. ДВО РАН*. 2011. № 5. С. 72–75.
29. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для идентификации нанодисперсных фторполимерных материалов // *Вестн. ДВО РАН*. 2013. № 5. С. 39–43.
30. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Применение химической ионизации для изучения масс-спектрометрической фрагментации низкомолекулярных политетрафторэтиленов // *Полимеры в науке и технике: Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием: материалы конференции (Казань, 10 июня 2014 г.)*. Казань, 2014. С. 43–48.
31. Руднев В.С., Ваганов-Вилькин А.А., Цветников А.К., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Курявый В.Г., Дмитриева Е.Э., Кириченко Е.А. Некоторые характеристики композитных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на сплаве алюминия // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51, № 1. С. 79–93.
32. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Yarovaya T.P., Pavlov A.D. Polytetrafluoroethylene-oxide coatings on aluminum alloys // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 1249–1254.
33. Vaganov-Vil'kins A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Kostin V.I., Lukiyanchuk I.V. IR and Py-GC/MS investigation of composite PTFE/PEO coatings on aluminum // *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 221. P. 436–446.
34. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Прокуда Н.А. Применение пиролитической хромато-масс-спектрометрии и многомерной газовой хроматографии для исследования низкомолекулярного политетрафторэтилена // *Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива: I Всероссийская научная интернет-конференция с международным участием: материалы конф. (Казань, 29 марта 2013 г.)*. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2013. С. 118–120.

REFERENCES

1. Drobny J.G., Ebnasajjad S. *Technology of fluoropolymers: a concise handbook*. CRC Press; 2023. 327 p.
2. Loginov B.A. *Udivitel'nyi mir ftorpolimerov*. 2-e izd, dopolnennoe. Moscow; 2009. 168 s. (In Russ.).
3. Buznik V.M. *Ftorpolimernye materialy: primeneniye v neftegazovom komplekse*. Moscow: Neft' i Gaz: RGU Nefti i Gaza im. I.M. Gubkina; 2009. 31 s. (In Russ.).
4. Buznik V.M. *Novye nanorazmernye i mikrorazmernye ob'ekty na osnove politetraftorehtilena*. *Ros. Nanotechnologii*. 2009;4(11/12):35–41. (In Russ.).
5. Buznik V.M. *Ftorpolimernye materialy*. Tomsk; 2017. 600 s. (In Russ.).

6. Ignat'eva L.N., Mashchenko V.A., Gorbenko O.M., Buznik V.M. Nizkomolekulyarnye ftoropolimery. Stroenie, termicheskie svoistva. *Khim. Fizika*. 2023;42(11):23–38. (In Russ.).
7. Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer. *Chem. Rev.* 2019;119(3):1763–1805.
8. Tuminello W.H., Dee G.T. Thermodynamics of poly(tetrafluoroethylene) solubility. *Macromolecules*. 1994;27(3):669–676.
9. Ol'khov Yu.A., Allayarov S.R., Dikson D.A. Molekulyarno-topologicheskoe stroenie γ -obluchennogo politetraforehtilena. *Khimiya Vysokikh Ehnergii*. 2012;46(6):476–476. (In Russ.).
10. Khatipov S.A. et al. Issledovanie nadmolekulyarnoi struktury PTFE s ispol'zovaniem dvukhstadiinogo khimicheskogo travleniya poverkhnosti. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2015;(11):72–83. (In Russ.).
11. Puts G., Crouse P., Ameduri B. Thermal degradation and pyrolysis of polytetrafluoroethylene. *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*. 2014:81–104.
12. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons. *J. Org. Chem.* 1962;27(10):3425–3430.
13. Coleman W.E. et al. The Identification of Toxic Compounds in the Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene (PTFE). *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1968;29(1):33–40.
14. Ellis D.A. et al. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*. 2001;412(6844):321–324.
15. Simon C.M., Kaminsky W. Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.* 1998;62(1):1–7.
16. Lonfei J., Jingling W., Shuman X. Mechanisms of pyrolysis of fluoropolymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1986;10(2):99–106.
17. Ajeti A.D., Vyas S. Gas phase product evolution during high temperature pyrolysis of PTFE: Development of ReaxFF simulation protocol. *Chem. Eng. J. A.* 2024;19. 100622.
18. Van Duin A.C.T. et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A.* 2001;105(41):9396–9409.
19. Morisaki S. Simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography of fluorocarbon polymers. *Thermochim. Acta*. 1978;25(2):171–183.
20. Meissner E., Wróblewska A., Milchert E. Technological parameters of pyrolysis of waste polytetrafluoroethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 2004;83(1):163–172.
21. Tao J. et al. Reactivity and reaction mechanism of Al-PTFE mechanically activated energetic composites. *FirePhyChem*. 2021;1(2):123–128.
22. Purser D.A. Recent developments in understanding the toxicity of PTFE thermal decomposition products. *Fire Mater.* 1992;16(2):67–75.
23. Warheit D.B. et al. Attenuation of perfluoropolymer fume pulmonary toxicity: effect of filters, combustion method, and aerosol age. *Exp. Mol. Pathol.* 1990;52(3):309–329.
24. De Vega R.G. et al. Studying the degradation of bulk PTFE into microparticles via SP ICP-MS: a systematically developed method for the detection of F-containing particles. *J. Anal. At. Spectrom.* 2024;39(8):2030–2037.
25. Sullivan G.L. et al. Detection of trace sub-micron (nano) plastics in water samples using pyrolysis-gas chromatography time of flight mass spectrometry (PY-GCToF). *Chemosphere*. 2020;249. 126179.
26. Skedung L., Savvidou E., Schellenberger S. et al. Identification and quantification of fluorinated polymers in consumer products by combustion ion chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 2024;26:82–93.
27. Tsvetnikov A.K. Ehnergo- i resursosberegayushchie materialy na osnove ul'tradispersnogo nizkomolekulyarnogo politetraforehtilena. *Vestnik of the FEB RAS*. 2021;(5):93–108. (In Russ.).
28. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Ispol'zovanie piroliticheskoi khromatomasspektrometrii dlya opredeleniya sostava FORUMa i ego fraktsii. *Vestnik of the FEB RAS*. 2011;(5):72–75. (In Russ.).
29. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Ispol'zovanie piroliticheskoi khromatomasspektrometrii dlya identifikatsii nanodispersnykh ftoropolimernykh materialov. *Vestnik of the FEB RAS*. 2013;(5):39–43. (In Russ.).
30. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Primenenie khimicheskoi ionizatsii dlya izucheniya mass-spektrometricheskoi fragmentatsii nizkomolekulyarnykh politetraforehtilenov. In: *Polimery v nauke*

i tekhnike: Vserossiiskaya nauchnaya Internet-konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem: materialy konferentsii (Kazan', 10 iyunya 2014 g.). Kazan'; 2014. S. 43–48. (In Russ.).

31. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Tsvetnikov A.K., Nedorozov P.M., Yarovaya T.P., Kuryavyi V.G., Dmitrieva E.Eh., Kirichenko E.A. Nekotorye kharakteristiki kompozitnykh politetraforehtilen-oksidnykh pokrytii na splave alyuminiya. *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov*. 2015;51(1):79–93. (In Russ.).

32. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Yarovaya T.P., Pavlov A.D. Polytetrafluoroethylene-oxide coatings on aluminum alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2016;307:1249–1254.

33. Vaganov-Vil'kins A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Kostin V.I., Lukiyanchuk I.V. IR and Py-GC/MS investigation of composite PTFE/PEO coatings on aluminum. *Mater. Chem. Phys.* 2019;221:436–446.

34. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Prokuda N.A. Primenenie piroliticheskoi khromatomass-spektrometrii i mnogomernoi gazovoi khromatografii dlya issledovaniya nizkomolekulyarnogo politetraforehtilena. In: *Khimicheskaya nauka: sovremennye dostizheniya i istoricheskaya perspektiva*: I Vserossiiskaya nauchnaya internet-konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem: materialy konf. (Kazan', 29 marta 2013 g.). Kazan': IP Sinyaev D.N.; 2013. S. 118–120. (In Russ.).

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Научная статья

УДК 547-32

DOI: 10.7868/S3034530825040133

Термическое поведение высокомолекулярных нафтеновых кислот

А.Е. Сидорин✉, Н.В. Полякова✉, С.В. Суховерхов, П.А. Задорожный,
В.А. Машенко

Андрей Евгеньевич Сидорин

кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sidorin.ac@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4842-5764>

Наталья Владимировна Полякова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

polyakova@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-6596-9205>

Святослав Валерьевич Суховерхов

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svs28@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Павел Анатольевич Задорожный

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zadorozhny@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Вадим Анатольевич Машенко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

mba1111@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Аннотация. Методами термогравиметрии, пиролизической хроматомасс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС), жидкостной масс-спектрометрии и ИК спектроскопии исследовано термическое поведение высокомолекулярных нафтеновых кислот (ВНК). Показано, что при нагревании до температуры 150°C отмечается незначительное разрушение ВНК. Декарбоксилирование ВНК не происходит, кислота термически устойчива, образование жесткой пленочной структуры связано с поликонденсацией молекул ВНК через образование ангидридов. Термическая дегградация ВНК начинается при температурах выше 150°C и связана с разрушением углеродного скелета. Основные компоненты термической деструкции – это производные

циклопентана, структура которого присутствует в ВНК, различные кислородсодержащие соединения и углеводороды с молекулярной массой более 280 а.е.м.

Ключевые слова: высокомолекулярные нафтенновые кислоты, нефтяные отложения, термическая устойчивость, термогравиметрия, пиролитическая хроматомасс-спектрометрия, ИК спектроскопия

Для цитирования: Сидорин А.Е., Полякова Н.В., Суховерхов С.В., Задорожный П.А., Мащенко В.А. Термическое поведение высокомолекулярных нафтенновых кислот // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 160–169. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040133>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН FWFN-2025-0002 с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

Original article

Thermal behavior of high-molecular-weight naphthenic acids

A.E. Sidorin, N.V. Polyakova, S.V. Sukhoverkhov, P.A. Zadorozhny,
V.A. Mashchenko

Andrey E. Sidorin

Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sidorin.ae@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4842-5764>

Natalia V. Polyakova

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
polyakova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6596-9205>

Svyatoslav V. Sukhoverkhov

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svs28@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Pavel A. Zadorozhny

Candidate of Sciences in Biology, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zadorozhny@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Vadim A. Mashchenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
mba1111@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7826-5362>

Abstract. Thermal behavior of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN) has been studied by thermogravimetry, pyrolytic chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS), liquid mass

spectrometry and infrared spectroscopy. It is shown that slight degradation of ARN occurs upon heating up to 150°C. There is no decarboxylation of ARN, the acid is thermally stable, and the formation of a rigid film structure is associated with polycondensation of ARN molecules through the formation of anhydrides. Thermal degradation of ARN begins at temperatures above 150°C and is associated with the destruction of the carbon core. The main components of thermal degradation are derivatives of cyclopentane, the structure of which is present in ARN, various oxygen-containing compounds and hydrocarbons with a molecular weight greater than 280 a.u.m.

Keywords: high-molecular-weight naphthenic acids (ARN-acids), oil deposits, thermal stability, thermogravimetry, pyrolytic chromatography-mass spectrometry, IR spectroscopy

For citation: Sidorin A.E., Polyakova N.V., Sukhoverkhov S.V., Zadorozhny P.A., Mashchenko V.A. Thermal behavior of high-molecular-weight naphthenic acids. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):160-169. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040133>

Funding. The article was performed within the framework of the state task FWFN-2025-0002 of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences using facilities of the Far East Center of Structural Studies (Institute of Chemistry, FEB RAS).

Введение

Высокомолекулярные нафтеновые кислоты (ВНК) представляют собой четырехосновные карбоновые кислоты, чаще всего имеющие 80 атомов углерода [1, 2] (рис. 1). Несмотря на то что их содержание в нефти редко превышает 20 ppm [3], они повсеместно встречаются в отложениях в нефтепромысловом оборудовании в виде нафтенов, чаще всего щелочных и щелочноземельных металлов [4, 5]. Образование таких отложений является серьезной проблемой при эксплуатации оборудования подготовки товарной нефти, что вызывает интерес к данному классу соединений с точки зрения как ингибирования их образования, так и удаления.

В лабораторной практике с целью выделения нафтеновых кислот отложения промывают толуолом для удаления нефтяных углеводородов, а затем проводится кислотная обработка [6]. После обработки кислотой осадок промывают водой для удаления водорастворимых солей (хлоридов, карбонатов, нитратов, сульфатов) и высушивают при температуре до 105°C. В ходе предварительных экспериментов в этих условиях в образцах, содержащих значительное количество ВНК, наблюдали резкое увеличение объема (вспенивание) и изменение цвета (почернение). После охлаждения полученная пена застывала и становилась жесткой. Исследования показали, что это характерно для образцов отложений, содержащих значительные количества ВНК (5–25%) [7]. Было сделано предположение, что подобное поведение отложений связано с выделением CO₂ при термическом разложении ВНК. Известно, что характерной реакцией многоосновных карбоновых кислот является декарбоксилирование [8], также встречается информация о каталитическом декарбоксилировании нафтеновых кислот [9]. При обслуживании нефтепромыслового оборудования часто используются кислотосодержащие реагенты [10], и при повышенных температурах могут образовываться подобные вспененные и застывшие отложения. Таким образом, понимание термического поведения ВНК важно для поддержания бесперебойной работы оборудования для подготовки нефти.

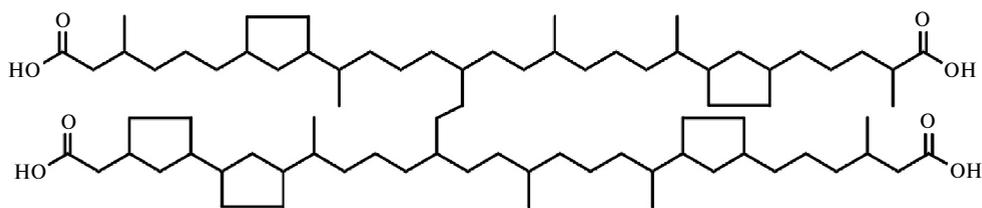


Рис. 1. Пример структурной формулы ВНК [3]

Целью данной работы было исследование термического поведения ВНК методами термогравиметрии, пиролизической хроматомасс-спектрометрии, жидкостной масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Материалы и методы

Нафтенновые кислоты были выделены¹ из образцов отложений из различных узлов нефтепромыслового оборудования (преимущественно коалесцера) системы подготовки товарной нефти на нефтедобывающей платформе на шельфе о-ва Сахалин. Полученный образец кислоты высушивали при комнатной температуре и при 60–65°C под вакуумом до постоянной массы, затем исследовали методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии, пиролизической хроматомасс-спектрометрии и масс-спектрометрии. Из образца, высушенного при 60°C, отбирали навески по 50 мг, которые нагревали в сушильном шкафу в интервале 60–340°C с шагом 40°C. Каждую навеску нагревали при заданной температуре в течение 15 мин, затем образец охлаждали и исследовали методами масс-спектрометрии и ИК спектроскопии.

Термогравиметрический анализ проводили на термогравиметре TG-209-F1 (NETZSCH) и дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204-F1 (NETZSCH) с использованием алюминиевых тиглей в аргоновой атмосфере. Скорость нагрева 5°C/мин, погрешность измерения температуры 1°C. Для анализа использовали образцы массой 20–25 мг.

ИК спектры регистрировали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S (Япония) с приставкой однократного полного внутреннего отражения QATR 10 в диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Нагревание или пиролиз ВНК проводили на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS QP-2010 (Shimadzu, Япония) с пиролизером PY-2020iD (Frontier Laboratories Ltd., Япония). Температура пиролизера от 100 до 600°C, разделение проводили на колонке Ultra ALLOY-5MS/HT (программирование температуры от 40 до 320°C, скорость 20°C/мин), газ-носитель – гелий, 1 мл/мин. Температура интерфейса масс-спектрометра 280°C, температура источника ионов 260°C, диапазон масс 29–850, напряжение детектора 1,3 кВ. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили по библиотеке NIST17.

Масс-спектры ВНК получали на жидкостном хроматомасс-спектрометре Shimadzu LCMS-2020 (Германия) в режиме регистрации отрицательных ионов, диапазон m/z 400–2000, источник ионизации ESI, растворитель метанол–вода 99:1. Для количественной оценки содержания ВНК использовали режим регистрации SIM-ионов с m/z 615 (ион $[M-2H]^-$ [11]).

Результаты и обсуждение

Результаты термогравиметрического анализа (рис. 2) показали, что в термограмме высушенного при комнатной температуре образца ВНК в области 60–125°C происходит резкое скачкообразное изменение сигнала, при этом потеря массы составила около 10%. Дальнейший нагрев до 360°C показал незначительную потерю массы (6%), что говорит о термической стабильности образца. Разложение образца начинается при температурах выше 350°C, а при температуре 550°C он разрушается полностью. На термограмме образца, высушенного в вакууме при температуре 60°C, скачкообразные колебания в области 60–125°C отсутствуют (см. рис. 2, б). Таким образом, можно сделать вывод о том, что колебания на термограмме (см. рис. 2, а) в области 60–125°C вызваны испарением остатков растворителя из образца.

Несмотря на отсутствие потери массы образцами ВНК при нагревании от 125°C до 350°C, визуально отмечено изменение внешнего вида – значительное потемнение с образованием плотной пленки на поверхности, которая составляет 25% массы образца.

Для проверки предположения о выделении CO₂ при нагревании ВНК образцы помещали в пиролизер при температурах от 150 до 350°C (с шагом 50°C). На всех полученных хро-

¹ Пат. РФ № 2786800. Способ определения содержания высокомолекулярных нафтенновых кислот в отложениях на оборудовании для подготовки нефти / Н.В. Полякова, П.А. Задорожный, С.В. Суховерхов; заявка № 2022107982; дата приоритета 25.03.2022; опубл. 26.12.2022, Бюл. № 36.

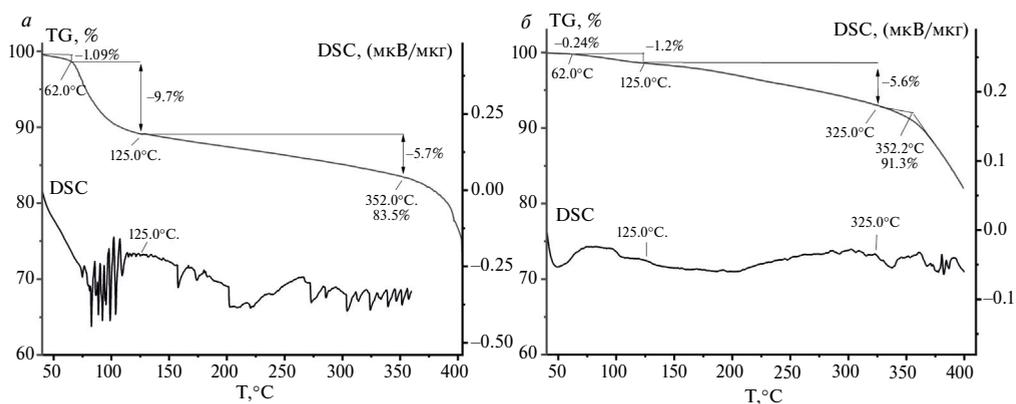


Рис. 2. Термограмма образца ВНК, высушенного при комнатной температуре (а) и при 60°C в вакууме (б)

мамограммах (рис. 3) присутствует пик растворителя (диэтилового эфира или толуола) со временем удерживания 1,66 мин. На хроматограммах образцов, нагретых до 200°C и выше, появляются плохо разделенные пики крупных углеводородных фрагментов ($m/z \sim 590$), образующиеся вследствие термодеструкции ВНК, с временами удерживания от 13 до 25 мин. Кроме этого на пирограммах ВНК, нагретых до 300 и 350°C, наблюдается интенсивный пик со временем удерживания 15,9 мин, идентифицированный библиотекой NIST17 как н-октадеканаль $C_{18}H_{36}O$ (совпадение 82%). Таким образом, методом Пи-ГХ/МС выделение CO_2 при нагревании ВНК не подтвердилось, а было показано присутствие растворителей (диэтиловый эфир или толуол), используемых при выделении ВНК.

При пиролизе ВНК (температура 600 °C) образуются разные типы соединений: кислородсодержащие, алициклические и углеводороды с молекулярной массой более 280 а.е.м. (рис. 4, 5). По суммарной площади пиков рассчитывали относительную концентрацию обнаруженных групп соединений. На пирограммах большая часть пиков (общая площадь ~43%) – это производные циклопентана (см. рис. 5, б, в), структура которого присутствует в ВНК. Наиболее интенсивные пики (общая площадь ~27%) принадлежат кислородсодержащим соединениям (см. рис. 5, а, г, д), образующимся в результате термодеструкции ВНК. После 8,6 мин на пирограммах появляются пики углеводородных осколков ВНК с молекулярной массой более 280 а.е.м. (общая площадь ~20%).

Термическую деструкцию ВНК изучали, нагревая образцы при температурах от 60 до 340°C и затем анализируя методом жидкостной масс-спектрометрии в режиме реги-

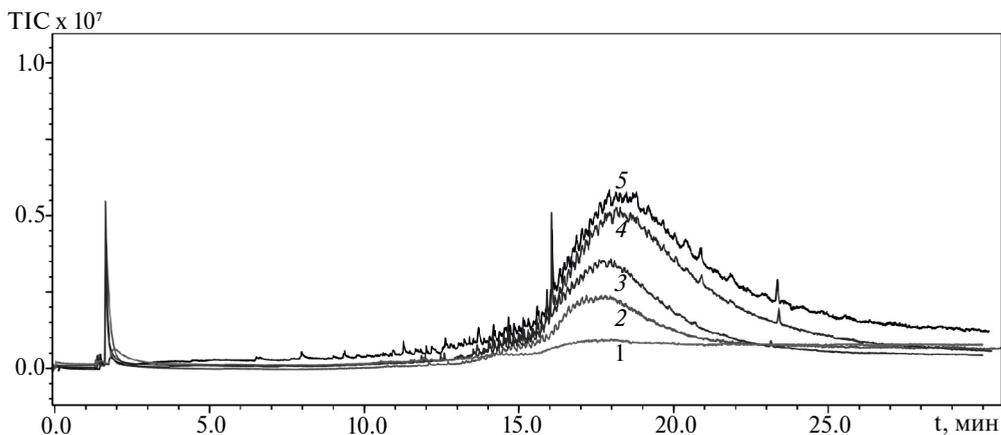


Рис. 3. Хроматограммы образцов ВНК, нагревание: 150°C (1), 200°C (2), 250°C (3), 300°C (4) и 350°C (5)

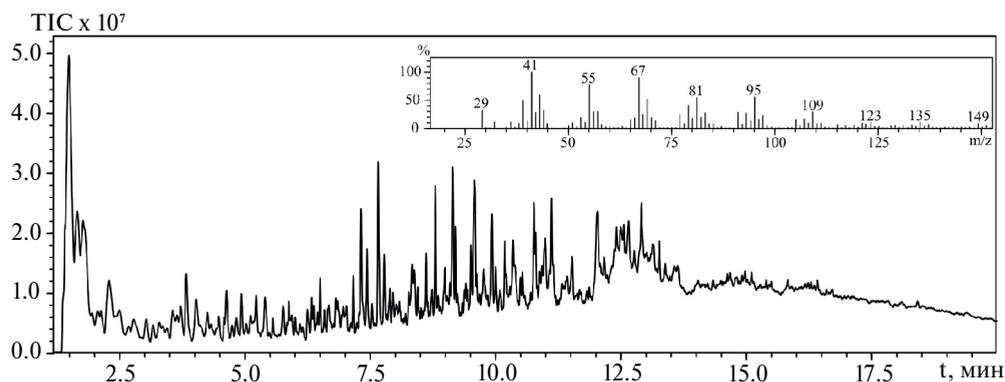


Рис. 4. Пирограмма и полный масс-спектр образца ВНК

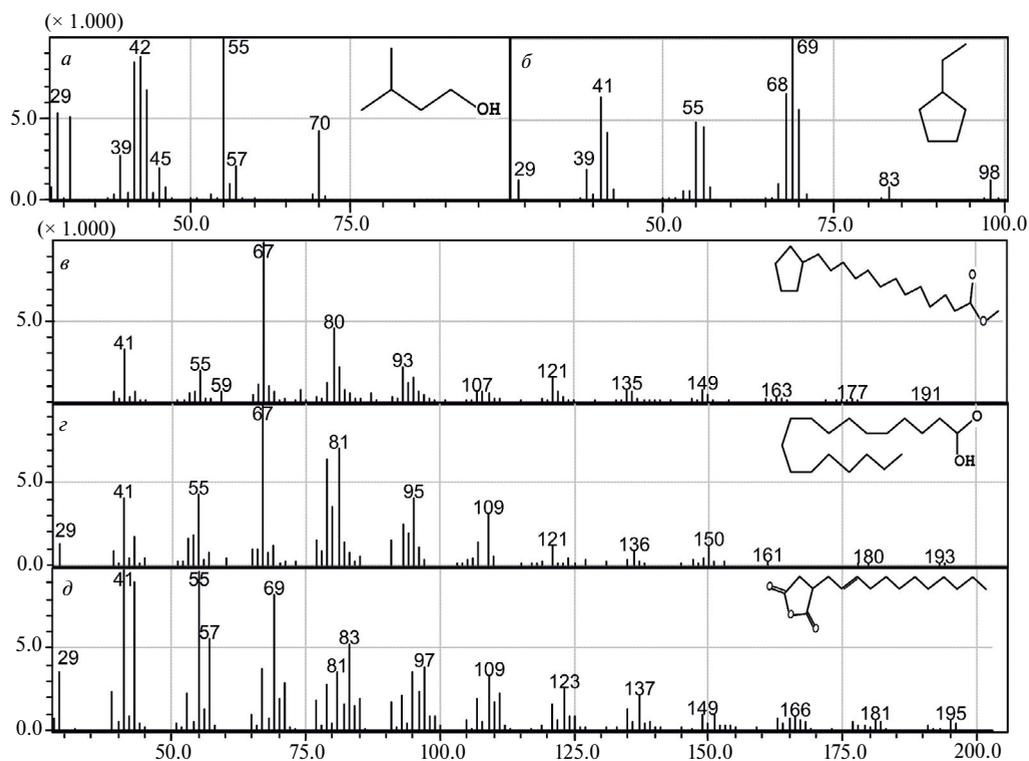


Рис. 5. Примеры масс-спектров соединений, образующихся при пиролизе ВНК

страции SIM-ионов с m/z 615. На рис. 6 приведена зависимость площади сигнала ВНК (m/z 615) от температуры (за 100% принята площадь сигнала ВНК при 60°C). При нагревании в воздушной среде до температуры 150°C происходит незначительное разрушение ВНК, концентрация падает на $\sim 10\%$. Интенсивная термодеструкция ВНК в воздушной среде начинается при температурах выше 150°C . При температуре 350°C происходит полная деструкция ВНК.

В процессе нагрева наблюдается значительное потемнение образца и образуется плотная пленка на поверхности подложки. Полученная пленка не растворяется в органических растворителях и не снимается с подложки даже механически.

Изменения, происходящие в структуре ВНК при нагревании в диапазоне температур от 60 до 300°C , исследовали методом ИК спектроскопии (рис. 7). Спектр содержит интенсивные полосы поглощения (2924 и 2855 см^{-1}), относящиеся к валентным С–Н связям

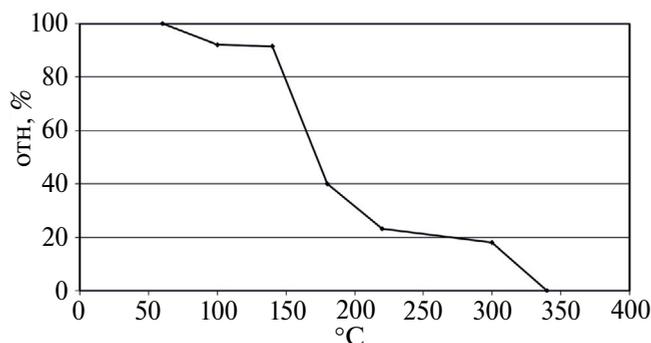


Рис. 6. Зависимость концентрации ВНК (интенсивность сигнала m/z 615) от температуры нагрева

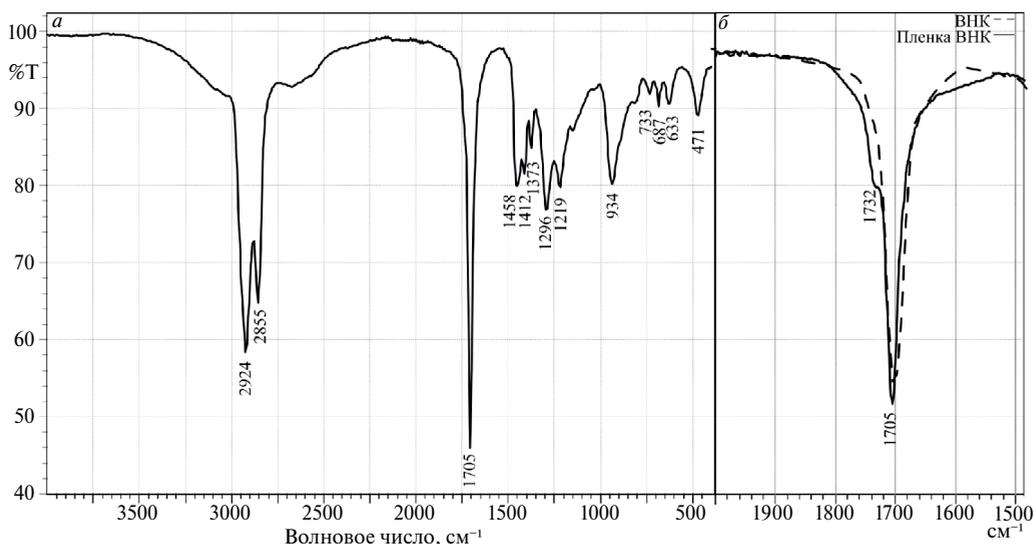


Рис. 7. Полный ИК спектр исходной ВНК (а) и регион 1500–1900 см^{-1} пленки, образовавшейся при 350°C (б)

метиленовых и метильных групп соответственно. Широкая полоса в области 3500–2500 см^{-1} относится к валентным колебаниям О–Н-группы, также наблюдается небольшой пик при 2673 см^{-1} , характерный для колебаний О–Н с сильной водородной связью. Это указывает на возможное образование водородных связей между атомом водорода гидроксила и атомом кислорода карбонильной группы с образованием димеров [12]. Наиболее интенсивный пик при 1705 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О группы карбоновых кислот, полосы при 1458 см^{-1} и 1412 см^{-1} – к деформационным колебаниям С–О–Н, пики 1296 и 1219 см^{-1} – к валентным колебаниям С–О карбоксильных групп, 934 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям О–Н [13], а 822 см^{-1} связана с деформационными колебаниями углеводородных цепей или циклов, 733, 687 и 633 см^{-1} могут быть связаны со «скелетными» колебаниями циклических структур. Полоса 471 см^{-1} также, вероятно, связана с колебаниями молекулярного скелета [14]. Таким образом, на спектре отчетливо видно наличие карбоксильных групп, характерных для нафтеновой кислоты, насыщенных углеводородных цепей и, вероятно, циклических структур.

Сравнение ИК спектров исходной ВНК и нагретых образцов показало их совпадение на 97%. Несмотря на это, наблюдаются некоторые различия, а именно снижается интенсивность полос метиленовых и метильных групп относительно интенсивности полосы С=О

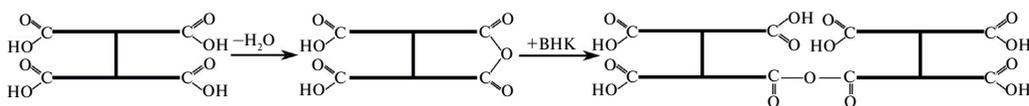


Рис. 8. Возможная схема конденсации ВНК

карбоксильной группы. Вероятно, это обусловлено разрывом углеводородного мостика, связывающего фрагменты кислоты. Кроме того, при сравнении спектра исходной кислоты и пленки, образовавшейся при 350°C (см. рис. 7, б), было обнаружено уширение полосы валентных колебаний С=О-группы карбоновых кислот с появлением плеча при 1732 см⁻¹. Это может указывать на полимеризацию карбоновых кислот при нагревании через образование ангидрида. В литературе известна полимеризация дикарбоновых кислот при взаимодействии с ангидридами [15, 16]. В случае ВНК образование ангидрида возможно за счет отщепления воды от двух концевых карбоксильных групп. Образовавшийся макроцикл неустойчив и вступает в реакцию конденсации с другой молекулой ВНК с образованием полимерных соединений. Такая конденсация при повышенных температурах может происходить многократно с образованием сложных молекулярных структур, что приводит к появлению жесткой пленки. Предполагаемая схема конденсации представлена на рис. 8; предложенный механизм требует проведения дополнительных исследований.

Заключение

Охарактеризованное термическое поведение ВНК позволяет предположить, что наблюдаемый процесс вспенивания образцов при нагревании до температуры 100°C обусловлен выделением остаточных количеств растворителей и газов, образующихся при кислотной обработке неорганической части отложений (карбонатов, сульфидов). Высокая реакционная способность и реологические свойства самой кислоты [17], а именно ее вязкость, адгезионные свойства, приводят к образованию пены, застывающей при охлаждении. Декарбоксилирования самой ВНК не происходит, кислота термически устойчива, образование жесткой пленочной структуры связано с поликонденсацией молекул ВНК через образование ангидридов. В нефтепромысловом оборудовании происходят схожие процессы: выделение остаточных количеств легколетучих углеводородов из нефти, выделение CO₂ из гидрокарбоната пластовой воды и карбонатов, присутствующих в неорганической части отложений. Это вызывает увеличение объема отложений за счет образования пористых структур, что значительно осложняет работу нефтепромыслового оборудования и требует дополнительных усилий по их удалению и ингибированию [18].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Baugh T.D., Grande K.V., Mediaas H., Vinstad J.E., Wolf N.O. The discovery of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN acid) responsible for calcium naphthenate deposits // SPE J. 2005. No. 93011. DOI: 10.2118/93011-MS.
2. Barros E.V., Filgueiras P.R., Lacerda V., Rodgers R.P. Characterization of naphthenic acids in crude oil samples. A literature review // Fuel. 2022. Vol. 319 (8). 123775. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123775.
3. Sutton P.A., Rowland S.J. Determination of the content of C80 tetraacids in petroleum // Energy Fuels. 2014. Vol. 28 (9). P. 5657–5669. DOI: 10.1021/ef5012337.
4. Passade-Boupatt N., Gonzalez M.R., Hurtevent C., Brocart B., Palermo T. Risk assessment of calcium naphthenates and separation mechanisms of acidic crude oil // SPE J. 2012. No. 155229. DOI: 10.2118/155229-MS.
5. Eke I.W., Victor-Oji C., Akaranta O. Olfified metal naphthenate formation and mitigation measures: a review // J. Pet. Explor. 2019. Vol. 10 (4). P. 805–819. DOI: 10.1007/s13202-019-00797-0.
6. Juyal P., Mapolelo M.M., Yen A., Rodgers R.P., Allenson S.J. Identification of calcium naphthenate deposition in South American oil fields // Energy Fuels. 2015. Vol. 29 (4). P. 2342–2350. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00414.

7. Полякова Н.В., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Вклад высокомолекулярных нафтенных кислот в образование отложений в нефтепромысловом оборудовании // *Материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: тез. докл. М.: ООО «Адмирал Принт», 2024. Т. 2. С. 148.*
8. Моррисон Р., Бойд Р. *Органическая химия*. М.: Мир, 1974. 1136 с.
9. Dias H.P., Gonsalves G.R., Freitas J.C.C., Gomes A.O., Castro E.V.R., Vaz B.G., Aquije G.M.F.V., Romao W. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils // *Fuel*. 2015. Vol. 158 (2). P. 113–121. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.016.
10. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. *Нефтепромысловая химия: практическое руководство*. Владивосток: Дальнаука, 2011. 288 с.
11. Sutton P.A., Smith B.E., Rowland S.J. Mass spectrometry of polycyclic tetracarboxylic ('ARN') acids and tetramethyl esters // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 24. P. 3195–3204. DOI: 10.1002/ram.4761.
12. Кнерельман Е.И., Яруллин Р.С., Давыдова Г.И., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Матковский П.Е., Алдошин С.М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C18-карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел) // *Вестник Казанского технологического университета*. 2008. № 6. С. 68–78.
13. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. М.: МГУ, 2012. 55 с.
14. Накамото К. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / пер. с англ.* М.: Мир, 1991. 536 с.
15. Krasko M.Y., Shikanov A., Kumar N., Domb A.J. Polyanhydrides with hydrophobic terminals // *Polym. Advan. Technol.* 2002. Vol. 13. P. 960–968. DOI: 10.1002/pat.267.
16. Ray D., Mistri E.A. Use of fatty acids to develop green polymers and composites // *Green Solvents. I: Properties and Applications in Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. P. 299–330. DOI: 10.1007/978-94-007-1712-1_10.
17. Brocart B., Hurtevent C. Flow assurance issues and control with naphthenic oils // *J. Dispers. Sci.* 2008. Vol. 29, No. 10. P. 1496–1504. DOI: 10.1080/01932690802316827.
18. Кунаев Р.У., Глухова И.О., Патрушев М.Г., Суховерхов С.В. Идентификация высокомолекулярных нафтенных кислот в нефти и способы управления отложениями их кальциевых солей на платформах проекта «Сахалин-2» // *Нефтяное хозяйство*. 2023. № 3. С. 89–94. DOI: 10.24887/0028-2448-2023-3-89-94.

REFERENCES

1. Baugh T.D., Grande K.V., Mediaas H., Vinstad J.E., Wolf N.O. The discovery of high-molecular-weight naphthenic acids (ARN acid) responsible for calcium naphthenate deposits. *SPE J.* 2005;93011. DOI: 10.2118/93011-MS.
2. Barros E.V., Filgueiras P.R., Lacerda V., Rodgers R.P. Characterization of naphthenic acids in crude oil samples. A literature review. *Fuel*. 2022;319(8). 123775. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123775.
3. Sutton P.A., Rowland S.J. Determination of the content of C80 tetraacids in petroleum. *Energy Fuels*. 2014;28(9):5657–5669. DOI: 10.1021/ef5012337.
4. Passade-Boupat N., Gonzalez M.R., Hurtevent C., Brocart B., Palermo T. Risk assessment of calcium naphthenates and separation mechanisms of acidic crude oil. *SPE J.* 2012;155229. DOI: 10.2118/155229-MS.
5. Eke I.W., Victor-Oji C., Akaranta O. Oligified metal naphthenate formation and mitigation measures: a review. *J. Pet. Explor.* 2019;10(4):805–819. DOI: 10.1007/s13202-019-00797-0.
6. Juyal P., Mapolelo M.M., Yen A., Rodgers R.P., Allenson S.J. Identification of calcium naphthenate deposition in South American oil fields. *Energy Fuels*. 2015;29(4):2342–2350. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00414.
7. Polyakova N.V., Zadorozhnyj P.A., Suhoverhov S.V. Vklad vysokomolekulyarnyh naftenovykh kislot v obrazovanie otlozhenij v neftepromyslovom oborudovanii = [Contribution of high-molecular-weight naphthenic acids to the formation of deposits in oilfield equipment]. *Materialy XXII Mendeleevskogo s"ezda po obshchej i prikladnoj himii: tezsy dokladov*. Moscow: ООО "Admiral Print"; 2024. T. 2. S. 148. (In Russ.).
8. Morrison R., Bojd R. *Organicheskaya himiya* = [Organic chemistry]. Moscow: Mir; 1974. 1136 s. (In Russ.).

9. Dias H.P., Gonsalves G.R., Freitas J.C.C., Gomes A.O., Castro E.V.R., Vaz B.G., AQUIJE G.M.F.V., Romao W. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils. *Fuel*. 2015;158(2):113–121. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.016.
10. Markin A.N., Nizamov R.E., Suhoverhov S.V. *Neftepromyslovaya himiya: Prakticheskoe rukovodstvo = [Oilfield Chemistry: A Practical Guide]*. Vladivostok: Dal'nauka; 2011. 288 s. (In Russ.).
11. Sutton P.A., Smith B.E., Rowland S.J. Mass spectrometry of polycyclic tetracarboxylic ('ARN') acids and tetramethyl esters. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010;24:3195–3204. DOI: 10.1002/ram.4761.
12. Knerel'man E.I., Yarullin R.S., Davydova G.I., Starceva G.P., Churkina V.YA., Matkovskij P.E., Aldoshin S.M. Sravnitel'nye osobennosti infrakrasnykh spektrov S18-karbonovykh kislot, ih metilovykh efirov (biodizelya) i trigliceridov (rastitel'nykh masel) = [Comparative features of infrared spectra of C18-carboxylic acids, their methyl esters (biodiesel) and triglycerides (vegetable oils)]. *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*. 2008;6:68–78. (In Russ.).
13. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy = [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials.]*. Moscow: MGU; 2012. 55 s. (In Russ.).
14. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenij: Per. s angl. = [IR and CR spectra of inorganic and coordination compounds: Transl. from English.]*. Moscow: Mir; 1991. 536 s. (In Russ.).
15. Krasko M.Y., Shikanov A., Kumar N., Domb A.J. Polyanhydrides with hydrophobic terminals *Polym. Advan. Technol.* 2002;13:960–968. DOI: 10.1002/pat.267.
16. Ray D., Mistri E.A. Use of fatty acids to develop green polymers and composites. In: *Green Solvents. I: Properties and Applications in Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands; 2012. P. 299–330. DOI: 10.1007/978-94-007-1712-1_10.
17. Brocart B., Hurtevent C. Flow assurance issues and control with naphthenic oils. *J. Dispers. Sci.* 2008;29(10):1496–1504. DOI: 10.1080/01932690802316827.
18. Kunaev R.U., Gluhova I.O., Patrushev M.G., Sukhoverkhov S.V. Identifikatsiya vysokomolekulyarnykh naftenovykh kislot v nefti i sposoby upravleniya otlozheniyami ih kal'cievykh solej na platformakh proekta "Sahalin-2" = [Identification of high-molecular-weight naphthenic acids in oil and ways to manage the deposition of their calcium salts on the platforms of the project "Sakhalin-2"]. *Neftyanoe Hozyajstvo*. 2023;3:89–94. DOI: 10.24887/0028-2448-2023-3-89-94. (In Russ.).

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ
И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Научная статья

УДК 544.4

DOI: 10.7868/S3034530825040147

Снижение предела обнаружения Cd^{2+} функционализированными ассоциатами спироиндолинбензопирана с тетрафенилборат-ионом

А.К. Чепак, А.Ю. Мироненко✉, М.В. Тутов, С.Ю. Братская

Александр Константинович Чепак

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

chepak.ak@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6946-002X>

Александр Юрьевич Мироненко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

almironenko@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3590-474X>

Михаил Викторович Тутов

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

thunderbird87@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8353-271X>

Светлана Юрьевна Братская

член-корреспондент РАН, доктор химических наук

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sbratska@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

Аннотация. Разработка новых функционализированных органических соединений, способных эффективно координировать ионы металлов, остается актуальной задачей при создании химических сенсоров для мониторинга состояния окружающей среды. В данной работе продемонстрировано значительное снижение предела обнаружения ионов Cd^{2+} за счет использования производного 6-формилзамещенного спироиндолинбензопирана, содержащего бензоксазольный фрагмент в положении 8' бензопиранового кольца. Введение молекул спиропирана в матрицу на основе силоксан-акрилатного латекса и их ассоциация с тетрафенилборат-ионом, выполняющим роль спейсера и препятствующим π -стэкингу и самотушению люминесценции, позволили значительно повысить чувствительность сенсорного материала. Использование прозрачных, ионопроницаемых латексных пленок, модифицированных комплексами СП·ТФБ, обеспечило снижение предела обнаружения Cd^{2+} на пять порядков – до 1,66 нМ.

Ключевые слова: спиропиран, хемосенсоры, кадмий, люминесцентные материалы, селективное детектирование

Для цитирования: Чепак А.К., Мироненко А.Ю., Тутов М.В., Братская С.Ю. Снижение предела обнаружения Cd²⁺ функционализированными ассоциатами спироиндолинбензопирана с тетрафенилборат-ионом // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 170–180. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040147>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2025-0002).

Original article

Lowering the detection limit of Cd²⁺ using functionalized associates of spiro[indoline-benzopyran] with tetraphenylborate ion

A.K. Chepak, A.Yu. Mironenko, M.V. Tutov, S.Yu. Bratskaya

Aleksandr K. Chepak

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

chepak.ak@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6946-002X>

Aleksandr Yu. Mironenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

almironenko@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0003-3590-474X>

Mihail V. Tutov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

thunderbird87@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8353-271X>

Svetlana Yu. Bratskaya

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

sbratska@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

Abstract. The development of new functionalized organic compounds capable of efficiently coordinating metal ions remains a pressing challenge in the design of chemical sensors for environmental monitoring. In this work, a significant reduction in the detection limit of Cd²⁺ ions was achieved by using a 6-formyl-substituted spiro[indoline-benzopyran]. Derivative containing a benzoxazole fragment at the 8' position of the benzopyran moiety. Incorporation of spiroopyran molecules into a siloxane-acrylate latex matrix and their association with a tetraphenylborate ion, acting as a spacer to prevent π -stacking and self-quenching of luminescence, led to a notable enhancement in sensor sensitivity. The use of transparent, ion-permeable latex films modified with SP-TFB

complexes enabled a five orders of magnitude decrease in the detection limit of Cd^{2+} , reaching 1.66 nM.

Keywords: spiropyran, chemosensors, cadmium, luminescent materials, selective detection

For citation: Chepak A.K., Mironenko A.Yu., Tutov M.V., Bratskaya S.Yu. Lowering the detection limit of Cd^{2+} using functionalized associates of spiro[indoline-benzopyran] with tetraphenylborate ion. *Vestnik of the FEB RAS.* 2025;(4):170-180. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040147>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWFN (0205)-2025-0002).

Введение

Интенсивное развитие промышленности и аграрного сектора в последние десятилетия стало причиной устойчивого роста содержания токсичных веществ в окружающей среде. Особенно актуальной остается проблема загрязнения водных ресурсов тяжелыми металлами, среди которых катионы кадмия (Cd^{2+}) представляют особую опасность ввиду их высокой токсичности, способности к биоаккумуляции и канцерогенности. В связи с этим наблюдается ужесточение санитарных нормативов, касающихся предельно допустимых концентраций (ПДК) таких ионов в питьевой и сточной воде, что требует создания надежных, доступных и высокочувствительных сенсорных систем для их оперативного детектирования, пригодных для экспресс-анализа в полевых условиях.

Одним из наиболее перспективных направлений в разработке сенсоров тяжелых металлов является использование фотохромных соединений, способных менять свои оптические свойства в ответ на внешние воздействия. Спиропираны (СП) – класс таких соединений, известных своей уникальной способностью к обратимому фотохимическому превращению между бесцветной спироциклической и окрашенной мероцианиновой формами. Эти молекулы обладают высокой вариативностью спектрально-кинетических характеристик, что достигается за счет точечной модификации их структуры функциональными заместителями [1, 2]. Такая модификация позволяет создавать полифункциональные сенсорные системы, обладающие переключаемыми магнитными [3], флуоресцентными [4, 5], комплексообразующими [6] и оптическими свойствами [7, 8].

Особое внимание привлекают азолиламзамещенные спиропираны – соединения, сохраняющие люминесцентные свойства даже в спироциклической форме и обладающие выраженной способностью к хелатированию ионов переходных металлов. Их синтез, фотохромные и спектральные характеристики, а также механизмы комплексообразования активно изучаются в последние годы [8–16]. В частности, известно, что спиропираны эффективно взаимодействуют с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} , вызывая устойчивое окрашивание растворов, а комплексы СП с ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} проявляют флуоресценцию [9]. Для ряда производных изучены пределы обнаружения таких ионов, как Hg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} и Pb^{2+} [10–12], однако конкретные значения LOD для Cd^{2+} часто не указываются, несмотря на его токсикологическую значимость. Это выделяет изомер спиропирана 8-(1,3-бензоксазол-2-ил)-5'-хлор-1',3',3'-триметилспиро[2H-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегид (далее – Соединение 1), впервые синтезированный и охарактеризованный коллективом НИИ ФОХ ЮФУ [12–14] как один из наиболее перспективных кандидатов на роль сенсорного элемента.

Повышенный интерес к созданию люминесцентных материалов, способных селективно реагировать на катионы металлов с изменением оптических свойств, во многом продиктован необходимостью детектирования кадмия на уровне, соответствующем санитарным нормам. Например, углеродные точки демонстрируют эффективное тушение флуоресценции в присутствии ионов Cd^{2+} с пределом обнаружения 0,29 мкг/л [15], что сопоставимо с ПДК, рекомендованной ВОЗ (0,3 мкг/л). Однако их использование требует высокоточного лабораторного оборудования, что ограничивает их применение в условиях *in situ*. Согласно недавнему обзору [16], несмотря на множество разработанных подходов, заявленные значения LOD достигаются преимущественно в смесях с органическими соразворителя-

ми (ТГФ, ДМСО, метанол, этанол), что делает невозможным прямое применение таких сенсоров в чистой воде.

Таким образом, остается актуальной задача создания удобного, селективного и чувствительного сенсора кадмия, способного работать в водной среде без дополнительных реагентов и соразтворителей. В рамках данной работы мы развиваем ранее предложенную стратегию повышения чувствительности сенсорных систем за счет ассоциации чувствительных молекул с тетрафенилборат-ионом, препятствующего самотушению флуорофора [17–23], а также за счет включения молекул в полимерную ионпроницаемую матрицу на основе силоксан-акрилатного сополимера (КЕ). Эти подходы ранее позволили добиться более чем 100-кратного снижения LOD для сенсоров ионов Cu²⁺ [19] и Hg²⁺ [23], что подтверждает их эффективность. В настоящей работе мы представляем дальнейшее развитие этой концепции, впервые продемонстрировав возможность значительного снижения предела обнаружения катионов Cd²⁺ с использованием Соединения 1 в гетерогенной флуоресцентной системе.

1. Экспериментальная часть

Во всех экспериментах использовались растворители аналитической степени чистоты без дополнительной очистки, за исключением случаев, оговоренных отдельно. Соединение 1 было предоставлено исследовательской группой, ранее описавшей его синтез и характеристики в ряде работ [10, 11].

Для моделирования присутствия различных катионов в растворе были подготовлены водные растворы солей соответствующих металлов: Zn²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и Cu²⁺. Все растворы готовили на деминерализованной воде с концентрацией 1 мМ и использовали в указанном виде.

Для имитации условий, приближенных к природным водоемам, применяли модельные растворы, содержащие 1 мкМ «мешающих» ионов металлов, а также гумат калия (ГК) в концентрациях от 20 до 100 мг/л. Такие условия позволяли оценить селективность сенсора в присутствии органических и неорганических компонентов, характерных для реальных природных вод.

Рабочие растворы Соединения 1 и его ассоциатов с тетрафенилборатом (ТФБ) готовили с концентрацией 1 мкМ. Эти растворы использовались для выявления ионов Cd²⁺ как в чистой водной среде, так и в условиях, моделирующих загрязненную природную воду. Все измерения спектров поглощения и люминесценции проводились с использованием флуоресцентного спектрофотометра Shimadzu RF-6000 и спектрофотометра Shimadzu UV-2600, обеспечивающих высокую чувствительность и точность регистрации оптических откликов сенсора.

Гетерогенные хемосенсоры, использованные в работе, представляли собой прозрачные полимерные пленки, полученные по следующей методике: в 1 мл водно-метанольной смеси (1:1) добавляли 40 мкл раствора сополимера силоксан-акрилата (50% по массе, далее КЕ) и 100 мкл раствора спиропирана с концентрацией 1 мМ. В результате получали суспензию, содержащую краситель в концентрации 0,1 мМ и акрилатный полимер в концентрации 2%.

Для приготовления сенсорной системы на основе ассоциатов СП с анионом ТФБ применяли аналогичную процедуру, предварительно растворяя тетрафенилборат натрия и спиропиран в метаноле в мольном соотношении 10:1. Полученную суспензию наносили на стеклянную подложку площадью 4,05 см² и высушивали до формирования прозрачной, нерастворимой пленки. Такая матрица обеспечивала надежную фиксацию чувствительных молекул и ионпроницаемость, необходимую для эффективного взаимодействия с анализируемыми ионами в водной среде.

2. Результаты и обсуждение

В ходе настоящего исследования было продемонстрировано, что Соединение 1 может эффективно использоваться в качестве чувствительной люминесцентной молекулы для детектирования ионов кадмия (Cd²⁺) в водной среде. Несмотря на ограниченную

растворимость и низкую интенсивность эмиссии в воде, соединение проявляло устойчивое усиление люминесценции при увеличении концентрации Cd^{2+} , что позволяет использовать его в качестве сенсорного элемента (рис. 1, а). При использовании в водном растворе предел обнаружения (LOD) составил 0,18 мкМ. Основной пик эмиссии наблюдался на длине волны 470 нм при возбуждении ультрафиолетовым излучением с $\lambda = 330$ нм. Спектры поглощения были сходны в различных растворителях, за исключением области ближнего УФ (390–410 нм), где появлялось характерное поглощение, указывающее на открытие спироцикла (см. рис. 1, б), согласно ранее описанным данным [13].

Мы предположили, что именно форма спиропирана с раскрытой Spiro-O связью в 2Н-хроменом кольце отвечает за формирование координационных комплексов с ионами металлов, согласно схеме, представленной на рис. 1, в. Для повышения доли этой активной формы в сенсорной системе мы перешли к гетерогенным полимерным пленкам, обеспечивающим иммобилизацию молекул в матрице и повышение их стабильности.

Эксперименты показали, что при высушивании Соединения 1 на стекле с использованием матрицы полилактида (ПЛА) наблюдалось образование раскрытой формы или значительное повышение ее доли. Это проявлялось в виде эффекта фотопереключения при облучении УФ-светом ($\lambda = 365$ нм), что сопровождалось появлением полосы поглощения на 400 нм и ростом оптической плотности при 570 нм (рис. 2). Эмиссионный спектр в этих условиях демонстрировал дополнительный пик при 540 нм, согласующийся с литературными данными [10] и указывающий на увеличение квантового выхода вследствие преобладания люминесцирующей формы.

Для дальнейшего снижения предела обнаружения и повышения селективности сенсора мы применили комплексный подход: 1) заменили ПЛА на ионпроницаемую полимерную матрицу на основе силоксан-акрилатного сополимера (КЕ), 2) использовали ассоциаты спиропирана с анионом тетрафенилбората натрия (ТФБ), предотвращающим самотушение флуорофора. Полученные гетерогенные пленки на основе СП·ТФБ·КЕ демонстрировали характерное поглощение в области 550 нм и интенсивную эмиссию с максимумом при

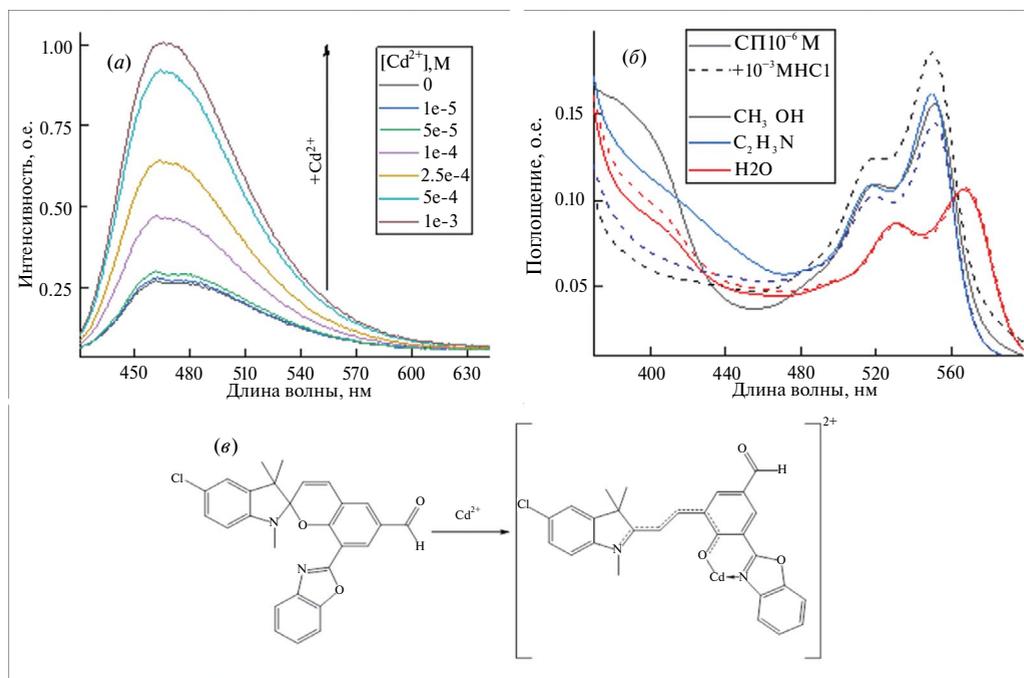


Рис. 1. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) водных растворов 1 мкМ Соединения 1; структура Соединения 1 и схема координации с ионами кадмия при раскрытии спироцикла (в)

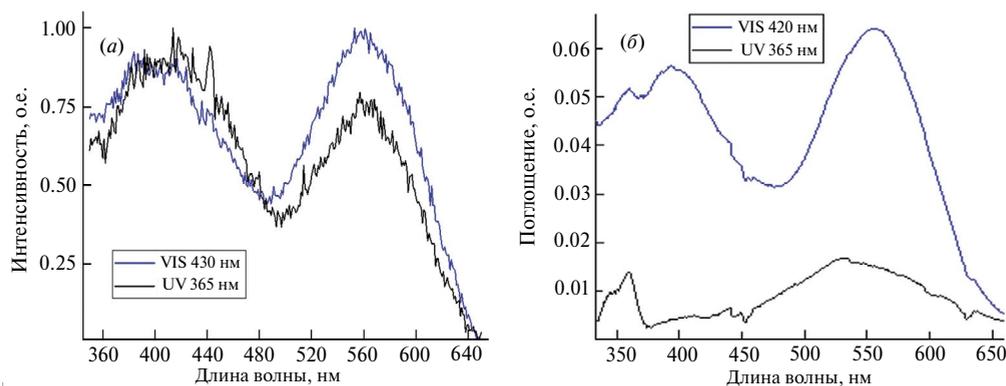


Рис. 2. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) пленок полилактида с Соединением 1 (СП-ПЛА) после 30 с облучения UV- и VIS-излучением

620 нм (рис. 3). Хотя пленки СП·КЕ не проявляли фотопереключаемости, они сохраняли спектральные признаки раскрытой формы, аналогично системе СП·ПЛА.

Использование гетерогенных сенсорных пленок позволило достичь значительного повышения чувствительности. Как видно из таблицы, по сравнению с растворами СП в воде, где LOD составлял 0,18 мкМ, в гетерогенных системах этот показатель был снижен на четыре порядка, причем ассоциация СП с ТФБ и иммобилизация в КЕ-матрице обеспечили дополнительное усиление – пределы обнаружения составили 17,03 нМ для СП·КЕ и всего 1,66 нМ для СП·ТФБ·КЕ (рис. 4, а, б). Это представляет собой существенное достижение, учитывая, что рекомендованная ВОЗ предельно допустимая концентрация кадмия составляет 0,3 нМ. Более того, сенсорные пленки функционируют без использования органических соразтворителей, что критично для их применения в полевых условиях.

Селективность разработанных сенсоров была протестирована в присутствии мешающих ионов при их 10-кратном избытке по отношению к Cd²⁺ (0,1 мкМ против 1 мкМ). Как показано на рис. 5, а, наличие других ионов не влияло на отклик сенсора более чем на 15%, это подтверждает его высокую селективность. При этом повышение концентрации Cd²⁺ в 5 раз (до 0,5 мкМ) обеспечивало достижение практически максимального отклика даже в присутствии гумата калия (ГК) в диапазоне от 20 до 100 мг/л, что соответствует условиям природных и сточных вод (см. рис. 5, б).

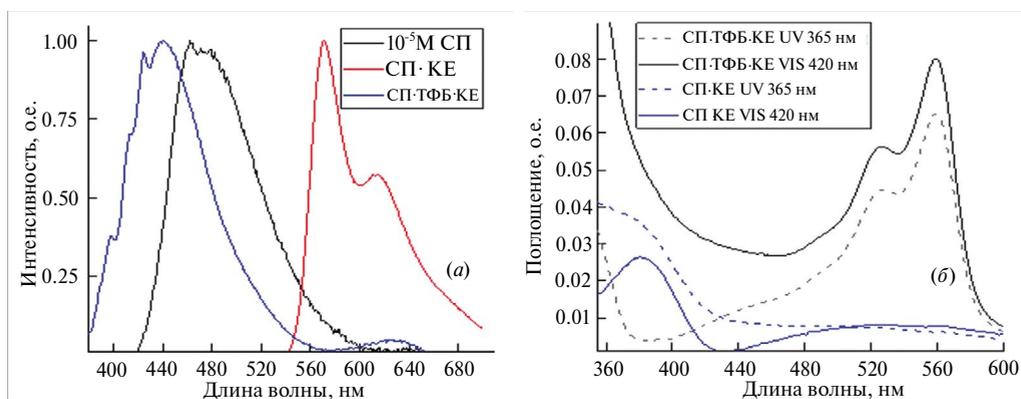


Рис. 3. Спектры флуоресценции (а) и поглощения (б) пленок силиксан-акрилата с Соединением 1 (СП·КЕ)

Таблица

Пределы обнаружения кадмия Cd^{2+} (LOD), полученные Соединением 1 (СП), пленками силиксан-акрилата с Соединением 1 (СП·КЕ) и его ассоциатами с анионом тетрафенилбората (СП·ТФБ·КЕ) в воде и другими материалами из обзора [14], выявленные с помощью метода обнаружения флуоресценции, усиленной хелатированием (СНЕФ) в различных растворителях

Образец	ГК, мг/л	LOD, мкМ	Растворитель	Аналит
СП	0 20	0,183 2,228	H ₂ O	Cd ²⁺
СП·КЕ	0 20	0,017 0,018	H ₂ O	Cd ²⁺
СП·ТФБ·КЕ	0 20	0,002 0,009	H ₂ O	Cd ²⁺
[24]	–	0,189	CH ₃ OH	Cd ²⁺ и Cu ²⁺
[25]	–	0,171	C ₄ H ₈ O	Cd ²⁺
[26]	–	2,3	H ₂ O/C ₂ H ₅ N (1:9)	Cd ²⁺
[27]	–	0,00001	H ₂ O/C ₂ H ₆ OS (1:9)	Zn ²⁺ , Cd ²⁺ и F ⁻
[28]	–	0,0148	H ₂ O/C ₂ H ₅ N (1:4)	Cd ²⁺
[29]	–	0,0678	C ₃ H ₇ NO	Cd ²⁺
[30]	–	0,2345	H ₂ O/CH ₃ OH (1:4)	Cd ²⁺

Примечание. Прочерк означает, что вещество не использовалось в указанной работе.

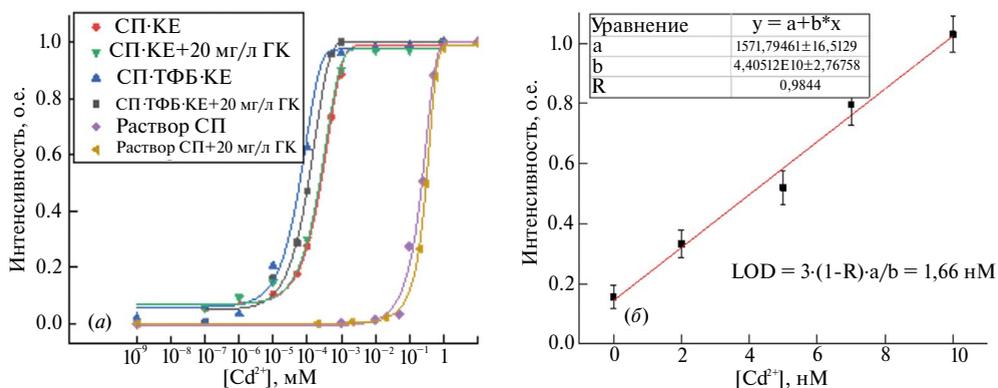


Рис. 4. Зависимости интенсивности люминесценции от концентрации ионов кадмия Cd^{2+} в воде для растворов Соединения 1 (СП), пленок силиксан-акрилата с Соединением 1 (СП·КЕ) и его ассоциатов с анионом тетрафенилбората (СП·ТФБ·КЕ) (а); зависимость интенсивности люминесценции в диапазоне концентраций Cd^{2+} 1–10 нМ (б)

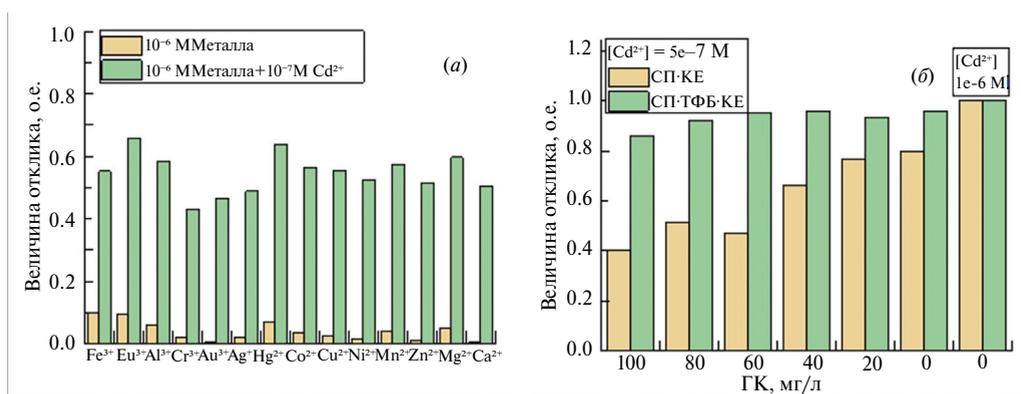


Рис. 5. Флуоресцентный отклик пленок силоксан-акрилата с Соединением 1 (СП-КЕ) в ответ на добавление 0,1 мкМ Cd²⁺ в раствор с концентрацией 1 мкМ мешающих катионов металлов (а); флуоресцентный отклик пленок СП-КЕ и СП-ТФБ-КЕ в ответ на добавление 0,5 мкМ Cd²⁺ в раствор, содержащий 0–100 мг/л гумата калия (ГК) (б)

Заключение

Используемая в данной работе производная спиропирана 8-(1,3-Бензоксазол-2-ил)-5'-хлор-1',3',3'-триметилспиро[2Н-1-бензопиран-2,2'-индолин]-6-карбальдегид продемонстрировал эффективное комплексообразование с катионами кадмия Cd²⁺, позволяя определить концентрацию металла в водных средах вплоть до значений LOD = 1,66 нМ, что в 16 раз ниже ПДК, рекомендованный ВОЗ (26,7 нМ). Было показано, что включение спиропирана в ионпроницаемую матрицу силоксан-акрилатного латекса и использование в качестве координирующего агента ассоциатов спиропирана с анионном тетрафенилбората натрия приводит к снижению предела обнаружения ионов кадмия на 5 порядков. Таким образом полученные прозрачные люминесцентные пленки показали себя не только как перспективные лабораторные материалы для определения содержания кадмия, но и как селективные сенсоры, способные в присутствии широкого спектра мешающих катионов и высоких концентраций гумата калия в воде служить для мониторинга природных и сточных вод.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Minkin V.I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds // *Chem Rev.* Vol. 104, No. 5. P. 2751–2776.
2. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. Light-controlled spin-state-switching rearrangements of transition metal complexes with photochromic ligands // *Pure and Applied Chemistry.* 2017. Vol. 89, No. 8. P. 985–1005.
3. Aldoshin S.M., Sanina N.A. Photochromic magnetic materials based on transition metal oxalate complexes // *Russian Chemical Reviews.* 2016. Vol. 85, No. 11. P. 1185–1197.
4. Chen J.R. et al. Synthesis and characterization of coumarin-based spiroopyran photochromic colorants // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10, No. 21. P. 4823–4826.
5. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews.* 2011. Vol. 12, No. 3. P. 209–236.
6. Zakharaeva M.I. et al. Quantitative investigations of cation complexation of photochromic 8-benzothiazole-substituted benzopyran: towards metal-ion sensors // *Photochemical, Photobiological Sciences.* 2010. Vol. 9, No. 2. P. 199–207.
7. Tomasulo M. et al. Photoswitchable fluorescent assemblies based on hydrophilic BODIPY-spiropyran conjugates // *Journal of Physical Chemistry C.* 2008. Vol. 112, No. 21. P. 8038–8045.

8. Seefeldt B. et al. Spiropyran as molecular optical switches // *Photochemical and Photobiological Sciences*. 2010. Vol. 9, No. 2. P. 213–220.
9. Solovyova E.V. et al. Synthesis and complex formation of spirobenzopyranindolines containing rhodamine fragment // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, No. 5. P. 1007–1014.
10. Felicio L.G.B. et al. Water soluble spiropyran for Hg²⁺ sensing in water // *J. Mol. Struct.* 2024. Vol. 1298. P. 136963.
11. Khunkhong N. et al. A novel spirooxazine derivative as a colorimetric probe for Fe²⁺ and Pb²⁺ determination on microfluidic paper-based analytical device (μ PAD) for maintaining in photochromic efficiency // *Dyes and Pigments*. 2023. Vol. 208. P. 110869.
12. Chernyshev A.V. et al. Polychromogenic molecular systems based on photo- and ionochromic spiropyran // *Dyes and Pigments*. 2018. Vol. 158. P. 506–516.
13. Voloshin N.A. et al. Spiropyran and spirooxazines 5. Synthesis of photochromic 8-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl)-substituted spiro[indoline-benzopyran] // *Russian Chemical Bulletin*. 2009. Vol. 58, No. 1. P. 156–161.
14. Voloshin N.A. et al. Photo- and thermochromic spirans 40. Spiropyran based on 5-benzoxazolyl-4-hydroxyisophthalic aldehyde // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014. Vol. 49, No. 12. P. 1815–1820.
15. Alhashimi N. et al. Novel synthesis and characterisation of 3,3-dimethyl-5'-(2-benzothiazolyl)-spironaphth(indoline-2,3'-[3H]naphth[2,1-b] [1,4]oxazine) derivatives // *Tetrahedron Lett.* 2009. Vol. 50, No. 21. P. 2573–2576.
16. Zakharova M.I. et al. Kinetic modelling of the photochromism and metal complexation of a spiropyran dye: Application to the Co(II) – Spiroindoline-diphenyloxazolebenzopyran system // *Dyes and Pigments*. 2011. Vol. 89, No. 3. P. 324–329.
17. Panda S.K. et al. An efficient PET-based probe for detection and discrimination of Zn²⁺ and Cd²⁺ in near-aqueous media and live-cell imaging // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2022. Vol. 427. P. 113816.
18. Algethami J.S. et al. Recent Advancements in Fluorometric and Colorimetric Detection of Cd²⁺ Using Organic Chemosensors: A Review (2019–2024) // *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2024. Apr. 24. P. 1–20. DOI: 10.1080/10408347.2024.2339968.
19. Mironenko A.Yu. et al. FRET pumping of rhodamine-based probe in light-harvesting nanoparticles for highly sensitive detection of Cu²⁺ // *Anal. Chim. Acta.* 2022. Vol. 1229. P. 340388.
20. Aparin I.O., Melnychuk N., Klymchenko A.S. Ionic Aggregation-Induced Emission: Bulky Hydrophobic Counterions Light Up Dyes in Polymeric Nanoparticles // *Adv. Opt. Mater.* 2020. Vol. 8, No. 14. P. 2000027.
21. Shulov I. et al. Fluorinated counterion-enhanced emission of rhodamine aggregates: Ultrabright nanoparticles for bioimaging and light-harvesting // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, No. 43. P. 18198–18210.
22. Andreiuk B. et al. Bulky Barbiturates as Non-Toxic Ionic Dye Insulators for Enhanced Emission in Polymeric Nanoparticles // *Chemistry*. 2021. Vol. 27, No. 50. P. 12877–12883.
23. Chepak A. et al. Light Harvesting Nanoprobe for Trace Detection of Hg²⁺ in Water // *Molecules*. 2023. Vol. 28, No. 4. P. 1633.
24. Pham T.C., Kim Y.K., Park J.B., Jeon S., Ahn J., Yim Y.Y., Juyoung L.S., A Selective Colorimetric and Fluorometric Chemosensor Based on Conjugated Polydiacetylenes for Cadmium Ion Detection // *ChemPhotoChem*. 2019. Vol. 3, No. 11. P. 1133–1137. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900165>.
25. Wang P., Duan L., Liao Y. A retrievable and highly selective peptide-based fluorescent probe for detection of Cd²⁺ and Cys in aqueous solutions and live cells // *Microchem. J.* 2019. Vol. 146. P. 818–827. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.004>
26. Krishnaveni K., Murugesan S., Siva A. Fluorimetric and colorimetric detection of multianalytes Zn²⁺/Cd²⁺/F⁻ ions via 5-bromosalicyl hydrazone appended pyrazole receptor; live cell imaging analysis in HeLa cells and zebra fish embryos // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 132. 108843. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108843>
27. Mohanasundaram D., Bhaskar R.G.V., Kumar G., Rajesh J., Rajagopal G. // A quinoline based Schiff base as a turn-on fluorescence chemosensor for selective and robust detection of Cd²⁺ ion in semi-aqueous medium // *Microchem. J.* 2021. Vol. 164. 106030. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106030>
28. Zhang Y.-P., Niu, W.-Y., Ma Ch.-M., Yang Y.-Sh., Guo H.-Ch., Xue J.-J., Fluorogenic recognition of Zn²⁺, Cd²⁺ by a new Pyrazoline-based Multi-Analyte chemosensor and its application in live cell imaging // *Inorg. Chem. Commun.* 2021. Vol. 130. 108735. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108735>

29. Behura R., Mohanty P., Sahu G., Dash P.P., Behera S., Dinda R., Hota P.R., Sahoo H., Bhaskaran R., Barick A.K., Mohapatra P., Jali B.R. A highly selective Schiff base fluorescent sensor for Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ based on 2,4-dinitrophenylhydrazine derivative // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. Vol. 154. 110959. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110959>
30. Tian G., Han Y.-Z., Yang Q. 1, 10-phenanthroline derivative as colorimetric and ratiometric fluorescence probe for Zn²⁺ and Cd²⁺ // *Results Chem.* 2023. Vol. 5. 100899. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100899>

REFERENCES

1. Minkin V.I. Photo-, thermo-, solvato-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds. *Chem. Rev.* 2004;104(5):2751–2776.
2. Minkin V.I., Starikov A.G., Starikova A.A. Light-controlled spin-state-switching rearrangements of transition metal complexes with photochromic ligands. *Pure and Applied Chemistry.* 2017;89(8):985–1005.
3. Aldoshin S.M., Sanina N.A. Photochromic magnetic materials based on transition metal oxalate complexes. *Russian Chemical Reviews.* 2016;85(11):1185–1197.
4. Chen J.R. et al. Synthesis and characterization of coumarin-based spiropyran photochromic colorants. *Org. Lett.* 2008;10(21):4823–4826.
5. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. Spiropyran, chromene or spirooxazine ligands: Insights into mutual relations between complexing and photochromic properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology C.* 2011;12(3):209–236.
6. Zakharova M.I. et al. Quantitative investigations of cation complexation of photochromic 8-benzothiazole-substituted benzopyran: towards metal-ion sensors. *Photochemical & Photobiological Sciences.* 2010;9(2):199–207.
7. Tomasulo M. et al. Photoswitchable fluorescent assemblies based on hydrophilic BODIPY-spiropyran conjugates. *Journal of Physical Chemistry C.* 2008;112(21):8038–8045.
8. Seefeldt B. et al. Spiropyran as molecular optical switches. *Photochemical and Photobiological Sciences.* 2010;9(2):213–220.
9. Solovyova E.V. et al. Synthesis and complex formation of spirobenzopyranindolines containing rhodamine fragment. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017;87(5):1007–1014.
10. Felicio L.G.B. et al. Water soluble spiropyran for Hg²⁺ sensing in water. *J. Mol. Struct.* 2024;1298:136963.
11. Khunkhong N. et al. A novel spirooxazine derivative as a colorimetric probe for Fe²⁺ and Pb²⁺ determination on microfluidic paper-based analytical device (μPAD) for maintaining in photochromic efficiency. *Dyes and Pigments.* 2023;208:110869.
12. Chernyshev A.V. et al. Polychromogenic molecular systems based on photo- and ionochromic spiropyran. *Dyes and Pigments.* 2018;158:506–516.
13. Voloshin N.A. et al. Spiropyran and spirooxazines 5. Synthesis of photochromic 8-(4,5-diphenyl-1,3-oxazol-2-yl)-substituted spiro[indoline-benzopyran]. *Russian Chemical Bulletin.* 2009;58(1):156–161.
14. Voloshin N.A. et al. Photo- and thermochromic spirans 40. Spiropyran based on 5-benzoxazolyl-4-hydroxyisophthalic aldehyde. *Chem. Heterocycl. Compd.* 2014;49(12):1815–1820.
15. Alhashimy N. et al. Novel synthesis and characterisation of 3,3-dimethyl-5'-(2-benzothiazolyl)-spironaphth(indoline-2,3'-[3H]naphth[2,1-b][1,4]oxazine) derivatives. *Tetrahedron Lett.* 2009;50(21):2573–2576.
16. Zakharova M.I. et al. Kinetic modelling of the photochromism and metal complexation of a spiropyran dye: Application to the Co(II) – Spiroindoline-diphenyloxazolebenzopyran system. *Dyes and Pigments.* 2011;89(3):324–329.
17. Panda S.K. et al. An efficient PET-based probe for detection and discrimination of Zn²⁺ and Cd²⁺ in near-aqueous media and live-cell imaging. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2022;427:113816.
18. Algethami J.S. et al. Recent Advancements in Fluorometric and Colorimetric Detection of Cd²⁺ Using Organic Chemosensors: A Review (2019–2024). *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2024;Apr. 24:1–20. DOI: 10.1080/10408347.2024.2339968.
19. Mironenko A.Yu. et al. FRET pumping of rhodamine-based probe in light-harvesting nanoparticles for highly sensitive detection of Cu²⁺. *Anal. Chim. Acta.* 2022;1229:340388.

20. Aparin I.O., Melnychuk N., Klymchenko A.S. Ionic Aggregation-Induced Emission: Bulky Hydrophobic Counterions Light Up Dyes in Polymeric Nanoparticles. *Adv. Opt. Mater.* 2020;8(14):2000027.
21. Shulov I. et al. Fluorinated counterion-enhanced emission of rhodamine aggregates: Ultrabright nanoparticles for bioimaging and light-harvesting. *Nanoscale.* 2015;7(43):18198–18210.
22. Andreiuk B. et al. Bulky Barbiturates as Non-Toxic Ionic Dye Insulators for Enhanced Emission in Polymeric Nanoparticles. *Chemistry.* 2021;27(50):12877–12883.
23. Chepak A. et al. Light Harvesting Nanoprobe for Trace Detection of Hg²⁺ in Water. *Molecules.* 2023;28(4):1633.
24. Pham T.C., Kim Y.K., Park J.B., Jeon S., Ahn J., Yim Y.Y., Juyoung L.S., A Selective Colorimetric and Fluorometric Chemosensor Based on Conjugated Polydiacetylenes for Cadmium Ion Detection. *ChemPhotoChem.* 2019;3(11):1133–1137. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900165>
25. Wang P., Duan L., Liao Y. A retrievable and highly selective peptide-based fluorescent probe for detection of Cd²⁺ and Cys in aqueous solutions and live cells. *Microchem. J.* 2019;146:818–827. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.004>
26. Krishnaveni K., Murugesan S., Siva A. Fluorimetric and colorimetric detection of multianalytes Zn²⁺/Cd²⁺/F⁻ ions via 5-bromosalicyl hydrazone appended pyrazole receptor; live cell imaging analysis in HeLa cells and zebra fish embryos. *Inorg. Chem. Commun.* 2021;132. 108843. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108843>
27. Mohanasundaram D., Bhaskar R.G.V., Kumar G., Rajesh J., Rajagopal G. A quinoline based Schiff base as a turn-on fluorescence chemosensor for selective and robust detection of Cd²⁺ ion in semi-aqueous medium. *Microchem. J.* 2021;164. 106030. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106030>
28. Zhang Y.-P., Niu W.-Y., Ma Ch.-M., Yang Y.-Sh., Guo H.-Ch., Xue J.-J., Fluorogenic recognition of Zn²⁺, Cd²⁺ by a new Pyrazoline-based Multi-Analyte chemosensor and its application in live cell imaging. *Inorg. Chem. Commun.* 2021;130. 108735. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108735>
29. Behura R., Mohanty P., Sahu G., Dash P.P., Behera S., Dinda R., Hota P.R., Sahoo H., Bhaskaran R., Barick A.K., Mohapatra P., Jali B.R. A highly selective Schiff base fluorescent sensor for Zn²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ based on 2,4-dinitrophenylhydrazine derivative. *Inorg. Chem. Commun.* 2023;154. 110959. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110959>
30. Tian G., Han Y.-Z., Yang Q. 1, 10-phenanthroline derivative as colorimetric and ratiometric fluorescence probe for Zn²⁺ and Cd²⁺. *Results Chem.* 2023;5. 100899. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.100899>

ПЕРСОНАЛИИ

Научно-публицистическая статья
УДК 54(092)
DOI: 10.7868/S3034530825040157

Он был из плеяды победителей!

В.И. Сергиенко

Валентин Иванович Сергиенко
академик РАН, доктор химических наук, профессор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sergienkovi@yandex.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0547-5545>

Аннотация. Первого марта 2025 г. исполнилось 110 лет со дня рождения удивительно скромного, светлого и талантливого человека доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента АН СССР, директора-организатора Института химии ДВО РАН Юрия Владимировича Гагаринского. В статье представлена биография Ю.В. Гагаринского и его научное наследие: основные научные направления и люди, стоявшие у истоков Института химии и продолжившие дело своего Учителя.

Ключевые слова: химические войска, фторид урана, подготовка кадров, физические методы в химии, кристаллохимия, морская вода, сорбция, человеческие качества

Для цитирования: Сергиенко В.И. Он был из плеяды победителей! // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 181–192. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040157>

Scientific and journalistic article

He was from the galaxy of winners!

V.I. Sergienko

Valentin I. Sergienko
Academician of the RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sergienkovi@yandex.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0547-5545>

Abstract. March 1, 2025 marked the 110th anniversary of the birth of Yuri Vladimirovich Gagarinsky, a surprisingly modest, bright and talented man, Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Corresponding Member of USSR Academy of Sciences, Director of the Institute of Chemistry, FEB RAS. The article presents the biography of Yuri Gagarinsky and his scientific legacy: the main scientific directions and people who stood at the origins of the Institute of Chemistry and continued the work of their Teacher.

Keywords: chemical troops, uranium fluoride, personnel training, physical methods in chemistry, crystal chemistry, seawater, sorption, human qualities

For citation: Sergienko V.I. He was from the galaxy of winners! *Vestnik of the FEB RAS.* 2025;(4):181-192. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040157>

Время неумолимо отдаляет нас от людей, давших нам путевку в жизнь, людей, благодаря которым мы стали теми, кто мы есть сегодня. Но наша память цепко держит в своих объятиях светлые образы наших родителей и, конечно же, учителей и наставников, на плечах которых мы в конечном счете стоим.

1 марта 2025 г. исполнилось 110 лет со дня рождения удивительно скромного, светлого и талантливого человека доктора химических наук, профессора, члена-корреспондента АН СССР, директора-организатора Института химии ДВО РАН Юрия Владимировича Гагаринского.

Ю.В. Гагаринский родился в маленьком селе Петровка Полтавской области в семье сельского врача. Трудовую деятельность начал в 16 лет. В это же время вступил в комсомол. В 18 лет он поступил в Московский государственный университет на химический факультет, который с отличием закончил в 1937 г. (рис. 1). Из-за того что старший брат Юрия Влади-



Рис. 1. Выпускник химфака МГУ Ю.В. Гагаринский. 1937 г.¹

¹ Фотографии (рис. 1–7), приведенные в статье, взяты из сборника «Гагаринский Юрий Владимирович. К 110-летию со дня рождения». (сост. Т.Ю. Бутенко. Владивосток: ЛИТ, 2025).

мировича в годы Гражданской войны волею судеб оказался по другую сторону баррикад, стремление молодого и энергичного молодого человека быть в рядах комсомола не получило поддержки и понимания. По этой же причине путь в науку, куда так стремился один из лучших выпускников университета, был закрыт. Поэтому следующие два года он работает учителем физики и математики в средней школе поселка Редкино в Калининской области (рис. 2), а в 1939-м принимает приглашение и переходит на работу в должности сменного инженера на фабрику искусственного волокна в г. Клин, и уже в 1940 г. проявляются его первые научные публикации. С этого момента вся последующая трудовая деятельность Ю.В. Гагаринского была неразрывно связана с химическими производствами и химической наукой, где раскрылся его талант химика-исследователя и крупного организатора науки и химических производств. Работая на заводе, он добился восстановления в комсомоле.

С 9 августа 1941 по июль 1946 г. Юрий Владимирович находился в рядах Красной армии, сначала рядовым, а после окончания ускоренных курсов – офицером химической службы РККА, некоторое время занимался подготовкой и переподготовкой рядового и офицерского состава как высококлассный специалист-химик. В боевых операциях Калининского, Первого Прибалтийского и Третьего Белорусского фронтов принимал непосредственное участие с марта 1942 по май 1945 г. Дважды был ранен. Закончил войну в звании подполковника, занимая должность начальника химического отдела 43-й армии, прошедшей с боями от Москвы до Померании (рис. 3). Был участником штурма Кенигсберга, организуя широкое применение огнеметных систем при взятии бойцами Красной армии глубоко эшелонированных укреплений фашистов. Юрий Владимирович гордился своими боевыми наградами: орденом Красной Звезды, орденом Отечественной войны I степени, медалями «За победу над Германией» и «За взятие Кенигсберга», а в последние годы своей короткой жизни всегда надевал их на всех торжественных мероприятиях.

В тяжелые дни октября 1942 г. на Калининском фронте Юрий Владимирович (в возрасте 27 лет!) вступил в ряды ВКП(б) и до последних своих дней с честью нес высокое звание коммуниста. Призыв «Коммунисты, вперед!» стал девизом всей его жизни, как в годы военных испытаний, так и в мирные годы.



Рис. 2. Учитель Ю.В. Гагаринский. 1938 г.

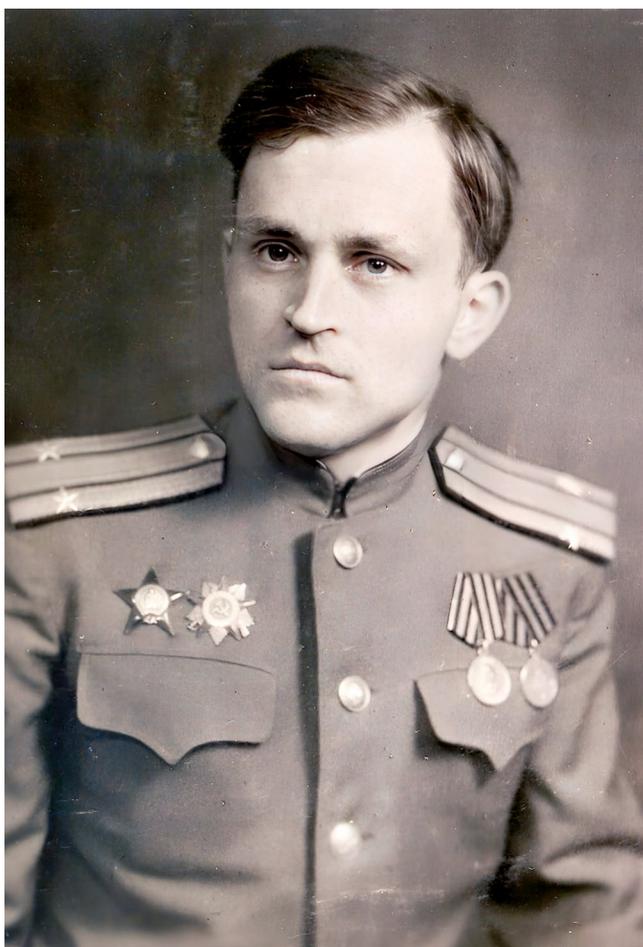


Рис. 3. Инженер-подполковник Ю.В. Гагаринский. 1945 г.

В 1946 г. после демобилизации из рядов Советской армии Ю.В. Гагаринский начал активную научную деятельность. Сначала на кафедре термохимии родного химического факультета МГУ, а затем в НИИ-9, в одном из главных исполнителей химической части атомного проекта страны. В этот период он полностью посвятил себя изучению физикохимии и технологии фтористых соединений, среди которых основное место занимали соединения урана и тория, имевшие в то время огромную важность для оборонной промышленности страны.

В 1949 г. он защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, в 1953-м ему присваивается ученое звание старшего научного сотрудника. Итоги научной работы Ю.В. Гагаринского в этот плодотворный период становления его как ученого изложены в более чем 60 научных отчетах и статьях. Значительная часть результатов нашла применение в исследовательской практике Минсредмаша СССР и была внедрена в промышленность. В эти же годы он много занимался переводами на русский язык и редактированием переводов текстов ряда монографий зарубежных авторов по актуальной для атомной промышленности тематике, таких, например, как монографии «Актиниды» (под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца; пер. с англ. Ю.В. Гагаринского и Э.М. Центера. под ред. проф. д-ра хим. наук А.В. Николаева. М.: Изд-во иностр. лит., 1955); «Металлургия циркония» (ред. Ластмен Б., Керз Ф., 1959), «Химия редких радиоактивных элементов» (авт. Бэгнал К.У. / пер. с англ. В.М. Сахарова с доп. К.Г. Швельбелита; под ред. Ю.В. Гагаринского.

М.: Изд-во иностр. лит., 1960) и многие другие издания. Благодаря усилиям Ю.В. Гагаринского новейшие достижения зарубежных исследователей стали доступными для широкого круга специалистов атомной отрасли страны, студентов и аспирантов, специализирующихся в области радиохимии, химии и технологии ядерных материалов и в области ядерной энергетики в целом. Примечательно, что за период 1947–1963 гг. (т.е. в годы, когда фактически проходило его становление как ученого) в списке научных трудов Ю.В. Гагаринского насчитывалось чуть более 20 журнальных статей в открытых научных изданиях и более 45 объемных отчетов по спецтематике, с части которых и сегодня еще не снят гриф секретности.

В 1961 г. Юрий Владимирович переезжает на работу в г. Новосибирск (ИНХ СО АН СССР), где некоторое время продолжает исследования, связанные с химией фтористых соединений урана. Эти исследования принесли Ю.В. Гагаринскому широкую известность и мировое признание. В 1964 г. ему была присуждена ученая степень доктора химических наук. Опубликованная по материалам докторской диссертации монография «Тетрафторид урана» (М.: Атомиздат, 1966) вот уже более 50 лет является настольной книгой и учебным пособием для сотен специалистов, работающих в атомной отрасли.

Постоянное расширение научных интересов и желание превратить в жизнь новые научные замыслы привели к тому, что в 1966 г. произошло еще одно перемещение Юрия Владимировича на восток страны. По приглашению руководства ДВ филиала СО АН СССР (Героя Социалистического труда академика ВАСХНИЛ Б.А. Неуньлова), а также по рекомендации Председателя СО АН СССР академика М.А. Лаврентьева Ю.В. Гагаринский занял должность заведующего Отделом химии ДВ филиала СО АН СССР, фактически став его научным лидером и научным руководителем молодого и быстро растущего научного коллектива.

Это было время подготовки к созданию сети региональных научных центров Академии наук СССР. Энергия, высокая эрудированность в области неорганической химии, целеустремленность, организаторский талант и непререкаемый научный авторитет Ю.В. Гагаринского способствовали тому, что в 1970 г. было принято решение о создании во Владивостоке Института химии в составе ДВНЦ АН СССР и о назначении его директором-организатором нового академического подразделения. Именно Ю.В. Гагаринским были сформулированы приоритетные направления развития созданного им института, которые без существенного изменения сохраняются и сегодня, спустя 55 лет. Проводя лично большую научно-исследовательскую работу, он уделяет огромное внимание вопросам подбора и воспитания кадров, определению приоритетов научной тематики новых лабораторий и модернизации материально-технической базы. Его высокий уровень профессионализма, целеустремленность, принципиальность, требовательность, прежде всего к себе, а затем к окружающим, служили примером для его коллег и учеников (рис. 4). Память о Ю.В. Гагаринском жива и в наши дни. Об этом говорит тот факт, что спустя 50 лет после его смерти, у мемориальной доски в вестибюле старого здания института лежат свежие цветы, чаще всего красные гвоздики.

Конец 60-х – середина 70-х годов прошлого века были периодом максимального раскрытия всех талантов Юрия Владимировича как ученого, воспитателя талантливой молодежи, крупного организатора науки. Этот период жизни Ю.В. Гагаринского отмечен большими творческими находками. Он один из основных идеологов широкого использования метода ядерного магнитного резонанса в неорганической химии для изучения строения, электронной структуры и природы химической связи в кристаллах фтористых соединений. Совместно с учениками и коллегами из Красноярского института физики СО АН СССР и Института неорганической химии СО АН СССР были установлены ранее неизвестные закономерности влияния заполненных d-оболочек металлов на магнитное экранирование ядер фтора и получены экспериментальные доказательства участия в образовании химических связей со фтором незаполненной f-оболочки ряда редкоземельных металлов (позднее этот факт был подтвержден учениками Юрия Владимировича для связей фтора с ураном и другими актинидами). Благодаря развитию оригинальных радиоспектроскопических методик была решена проблема идентификации в структурах неорганических фторидов ионов фтора и гидроксила, которые при существовавшем тогда уровне развития рентгенографических



Рис. 4. На ученом совете. 1971 г.

исследований были практически неразличимы. Сегодня для подготовленного специалиста-физикохимика осознание того, что метод ядерного магнитного резонанса является важным методом изучения структуры вещества, является обыденным, а вот в конце 60-х годов XX в. эти идеи были по-настоящему революционными.

Признанием заслуг дальневосточных химиков в развитии новых подходов использования методов ЯМР, ЯКР и ЭПР в химии стало проведение в 1974 г. во Владивостоке Всесоюзного совещания по применению методов радиоспектроскопии в химии. Инициатором проведения мероприятия и председателем Организационного комитета был, конечно же, Ю.В. Гагаринский, ближайшими помощниками были его давние коллеги из Москвы, Ленинграда, Новосибирска, Красноярска, Казани и совсем еще «зеленая» молодежь Института химии (Л.М. Авхутский, А.А. Мацуцин, В.Я. Кавун, Б.Н. Чернышев, В.В. Коньшин и др.). По приглашению Юрия Владимировича во Владивостоке собрались все ведущие специалисты страны в области ЯМР, ЭПР (Э.И. Федин, С.П. Габуда, А.Г. Лундин, С.В. Земсков, Ю.В. Яблоков). Кроме заслушивания докладов о последних результатах теоретических и экспериментальных исследований, обмена опытом, обсуждения перспектив развития методов радиоспектроскопии в интересах химических исследований была организована школа-семинар для молодых ученых. Данное совещание выступило знаковым событием в научной жизни страны и послужило мощным толчком ускоренного развития методов радиоспектроскопии применительно к задачам химии и материаловедения. Влади-

восток на долгие годы превратился в один из центров этого развития в России, и костяком центра стали ученики и последователи Юрия Владимировича – к.х.н. Л.М. Авхутский, к.х.н. А.А. Мацуцин, д.х.н. В.Я. Кавун (ЯМР твердого тела), к.х.н. Б.Н. Чернышев, к.х.н. В.В. Коньшин, к.х.н. Г.П. Щетинина, О.В. Бровкина (ЯМР растворов), д.ф.-м.н. А.М. Зиятдинов (ЭПР), д.х.н. Л.А. Земнухова (ЯКР) и др.

Другой «любовью» Ю.В. Гагаринского в этот период были кристаллохимия неорганических фторидов и развитие экспериментальных методов структурной химии. Ранее основное внимание уделялось развитию метода рентгенофазового анализа как основного метода установления фазового состава вещества, что было крайне важно для химиков – технологов, обогатителей и химиков – синтетиков, минералогов и геологов широкого круга, но явно недостаточно для поиска и обоснования закономерностей взаимосвязи состава вещества и его физико-химических свойств. А вот переход от порошковых съемок к монокристалльным – это было принципиально новым шагом для рядовых исследований. Но отсутствовали квалифицированные специалисты, соответствующее оборудование, полностью отсутствовал опыт проведения экспериментальных исследований рентгеновской дифракции на монокристаллах, и были большие сложности в обработке экспериментальных данных и извлечении достоверной структурной информации из зафиксированной фотометодом дифракционной картины.

Определение структуры вещества в то время было крайне трудоемко, занимало много времени (более года!) и требовало не только навыков экспериментатора, но и усидчивости, аккуратности исследователя. Все вычисления в основном проводились с помощью логарифмической линейки и арифмометра. И вообще, установление структуры кристалла более или менее сложного состава было сродни искусству. Расшифровка научным сотрудником за год одной структуры средней сложности при значении R-фактора (приведенная погрешность определения координат атомов в решетке) на уровне 12–15% считалась очень хорошим результатом, а определение структур 3–4 кристаллов было достаточно для защиты кандидатской диссертации.

И вот в это время Юрий Владимирович принимает стратегически единственно верное решение. Отобрать из числа молодых специалистов-физиков энергичных и амбициозных людей и направить их в аспирантуру или на длительную стажировку в ведущие институты страны. В их числе были авторитетные сегодня в области структурной химии ученые-дальневосточники: к.х.н. А.А. Удовенко (ИОНХ АН СССР), к.х.н. Т.А. Кайдалова (ИОНХ АН СССР), к.х.н. Б.В. Буквецкий (ИК АН СССР). Прошло три года, и институт получил трех кандидатов наук, освоивших все премудрости исследования структур под руководством выдающихся специалистов и впитавших традиции и опыт ведущих структурных школ ИОНХ АН СССР, ИНЭОС АН СССР и Института кристаллографии АН СССР. Подоспевшая модернизация приборного парка, появление средств вычислительной техники, новых программных комплексов для обработки экспериментальных данных позволили сделать рывок в структурных исследованиях на Дальнем Востоке, и не только в области неорганической, но биоорганической и элементоорганической химии. Сегодня установление кристаллической структуры с высокой точностью (до $R = 1,0\text{--}1,5\%$ и менее) стало абсолютно доступным делом и занимает неделю. Стали возможны структурные исследования фазовых переходов различной природы, несоизмерных фаз, кристаллохимических причин появления необычных свойств материалов при физическом воздействии на них, в том числе оптических, магнитных, фотохромных и сверхпроводящих свойств. Я уверен, что и ныне убежденные седины первые «структурщики» Дальнего Востока – А.А. Удовенко, Б.В. Буквецкий, Л.М. Волкова, А.В. Герасименко с гордостью числят себя учениками и последователями выдающегося ученого Ю.В. Гагаринского (рис. 5).

Аналогичная практика быстрой подготовки высококвалифицированных кадров для нужд института была применена и по многим другим научным направлениям. На длительные прикомандирования были отправлены В.Е. Карасев, В.И. Сергиенко, Б.Н. Чернышев. Институт достаточно быстро пополнялся молодыми специалистами – выпускниками центральных вузов, а также приглашенными Ю.В. Гагаринским для работы в институте сложившимися кадрами высшей квалификации (Г.М. Заднепровский, С.А. Полищук, Ю.М. Глебов, Г.Н. Саенко, А.В. Худяков, В.В. Иваненко, П.С. Гордиенко, В.П. Гребень и др.). Вернувшиеся



Рис. 5. Директор Института химии ДВНЦ АН СССР член-корреспондент АН СССР Ю.В. Гагаринский. Владивосток, 1975 г.

после длительных прикомандирований Н.С. Блищенко, Н.Я. Коварский, Р.Л. Давидович и подросшая молодежь, наряду со «старым» костяком Отдела химии – М.А. Михайловым, В.В. Опритовым, М.Я. Ямпольской, О.Е. Пресняковой, Р.С. Прищепо, составили кадровую основу созданного 55 лет назад Института химии ДВО РАН.

Сегодня Институт в кадровом отношении неизмеримо вырос – 26 докторов наук, 70 кандидатов наук (вместо 1 доктора наук и 15 кандидатов наук); материальная база изменилась до неузнаваемости: три лабораторных корпуса, корпус инженерно-технологического центра; автоматические рентгеновские дифрактометры, электронные микроскопы, атомно-силовой микроскоп, ЯМР-, ЭПР-, ЯГР-ИК-, КР-, РЭС- и РФЭС- спектрометры, современные магнитометры – вот далеко не полный перечень «тяжелого» лабораторного оборудования, которое имеется в настоящее время в распоряжении химиков (рис. 6).

Особо следует отметить мощную аналитическую базу института. Она, наряду с со стандартным набором хроматографов, АА-, УФ-спектрофотометров, рентгеновских флуоресцентных анализаторов, включает сегодня уникальный ядерно-физический комплекс, ядром которого является ампульный источник нейтронов на основе изотопа Cf-252. Подобными лабораторными установками для нейтроноактивационного анализа обладают 2–3 научных центра России. Появление в институте столь мощного аналитического центра также связано с именем Ю.В. Гагаринского. Более того, в его планы входило строительство при институте исследовательского ядерного реактора с тем, чтобы обеспечить не только аналитические



Рис. 6. Ветераны Института химии в год 40-летия института. Слева направо стоят: И.Г. Родзик, Т.А. Калачева, Н.С. Блищенко, В.И. Сергиенко, Р.Л. Давидович, В.Я. Кавун, Л.А. Земнухова, Л.Г. Колзунова; сидят: А.А. Удовенко, О.Н. Ивлюшкина, Т.Ф. Антохина, Л.М. Волкова, С.А. Полищук, Р.С. Прищепо. Т.П. Яровая. 2011 г.

потребности региона, но и заложить основу для широкого развития радиохимических исследований, выпуска радиоизотопной продукции для медицины и проведения работ в области радиационного материаловедения. К сожалению, этим планам не суждено было сбыться, точнее, их реализация отложена на неопределенное время.

На первый взгляд, неожиданно для всех в газете «Правда» (целый подвал!) увидела свет статья Юрия Владимировича «Океан глазами химика». Но неожиданностью это оказалось для людей, окружавших его в то время, а на деле это был, видимо, плод долгих размышлений автора, его попытка заглянуть в будущее. Прямо скажем, появление этой статьи имело очень большой резонанс в научной среде и в обществе, в ней автор предвосхитил тенденции развития минерально-сырьевой базы человечества. Он повторил и развил мысль своих великих предшественников о том, что морская вода – это жидкая руда, и настанет время, когда данное «сырье» станет основным источником получения необходимых для жизни человека неорганических веществ. С этого момента появилось новое для Дальнего Востока направление исследований – биогеохимия морских акваторий. Вдохновителем работ был Ю.В. Гагаринский, а исполнителями сотрудники лаборатории Ольги Евгеньевны Пресняковой – Г.Н. Саенко, Р.С. Прищепо, М.Д. Корякова, И.Г. Добросмыслова, Н.К. Христофорова и молодые выпускники химфака ДВГУ А.А. Першко, Е.Ф. Радаев, В.В. Василевский.

Очень скоро работа разделилась на два направления – собственно технологическое, целью которого было создание научно обоснованных и экономически целесообразных технологий извлечения ценных компонентов из морской воды, и биогеохимическое, больше связанное с проблемами экологии и защиты окружающей среды. Работы по первому направлению для проверки результатов теоретических и лабораторных исследований базировались на водо-

заборе Владивостокской ТЭЦ-2 и на базе ТЭЦ в поселке Вахрушево Сахалинской области. Проводись в тесном контакте с учеными ГЕОХИ АН СССР (Б.Ф. Мясоедов, Р.Х. Хамизов, ныне директор ГЕОХИ РАН) и привели к выводам о необходимости углубленного изучения механизмов сорбции и синтеза принципиально новых сорбентов. Это была отправная точка в создании лаборатории сорбционных процессов во главе с В.Ю. Глущенко, приведшая в последствии к уникальным результатам – решению проблемы утилизации ЖРО на Дальнем Востоке, которые были накоплены при эксплуатации, ремонте и утилизации подводных и надводных кораблей ВМФ с ядерными энергетическими установками на борту. Успех был обеспечен талантами специалистов института, среди которых были ученики Ю.В. Гагаринского, а также пришедшая в институт молодежь – В.А. Авраменко, В.В. Железнов, А.В. Голуб, С.Ю. Братская, Т.А. Сокольницкая, В.В. Черных, А.П. Голиков и др.

Работы по второму направлению концентрировались вблизи горнорудных предприятий Приморского края в Кавалерово, Дальнегорске и Рудной Пристанни, а также на прилегающих акваториях, подверженных антропогенному воздействию со стороны этих предприятий. Проводились работы в тесном контакте с учеными ТИГ ДВНЦ АН СССР (Ю.П. Баденков) и ДВГУ. Были получены уникальные данные о концентрировании тяжелых металлов объектами живой природы на суше и в водной среде, впервые выявлена роль биогеохимических барьеров в эстуариях рек. Справедливость сформулированных выводов и установленных закономерностей позднее была показана на примере ряда крупных рек Юго-Восточной Азии в ходе проведения морских экспедиций на борту НИС, одно из которых с гордостью носит название «Профессор Гагаринский».

Нельзя также не отметить роль Ю.В. Гагаринского в развитии химии энергоемких материалов и компонентов ракетного топлива на основе гидридов и перхлоратов металлов. Работы проводились в тесном контакте с НИИ в г. Бийске, которым руководил Геннадий Викторович Сакович, коллега по СО АН СССР и большой друг Ю.В. Гагаринского. В институте был освоен синтез высших фторидов ряда непереходных элементов с использованием элементарного фтора, что является верхом мастерства в химии фтористых соединений. Полученные вещества обладали уникальными свойствами и были перспективны для разработки материалов специального назначения. В этой же лаборатории были заложены основы химии интеркалированных соединений графита, разработана технология получения антифрикционных материалов на основе отходов производства ПТЭФ, созданы первые ХИТ на основе интеркалированных соединений графита. Работы выполнялись приглашенным на работу из Новосибирска А.А. Уминским и молодыми специалистами В.И. Салдиным и А.К. Цветниковым. Представители нового класса соединений бора – клозододекобораны – также впервые были синтезированы в этом коллективе и прошли успешное испытание в Черноголовке как добавки к твердому ракетному топливу. Жаль, что последовавшие за годами первых успехов годы застоя и перестройки сделали невозможным продолжение этих перспективных исследований. Но опыт и приобретенная квалификация сотрудников оказались востребованными в других направлениях исследований института.

Огромное научное наследие Ю.В. Гагаринского, его личные достижения и успехи как ученого и крупного организатора науки неразрывно связаны с его человеческими качествами – интеллигентностью, открытостью, честностью, трудолюбием и доброжелательностью к окружающим. Он был примером трудолюбия, часто, возвращаясь из командировки, он мимоходом говорил: «Я вот в самолете набросал (прочитал, посчитал, подумал), посмотрите». В его маленьком кабинете всегда была пишущая машинка и стопки книг, журналов, справочников, словарей. К нему всегда легко было попасть с любым вопросом. Да и сам он при встрече всегда интересовался состоянием дел, в том числе домашних, а убывающим в командировку давал задание проведать, как живут и работают наши аспиранты и прикомандированные сотрудники (рис. 7).

Еще одна черта характера Юрия Владимировича, как магнитом притягивавшая к нему людей, – уважительное отношение к подчиненным и сотрудникам. На заседаниях семинаров, ученом совете, различного рода совещаниях он всегда обращался по имени отчеству, будь то уважаемый заведующий лабораторией, аспирант, лаборант, водитель служебной машины или рабочий мастерских. Для меня, проработавшего с ним рядом почти десять лет, это стало правилом на всю жизнь. А вот для людей, никогда раньше не сталкивавшихся с ним, такое



Рис. 7. Супруги С.А. Полищук и Ю.В. Гагаринский. Начало 1970-х годов

отношение было удивительным. Помню, каково было удивление впервые приехавшего во Владивосток В.В. Иваненко, что директор института, член-корреспондент АН СССР дал указание отвезти его в гостиницу на своей персональной машине (а это был неказистый Москвич-412 рыжего цвета!).

Юрий Владимирович отличался простотой в общении, всегда был с коллективом, будь то субботник, день химика, праздничная демонстрация или коллективный выезд на море, в тайгу. Ветераны института с большим удовольствием вспоминают праздничные посиделки – в честь создания института, наступления Нового года, избрания Юрия Владимировича членом-корреспондентом АН СССР или торжественное заседание, посвященное празднованию очередного Дня Победы. В последнем случае он всегда был торжественен и серьезен, подолгу общался с каждым из ветеранов, работавшим в институте (В.Ф. Смыковский, Н.А. Синьков, А.Е. Бавылкин, М.А. Михайлов и др.), и очень душевно разговаривал с молодежью о суровых буднях войны. Сегодня с высоты уже своего возраста понимаешь, каким нужно было обладать тактом, чувством меры и умением, чтобы говорить о трагизме и героизме прошедшей войны с людьми, которые выросли и воспитались в других условиях, знавшими что-то о войне из фильмов, книг и от родителей, которые были не у всех. Став в 26 лет в ряды защитников Отечества и пронеся на своих плечах все тяготы войны, он знал цену жизни, цену подвига и имел право на такие беседы с еще «зелеными» молодыми специалистами, которые порой были старше его – того, принявшего первый бой в 1942 г. Вот именно поэтому к Ю.В. Гагаринскому всегда тянулась молодежь, он был для нее примером и объектом подражания.

Сегодня, в год 80-летия Победы советского народа в Великой Отечественной войне, год великого праздника для сотен миллионов людей на нашей планете, мы, вспоминая ветеранов войны, их военные подвиги, обязаны помнить также и то, что среди ветеранов немало тех, кто, пройдя суровые военные испытания, в послевоенные годы закончили свое образование, пришли в науку, на производство и совершили еще один подвиг при восстановлении разрушенного хозяйства, обеспечив успех в реализации атомного проекта СССР, формировании ракетно-ядерного щита страны, создали условия мирного существования страны на протяжении вот уже 80 лет (рис. 8).



Рис. 8. Участники торжественного собрания в честь 110-летия со дня рождения Ю.В. Гагаринского. 10 апреля 2025 г. Фото А.П. Куликова. Из архива Института химии ДВО РАН

Мы гордимся, что участники Великой Отечественной войны сыграли важную роль в развитии фундаментальной науки на Дальнем Востоке, они создали научные школы, институты и воспитали своих учеников, которые сегодня являются высококлассными специалистами мирового уровня по ряду направлений естественных и гуманитарных наук. Они заслуженно занимают почетные места в галерее «Легенды дальневосточной науки». Это академик Авенир Аркадьевич Воронов, академик Алексей Викторович Жирмунский, академик Георгий Павлович Сомов, академик Юрий Васильевич Золотов, академик Андрей Иванович Крушанов, член-корреспондент Юрий Владимирович Гагаринский, член-корреспондент Павел Андреевич Лер, член-корреспондент Марк Николаевич Бабушкин, Герой Социалистического труда академик Юрий Александрович Косыгин, член-корреспондент Николай Николаевич Диков, профессора П.Г. Ошмарин, Н.И. Калабухов, С.С. Харкевич, В.А. Розенберг и многие, многие другие. Они своими выдающимися достижениями прославили отечественную науку, их имена заслуженно вписаны в анналы мировой науки. Свершенные ими военные и трудовые подвиги дают право их ученикам и последователям навсегда числить этих людей в своей памяти как ПОБЕДИТЕЛЕЙ. Юрий Владимирович Гагаринский – один из самых достойных и ярких представителей этой плеяды.

ПЕРСОНАЛИИ

Памяти Рувена Лейзеровича Давидовича In memory of Ruven Leizerovich Davidovich



15 февраля 2025 года на 95-м году ушел из жизни старейший химик Дальнего Востока главный научный сотрудник, доктор химических наук, профессор, академик РАЕН, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат премии им. профессора В.Т. Быкова, обладатель медали «300 лет Российской академии наук» и нагрудного знака «Почетный наставник».

ДАВИДОВИЧ РУВЕН ЛЕЙЗЕРОВИЧ

Р.Л. Давидович родился в 1930 г. в городе Сороки (Молдова). Высшее образование получил на химическом факультете Кишиневского государственного университета. После его окончания в 1955 г. по распределению поехал во Владивосток на работу в Тихоокеанский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии. В 1958 г. поступил в аспирантуру Отдела химии ДВФ СО АН СССР. Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук защитил в 1966 г. После этого химия и строение комплексных фторидов металлов стали основным направлением его научной работы. С 1966 по 1971 г. был заведующим двух лабораторий: физических методов исследований и химии комплексных соединений. С 1971 по 2001 г. руководил работой лаборатории химии редких металлов. Докторскую диссертацию защитил в 1993 г. Результаты работ Р.Л. Давидовича опубликованы в 3 Атласах комплексных фторидов, 3 монографиях и около 500 научных

статьях. Является соавтором 19 авторских изобретений. Под руководством Р.Л. Давидовича подготовлены и защищены 5 кандидатских и 2 докторских диссертации.

Оставаясь главным научным сотрудником на протяжении 25 лет, Рувен Лейзерович до последнего дня трудился над написанием и корректурой научных работ, руководил научными исследованиями и никогда не терял интереса к жизни во всех ее проявлениях, будь то наука, достижения и повседневные события в жизни коллектива, искусство или литература.

«С 1955 г., работая сначала в ТИПРО (три года), а затем в Дальневосточном отделении Академии наук, я занимаюсь научными исследованиями по химии, которые являются основной целью моей жизни и которым я все годы предан...» – так писал о себе Рувен Лейзерович в статье «Воспоминания ученого-химика», опубликованной в журнале «Вестник ДВО РАН» (2019. № 6. С. 136–151).

Большой Ученый, мудрый Учитель, настоящий Интеллигент, доброжелательный Человек – таким Рувен Лейзерович Давидович останется в памяти всех, кто имел счастье работать и дружить с ним.

Друзья и коллеги

*Подписка на журнал «Вестник Дальневосточного отделения РАН»
принимается с любого номера Агентством подписки
и доставки периодических изданий Урал-Пресс (www.ural-press.ru).
Подписной индекс 70193 в Каталоге периодических изданий «Газеты и журналы»
Урал-Пресс.*

Полнотекстовые варианты статей можно найти в Интернете:

<http://elibrary.ru/issues.asp?id=2774>, <http://journals.rcsi.science/0869-7698/issue/view/>

Ответственные за номер: С.Ю. Братская, В.И. Сергиенко

Над номером работали: В.С. Жердев, Л.А. Русова, Н.С. Мун, Г.А. Веренцова

Учредители

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук»
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 14
Федеральное государственное бюджетное учреждение «Дальневосточное отделение Российской академии наук»
690091, г. Владивосток, ул. Светланская, д. 50

Адрес редакции:

690091, Владивосток, ул. Светланская, 50, к. 51
Тел. +7(423)222-25-88
E-mail: vestdvo@pran.ru, vestnikdvo@hq.febras.ru
<https://vestdvoras.ru>

Издатель

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российская академия наук»
119991, Москва, Ленинский просп., д. 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-020-2-25 от 11.03.2025 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Подписано к печати

Дата выхода в свет
Формат 70 × 108 1/16
Усл. печ. л.
Уч.-изд. л.
Тираж экз.

Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Заказ
Цена свободная

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации ПИ № ФС 77-75560 от 12.04.2019 г.