

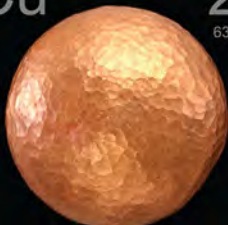
# Конденсированные среды и межфазные границы

РЕЦЕНЗИРУЕМЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

# Condensed Matter and Interphases

PEER-REVIEWED SCIENTIFIC JOURNAL

Том  
Vol. 27, № 4  
2025

<p>Co 27 58.933</p>  <p>Cobalt</p>	<p>Ni 28 58.693</p>  <p>Nickel</p>	<p>Cu 29 63.546</p>  <p>Copper</p>
<p>Rh 45 102.91</p>  <p>Rhodium</p>	<p>Pd 46 106.42</p>  <p>Palladium</p>	<p>Ag 47 107.87</p>  <p>Silver</p>
<p>Ir 77 192.22</p>  <p>Iridium</p>	<p>Pt 78 195.08</p>  <p>Platinum</p>	<p>Au 79 196.97</p>  <p>Gold</p>

# Конденсированные среды и межфазные границы

Рецензируемый научный журнал

Издается с января 1999 года

Выпускается 4 раза в год

Том 27, № 4, 2025

Полнотекстовая версия выпуска на английском языке доступна на сайте: <https://journals.vsu.ru/kcmf>

«Конденсированные среды и межфазные границы» публикует научные статьи на русском и английском языках по актуальным проблемам конденсированного состояния и физико-химическим процессам на границах раздела фаз и в их объеме.

**Миссия журнала** – обеспечить открытый доступ к результатам оригинальных научно-исследовательских (теоретических и экспериментальных) работ на стыке современных областей химии и физики конденсированного состояния, материаловедения и нанотехнологий, химии твердого тела, неорганической химии, физической химии, а также содействовать обмену актуальной научной информацией по следующим **разделам**: атомное, электронное и кластерное строение твердых тел, жидкостей и межфазных границ; фазовые равновесия и процессы дефектообразования; структура и физико-химические свойства межфазных границ; лазерная термоядерная химия и фотостимулированные процессы на поверхности твердых тел; физико-химия тонких пленок и гетероструктур; кинетика и механизм формирования тонкопленочных структур; электрохимические процессы на межфазных границах; химия поверхностных явлений на сорбентах; приборы и новые методы исследований.

**Журнал принимает к публикации:** обзоры, оригинальные статьи, краткие сообщения от ведущих ученых России, зарубежных исследователей, преподавателей, аспирантов, студентов.

## УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:

ФГБОУ ВО «Воронежский  
государственный университет»

Зарегистрирован Федеральной  
службой по надзору в сфере связи,  
информационных технологий  
и массовых коммуникаций.

Регистрационный номер  
ПИ № ФС77-78771 от 20.07. 2020 г.

Журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по научным специальностям: 1.4.1. – Неорганическая химия (химические науки); 1.4.4. – Физическая химия (химические науки); 1.4.6. – Электрохимия (химические науки); 1.4.15. – Химия твердого тела (химические науки); 1.3.8. – Физика конденсированного состояния (физико-математические науки).

Индексируется и архивируется в:  
РИНЦ, RSCI, Scopus, Chemical Abstract,  
EBSCO, DOAJ, CrossRef

Адрес Редакции и Издателя:  
394018 Воронеж, Университетская пл. 1  
Тел.: +7 (432) 2208445  
<https://journals.vsu.ru/kcmf>  
E-mail: [kcmf@main.vsu.ru](mailto:kcmf@main.vsu.ru)

Дата выхода в свет 29.12.2025

Формат 60×84/8. Усл. печ. л. 21,4  
Тираж 40 экз. Заказ 669

Отпечатано с готового  
оригинал-макета в типографии  
Издательского дома ВГУ

394018 Воронеж, ул. Пушкинская, 3

Цена – свободная

При перепечатке ссылка  
на «Конденсированные среды  
и межфазные границы» обязательна

Материалы журнала доступны  
по лицензии Creative Commons  
“Attribution” («Атрибуция») 4.0

Всемирная



© Воронежский государственный  
университет, 2025

## ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР:

**Семенов Виктор Николаевич**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

## ЗАМЕСТИТЕЛИ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА:

**Эвелина Павловна Домашевская**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Полина Волович**, д-р наук, профессор, Научно-исследовательский институт химии (Париж, Франция)

## РЕДКОЛЛЕГИЯ:

**Николай Николаевич Афонин**, д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Воронежский государственный педагогический университет, (Воронеж, Российская Федерация)

**Вера Ивановна Васильева**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Александр Викторович Введенский**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Виктор Владимирович Гусаров**, д-р хим. наук, член-корреспондент РАН, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, (Санкт-Петербург, Российская Федерация)

**Владимир Ефимович Гутерман**, д-р хим. наук, профессор, Южный Федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

**Борис Михайлович Даринский**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Владимир Павлович Зломанов**, д-р хим. наук, профессор, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

**Валентин Михайлович Иевлев**, д-р физ.-мат. наук, академик РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация)

**Олег Александрович Козащев**, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Андрей Игоревич Маршаков**, д-р хим. наук, профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (Москва, Российская Федерация)

**Ирина Яковлевна Миттова**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Виктор Васильевич Никоненко**, д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация)

**Олег Владимирович Овчинников**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Сергей Николаевич Салтыков**, д-р хим. наук, доцент, Новолипецкий металлургический комбинат (Липецк, Российская Федерация)

**Владимир Федорович Селемев**, д-р хим. наук, профессор, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Павел Владимирович Середин**, д-р физ.-мат. наук, доцент, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Евгений Анатольевич Туттов**, д-р хим. наук, доцент, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Виталий Александрович Хоник**, д-р физ.-мат. наук, профессор, Воронежский государственный педагогический университет (Воронеж, Российская Федерация)

**Андрей Борисович Ярославцев**, д-р хим. наук, академик РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН (Москва, Российская Федерация)

## МЕЖДУНАРОДНЫЕ ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ:

**Бабанлы Магомед Баба**, д-р хим. наук, член-корреспондент НАНА, Институт катализа и неорганической химии НАНА (Баку, Азербайджан)

**Тициато Беллеще**, д-р наук, Политехнический университет (Анкара, Италия)

**Рахул Марути Мане**, д-р наук, Университет Шиваджи (Колхатур, Индия)

**Нгуен Ань Тьен**, канд. хим. наук, доцент, Педагогический университет (Хошимин, Вьетнам)

**Владимир Васильевич Паньков**, д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный университет (Минск, Республика Беларусь)

**Фриц Шольц**, д-р наук, профессор, Институт биохимии университета Грейсвальд (Грейсвальд, Германия)

**Матиас Вискледер**, д-р наук, профессор, Кёльнский университет, Институт неорганической химии (Кёльн, Германия)

**Владимир Сиваков**, д-р наук, Институт фотонных технологий им. Лейбница, (Йена, Германия)

## ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ:

**Вера Алексеевна Логачева**, канд. хим. наук, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация)

## СОДЕРЖАНИЕ

## ОБЗОРЫ

Ахмедова Г. А., Рагимов Р. А., Абилова А. З.,  
Насибова Ш. М., Мамедова Х. А.  
Роль полимерных поверхностно-активных  
веществ в повышении нефтеотдачи пластов.  
Обзор

533

Шостак Н. А.

Азеотропизм клатратных гидратов.  
Краткий обзор

547

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Le Ngoc Khanh Nhu, Nguyen Thi Thu Trang,  
Nguyen Hoang Huy, Tran Dinh Trinh, Ngoc Anh  
Vu Thi<sup>3,4</sup>, Nguyen Anh Tien

Structural, optical and magnetic properties  
of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles prepared  
by simple co-precipitation route

555

Алиев О. М., Аждарова Д. С., Агаева Р. М.,  
Рагимова В. М.

Фазовые равновесия и некоторые свойства  
твердых растворов систем  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$   
и  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$

565

Беленова А. С., Полковникова Ю. А.,  
Сливкин А. И., Семенов В. Н., Васильева С. И.,  
Головина А. А., Саранов И. А.

Изучение влияния природы и концентрации  
солюбилизатора на процесс образования  
твердых дисперсий хлорнитрофенола

573

Вахнин Д. Д., Фертикова Т. Е., Желтоухова Н. А.,  
Кравченко Т. А., Козадеров О. А.

Редокс-сорбция кислорода Pd- и Cu-содержа-  
щими нанокомпозитами в сверхпредельном  
токовом режиме электрохимической  
поляризации

581

Вдовенков Ф. А., Колосов А. Н., Кузьменко Г. А.,  
Козадеров О. А.

Моделирование нестационарного  
электрохимического процесса  
на шероховатых электродах в условиях  
смешанного транспортно-кинетического  
контроля

592

Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф.,  
Бахтиярлы И. Б., Гасымов В. А.,  
Гусейнова И. Ф., Джафаров Я. И.

Экспериментальное исследование фазовых  
равновесий в тройной системе  
 $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ – $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ –Se

606

Козадерова О. А., Саранов И. А.

Гидратационные свойства гетерогенных  
ионообменных мембран после их длительного  
использования в электродиализной  
переработке сточных вод производства  
минеральных удобрений

615

Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Дмитриев И. А.,  
Потапов М. А., Шихалиев Х. С.

Синтез и антикоррозионные свойства  
2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]  
триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов

630

Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Гасанов А. А.,  
Агазаде А. И., Алиева С. Г., Юсубов Ю. А.

Фазовые равновесия  
в системе  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$

639

Невельская А. К., Беленов С. В., Гаврилова А. А.,  
Паперж К. О., Лянгузов Н. В., Панков И. В.,  
Коханов А. А.

Изучение влияния микроструктуры Pt/C  
материалов на электрохимические  
характеристики полученных на их основе  
PtCo/C электрокатализаторов

651

Ракитянская И. Л., Мясников Д. А.

Формирование оксидных плёнок  
на силицидо-германидах марганца  
различного состава при анодной  
поляризации в водном растворе сульфата  
натрия

661

Самойлов А. М., Донцов А. И., Прижимов А. С.,  
Вахмин С. Ю.

Фазовый состав и текстура тонких пленок  
оксида палладия (II), синтезированных  
на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

669

Солобоева Т. П., Дабижа О. Н., Батухтин А. Г.

Состав – структура – электрофизические  
свойства природных цеолитов клиноптило-  
литов, подвергнутых механической активации  
с гидросульфатом калия

676

Шапошник А. В., Арефьева О. А., Звягин А. А.,  
Брежнев Н. Ю., Высоцкая Е. А., Васильев А. А.,  
Рябцев С. В., Турищев С. Ю.

Биотемплатный синтез  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd для  
низкотемпературного сенсора водорода

689

## ХРОНИКА

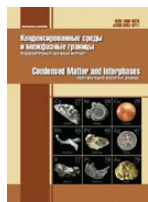
Марголин В. И.

Поздравления профессору А. Г. Сыркову

696

Аннотации на английском языке

703



## Обзор

Обзорная статья

УДК 622.243/541.64

Научная специальность ВАК - 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13252>

## Роль полимерных поверхностно-активных веществ в повышении нефтеотдачи пластов. Обзор

Г. А. Ахмедова<sup>1✉</sup>, Р. А. Рагимов<sup>1,2,3</sup>, А. З. Абилова<sup>1</sup>, Ш. М. Насибова<sup>1</sup>, Х. А. Мамедова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт Нефтехимических Процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева  
Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики,  
Пр. Ходжалы, 30, AZ 1025, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Бакинский Инженерный Университет,  
ул. Гасана Алиева, 120, AZ0101 Хырдалан, Баку, Азербайджан

<sup>3</sup>Университет Хазар,  
ул. Мехсети, 41, AZ 1096, Баку, Азербайджан

### Аннотация

**Цель статьи:** Постоянно возрастающая потребность в нефти и нефтепродуктах обуславливает дальнейшую разработку методов увеличения нефтеотдачи пластов, в том числе физико-химических, к которым причисляют и полимерное заводнение. В настоящее время миллиарды тонн нефти находится в рассредоточенном и рассеянном виде в заводненных пластах. В статье проведен обзор периодических изданий по синтезу и применению растворов самих поверхностно-активных веществ, а также их смесей с различными компонентами (полимерами, солями, кислотами и др.) в процессах увеличения нефтеотдачи пластов.

**Экспериментальная часть:** Использование поверхностно-активных веществ способствует снижению межфазного натяжения и увеличению смачивающей способности. Полимерные поверхностно-активные вещества представляют собой перспективную альтернативу современным системам, применяемым для химического увеличения добычи нефти. Они способны объединять в одном компоненте необходимые реологические и межфазные свойства, тогда как обычно для этого требуется использование смесей различных химических веществ. Для повышения извлечения остаточной нефти требуются улучшенные свойства заводнения с использованием полимерных поверхностно-активных веществ. Помимо их уникальных характеристик, важно обеспечить синергию между поверхностно-активным веществом или полимером и другими компонентами, соответствующую строгим требованиям. Помимо этого, повышение нефтеотдачи пластов на основе полимерных поверхностно-активных систем технологически благоприятно сочетается с простым заводнением пласта и не требует значительных капитальных затрат. Необходимо отметить, что изучению процессов повышения нефтеотдачи посвящено большое количество работ.

**Выводы:** В представленной статье делается акцент на эффективность и целесообразность применения поверхностно-активных веществ с точки зрения результатов тестов по изучению физико-химических показателей, влияющих на процесс нефтевытеснения.

**Ключевые слова:** повышение нефтеотдачи, полимерное поверхностно-активное вещество, ионная жидкость, поверхностное натяжение, смачиваемость

**Для цитирования:** Ахмедова Г. А., Рагимов Р. А., Абилова А. З., Насибова Ш. М., Мамедова Х. А. Роль полимерных поверхностно-активных веществ в повышении нефтеотдачи пластов. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 533–546. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13252>

**For citation:** Ahmadova G. A., Rahimov R. A., Abilova A. Z., Nasibova Sh. M., Mammadova Kh. A. The role of polymeric surfactants in enhanced oil recovery: a review. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 533–546. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13252>

✉ Ахмедова Гюльнара Аллахверди, e-mail: [ahmadovagulnara@mail.ru](mailto:ahmadovagulnara@mail.ru)

© Ахмедова Г. А., Рагимов Р. А., Абилова А. З., Насибова Ш. М., Мамедова Х. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Значение нефти в мировой экономике хорошо известно. Ее потребление различными отраслями экономики достигло колоссальных масштабов и в ближайшем будущем намечается дальнейший рост в ней. В настоящее время методы первичного и вторичного извлечения нефти обеспечивают добычу примерно половины ее запасов в пласте [1–6]. При неблагоприятных условиях залегания нефти в породе (большая неоднородность коллектора, наличие глинистых примесей, высокая вязкость нефти, низкие значения проницаемости породы и т. д.) коэффициент нефтевытеснения редко достигает 30–35 %. Истощение общих запасов нефтяного сырья обуславливает совершенствование вторичных и третичных методов нефтедобычи [7–9]. Эти методы подразделяют на ряд групп, в том числе физико-химические, которые объединяют способы с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), водорастворимых полимеров, кислот, мицеллярных растворов, а также мицеллярно-полимерное заводнение [10–13].

Физико-химические методы повышения нефтеотдачи пластов являются многообещающими и исключительно перспективными, так как при их применении удастся довольно существенно увеличить коэффициент нефтевытеснения и коэффициент охвата пласта заводняющим раствором. Необходимо указать на высокую эффективность физико-химических методов применительно к извлечению сравнительно трудноизвлекаемых тяжелых нефтей, доля которых постоянно растет [14–16]. Также в научно-технической литературе привлекает внимание исследования, посвященные разработке и применению технологий для повышения эффективности добычи нефти с использованием наножидкостей и наногеля [17–21]. Ученые обнаружили, что применение наночастиц способствует изменению смачиваемости породы, снижению межфазного натяжения, вязкости нефти и увеличению расклинивающего давления.

Нефтеотдача пластов в значительной степени зависит от свойств поверхностей контактирования нефти, воды, газа и породы. Высокая скорость извлечения может быть достигнута за счет увеличения капиллярного числа, которое определяется как отношение сил вязкости к поверхностному натяжению [22–25]. Для получения высокого капиллярного числа достаточно эффективного для вытеснения

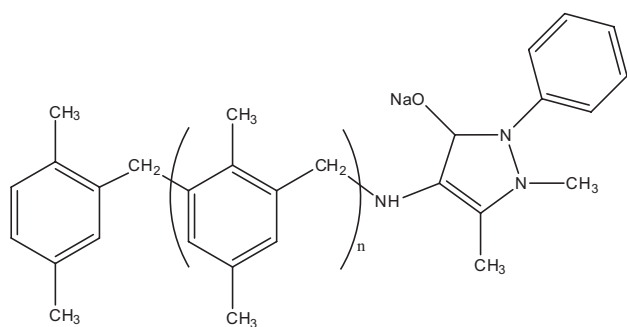
нефти из породы-коллектора и поровых пространств требуется сверхнизкое межфазное натяжение в диапазоне  $10^{-3}$  мН/м [26–34]. Такое низкое межфазное натяжение может быть достигнуто за счет использования ПАВ и/или комбинации ПАВ [35–38]. Использование ПАВ в третичной нефтеотдаче – это перспективное направление, требующее качественного изучения как самих ПАВ, так и смешанных растворов с полимерами, солями, кислотами и другими компонентами, способными улучшить их свойства.

Целью настоящего обзора является краткий анализ исследований в области синтеза и свойств реагентов для применения в третичной нефтеотдаче.

Полимеры, используемые для увеличения добычи нефти, должны хорошо растворяться в соленой воде и обладать способностью снижать поверхностное натяжение. Для этой цели применяются полимеры, содержащие функциональные группы, поверхностно-активные полимеры, ПАВ-полимерные комплексы, ПАВ-полимерные смеси, поверхностно-активные олигомеры [39–48].

В последние годы во избежание побочных эффектов при щелочь-ПАВ-полимерном заводнении (из-за использования едких щелочей) большее внимание уделяется бесщелочному ПАВ-полимерному заводнению [49]. Это делает ПАВ более гидрофобными. Авторы синтезировали новый тип карбоксибетаиновых ПАВ, ди-додецилполиоксиэтиленовый (n) эфир метилкарбоксилбетаинов ( $\text{diC}_{12}\text{E}_n\text{B}$ ,  $n = 2, 3, 4$ ) в виде гомогенных соединений и дикокосовый спирт полиоксиэтиленового эфира метилкарбоксилбетаина и оценили их свойства в качестве ПАВ для бесщелочного ПАВ-полимерного заводнения. С увеличением числа этиленоксидных групп растворимость ПАВ увеличивается, тогда как адсорбционные свойства уменьшаются и, соответственно, увеличивается гидрофильность ПАВ. Использование этих ПАВ позволяет достичь сверхнизких значений межфазного натяжения порядка  $10^{-2}$  мН/м между сырой нефтью и водой.

Н. В. Ключникова с соавторами [50] разработали рецептуру для производства полимерного ПАВ на основе ксилол-формальдегидной смолы и 4-аминоантипирина. ИК-спектроскопическими исследованиями подтверждена предполагаемая структура синтезированного вещества:

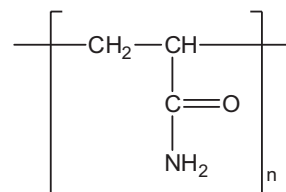


Были исследованы технологические характеристики полученного продукта. Изучение интенсивности смачиваемости твердой поверхности синтезированным полимерным ПАВ показало, что при концентрации ПАВ 0.05 % происходит мгновенное впитывание в поверхность. Также исследовано поверхностное натяжение раствора синтезированного полимерного ПАВ на границе с воздухом. При концентрации 1.2 % поверхностное натяжение снижается до 38.7 мН/м. По методу Дэвиса рассчитан гидрофильно-липофильный баланс, который оказался равным 8.33. Проведенные исследования позволяют прийти к выводу о возможности использования синтезированного полимерного ПАВ в качестве смачивающей добавки.

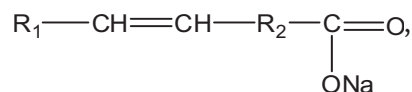
М. Мадани [51] с соавторами провели фундаментальные исследования экологически чистого ПАВ в качестве химического агента для повышения нефтеотдачи. Закачка ПАВ является важным методом химического повышения нефтеотдачи, оказывающее благоприятное воздействие на добычу нефти из подземных коллекторов за счет снижения межфазного натяжения и изменения смачиваемости. Однако большинство доступных или предлагаемых синтетических ПАВ оказывают негативное воздействие на окружающую среду. В данной работе описана новая процедура синтеза ПАВ на основе аминокислот (нетоксичного; биосовместимого, легко биоразлагаемого). Определены межфазное натяжение (методом подвешенной капли) на границе керосин-вода и смачиваемость раствора (методом контактного угла) ПАВ в присутствии нефтяной фазы и характерной породы (как карбоната, так и песчаника). Оценивая значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) была выбрана оптимальная концентрация ПАВ (при типичной солености) для выполнения динамических вторичных и третичных испытаний заводнения ядра. Сравнение вторичных и третичных схем заводнения ПАВ позволяет предположить, что

этот ПАВ потенциально более эффективен при вторичном введении.

Башкирские ученые [52] исследовали физико-химические особенности ПАВ-полимерной системы для увеличения нефтеотдачи. В качестве исходных объектов были взяты полиакриламид



и мицеллообразующий анионный ПАВ (марка А) на основе сырья растительного происхождения

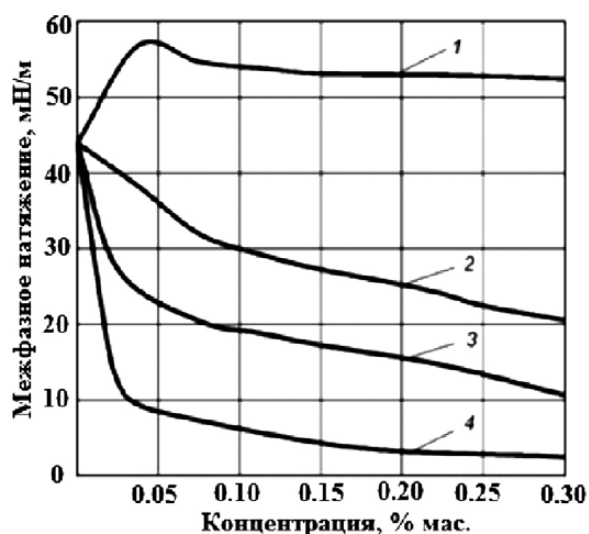


где  $R_1, R_2 - C_6-C_9$ .

На их основе приготовлены две ПАВ-полимерные системы. В первом случае реагент с добавлением водорастворимого полимера – базовый (марка Б), а во втором случае реагент с добавлением водорастворимого полимера и модифицирующих добавок – оптимизированный (марка Б). Обе системы относятся к реагентам «зеленой химии». Изучена зависимость динамической вязкости исследуемых растворов от концентрации при различных температурах. При концентрации раствора полиакриламида 0.11 % мас. с повышением температуры от 10 до 60 °С вязкость снижается от 22.6 мПа·с до 7.7 мПа·с. Для марки А увеличение температуры и концентрации не приводит к значительным изменениям. Реагенты марки Б ведут себя подобно растворам полиакриламида, т. е. с ростом температуры вязкость снижается, а с увеличением концентрации – растет. Исследована поверхностная активность водных растворов реагентов на границе с керосином. Обнаружено, что максимальную активность проявляет реагент марки А. Так, межфазное натяжение при концентрации 0.3 % составляет 2.5 мН/м. На основе экспериментальных данных построены графики зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора реагента на границе с керосином (рис. 1).

Анализ результатов изучения разработанных составов позволяют говорить о возможном положительном влиянии этих систем на процессы повышения нефтеотдачи.

Синтезированные авторами [53, 54] ПАВ полимерной и олигомерной природы были испы-



**Рис. 1.** График зависимости поверхностного натяжения от концентрации раствора реагента на границе с керосином [52]: 1 – полиакриламид; 2 – базовый (марка Б); 3 – оптимизированный (марка Б); 4 – (марка А)

таны на нефтевытесняющую способность с целью применения для увеличения нефтеотдачи пластов [55–61]. Лабораторным испытаниям подверглась оксипропилированная полиметакриловая кислота (ОПМАК), нейтрализованная гидроксидом натрия на 50 % и оксипропилированная полиакриловая кислота (ОНПАК-50), образцы полиакриловой кислоты, частично нейтрализованные другими основаниями и далее подвергнутые оксипропилированию, оксипропилаты сополимеров четвертичных солей 4-винилпиридина с акриловой кислотой и сополимеры гидроксипропилакрилата с акрилатными солями. Стендовые испытания показали, что ОПМАК и ОНПАК-50 по основному показателю не только не уступают широко применяемому в мировой практике нефтевытесняющему полимеру – полиакриламиду, но и превосходит их по расходу. Согласно результатам испытаний, реагент ОНПАК-50 (в качестве натриевой или калиевой модификации) в процессе вытеснения нефти из пористой среды обнаруживает особенности одновременно ПАВ и полимера.

Российские специалисты [62] для выбора эффективной композиции ПАВ-полимерной смеси в лабораторных условиях провели тесты, в ходе которых определены их межфазное натяжение, термическая стабильность, фазовое поведение и реология составов. После лабораторных тестов проведены испытания на двух скважинах хол-

магорского месторождения с разделяющимися химическими трассерами. Результаты полевых испытаний для выбранного ПАВ хорошо согласуются с лабораторными. Проведенные тесты показали, что остаточная нефтенасыщенность в зоне влияния после закачки раствора ПАВ-полимерной смеси снизилась примерно на 11 %, что составляет около трети остаточной нефти после заводнения.

Принцип исследования немецких ученых [63] заключается в прививке сульфогрупп из растворителя в полимерную цепь. Сульфонат метилового эфира представляет собой анионный ПАВ, полученный из пальмового масла. Наилучшие результаты полимеризации наблюдаются при мольном соотношении сульфонат метилового эфира:акриламид, равным 1:0.3. При добавлении полимерного ПАВ значение межфазного натяжения снижается от 8.6 до 2.3 мН/м. Согласно дериватографическому анализу этот полимерный ПАВ термически стабилен при пластовой температуре и может эмульгировать сырую нефть. Исследование адсорбции показало, что адсорбция на поверхность породы увеличивается при увеличении концентрации полимерного ПАВ в системе. Эксперименты по заводнению керна показали увеличение нефтеотдачи при различных концентрациях ПАВ. Несмотря на не очень низкие значения межфазного натяжения полимерного ПАВ, оно может использоваться в качестве альтернативного ПАВ для повышения нефтеотдачи.

В работе [64] внимание уделено синтезу анионного ПАВ с привитым полимером, полученным из непищевого растительного масла – ятрофы для применения в процессах повышения нефтеотдачи. Полимерный ПАВ был получен реакцией мономерного акриламида с сульфонатом метилового эфира, полученного из масла ятрофы по механизму свободно-радикальной полимеризации. Синтезированный полимерный ПАВ охарактеризован различными методами анализа: инфракрасной спектроскопией (FTIR), ядерно-магнитным резонансом ( $^1\text{H}$  NMR), полевой эмиссией сканирующей электронной микроскопией (FE-SEM), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (EDX), термогравиметрией (TGA), динамическим рассеянием света (DLS). Полимерный ПАВ проявляет свойства обеих составляющих системы. Эффективность полимерного ПАВ для процесса повышения нефтеотдачи исследовали измерениями физико-химических свойств его водного рас-

твора, а именно снижение межфазного натяжения, изменение смачиваемости и реологическое поведение. Межфазное натяжение между сырой нефтью и ПАВ-полимерным водным раствором при его ККМ равно 2.74 мН/м, которое далее снижается до 0.37 мН/м при добавлении 2.5 мас. % NaCl. Синтезированный полимерный ПАВ термически стабилен в обычных пластовых условиях (80–120 °С). Использование синтезированного полимерного ПАВ в опытах с заводнением системы песчаных фильтров позволяет повысить нефтеотдачу более 26 % после обычного заводнения. Увеличение нефтеотдачи наблюдается при более высокой температуре из-за теплового расширения сырой нефти и снижения межфазного натяжения.

Авторы [65] синтезировали полимерный ПАВ из касторового масла для применения в химической промышленности с целью повышения нефтеотдачи. Были приготовлены композиции полимерного ПАВ при различных массовых соотношениях с акриламидом. Конечный продукт охарактеризован FTIR, FE-SEM, EDX, TGA, DLS методами анализа. Эффективность полимерного ПАВ была изучена путем измерения межфазного натяжения между сырой нефтью и раствором полимерного ПАВ, реологического поведения и угла контакта с поверхностью песчаника. Добавление хлорида натрия в раствор полимерного ПАВ снижает межфазное натяжение до сверхнизкого значения ( $2.0 \cdot 10^{-3}$  мН/м). Эксперименты по заводнению керна показывают 26.5, 27.8 и 29.1 % дополнительного извлечения сырой нефти 0.5, 0.6 и 0.7 мас. % раствором полимерного ПАВ, соответственно, после обычного заводнения.

Ионные жидкости в последнее время рассматриваются как альтернатива ПАВ для применения в повышении нефтеотдачи благодаря своим поверхностно-активным свойствам. В обзорной статье испанских ученых [66] выделены основные преимущества использования ионно-жидкостных ПАВ в повышении нефтеотдачи. Основным преимуществом ионно-жидкостных ПАВ являются их настраиваемость и стабильность в суровых условиях (высокая минерализация и/или температура). Однако в настоящее время количество проведенных экспериментов по заводнению пластов с помощью ионных жидкостей все еще ограничен. После вторичного заводнения нефтеотдача составляет 32 % от первоначального запаса нефти. Большинство составов с ионными жидкостями предложены для коллек-

торов из песчаника, количество исследований с карбонатными кернами очень мало. Авторами был предложен и проанализирован ионно-жидкостной ПАВ – трифлат 1-децил-3-метилимидазолия. Показано, что ионно-жидкостной ПАВ  $[C_{10}mim][OTf]$  способен значительно снизить межфазное натяжение на границе вода-нефть и это свойство увеличивается с увеличением концентрации NaCl и уменьшением концентрации NaOH. Для увеличения нефтеотдачи предложен состав, состоящий из 4000 ppm  $[C_{10}mim][OTf]$  и 1 мас. % NaOH в солевом растворе (2 мас. % NaCl). Была обнаружена высокая адсорбция в породах песчаника, которая снижает его использование в таких породах. В случае с карбонатным керном после вторичного извлечения солевым раствором дополнительное извлечение 10.5 % от исходной нефти достигалось при комнатных условиях. Предлагаемый метод с последующей стадией полимерного заводнения полиакриламидом приводит к меньшему, но все же значительному извлечению, снизив затраты, связанные с ионной жидкостью. Основной механизм повышения нефтеотдачи в большей степени связан со снижением межфазного натяжения, увеличение вязкости оказывает меньший эффект.

Индийские ученые [67] изучали межфазные свойства имидазолиевых ионно-жидкостных ПАВ и их применение для повышения нефтеотдачи. Было подчеркнуто преимущество 1-гексадецил-3-метилимидазолия бромида ( $C_{16}mimBr$ ) по сравнению с традиционным катионным ПАВ – цетилтриметиламмоний бромидом (СТАВ). Эффективность обоих ( $C_{16}mimBr$  и СТАВ) в извлечении дополнительной нефти была установлена путем проведения лабораторных экспериментов по заводнению керна. Эксперименты показали, что  $C_{16}mimBr$  более эффективно снижает межфазное натяжение между системой вода-нефть и, таким образом, извлекает больше дополнительной нефти, чем традиционный катионный ПАВ – СТАВ. Полученные результаты отражают высокую межфазную активность, высокую растворимость нефти за счет образования эмульсий и устойчивости  $C_{16}mimBr$  в процессе увеличения нефтеотдачи в жестких условиях пласта.

В [68] проанализированы синтезированные ионные жидкости ( $C_8mimBF_4$ ,  $C_{10}mimBF_4$  и  $C_{12}mimBF_4$ ) для возможности их применения в повышении нефтеотдачи. Реакции между 1-метилимидазолом и алкилбромидом (1-бромоктан для  $[C_8mimBF_4]$ , 1-бромдекан для  $[C_{10}mimBF_4]$

и 1-бромододекан для  $[C_{12}mimBF_4]$ ) проводили в мольном соотношении 1:1 при температуре 70 °С в течении 48 часов. Полученные ионные жидкости исследовали с точки зрения поверхностной активности, снижения межфазного натяжения, изменения смачиваемости, адсорбционных свойств, эмульгирования и нефтеотдачи. Было замечено, что поверхностная активность увеличивается с увеличением длины алкильной цепи. Результаты изучения межфазной активности в зависимости от концентрации ионной жидкости, соли (NaCl) и щелочи (триэтиламин) показали, что синтезированные ионные жидкости эффективно снижают межфазное натяжение. Обнаружено, что с удлинением алкильной цепи значения ККМ и межфазного натяжения (0.041 мН/м) снижаются. Синтезированные ионные жидкости способны изменять смачиваемость породы-коллектора в сторону более гидрофильных условий, приводящую к большей эффективности нефтеотдачи. Проводили сравнительные тесты по заводнению: полимер (частично гидролизированный полиакриламид), ионная жидкость+полимер и ионная жидкость+полимер+щелочь. По показателям снижения межфазного натяжения, изменения смачиваемости и дополнительному извлечению нефти (32.28 %) отличилось ионная жидкость+полимер+щелочное заводнение. Авторы пришли к выводу о том, что ионные жидкости могут рассматриваться как новое поколение ПАВ в процессах химического повышения нефтеотдачи для пластов с жесткими условиями.

Ученые из Саудовской Аравии [69] провели сравнительные исследования по изучению эффективности четырех экологически чистых, недорогих и коммерчески доступных ионных жидкостей на основе имидазолия (1-бутил-3-метилимидазолия хлорид  $[C_4mim]^+[Cl]^-$ , 1-гексил-3-метилимидазолия хлорид  $[C_6mim]^+[Cl]^-$ , 1-октил-3-метилимидазолия хлорид  $[C_8mim]^+[Cl]^-$ , и 1-додецил-3-метилимидазолия хлорид  $[C_{12}mim]^+[Cl]^-$ ) с двумя традиционно используемыми ПАВ (СТАВ и додецилсульфат натрия (SDS)) для повышения нефтеотдачи на образце гидрофобного карбоната. Было изучено влияние различных факторов, в том числе концентрация ионной жидкости (0; 50; 100; 250 и 500 ppm), время старения (0; 2 и 8 недель), контрастность проницаемости (50 и 250 mD). Эксперименты проводили на примере сырой нефти Саудовской Аравии при высокой температуре (100 °С) и высокой солености (общее коли-

чество растворенных твердых веществ (TDS) = 240 000 ppm), моделируя жесткие пластовые условия. Образцы породы подвергали анализу методом ЯМР для определения скорости впитывания и оценки фазы распределения нефти и воды во время процесса. В целом ионные жидкости оказали положительное влияние на повышение нефтеотдачи карбонатного пласта. Максимальная нефтеотдача ионной жидкости составляет 64.6 %, что почти вдвое превышает производительность морской воды (31.3 %), а обычные ПАВ SDS и СТАВ только до 40.3 и 42.8 % соответственно. Кроме того, с увеличением длины алкильного радикала эффективность нефтеотдачи растет. Так, максимальную эффективность демонстрирует  $[C_{12}mim]^+[Cl]^-$ . Достижение 15–35 % увеличения добычи нефти с помощью этой технологии на основе ионных жидкостей может привести к экономической прибыли в нефтяной промышленности. Кроме того, эти ионные жидкости демонстрируют хорошую коллоидную стабильность в условиях высокой температуры и минерализации.

М. С. Бензагута с коллегами [70] исследовали 6 ионных жидкостей типа «Ammonoeng» в качестве ПАВ для повышения нефтеотдачи. Межфазное натяжение на границе между нефтью и растворами вышеуказанных ионных жидкостей в различных концентрациях в 10%-ном мас. водном растворе NaCl измеряли в зависимости от температуры. Значение межфазного натяжения с повышением температуры увеличивается. Во всех случаях с увеличением концентрации ионной жидкости значение межфазного натяжения уменьшается. Наименьшее значение поверхностного натяжения показал Ammonoeng 102, которое уменьшалось с повышением температуры. Полученные значения сопоставляли со значениями коммерчески доступных ПАВ, а именно TritonX100, измеренными в аналогичных условиях. Сравнение показало, что значения поверхностного натяжения при использовании ионных жидкостей намного ниже. Кроме того, значения межфазного натяжения для всех используемых реагентов в 10%-ном мас. водном растворе NaCl были ниже, чем в деионизированной воде при тех же условиях. Были исследованы также возможности синергетического эффекта при использовании смеси Ammonoeng 102 и TritonX100. Эксперименты показали, что значение межфазного натяжения зависит от общей концентрации, массового отношения ПАВ к ионной жидкости и температуры. Наилучшие

результаты показал солевой раствор Ammoeng 102. Изучение влияния этих реагентов на нефтеотдачу показало, что эта способность зависит от контакта трех фаз, а именно нефти, водного раствора и породы.

Иранские ученые [71] провели поисковые работы по стимуляции скважин с помощью ПАВ как практический метод увеличения нефтеотдачи. Были выбраны три разных образца ПАВ: недавно разработанные коммерческие (AN-120, NX-610, NX-1510, NX-2760 и TR-880), традиционные (додецилбензолсульфонат натрия (SDBS) и SDS) и ПАВ на основе ионной жидкости ( $[C_{12}mim]^+[Cl]^-$  и  $[C_{18}mim]^+[Cl]^-$ ). Водные растворы готовили в дистиллированной, пластовой и морской воде. Все образцы хорошо совместимы с дистиллированной водой. Коммерческие ПАВ и ПАВ на основе ионных жидкостей совместимы с пластовой и морской водой, в то время как традиционные ПАВ подвергаются потере своей функциональности по мере увеличения солености. Было обнаружено, что коммерческие ПАВ и ПАВ на основе ионных жидкостей хорошо переносят суровые условия солености и обладают способностью снижать межфазное натяжение до 0.07 мН/м. Измерение краевого угла показало, что среди исследованных ПАВ  $[C_{12}mim]^+[Cl]^-$ , AN-120 и NX-2760 смещали смачиваемость породы в сторону большей гидрофильности, в то время как другие ПАВ не проявляли значительного влияния на изменение смачиваемости породы. Для изучения влияния смачиваемости во время закачки  $[C_{12}mim]^+[Cl]^-$ , был проведен процесс пропитки (продолжительность 21 день) на затопленном керне, который выявил, что эффективность третичной нефтеотдачи была критически повышена до 12.7 % от первоначального запаса нефти в пласте.

С целью выяснения деталей процесса повышения нефтеотдачи путем заводнения раство-

ром ПАВ, авторы [72] изучили поведение модельных систем, состоящих из насадочной колонны карбоната кальция - как пористой породы, н-декан - как нефти и водные растворы анионного ПАВ бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ). На рис. 2 показана схема установки наполнения колонны насадочного порошка.

Концентрацию АОТ варьировали от нуля до выше критической концентрации агрегации (ККА). Содержание соли в водных растворах варьировали таким образом, чтобы получить системы с широким диапазоном значений межфазного натяжения на границе нефть-вода. Показано, что изменение краевого угла с изменением концентрации ПАВ связано с измерениями поверхностного натяжения и изотермами адсорбции. Изотермы адсорбции позволяют оценить концентрацию не адсорбированного ПАВ в насадочной колонке, что, в свою очередь, позволяет детально проанализировать изменение процентной нефтеотдачи в зависимости от концентрации ПАВ. При концентрации ПАВ ниже ККА процент нефтеотдачи определяется контактным углом. В случае концентрации выше ККА дополнительное извлечение нефти происходит за счет солюбилизации и механизма эмульгирования.

В работе [73] основное внимание уделяется обзору применения процесса заводнения щелочь-ПАВ-полимер (ASP) при добыче нефти и его ограничения при извлечении нефти на суше и в море. Технология ASP метода увеличения нефтеотдачи представляет собой универсальный метод третичной добычи нефти. Заводнение щелочным поверхностно-активным полимером представляет собой комбинированный процесс, в котором все три компонента - щелочь, ПАВ и полимер закачиваются в одной порции. Благодаря синергизму этих трех компонентов, ASP широко применяется как в пилотных, так и в полевых операциях с целью достижения оп-

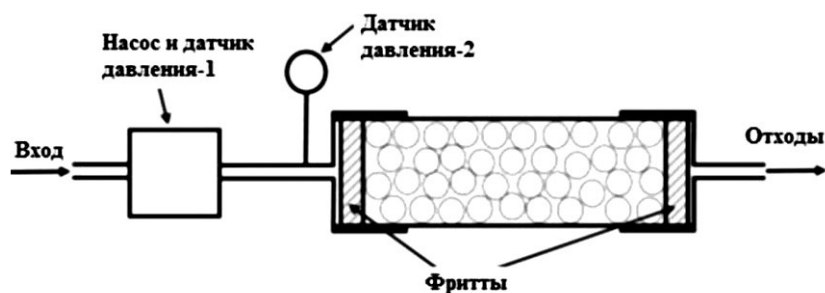


Рис. 2. Схема установки наполнения колонны насадочного порошка [72]

тимальных результатов при минимальных затратах. Чтобы вывести эту технологию на новый уровень, необходимо разработать более совершенные системы ASP с более экономичными ПАВ в слабощелочных системах и с pH-устойчивыми полимерами. В статье обсуждаются технические решения некоторых из этих задач.

Авторы [74] провели обзор исследовательских работ по альтернативным щелочам, ПАВ и полимерным химическим реагентам для повышения нефтеотдачи пластов. На основании этих работ органические щелочи предложены в качестве альтернативы неорганическим щелочам для решения проблем несовместимости с морской водой и пластовым раствором, проблемы образования накипи и вредное влияние щелочи на загущение полимера. Среди органических щелочей этаноламин оказался наиболее эффективным, поэтому наиболее широко изучен как потенциальная щелочь для применения на месторождениях. На рис. 3 даны микроизображения эмульсий типа «нефть-вода» с различными химическими растворами: ПАВ, этаноламин и ПАВ+этанолламин.

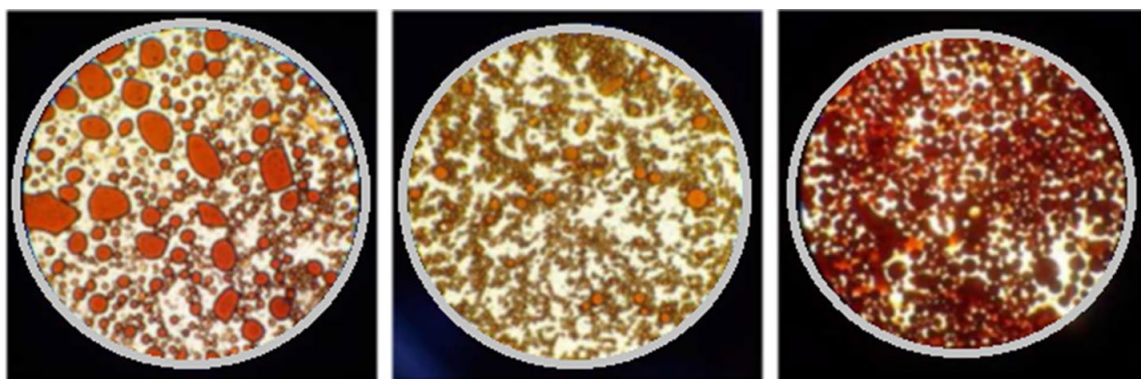
Его действие сравнимо с обычными неорганическими щелочами, а в некоторых аспектах превосходит их. На основе различных исследований ПАВ на биологической основе были предложены в качестве экологически чистой и экономически выгодной альтернативы ПАВ. Доказано, что ПАВ на основе растительных масел превосходят синтетические ПАВ, а также являются экологически безопасными. Ионные жидкости были предложены в качестве альтернативных ПАВ для суровых температур и минерализованных пластов.

Тем не менее, необходимы дальнейшие исследования для улучшения их производительности в достижении сверхнизкого межфазного

натяжения. В качестве стабильной альтернативы синтетическим полимерам в жестких температурных условиях в сильно минерализованных пластах были рекомендованы биополимеры.

В [75] сообщается о разработке, исследовании и испытании в нефтедобывающей промышленности Вьетнама энзим комплексов биохимического происхождения. Исследования показали, что во избежание снижения активности энзимов в пластовых условиях (ввиду высокой температуры и солености) требуется применение хелатного вещества, для ограничения влияния ионов металлов. Для улучшения свойств энзимов их комбинировали с ПАВ, в качестве которого был выбран альфаолефинсульфонат. Поверхностное натяжение раствора снизилось до 2.7 мН/м. Поверхностное натяжение исходного энзим-раствора повышается во время термостатирования, в то же время, как в энзим-ПАВ растворе поверхностное натяжение изменяется незначительно. Значит, добавленное ПАВ способствует увеличению поверхностной активности и термостойкости исходного энзим-раствора. С помощью программы Modde 5.0 (Modeling and Design) определяли оптимальную концентрацию энзим-раствора и ПАВ для минимального значения поверхностного натяжения энзим-растворов. По результатам определен следующий компонентный состав, %: энзим – 50.0; ПАВ – 30.0; стабилизатор – 1.0; ингибитор микроорганизмов – 0.5.

В [76] исследованы четыре различных типа ПАВ нового класса на эффективность третичной добычи нефти (TOR): эфир дитридецилсульфоянтарной кислоты; диэтанолламид кокоса; алкилполигликозиды (APG) и натриевые соли алкилпропоксисульфата. Тестируемые составы были выбраны после обширных исследований, включающих измерение межфазного натяжения



**Рис. 3.** Микрофотографии эмульсий типа «нефть-вода» с различными химическими растворами [74]: ПАВ (слева), этаноламин (в центре), а также ПАВ и этаноламин (справа) [74]

и адсорбционное поведение на каолинистой глине. Основные результаты этого исследования включают в себя: эфир дитридецилсульфоянтарной кислоты показал только низкий (15 %) TOR; диэтаноламид кокоса продемонстрировал высокий TOR (75 %); APG показал хороший TOR от 40 до 55 %; натриевые соли алкилпропоксисульфата также были эффективны с точки зрения TOR (извлечено от 35 до 50 % дополнительной нефти); диэтаноламид кокоса и натриевые соли алкилпропоксисульфата были эффективны даже при высокой минерализации (4–10 мас. % NaCl); адсорбция ПАВ APG в твердом состоянии зависела от длины алкильной цепи APG. Большая длина цепи привела к большей адсорбции. Все составы ПАВ были пригодны с точки зрения дополнительного извлечения нефти (после заводнения). Наблюдаемое третичное извлечение нефти находилось в диапазоне 15–75 % для консолидированных кернов из песчаника. 94 % извлечения исходного запаса нефти из пласта было зарегистрировано в случае песчаника. Результаты показывают, что широкий спектр ПАВ может соответствовать техническим требованиям к реагентам, повышающим нефтеотдачу.

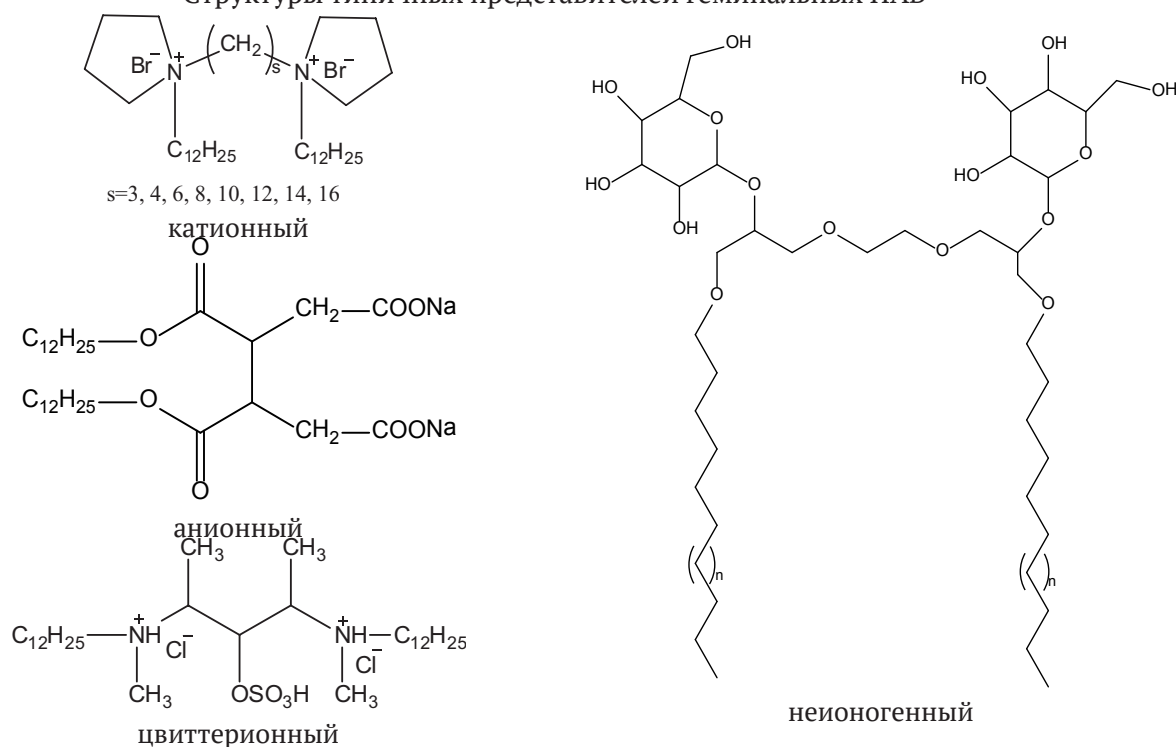
В [77] адсорбция, реология, изменение смачиваемости и межфазные свойства гемини ПАВ рассматриваются вместе с их потенциальным применением в качестве реагентов для повыше-

ния нефтеотдачи. Богатое разнообразие – анионные, неионогенные, катионные и цвиттерионные геминальные ПАВ делает их доступными. Ниже показаны структуры типичных представителей геминальных ПАВ.

Низкий ККМ, лучшие смачивающие и хорошие пенообразующие свойства, способность уменьшать поверхностное натяжение, уникальное агрегационное поведение, способность достигать сверхнизкое межфазное натяжение при низкой концентрации обеспечивает их использование в процессах повышения нефтеотдачи. Несмотря на тот факт, что количество лабораторных исследований геминальных ПАВ увеличилось, и хорошие результаты получены, но данные по заводнению геминальных ПАВ малочисленны. Возможно, это связано с тем, что геминальные ПАВ относительно новый класс ПАВ, но в будущем они точно заменят обычные мономерные ПАВ.

Авторы [78] в хронологическом порядке показали технологические разработки, результаты физико-химических исследований в области систем ПАВ типа гемини. В работе основное внимание уделяется катионным, анионным, неионогенным, цвиттерионным ПАВ. Общепринятые системы повышения нефтеотдачи характеризуются широким использованием мономерных ПАВ, которые самоагрегируются при высо-

Структуры типичных представителей геминальных ПАВ



ких концентрациях. Следовательно, сырая нефть недостаточно подвижна во время вытеснения и требуется введение вязкого буфера для проталкивания поступательного движения нефти в добывающей скважине. Введение геминальных ПАВ, благодаря своей уникальной димерной структуре и улучшенным свойствам, позволяет проявлять новаторские результаты.

Катионные геминальные ПАВ более подробно изучены и демонстрируют хорошие результаты в термодинамически стабильных растворах, микроэмульсиях и жидкостях на основе наночастиц для применения в традиционных и нетрадиционных пластах. Анионные ПАВ, особенно сульфонаты, образуют широкое разнообразие прекрасных эмульсионных и пенных водных растворов для увеличения нефтеотдачи. Неионогенные ПАВ при использовании в композициях и смесях проявляют солеустойчивость, благоприятную адсорбцию породы и совместимость с пластовой жидкостью. Цвиттер-ионные ПАВ, благодаря своему строению обладают стабильностью в широком диапазоне солености, сверхнизкими значениями межфазного натяжения, вязкоупругими и низкосвязывающими свойствами, которые обеспечивают их потенциал в секторе нефтедобычи. Кроме того, геминальные ПАВ требуются в малых количествах при проведении операций по добыче нефти, и их димерная структура обеспечивает синергетическое взаимодействие с другими добавками такими как полимер, наночастицы и др. Это позволяет вытеснить дополнительное количество третичной нефти. Авторы пришли к заключению, что необходимо разработать эффективный, с коммерческой точки зрения, план использования геминальных ПАВ для дополнительного извлечения сырой нефти из пласта методом повышения нефтеотдачи. Очевидно, что применение геминальных ПАВ в области эффективного повышения нефтеотдачи имеет устойчивое и динамическое развитие в будущем.

В [79] взаимодействием 1,3-дибромпропан, 1,4-дибромбутан, 1,5-дибромпентан и 1,6-дибромгексана с N,N-диметилтетрадециламином синтезировали 4 катионных ПАВ типа гемини с различной длиной алифатического углеводородного спейсера. В отличие от обычных ПАВ, геминальные ПАВ имеют очень низкие значения ККМ ( $< 200$  ppm). Было обнаружено, что ККМ увеличивается с повышением температуры. ПАВ показали хороший уровень солеустойчивости и длительную термическую стабильность. Оптималь-

ные значения вязкости были получены для систем геминальных ПАВ с червеобразными мицеллами, образующимися в коротких спейсерных системах (с увеличением длины спейсера меняется на сферические). Исследования динамического напряжения показали начальное снижение значений межфазного натяжения со временем, пока не было достигнуто равновесие. Сверхнизкие значения межфазного натяжения в диапазоне  $10^{-2}$  мН/м наблюдаются в системах сырая нефть-ПАВ, которые далее с добавлением соли снижаются до величины порядка  $10^{-3}$  мН/м. Было обнаружено, что добавление соли и повышение температуры улучшают смачивающие свойства. Третичное извлечение нефти в диапазоне 24–30 % получены для геминальных ПАВ и 30–35 % для системы полимер (частично гидролизированный полиакриламид)-геминальный ПАВ. Состав, состоящий из 14-6-14, показал наилучшие свойства для применения в повышении нефтеотдачи.

## Выводы

Проведенный краткий литературный анализ по исследованию полимерных ПАВ в процессах повышения нефтеотдачи пласта позволяет прийти к выводу о том, что применение ПАВ в качестве самостоятельных агентов, а также их смесей с полимерами, кислотами, солями и другими компонентами улучшают их свойства и является перспективным направлением. Исходя из этого, изучение полимерных ПАВ в качестве агентов для увеличения нефтеотдачи пластов остается актуальной темой.

## Заявленный вклад авторов

Ахмедова Г. А. – научное руководство, концепция исследования, написание текста, итоговые выводы. Рагимов Р. А. – научное руководство, концепция исследования. Абилова А. З. – проведение исследования, подбор литературы и редактирование текста. Насибова Ш. М. – формальный анализ, курирование данных. Мамедова Х. А. – формальный анализ, курирование данных.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Firozjahi A. M., Saghaei H. R. Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals,

- experimental and numerical simulation. *Petroleum*. 2020;6(2): 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2019.09.003>
2. Shah D. O., Schechter R. S. *Improved oil recovery by surfactant and polymer flooding*. New York: Academic Press; 1977. 578 p. Available at: <https://shop.elsevier.com/books/improved-oil-recovery-by-surfactant-and-polymer-flooding/shah/978-0-12-641750-0>
  3. Belhaj A. F., Elraies Kh. A., Ahmood S. M., Zulkifli N. N., Akbari S., Eldin Hussien O. S. The effect of surfactant concentration, salinity, temperature, and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020;10: 125–137. <https://doi.org/10.1007/s13202-019-0685-y>
  4. Khuzin R. R., Bakhtizin R. N., Andreev V. E., Kuleshova L. S., Mukhametshin V. V., Sultanov Sh. Kh. Oil recovery enhancement by reservoir hydraulic compression technique employment. *SOCAR Proceedings*. 2021;S11: 98–108. <https://doi.org/10.5510/ogp2021si100522>
  5. Tapdigov Sh. Z., Ahmad F. F., Hamidov N. N., Bayramov E. E. Increase in the efficiency of water shut-off with the application of polyethylenpolyamine added cement. *Chemical Problems*. 2022;1(20): 59–67. Available at: <https://cyberleninka.ru/article/n/increase-in-the-efficiency-of-water-shut-off-with-the-application-of-polyetylenpolyamine-added-cement/viewer>
  6. Сулейманов Б. А., Гурбанов А. Г., Тапдыгов Ш. З. Изоляция водопритока в скважину термоактивной гелеобразующей композицией. *SOCAR Proceedings*. 2022;4: 21–26. <https://doi.org/10.5510/ogp20220400779>
  7. Rostamzadeh A. P., Parsa S. A. M., Faramarzi M. Efficiency of ionic liquid/polymer flooding combined with smart water injection on oil recovery through secondary and tertiary patterns using Iranian carbonate rock. *Petroleum Science and Technology*. 2023;41(10): 1081–1098. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2092501>
  8. Ahmed M. E., Sultan A. S., Al-Sofi A. Optimization of surfactant-polymer flooding for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2023;13: 2109–2123. <https://doi.org/10.1007/s13202-023-01651-0>
  9. Mammadova U. A., Fatullayeva S. S., Tapdiqov S. Z., ... Rajabli A. The use of xanthan gum biopolymer for enhanced oil recovery. *Scientific Collection "Interconf" Proceedings of the 1st International Scientific and Practical Conference. Modern Directions and Movements in Science, Luxembourg, Luxembourg*. 2022;127: 226–229. Available at: <https://archive.interconf.center/index.php/conference-proceeding/article/view/1415>
  10. Pogaku R., Fuat N. H. M., Sakar S., Zeong Woong Cha Z. W., Musa N., Taiudin D. N., Morris L. O. Polymer flooding and its combinations with other chemical injection methods in enhanced oil recovery. *Polymer Bulletin*. 2018;75: 1753–1774. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2106-z>
  11. Veliyev E. F. Application of amphiphilic block-polymer system for emulsion flooding. *SOCAR Proceedings*. 2021;3: 78–86. <https://doi.org/10.5510/ogp20210300532>
  12. Pillai P., Mandal A. Synthesis and characterization of surface-active ionic liquids for their potential application in enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;345: 117900. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117900>
  13. Chen X., Feng Q., Liu W., Sepehrnoori K. Modeling preformed particle gel surfactant combined flooding for enhanced oil recovery after polymer flooding. *Fuel*. 2017;194: 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.075>
  14. Dong X., Liu H., Chen Zh., Wu K., Lu N., Zhang Q. Enhanced oil recovery techniques for heavy oil and oilsands reservoirs after steam injection. *Applied Energy*. 2019;239: 1190–1211. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.244>
  15. Grishchenko V. A., Gareev R. R., Tsiklis I. M., Mukhametshin V. V., Yakupov R. F. Expanding the amount of preferential royalty facilities with hard-to-recover oil reserves. *SOCAR Proceedings*. 2021;2: 8–18. <https://doi.org/10.5510/ogp2021si200575>
  16. Wang F., Xu H., Yikun L., Jiang Y., Wu Ch. Experimental study on the enhanced oil recovery mechanism of an ordinary heavy oil field by polymer flooding. *ACS*. 2023;8(15): 14089–14096. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08084>
  17. Suleimanov B. A., Abbasov H. F. Enhanced oil recovery mechanism with nanofluid injection. *SOCAR Proceedings*. 2022;3: 028–037. <https://doi.org/10.5510/ogp20220300705>
  18. Suleimanov B. A., Ismailov F. S., Veliyev, E. F. Nanofluid for enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2011;78(2): 431–437. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511001409>
  19. Suleimanov B. A., Veliyev E. F. Novel polymeric nanogel as diversion agent for enhanced oil recovery. *Petroleum Science and Technology*. 2017;35(4): 319–326. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1258417>
  20. Suleimanov B. A., Ismaylov F. S., Veliyev E. F. On the metal nanoparticles effect on the strength of polymer gels based on carboxymethylcellulose, applying at oil recovery. *Oil Industry*. 2014;1: 86–88. Available at: <https://www.researchgate.net/publication/291309119>
  21. Suleimanov B. A., Ismayilov F. S., Veliyev E. F., Dyshin O. A. The influence of light metal nanoparticles on the strength of polymer gels used in oil industry. *SOCAR Proceedings*. 2013;2: 24–28. <https://doi.org/10.5510/ogp20130200151>
  22. Veliyev E. F. Mechanisms of polymer retention in porous media. *SOCAR Proceedings*. 2020;3: 126–134. <https://doi.org/10.5510/ogp20200300453>
  23. Zhao H., Ding X., Yu P., ... Shao Q. Study on the pressure drop of crude oil-water with surfactant flow in porous media. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2021;44(3): 468–474. <https://doi.org/10.1080/01932691.2021.1950548>
  24. Das A., Nguyen N., Nguyen Q. P. Low tension gas flooding for secondary oil recovery in low-permeability, high-salinity reservoirs. *Fuel*. 2020;264: 116601. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116601>
  25. Ahmadi M. A., Arabsahebi Y., Shadizadeh S. R., Behbahani S. S. Preliminary evaluation of mulberry leaf-derived surfactant on interfacial tension in an oil-aqueous system: EOR application. *Fuel*. 2014;117: 749–755. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.081>
  26. Kang W., Liu S., Meng L. W., Cao D., Fan H. A novel ultralow interfacial tension foam flooding agent to enhance heavy oil recovery. In: *SPE Improved Oil Recovery Symposium*,

April 24–28, 2010. Tulsa, Oklahoma, USA. Paper Number: SPE-129175-MS. <https://doi.org/10.2118/129175-MS>

27. Zhang G., Yu J., Du C., Lee R. Formulation of surfactants for very low/high salinity surfactant flooding without alkali. In: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. April 13–15, 2015. The Woodlands, Texas, USA.* Paper Number: SPE-173738-MS. <https://doi.org/10.2118/173738-MS>

28. Kamal M. S., Sultan A. S., Hussein I. A. Screening of amphoteric and anionic surfactants for EOR applications using a novel approach. *Colloid Surface A*. 2014;476: 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.023>

29. Chen P., Mohanty K. K. Surfactant-enhanced oil recovery from fractured oil-wet carbonates: effects of low IFT and wettability alteration. In: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. April 13–15, 2015. The Woodlands, Texas, USA.* Paper Number: SPE-173797-MS. <https://doi.org/10.2118/173797-MS>

30. Wu X., Han M., Zahrani B. H., Guo L. Effect of surfactant polymer interaction on the interfacial properties for chemical EOR. In: *SPE Middle East Oil & Gas Show and Conference, March 8–11, 2015. Manama, Bahrain.* Paper Number: SPE-172706-MS. <https://doi.org/10.2118/172706-ms>

31. Cao R., Yang H., Sun W., Ma Y. Z. A new laboratory study on alternate injection of high strength foam and ultra-low interfacial tension foam to enhance oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015;125: 75–89. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.11.018>

32. Yuan F. Q., Cheng Y. Q., Wang H. Y., ... Zhao S. Effect of organic alkali on interfacial tensions of surfactant solutions against crude oils. *Colloid Surface A*. 2015;470: 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.059>

33. Liyanage P. J., Lu J., Arachchilage G. W. P., Weerasooriya U.P., Pope G. A. A novel class of large-hydrophobe tristyrilphenol (TSP) alkoxy sulfate surfactants for chemical enhanced oil recovery. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2015;128: 73–85. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.02.023>

34. Ahmadi M. A., Galedarzadeh M., Shadizadeh S. R. Wettability alteration in carbonate rocks by implementing new derived natural surfactant: enhanced oil recovery applications. *Transport Porous Media*. 2014;106(3): 645–667. <https://doi.org/10.1007/s11242-014-0418-0>

35. Aoudia M., Al-Maamari R. S., Nabipour M., Al-Bemani A. S., Ayatollahi S. Laboratory study of alkyl ether sulfonates for improved oil recovery in high-salinity carbonate reservoirs: a case study. *Energy and Fuel*. 2010;24(6): 3655–3660. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef100266p>

36. Aoudia M., Al-Shibli M. N., Al-Kasimi L. H., Al-Maamari R., Al-bemani A. Novel surfactants for ultralow interfacial tension in a wide range of surfactant concentration and temperature. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2006;9(3): 287–293. <https://doi.org/10.1007/s11743-006-5009-9>

37. Kamaludin N. A., Suhaidi N. N. S., Ismail N. Green surfactants for enhanced oil recovery: a review. *Materials Today: Proceedings*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.10.100>

38. Ahmadi M. A., Shadizadeh S. R. Experimental investigation of adsorption of a new nonionic surfactant on

carbonate minerals. *Fuel*. 2013;104: 462–467. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.039>

39. Dong L., Li Y., Wen J., ... Liu Z. Functional characteristics and dominant enhanced oil recovery mechanism of polymeric surfactant. *Journal of Molecular Liquids*. 2022;354: 118921. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118921>

40. Chen Q., Zhang S., Wang Z., Ye Z., Lai N. Synthesis and characterization of a novel active polymer for enhanced oil recovery. *Journal of Applied Polymer Science*. 2023;140(15): e53734. <https://doi.org/10.1002/app.53734>

41. Chen M., Deng H., Geng X., ... Jia N. Synthesis and evaluation of a low molecular weight amphiphilic polymer for enhanced oil recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2021;24: 991–1002. <https://doi.org/10.1002/jds.12531>

42. Zhu Zh., Kou H., Zhang Zh., Wang Y., Wan H. Performance and mechanisms of enhanced oil recovery via amphiphilic polymer flooding in high salinity reservoir. *Petroleum Science and Technology*. 2023;41(21): 2006–2016. <https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2105358>

43. Wei J., Chen Y., Zhou X., ... Zhou R. Experimental studies of surfactant-polymer flooding: an application case investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47: 32876–32892. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.198>

44. Jouenne S. Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2020;195: 107545. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107545>

45. Sharma T., Joshi A. Jain A., Chaturvedi K. R. Enhanced oil recovery and CO<sub>2</sub> sequestration potential of Bi-polymer polyvinylpyrrolidone-polyvinyl alcohol. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2022;211: 110167. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110167>

46. Li P., Zhang F., Zhu T., Zhang C., Liu G., Li X. Synthesis and properties of the active polymer for enhanced heavy oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;626: 127036. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127036>

47. Mehrabianfar P., Bahraminejad H., Manshad A. K. An introductory investigation of a polymeric surfactant from a new natural source in chemical enhanced oil recovery (CEOR). *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2021;198: 108172. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.108172>

48. Wu Q., Ding L., Zhang L., ... Guérillot D. Polymer enhanced foam for improving oil recovery in oil-wet carbonate reservoirs: a proof of concept and insights into the polymer-surfactant interactions. *Energy*. 2023;264: 126256. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126256>

49. Song B., Hu X., Shui X., Cui Z., Wang Z. A new type of renewable surfactants for enhanced oil recovery: dialkylpolyoxyethylene ether methyl carboxyl betaines. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2016;489: 433–440. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.018>

50. Klyuchnikova N. V., Genov I., Kudina A. E. Polymer surface-active substance for oil producing industry. *Bulletin of BSTU named after V. G. Shukhov*. 2018;11: 99–104. [https://doi.org/10.12737/article\\_5bf7e357aa4f11.67674617](https://doi.org/10.12737/article_5bf7e357aa4f11.67674617)

51. Madani M., Zargar G., Takassi M. A., Daryasafar A., Wood D. A., Zhang Z. Fundamental investigation of an environmentally-friendly surfactant agent for chemical enhanced oil recovery. *Fuel*. 2019;238: 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.105>
52. Арсланова И. М., Прочухан К. Ю., Просочкина Т. Р., ... Арсланова Д. И. Изучение физико-химических особенностей ПАВ-полимерной системы для повышения нефтеотдачи. *Нефтепромышленное дело*. 2017;11: 36–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30558247>
53. Ahmadova G. A., Abilova A. Z., Rahimov R. A., Asadov Z. H., Ahmadbayova S. F. Influence of head-group composition and (chloro)propoxy units disposition consequence on properties of surfactants based on lauric acid, propylene oxide, epichlorohydrin and ethanolamines. *Journal of Materials Chemistry and Physics*. 2018;205: 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.11.035>
54. Ahmadova G. A., Abilova A. Z., Rahimov R. A., Asadov Z. H., Ahmadbayova S. F., Musayeva G. M. Synthesis and Properties of surface-active cooligomers based on C<sub>3</sub>-epoxides and lauric acid. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2017;18(2): 150–156. Available at: [https://ppor.az/jpdf/Axmedova-2\(2017\).PDF](https://ppor.az/jpdf/Axmedova-2(2017).PDF)
55. Асадов З. Г., Алиев В. С. Синтез, свойства и применение гидрофильных полимеров и сополимеров оксиалкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты. *Успехи химии*. 1992;61(5): 1002–1019. Available at: <https://www.uspkhim.ru/RCR962pdf>
56. Асадов З. Г., Агазаде А. Д., Касимов А. А., Алиев В. С. Закономерности и механизм реакции оксипропилирования полиакриловой кислоты, частично нейтрализованной гидроксидом натрия. *Высокомолекулярные соединения*. 1990;10: 792–797. Режим доступа: [http://polymsci.ru/static/Archive/1990/VMS\\_1990\\_T32ks\\_10/VMS\\_1990\\_T32ks\\_10\\_792-797.pdf](http://polymsci.ru/static/Archive/1990/VMS_1990_T32ks_10/VMS_1990_T32ks_10_792-797.pdf)
57. Nasibova Sh. M., Rahimov R. A., Muradova S. A., Abdullayev Yu. 2-Hydroxyethyl substituted cationic surfactants with dodecyl hydrophobic chain: Properties and application. *Materials Chemistry and Physics*, 2023;296: 127268. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127268>
58. Asadov Z. H., Ahmadova G. A., Rahimov R. A., Asadova A. Z., Nazarov I. G. Synthesis and study of nonionic surfactants based on propylene oxide and lauric acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2016;89: 559–565. <https://doi.org/10.1134/S1070427216040066>
59. Abilova A. Z., Ahmadova G. A., Rahimov R. A., ... Nadirova Zh. K. Synthesis and study of oligomeric surfactants based on polyethylene polyamine and propylene oxide, enhancing the oil recovery factor. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2025;26(4): 1288–1295. <https://doi.org/10.62972/1726-4685.2025.4.1288>
60. Asadov Z. H., Huseynova Kh. A., Rahimov R. A., Ahmadova G. A., Zubkov F. I. Alkyl chain and head-group effect of mono- and diisopropylolalkylamine-polymethacrylic acid complexes in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;244: 533–539. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.09.042>
61. Asadov Z. H., Ahmadova G. A., Rahimov R. A., Abilova A. Z., Zargarova S. H., Zubkov F. I. Synthesis and properties of quaternary ammonium surfactants based on alkylamine, propylene oxide and 2-chloroethanol. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2018;21: 247–254. <https://doi.org/10.1002/jsde.12008>
62. Bondar M. Yu., Osipov A. V., Groman A. A., Koltsov I. N., Scherbakov G. Y., Chebysheva O. V. The results of single well chemical tracer tests to assess the effectiveness of surfactant-polymer exposure at the Kholmogorskoye field. *Bulletin of the Oil and Gas Industry of Kazakhstan*. 2022;4(2): 102–112. <https://doi.org/10.54859/kjogi108466>
63. Wibowo A. D. K., Yoshi L. A., Handayani A. S., Joelianingsih. Synthesis of polymeric surfactant from palm oil methyl ester for enhanced oil recovery application. *Colloid and Polymer Science*. 2021;299: 81–92. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04767-5>
64. Kumar S., Saxena N., Mandal A. Synthesis and evaluation of physicochemical properties of anionic polymeric surfactant derived from Jatropha oil for application in enhanced oil recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016;43: 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.055>
65. Babu K., Pal N., Saxena V. K., Mandal A. Synthesis and characterization of a new polymeric surfactant for chemical enhanced oil recovery. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2016;33: 711–719. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0186-8>
66. Somoza A., Arce A., Soto A. Oil recovery tests with ionic liquids: A review and evaluation of 1-decyl-3-methylimidazolium triflate. *Petroleum Science*. 2022;19(4): 1877–1887. <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2021.10.025>
67. Nandwani K., Malek N. I., Lad N. V., Chakraborty M., Gupta S. Study on interfacial properties of Imidazolium ionic liquids as surfactant and their application in enhanced oil recovery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017;516: 383–393. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.12.037>
68. Pillai P., Kumar A., Mandal A. Mechanistic studies of enhanced oil recovery by imidazolium-based ionic liquids as novel surfactants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018;63: 262–274. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.02.024>
69. Sakthivel S., Elsayed M. Enhanced oil recovery by spontaneous imbibition of imidazolium based ionic liquids on the carbonate reservoir. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;340: 117301. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117301>
70. Benzagouta M. S., Al Nashef I. M., Karnanda W., Al-Khidir K. Ionic liquids as novel surfactants for potential use in enhanced oil recovery. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2013;30(11): 2108–2117. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0137-1>
71. Nabipour M., Ayatollahi S., Keshavarz P. Application of different novel and newly designed commercial ionic liquids and surfactants for more oil recovery from an Iranian oil field. *Journal of Molecular Liquids*. 2017;230: 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.062>
72. Fletcher P. D. I., Savory L. D., Woods F., Clarke A., Howe A. M. Model study of enhanced oil recovery by flooding with aqueous surfactant solution and comparison with theory. *Langmuir*. 2015;31(10): 3076–3085. <https://doi.org/10.1021/la5049612>
73. Olajire A. A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum

industry: Prospects and challenges. *Energy*. 2014;77: 963–982. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.09.005>

74. Tackie-Otoo B. N., Mohammed M. A. A., Yekeen N., Negash B. M. Alternative chemical agents for alkalis, surfactants and polymers for enhanced oil recovery: Research trend and prospects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2020: 106828. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106828>

75. Shchetnikov V. I., Mukhametshin V. V., Kuleshova L. S., Veliev E. M., Stepanova R. R., Samigullina L. Z. Surfactant enzymes combined application for oil production intensification in Vietnam. *SOCAR Proceedings*. 2022;2: 035–042. <https://doi.org/10.5510/ogp20220200672>

76. Iglaier S., Wu Y. Shuler P., Tang Y., Goddard III W. A. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2010;71: 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.12.009>

77. Kamal M. S. A review of gemini surfactants: potential application in enhanced oil recovery. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2015;19(2): 223–236. <https://doi.org/10.1007/s11743-015-1776-5>

78. Pal N., Hoteit H., Mandal A. Structural aspects, mechanisms and emerging prospects of gemini surfactant-based alternative enhanced oil recovery technology: a review. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;339: 116811. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116811>

79. Pal N., Saxena N., Mandal A. Studies on the physicochemical properties of synthesized tailor-made gemini surfactants for application in enhanced oil recovery. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;258: 211–224. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.037>

## Информация об авторах

Ахмедова Гюльнара Аллахверди, д. х. н., доцент, заведующая лабораторией «Поверхностно-активные реагенты и препараты», Институт Нефтехимических Процессов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0003-7199-6087>  
ahmadovagulnara@mail.ru

Рагимов Раван Абдуллатиф, д. х. н., доцент, гл. н. с. лаборатории «Поверхностно-активные реагенты и препараты», Институт Нефтехимических Процессов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5619-4041>  
revan\_chem@mail.ru

Абилова Айгюль Зияфеддин, к. х. н., в. н. с. лаборатории «Поверхностно-активные реагенты и препараты», Институт Нефтехимических Процессов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0001-3453-5770>  
abilova\_aygul@inbox.ru

Насибова Шафига Мусеиб, к. х. н., доцент, в. н. с. лаборатории «Поверхностно-активные реагенты и препараты», Институт Нефтехимических Процессов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0009-1446-7270>  
nesibova.sefiqe@mail.ru

Мамедова Хураман Акиф, к. х. н., доцент, гл. н. с. лаборатории «Поверхностно-активные реагенты и препараты», Институт Нефтехимических Процессов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0000-0612-5160>  
huraman\_akifli@hotmail.com

Поступила в редакцию 07.01.2025; одобрена после рецензирования 14.01.2025; принята к публикации 14.02.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Обзор

Обзорная статья

УДК 538.95:544.344

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

## Азеотропизм клатратных гидратов. Краткий обзор

Н. А. Шостак✉

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,  
ул. Московская, 2, Краснодар 350072, Российская Федерация;

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,  
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040, Российская Федерация;

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный медицинский университет»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации,  
ул. Митрофана Седина, 4, Краснодар 350063, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Целью настоящей работы стал обзор особенностей проявления азеотропизма гидратообразующих смесей. Дано физическое рассмотрение причин азеотропизма клатратных гидратов, связь с природой молекул и межмолекулярными взаимодействиями. Рассмотрено влияние стабильности гидратообразующей системы на азеотропизм. Сопоставлено влияние отдельных компонентов, их размеров и природы на азеотропизм.

**Экспериментальная часть:** Рассмотрены экспериментальные методы определения азеотропизма у клатратных гидратов. Проанализированы методы расчета азеотропизма клатратных гидратов. Проведено сравнение теоретических результатов возможности азеотропизма и экспериментальных данных по известным гидратным азеотропам. Представлен краткий обзор открытых на сегодняшний гидратообразующих смесей, проявляющих азеотропизм.

**Выводы:** В заключении рассмотрены возможные пути применения данного свойства и показан его значительный потенциал.

**Ключевые слова:** азеотропизм, азеотропная смесь, гидратообразователь, клатратные гидраты, распределение компонентов

**Для цитирования:** Шостак Н. А. Азеотропизм клатратных гидратов. Краткий обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 547–554. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

**For citation:** Shostak N. A. Shostak N. A. Azeotropism of clathrate hydrates: a brief overview. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 547–554. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

✉ Шостак Никита Андреевич, e-mail: [nikeith@mail.ru](mailto:nikeith@mail.ru)

© Шостак Н. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Явление азеотропизма – свойства некоторых многокомпонентных растворов образовывать при определенных условиях нераздельно кипящие смеси – связывают с возникновением ассоциативных связей [1]. Свойство это весьма распространенное: около половины изученных в настоящее время систем жидкость – пар обладают азеотропизмом. Явление довольно детально изучено в специальной литературе [1–6]. В то же время для твердых растворов – клатратных гидратов эта тема остается весьма слабо изученной.

Азеотропы образуются когда поведение смеси отклоняется от закона Рауля в части равенства составов в жидкой и паровой фазах, а также от закона Дальтона в части равенства барических условий. Отклонения обусловлены как физическими, так и химическими причинами (дипольные взаимодействия, поляризация, различная интенсивность ван-дер-Ваальсовых сил, влияние водородных связей) и вызываемые этими причинами (ассоциация, диссоциация и сольватация) [6].

Согласно второму закону Д. П. Коновалова [7], таким свойством обладают смеси, отвечающие экстремумам на кривых в виде изобарической зависимости температур кипения или изотермической зависимости давления насыщенного пара от состава смеси.

Как известно [8], процессы образования «положительных» азеотропов эндотермические, а «отрицательных», наоборот, экзотермические, при этом распад азеотропов имеет обратный знак, а значение энергии этих процессов на порядок меньше теплоты испарения и отличается для каждого азеотропа.

Существуют также более сложные азеотропы, которые имеют как температуру минимального, так и максимального кипения, а некоторые азеотропы (седловинные) не подпадают ни под положительные, ни под отрицательные категории [9].

С изменением температуры (давления) кипения будет меняться и состав азеотропной смеси. Исследуя причины такого поведения, М. С. Вревский показал [10], что в системах с паробарическим экстремумом состав азеотропной смеси с изменением температуры смещается как и состав пара, находящегося в равновесии со смесью иного состава и, наоборот. Это позволило сделать вывод о том, что для азеотропной смеси в точке экстремума рост температуры сопровождается повышением концентрации компонента, для которого процесс испарения будет более высокоэнергетическим и, наоборот [10].

Таким образом, изменение термобарических параметров азеотропной смеси сопровождается изменением концентрации компонентов и смещением точки азеотропизма, что может привести к исчезновению этого явления в системе вообще [11].

Кроме изменения термобарических параметров на состав смесей, проявляющих азеотропизм, естественно, оказывает влияние введение в систему дополнительных компонентов. Если вводимый компонент не дает вклада в паровую фазу и добавляется в малых количествах, его влияние на состав азеотропной смеси будет зависеть от степени понижения им, соответственно, давления насыщенного пара. Аналогичные эффекты равенства составов равновесных фаз также наблюдаются для систем кристаллическая фаза – расплав [12] и твердый адсорбент – раствор [13].

Клатратные гидраты при этом, являясь кристаллическими соединениями, образующимися при определенных термобарических условиях из льдоподобных ассоциатов молекул воды и поглощенных ими молекул газообразных или жидких гидратообразователей, находящихся в структуре гидрата в состоянии подобном жидкому [14], представляются интересным объектом исследования, обзор чего и стал целью настоящей статьи.

## 2. Азеотропизм у клатратных гидратов

Явление азеотропизма у гидратов впервые экспериментально обнаружено в работе [15]. Результаты их работы дали повод усомниться в правильности представлений авторов [7] о двойных сероводородных гидратах как о соединениях постоянного состава.

При физическом рассмотрении причин азеотропизма клатратных гидратов следует обратить внимание, что в жидких растворах азеотропизм связывают с природой молекул и соответствующими взаимодействиями [3]. Для кристаллических решеток гидратных структур взаимодействие между поглощенными полостями молекулами гидратообразователя невозможно, если в полости содержится только одна молекула [14]. Межмолекулярное взаимодействие молекул гидратообразователя с льдоподобными ассоциатами молекул воды происходит за счет сил ван-дер-Ваальса, причем его степень влияет на значения констант Ленгмюра компонентов смеси, которые могут определяться либо непосредственно с использованием потенциала сил межмолекулярного взаимодействия, либо по некоторым упрощенным методикам.

Существенная разница в значениях констант Ленгмюра по мнению авторов [16] и может привести при соответствующих значениях  $P_A$  и  $P_B$  к явлению азеотропизма. Общими качественными условиями, при которых мольная доля компонента А в газовой (паровой) фазе будет равна мольной доле компонента В в гидрате, являются:

$$\frac{C_A}{C_B} > 1, \quad (1)$$

$$\frac{P_A}{P_B} < 1. \quad (2)$$

Перед тем как рассматривать далее особенности и условия проявления азеотропизма в частности и распределения компонентов вообще, следует уточнить, что выявлено [17], что полостями молекулярного размера (рис. 1) в гидратных структурах могут являться 12–20-тигранники (вершинами являются атомы кислорода, а ребра – водородные связи).

Молекулы, имеющие небольшие характерные размеры до 5.5 Å, помещаются во всех типах полостей. Более крупные молекулы, имеющие характерные размеры 5.5–7.5 Å, размещаются только в Т, Т', Р, Н, Е полостях.

Наиболее характерными для гидратов являются кристаллические решетки кубических структур КС-I и КС-II (см. табл. 1), менее распространенной является гексагональная ГС-III (структура Н). Структура КС-I представляет собой объемно-центрированную кубическую решетку из 46 молекул воды, содержащую 2 ма-

лых и 6 больших полостей (см. рис. 2). Структура КС-II – гранецентрированная кубическая решетка кубической сингонии из 136 молекул воды, содержащая 16 малых и 8 больших полостей. Структура ГС-III построена из 34 молекул воды, имеет 3 малых полости, 2 средние и 1 одну большую полость.

Стабильность кристаллической гидратной фазы зависит от доли ее полостей, занятых молекулами газа. Если для заданного набора давления, температуры и условий состава занята недостаточная доля, гидраты становятся нестабильными и будут диссоциировать.

Термодинамические исследования [16–18] показали, что более крупные молекулы гидратообразователей (например, пропан), образуют гидраты с относительно низкими равновесными давлениями диссоциации, в то время как молекулы меньшего размера (например, метан) образуют гидраты с относительно высокими давлениями диссоциации. Гидраты из смесей таких больших и малых молекул будут иметь давления диссоциации, ближе к давлению диссоциации больших молекул. Например, смесь 99 % метана – 1 % пропана при контакте с водой образует гидраты с давлением диссоциации, которое меньше половины величины давления диссоциации индивидуального метана [19]. Несколько исследований [20–23] показали, что некоторые тройные смеси могут иметь давление диссоциации ниже, чем у любой бинарной пары газ-вода, которая составляет тройную смесь. Например, при 278 К смесь метан-пропан, содержащая 25 мол. % пропана в

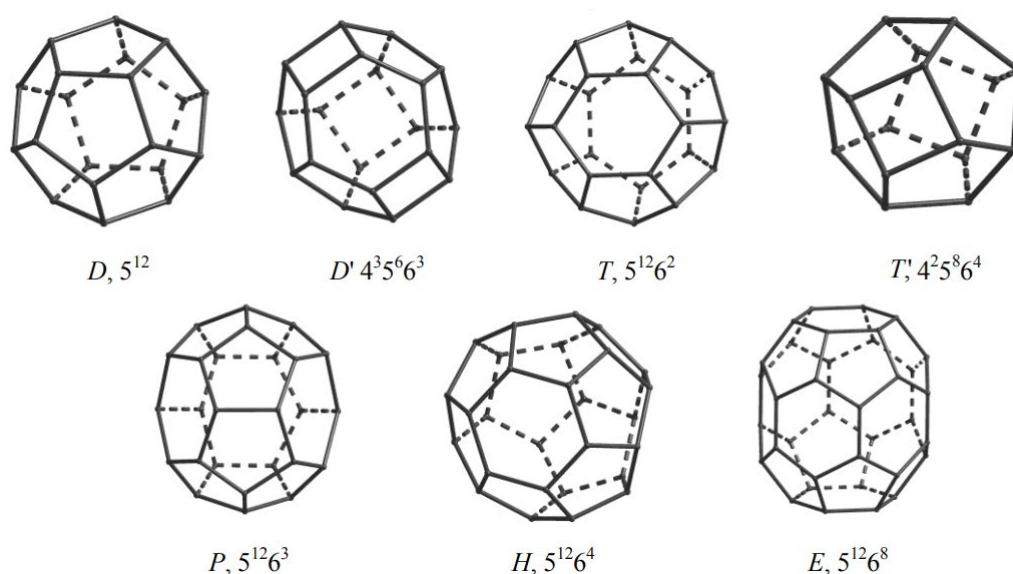


Рис. 1. Многогранники гидратных каркасов – полостей ( $m^v$  –  $v$  граней с числом ребер  $m$ )

**Таблица 1.** Заполнение молекулами малых и больших полостей гидратных структур KC-I и KC-II

Молекула		Структура KC-I		Структура KC-II	
		Малые полости	Большие полости	Малые полости	Большие полости
Гидратообразователь	Диаметр, Å	Отношение размеров молекул/полостей			
He	2.28	0.447	0.389	0.454	0.342
H <sub>2</sub>	2.72	0.533	0.464	0.542	0.408
Ne	2.97	0.582	0.507	0.592	0.446
Ar	3.80	0.756	0.649	<b>0.756</b>	<b>0.579</b>
Kr	4.00	0.795	0.683	<b>0.795</b>	<b>0.609</b>
N <sub>2</sub>	4.10	0.815	0.700	<b>0.815</b>	<b>0.624</b>
O <sub>2</sub>	4.20	0.835	0.717	<b>0.835</b>	<b>0.640</b>
CH <sub>4</sub>	4.36	<b>0.867</b>	<b>0.744</b>	0.867	0.664
Xe	4.58	<b>0.911</b>	<b>0.782</b>	0.911	0.698
H <sub>2</sub> S	4.58	<b>0.911</b>	<b>0.782</b>	0.911	0.698
CO <sub>2</sub>	5.12	1.018	<b>0.874</b>	1.018	0.780
N <sub>2</sub> O	5.25	1.044	<b>0.897</b>	1.044	0.800
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.50	1.094	<b>0.939</b>	1.094	0.838
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.50	1.094	<b>0.939</b>	1.094	0.838
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.73	1.139	<b>0.978</b>	1.139	0.873
c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	5.80	1.153	<b>0.990</b>	1.153	<b>0.883</b>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	6.28	1.249	1.072	1.249	<b>0.957</b>
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	6.50	1.292	1.110	1.292	<b>0.990</b>
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.10	1.412	1.212	1.412	1.081

\* Заливка означает невозможность заполнения полостей, отсутствие заливки и жирные цифры соответствуют индивидуальным, остальные случаи – смешанным гидратам.

газовой фазе, образует гидраты при давлении, которое примерно на 10 % ниже, чем давление образования гидратов чистого пропана [21]. При этом для такой тройной системы будет существовать азеотропная смесь, которая будет иметь более низкое давление диссоциации, чем любая другая смесь с давлением диссоциации меньше как гидрата метана, так и пропана.

Большая стабильность (как свидетельствует более низкое равновесное давление) гидратов, образованных из определенных смесей, может быть обусловлена конкурирующими эффектами. Например, в гидратах пропана молекулы пропана могут входить только в большие полости кубической структуры II гидрата, и, как и во всех фазах гидратов, стабильность гидрата определяется заполнением полостей. Относительно небольшая молекула метана обычно образует кубическую структуру I, но может входить в малые полости кубической структуры II и способствовать

стабилизации этой структуры, в отличие от пропана. Эффект уменьшения молярной доли пропана в смеси пропан-метан заключается в увеличении метаном стабильности гидрата и в уменьшении стабильности пропаном. При определенных условиях, включая конкретную азеотропную точку, увеличение стабильности за счет метана будет больше, чем за счет пропана, и для образования гидратов будет необходимо меньшее давление.

Авторы [16] предположили, что сероводород содержится в малых полостях кристаллической решетки в случае двойной смеси. Для гидратов структуры KC-I общее заполнение гидрата сероводородом при поглощении малыми полостями будет незначительным, в то время как для структуры KC-II более крупные молекулы не поглощаются малыми полостями и размещаются только в больших (с высокой степенью заполнения), причем сероводород размещается в малых полостях, в незначительном количестве.

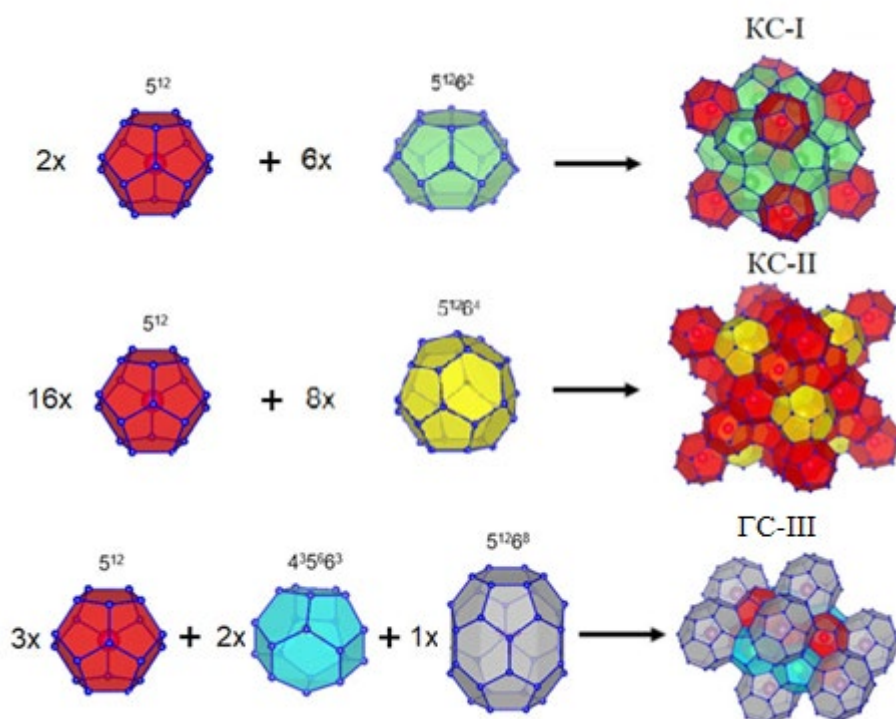


Рис. 2. Элементарные ячейки кристаллических решеток гидратов

### 3. Экспериментальные методы определения азеотропизма гидратов

Авторами [24] были рассмотрены системы метан-пропан-вода при 275.15 и 278.15 К, криптон-пропан-вода при 276.15 К, метан-циклопропан-вода при 277.15 и 281.15 К и метан-изобутан-вода при 274.35 К. Температуры были подобраны таким образом, чтобы не образовывалась фаза жидкого гидратообразователя. Получены азеотропы для систем: метан (0.19 мол. %) – пропан (0.81 мол. %) при температуре 275.15 К и давлении 0.245 МПа, метан (0.39 мол. %) – пропан (0.61 мол. %) при температуре 278.15 К и давлении 0.458 МПа, криптон (0.669 мол. %) – пропан (0.331 мол. %) при температуре 276.15 К и давлении 0.231 МПа.

В работе [25] представлены условия равновесия гидратов бинарных смесей Xe + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, Kr + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> и Kr + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, которые имеют гидратные азеотропы при температурах 273.5, 276.5 и 278.5 К.

В работе [26] указано на существование гидратных азеотропов C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> + N<sub>2</sub> в температурных диапазонах  $T > 276.5$  К. Рентгеновская порошковая дифрактометрия показала, что тройные системы C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O образуют гидраты структуры II для всех концентраций C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, рассматриваемых

в этом исследовании. Диаграмма давление–состав, полученная при двух различных температурах (275.15 К и 279.15 К), показала, что C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> сильно обогащен в гидратной фазе при 275.15 К, тогда как при 279.15 К системы C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O имеют гидратный азеотроп, где состав гидратной фазы такой же, как состав паровой фазы.

Экспериментальные исследования [24] гидратообразующих смесей метан–пропан и пропан–криптон в диапазоне температур от 274.15 до 281.15 К показали, что системы образуют гидратные азеотропы. Авторами указывается, что гидратные системы метан–циклопропан и метан–изобутан, не образуют азеотропы в этом температурном диапазоне, из чего сделан вывод, что азеотропы возникают в результате структуры кристаллов гидратов и не вызваны неидеальностями фаз гидратов.

В работе [27] исследовался азеотропизм клатратных гидратов гидрохинона с гостевыми молекулами диоксида углерода и оксида азота. Структурные характеристики клатратов β-HQ и заполнение полостей были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, Рамановской спектроскопии и твер-

дотельного ЯМР. Заполнение полостей клатратов  $\beta$ -НҚ газами и селективность между  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  были оценены с помощью гравиметрических измерений и анализа концентрации твердых веществ клатрата.

#### 4. Методы расчета азеотропизма гидратов

Основой для расчета состава азеотропа при заданном давлении могут служить известные условия азеотропного состояния (экстремум температуры или равенство составов сосуществующих фаз).

Чтобы найти состав азеотропа гидрата, берутся производные по числу молей каждого вида,  $n$  (здесь  $y$  — мольная доля газовой фазы).

Поскольку желателен экстремум, производные давления устанавливаются равными нулю, как и производные разности химических потенциалов, поскольку эта величина монотонно изменяется с давлением при фиксированной температуре.

Как показано в работе [23] для системы, содержащей два газа и воду, для азеотропного состава получается следующее:

$$y_1 = \frac{\gamma - 1 + (\gamma \cdot C_{22} - C_{11}) \cdot P}{[C_{11} - C_{12}(\gamma \cdot C_{22} - C_{21})] \cdot P}, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{v_1}{v_1} \cdot \frac{C_{12} - C_{11}}{C_{21} - C_{22}}, \quad (4)$$

где  $v_1$  и  $v_2$  — соответственно, константы, равные количеству малых и больших полостей на одну молекулу воды в гидрате;  $C_{ji}$  — константы Ленгмюра для  $i$ -ой молекулы и  $j$ -ой полости;  $P$  — давление системы.

Уравнение показывает, что состав гидрата в азеотропном состоянии сильно зависит от констант Ленгмюра, которые, в свою очередь, зависят от параметров Кихары гидратообразователей и размеров полостей. Чтобы определить, будут ли два гидратообразователя образовывать азеотроп, исследуется отношение их газовых диаметров Кихара к диаметру полости. Это отношение не дает азеотропного состояния гидрата, а только указывает, могут ли два вида газа быть объединены для образования азеотропа.

Расчеты [23] показывают, что каждая полость имеет оптимальное соотношение диаметра Кихары к диаметру полости  $\sim 0.44$ . На основании чего авторы делают выводы, что тройная смесь будет образовывать азеотропы гидратов только, если один из гидратообразователей имеет отношение диаметров для больших и малых полостей

близкое к 0.44. Из-за присутствия более крупных молекул гидрат кубической структуры II будет, как правило, более стабильным, чем структуры I, но при некоторых условиях и системы структуры I могут образовывать азеотропы.

Состав гидрата в азеотропной точке при постоянной температуре также может быть оценен элементарной графической интерполяцией [16]. Графоаналитическая проверка на существование гидратного азеотропа при 273.1 К была проведена для следующих смесей, образующих гидраты структуры KC-I:  $\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S} - \text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S} - \text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4 - \text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4 - \text{Br}_2$ , а также смесей, образующих гидраты кубической структуры II:  $\text{H}_2\text{S} - i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{H}_2\text{S} - \text{CHCl}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S} - \text{SF}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{CO}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8 - \text{Br}_2$ ,  $i\text{-C}_4\text{H}_{10} - \text{CHCl}_3$ . Результаты показали, что у перечисленных гидратов структуры KC-I (в том числе содержащих сероводород) явлений азеотропизма не наблюдается. У двойных гидратов структуры KC-II азеотропизм наблюдался [16] когда одним из гидратообразующих компонентов является сероводород.

Графоаналитическая проверка на существование гидратных азеотропов может осуществляться с применением способа [28], основанного на постепенном испарении жидких проб смесей гелием или водородом в колонке хроматографа, заполненной непористым материалом без неподвижной жидкой фазы. Для оперативного установления факта образования азеотропа в определенном интервале концентраций достаточно сравнить высоты последних площадок при элюировании смесей, ограничивающих этот интервал. Изменение высот свидетельствует о явлении азеотропии.

Следует отметить, что вообще сероводород очень хорошо стабилизирует гидраты из-за среднего положительного электронного заряда, обращенного наружу к стенкам полости [29] при вращении внутри полости.  $\text{CO}_2$  подвергается воздействию среднего отрицательного поля, обращенного наружу во время вращений внутри полости.

Также определение азеотропизма смесей возможно с применением итерационного метода распределения компонентов в образующемся гидрате, предложенного в работе [30]. В методе предполагается использование констант фазового равновесия гидратообразующей системы с учетом кинетики фазовых превращений.

#### 4. Заключение

Необходимо отметить, что несмотря на значительный потенциал применения данного свойства, в настоящее время имеется сравнительно малое количество публикаций, к которым, кроме уже упомянутых, можно отнести работы [31–35].

В работе [27] предложено хранение парниковых газов в клатрате гидрохинона, демонстрирующей преимущественную селективность для определенных гостевых молекул, в широком диапазоне температур (до ~ 353 K) и в условиях умеренных давлений (<1 МПа). Для клатрата гидрохинона с формулой  $\text{ZHQ} \cdot 0.42\text{CO}_2 \cdot 0.43\text{N}_2\text{O}$  заполнение полостей оказалось в узком диапазоне 0.82–0.84. Отмечается, что заполнение отдельных полостей молекулами  $\text{CO}_2$  увеличивается, а для  $\text{N}_2\text{O}$  уменьшается с линейной зависимостью от концентрации  $\text{CO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}$  в исходной смеси.

Само по себе разделение азеотропных смесей традиционно является одной из самых сложных задач в промышленных процессах из-за того, что компоненты в смеси одновременно претерпевают фазовый переход газ – жидкость, в связи с чем в работе [31] предложен метод разделения азеотропов с использованием гидратообразования в качестве твердо-жидкостного фазового перехода. Целесообразность разделения на основе гидратов определяется анализом кристаллической структуры и химических связей гидрата. На примере азеотропа циклопентана и неогексана в нефти, являющихся ценными химическими компонентами и типичными азеотропными смесями, с помощью предложенной технологии очистки циклопентана на основе гидрата 95 % циклопентан был очищен до 98.56 % выхода.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Хазанова Н. Е. *Системы с азеотропизмом при высоких давлениях*. М.: Химия; 1978. 216 с.
2. Horsley L. H. Table of azeotropes and nonazeotropes. *Analytical Chemistry*. 1949;21(7): 831–873. <https://doi.org/10.1021/ac60031a022>
3. Swietoslawski W. *Azeotropy and polyazeotropy*. N.-Y.: Macmillan Company; 1963. 226 p.
4. Malesinski W. *Azeotropy and other theoretical problems of vapour-liquid equilibrium*. Warszawa: Polish Scientific Publishers; 1965. 222 p.
5. Prausnitz J. M. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. Canada: Prentice-Hall; 1969. 523 p.
6. *Азеотропные смеси: Справочник* / С. К. Огородников, Т. М. Лестева, В. Б. Коган; Под ред. В. Б. Когана. Ленинград: Химия. Ленингр. отд-ние; 1971. 848 с.
7. Коновалов Д. П. *Об упругости пара растворов*. Санкт-Петербург: 1909. 74 с.
8. Костяновский Р. Г. *Катенаты и клатраты*. М.: Знание; 1966. 32 с.
9. Hilmen E.-K. *Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation: A Thesis Submitted for the Degree of Dr. Ing.* 2000. 288 p. Режим доступа: [https://skoge.folk.ntnu.no/publications/thesis/2000\\_hilmen/Thesis\\_Hilmen.pdf](https://skoge.folk.ntnu.no/publications/thesis/2000_hilmen/Thesis_Hilmen.pdf)
10. Вревский М. С. *Работы по теории растворов*. М.–Л.; 1953. 334 с.
11. Коган В. Б. *Гетерогенные равновесия*. Ленинград: Химия; 1968. 431 с.
12. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. *Физическая химия*. 2-е изд. М.: Металургиздат, 1968. 676 с.
13. Kipling J. J. *Adsorption from solutions of non electrolytes*. London-New York: Acad. Press; 1965. 264 p.
14. Шостак Н. А. *Моделирование образования и диссоциации гидратов при разработке и эксплуатации нефтяных и газовых месторождений*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Краснодар: 2015. 118 с. Режим доступа: <https://kubstu.ru/data/fdlist/FDD0427.pdf?6zm5bh>
15. Platteeuw J. C., van der Waals J. H. Thermodynamic properties of gas hydrates II: Phase equilibria in the system  $\text{H}_2\text{S}-\text{C}_3\text{H}_8-\text{H}_2\text{O}$  at  $-3^\circ\text{C}$ . *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 1959;78(2): 126–133. <https://doi.org/10.1002/recl.19590780208>
16. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. *Газовые гидраты*. М.: Недра, 1980. 296 с.
17. Дядин Ю. А., Журко Ф. В., Бондарюк И. В. *Клатратные гидраты при высоких давлениях. Строение и стабильность*. Новосибирск: ИНХ; 1987. 48 с.
18. Корякина В. В., Семенов М. Е., Шиц Е. Ю., Портнягин А. С. Исследования состава синтетических гидратов метана, этана, полученных в установках закрытого типа. *Международный научно-исследовательский журнал*. 2016;7(49): 24–29. <https://doi.org/10.18454/IRJ.2016.49.175>
19. Deaton W. M., Frost E. M. *Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines*. American Gas Association; 1949. 101 p.
20. Snell L. E., Otto F. D., Robinson D. B. Hydrates in systems containing methane, ethylene, propylene, and water. *AIChE Journal*. 1961;7(3): 482–485. <https://doi.org/10.1002/aic.690070328>
21. Verma V. K. *Gas Hydrates from Liquid Hydrocarbon-Water Systems*. Ph.D. Thesis. University of Michigan, University Microfilms; 1974. No. 75-10, 324, Ann Arbor, MI. <https://dx.doi.org/10.7302/10832>
22. van der Waals J. H., Platteeuw J. C. Clathrate compounds. *Advances in Chemical Physics*. 1958; 1–57. <https://doi.org/10.1002/9780470143483.ch1>
23. Holder G. D., Grigoriou G. C. Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water) existence of a locus of minimum pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1980: 1093–1104. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90166-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90166-4)
24. Thakore J. L., Holder G. D. Solid-vapor azeotropes in hydrate-forming systems. *Industrial and Engineering*

*Chemistry Research*. 1987;26(3): 462–469. <https://doi.org/10.1021/ie00063a011>

25. Maekawa T. Phase equilibria for hydrate formation from binary mixtures of ethane, propane and noble gases. *Fluid Phase Equilibria*. 2006;243: 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.02.015>

26. Kim E., Gyeol K., Yongwon S. Phase equilibria and azeotropic behavior of  $C_2F_6 + N_2$  gas hydrates. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2017;117: 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.06.016>

27. Lim S. G., Jiyeong J., Jong-Won L., ... Ji-Ho Y. Azeotropic clathrate: compelling similarity of  $CO_2$  and  $N_2O$  uptake in an organic crystalline host. *Chemical Engineering Journal*. 2021; 427: 131560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131560>

28. Кива В. Н., Козлова Л. В., Криводуб В. Г., Парийчук Л. В., Серафимов Л. А., Сушко Р. Ш. *Способ обнаружения азеотропии в смесях*. Патент СССР: № 250538. Опубл. 08.12.1969. Режим доступа: [https://rusneb.ru/catalog/000224\\_000128\\_0000250538\\_19690812\\_A1\\_SU/](https://rusneb.ru/catalog/000224_000128_0000250538_19690812_A1_SU/)

29. Kvamme B., Ole K. F. Polar guest-molecules in natural gas hydrates. Effects of polarity and guest-guest-interactions on the Langmuir-constants. *Fluid Phase Equilibria*. 1993;83: 427–435. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(93\)87047-5](https://doi.org/10.1016/0378-3812(93)87047-5)

30. Запорожец Е. П., Шостак Н. А. Расчет распределения компонентов в образующемся гидрате. *Наука и техника в газовой промышленности*. 2019;2(78): 21–27. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?edn=krydun>

31. Landgrebe M. K. B., Nkazi D. Toward a robust, universal predictor of gas hydrate equilibria by means of a deep learning regression. *ACS Omega*. 2019;4(27): 22399–22417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02961>

32. Hu X., Sun L., Yuan C., ... Song Y. Principle and feasibility study of proposed hydrate-based cyclopentane purification technology. *Energies*. 2023;16(12): 4681. <https://doi.org/10.3390/en16124681>

33. Avaji S., Javanmardi J., Mohammadi A. H., Rahmanian N., De-Gald V. The Kihara potential function parameters of methane, ethane, propane, and i-butane: the effects on clathrate hydrate structure determination. *Fluid Phase Equilibria*. 2023;567: 113716. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113716>

34. Lim S. G., Jang J., Lee J.-W., ... Yoon J.-H. Azeotropic clathrate: compelling similarity of  $CO_2$  and  $N_2O$  uptake in an organic crystalline host. *Chemical Engineering Journal*. 2022;427: 131560. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131560>

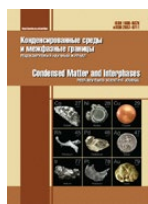
35. Go W., Lee D., Seo Y. Synergistic inhibition effects of hydrophilic monomeric substances on  $CH_4$  hydrate as revealed by experimental and computational approaches. *Chemical Engineering Journal*. 2021;426: 130794. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130794>

## Информация об авторе

Шостак Никита Андреевич, к. т. н., доцент, доцент кафедры нефтегазового дела имени профессора Г. Т. Вартумяна, Кубанский государственный технологический университет (Краснодар, Российская Федерация), инженер научно-исследовательской части, Кубанский государственный университет; доцент кафедры нормальной физиологии, Кубанский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<https://orcid.org/0000-0001-6220-9633>  
nikeith@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.2025; одобрена после рецензирования 29.05.2025; принята к публикации 16.06.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13254>

## Structural, optical and magnetic properties of $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$ nanoparticles prepared by simple co-precipitation route

Le Ngoc Khanh Nhu<sup>1</sup>, Nguyen Thi Thu Trang<sup>1</sup>, Nguyen Hoang Huy<sup>1</sup>, Tran Dinh Trinh<sup>2</sup>,  
Ngoc Anh Vu Thi<sup>3,4</sup>, Nguyen Anh Tien<sup>1</sup>✉

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education,  
No. 280 An Duong Vuong st., Ho Chi Minh City 700000, Vietnam

<sup>2</sup>VNU Key Laboratory of Advanced Materials for Green Growth, University of Science, Vietnam National University,  
No. 19 Le Thanh Tong st., Hoan Kiem, Hanoi 120000, Viet Nam

<sup>3</sup>Laboratory of Advanced Materials Chemistry, Institute for Advanced Study in Technology, Ton Duc Thang University,  
Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>4</sup>Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University,  
Ho Chi Minh City, Vietnam

### Abstract

**Objectives:** Nanoparticles of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ , and  $0.1$ ) were successfully synthesized by simple co-precipitation method.

**Experimental:** Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images revealed europium-doped cobalt spinel ferrite nanoparticles formed after calcination of the precursor at  $900^\circ\text{C}$  for 1 h, with sizes of approximately 20–40 nm. Energy dispersive X-ray spectra (EDXS) confirmed the presence of Co, Fe, Eu, and O elements with no evident of impurities. Results calculated from powder X-ray diffraction (PXRD) data show that the average crystallite size and lattice parameters decrease with increasing europium content.

**Conclusions:** The doping of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the cobalt ferrite structure affects the optical and magnetic properties of the substrate material. In this case, the values of band gap energy ( $E_g$ ), coercivity ( $H_c$ ) and remanent magnetization ( $M_r$ ) increase with increasing concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  ion, while optical absorption and saturation magnetization exhibit an opposite trend. The excellent optical and magnetic properties of un-doped and Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles suggest great potential for applications related to optics and magnetism.

**Keywords:** Co-spinel, nanoparticles, Eu-doping, Co-precipitation, Optical property, Magnetic parameters

**For citation:** Le N. K. N., Nguyen T. T. T., Nguyen H. H., Tran D. T., Vu T. N. A., Nguyen A. T. Structural, optical and magnetic properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles prepared by simple co-precipitation route. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 555–564. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13254>

✉ Nguyen Anh Tien, e-mail: [tienna@hcmue.edu.vn](mailto:tienna@hcmue.edu.vn)

© Le N. K. N., Nguyen T. T. T., Nguyen H. H., Tran D. T., Vu T. N. A., Nguyen A. T., 2025



## 1. Introduction

Among inorganic oxides with small particle sizes, spinel ferrite-type  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  (where R is 3d transition metals such as Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zn) has attracted research attention due to its unique electrical, optical and magnetic properties [1–3]. The application fields of spinel ferrite  $\text{RFe}_2\text{O}_4$  nanomaterials are also very abundant and diverse such as biochemical sensors, memory devices, computer components, high-density magnetic recording materials, transformer cores, permanent magnets, microwave absorbing materials [1–4]. In addition, spinel ferrites are also used for the removal of toxic organic substances in environmental treatment such as catalytic and photocatalytic decomposition of dyes, phenol, or nitrophenol [5], adsorption of congo red [6]. Among spinel ferrites, cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) is the of particular interest to many researchers due to its interesting physicochemical properties such as chemical and mechanical stability, high crystalline anisotropy ( $K \cdot 10^{-3} = 6.04 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Oe}$ ) [7], moderate saturation magnetization ( $M_s = 67.37 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) [8], high coercivity ( $H_c = 848.32 \text{ Oe}$ ) [9], ferromagnetism with high Curie temperature ( $T_c = 790 \text{ K}$ ) [10, 11].

Besides interesting magnetic properties,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles have recently been studied as catalytic materials and Fenton photocatalysts for various reactions due to their strong absorption of light in the ultraviolet and visible regions [8, 11–15]. It can be seen that, depending on the research objectives, there will be different adjustments to the optical and magnetic properties of spinel ferrite. This can be done through different synthesis conditions or doping with different metals on the spinel ferrite  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  substrate [10, 11, 16–20]. Among these approaches, doping with rare earth metal ions to modify the structural, optical and magnetic properties of cobalt ferrite has been explored. Indeed, studies by Alves [11] and Patankar [18] showed that increasing the  $\text{Y}^{3+}$  ion content in cobalt ferrite  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$  increases the coercivity and band gap values, but decreases the saturation magnetization and remanence. Vibrating sample magnetometry studies at room temperature showed that  $\text{CoFe}_{1.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_{1.8}\text{Er}_{0.2}\text{O}_4$  nanoparticles had saturation magnetizations of 60 and 80  $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$  [19].  $\text{Gd}^{3+}$  ion doping in cobalt

ferrite reduced all three magnetic parameters of cobalt ferrite ( $M_s = 87.56\text{--}52.01 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $M_r = 21.2\text{--}3.40 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ , and  $H_c = 575\text{--}50 \text{ Oe}$ ) reported in the study of Zhao et al. [20]. Using the citric sol-gel method [21], Boddolla and Ravinder successfully synthesized  $\text{CoFe}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles ( $x = 0$  and 0.1) after drying the precursor at 100 °C in 8 h and heating the dry gel at 500 °C in 4 h. However, the research of Boddolla and Ravinder only mentioned the structural characteristics of  $\text{CoFe}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanocrystals synthesized using powder X-ray diffraction analysis (PXRD) and fourier-transform infrared spectra (FTIR) [21]. The optical and magnetic properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles were not reported.

Un-doped and R-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanomaterials were mainly synthesized by wet chemical methods such as sol-gel using citric acid [3, 4, 12], sol-gel with the assistance of polyethylene glycol [8], combustion synthesis using urea fuel ( $\text{CON}_2\text{H}_4$ ) [11, 15, 22], combustion using glycine [14], hydrothermal [6, 20], or co-precipitation at room temperature [7, 13, 19, 23], co-precipitation using oleic acid [10]. In general, each synthesis method has its strengths and weaknesses. Therefore, the choice of experimental conditions depends on the specific objectives of the research. In our previous studies [9, 24–26], oxide nanoparticles with spinel structure  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ) and perovskite  $\text{RFeO}_3$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Dy}$ ) have been successfully synthesized by co-precipitation method through hydrolysis of  $\text{R}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ations at high temperature, then cooling to room temperature before adding a suitable precipitating agent. To the best of our knowledge, this simple co-precipitation route has not been reported in the literature for the study of europium-substituted cobalt spinel ferrite.

Therefore, the aim of this study was to synthesize  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  spinel nanoparticles ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ , and 0.1) by simple co-precipitation method (without any gelling agent), followed by comprehensive analysis of their crystalline structures, chemical compositions, morphologies, particle sizes, optical and magnetic properties. In addition, the study also evaluated the effect of  $\text{Eu}^{3+}$  doping ion content on the structural, optical and magnetic parameters of the synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles. In this study, the doping ratio limit is chosen to be  $x = 0.1$  [20, 21]. Due to the significant difference

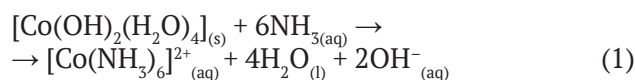
in ionic radii between  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r = 0.645 \text{ \AA}$ ) and rare earth metal ions  $\text{R}^{3+}$  ( $r \sim 1.00 \text{ \AA}$ ) [27], secondary crystal phases, such as perovskite  $\text{YFeO}_3$  in  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$  spinel [18, 28], often appear when  $x > 0.1$ .

## 2. Experimental methods

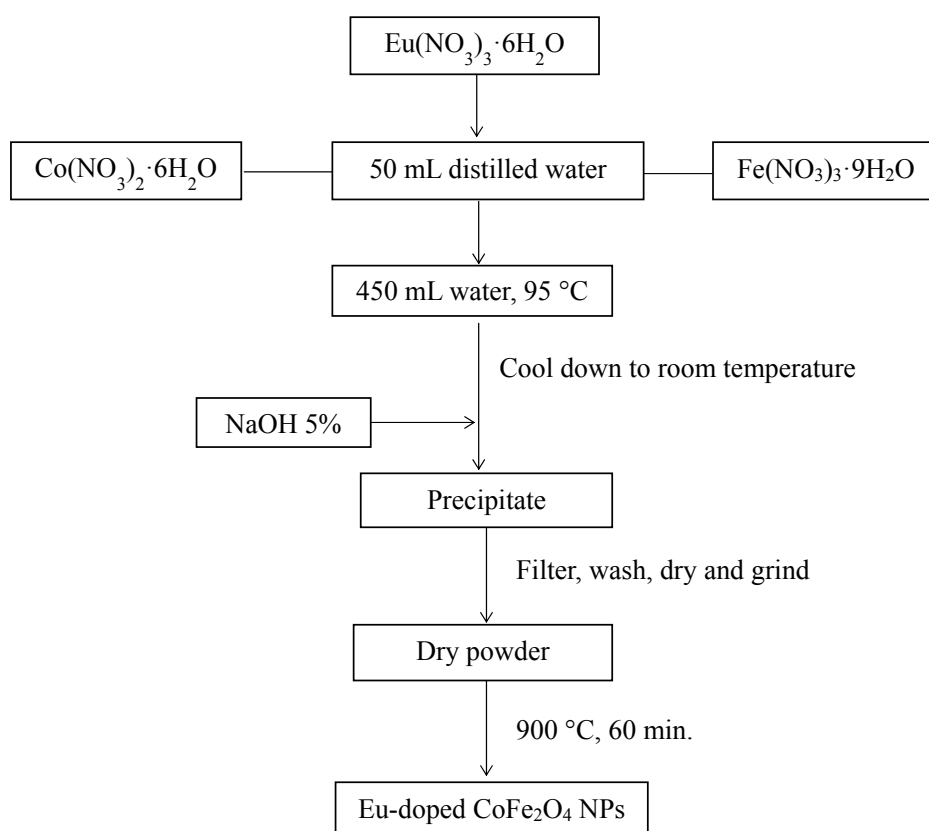
$\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles were synthesized by simple co-precipitation method according to the diagram shown in Fig. 1 [9, 24–26]. 50 mL of aqueous solution of  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 % purity, Thermo Scientific),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99.9 % purity, Sigma-Aldrich), and  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9 % purity, Thermo Scientific) with the stoichiometric ratio of  $\text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{3+} : \text{Eu}^{3+} = 1 : (2-x) : x$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ , and  $0.1$  in theory) was added dropwise into a beaker containing 450 mL of boiling water on a heated magnetic stirrer ( $t \sim 95^\circ\text{C}$ ). The reaction system was maintained at  $95^\circ\text{C}$  for about 10 minutes to completely hydrolyze the metal cations, then cooled to room temperature ( $\sim 27^\circ\text{C}$ ).

Next, 5% NaOH solution was added dropwise to the reaction mixture until pH value = 10 while continuously stirring [7, 19, 25]. NaOH solution

was used instead of  $\text{NH}_3$  because cobalt(II) hydroxide can be dissolved in excess ammonia as shown in equation (1), which leads to difficulty in controlling the composition of the precipitate after the reaction [27]:



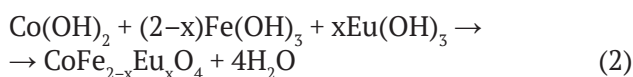
The precipitate was stirred for another 30 minutes, then filtered and washed with distilled water until neutral pH. Next, the obtained precipitate was air-dried at room temperature to constant weight (approximately 5 days), then ground into fine dark brown powder, serving as the precursor.  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  ( $x \leq 0.1$ ) nanoparticles were obtained after calcining the precursor in the air, at  $900^\circ\text{C}$  for 1 h. This temperature was selected based on previous research [8, 9, 15, 23], in which the obtained ferrite spinels are single-phase, have good crystallinity and reach nanometer size. The expected reaction to form ferrites  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  from the corresponding precipitate mixture can be described by the following equation (2):



**Fig. 1.** Flow chart for synthesis of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles. The synthesized samples were characterized by different methods presented in Table 1

**Table 1.** Analytical methods and corresponding used equipment

Analytical methods	Equipment	Experimental conditions
Powder X-ray diffraction (PXRD)	EMPYREAN X-ray diffractometer (PANalytical, Netherlands)	– $\text{CuK}\alpha$ radiation ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) – Angle range $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ – Scanning step $0.02^\circ/\text{s}$
Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and EDX-mapping	FESEM S-4800 spectrometer (Hitachi, Japan)	Equipped with an EDX H-7593 (Horiba, UK)
Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)	FESEM S-4800 (Hitachi, Japan)	
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectroscopy	Spectrophotometer UV-2600 (Shimadzu, Japan)	– Equipped with an integrating sphere (ISR-2600 Plus) – Using deuterium and halogen lamps – Using $\text{BaSO}_4$ powder as a baseline material
Vibrating-sample magnetometry (VSM)	Magnetometer MICROSENE EV11 (Japan)	– Magnetic field ranging from $-15\,000$ Oe to $+15\,000$ Oe – At room temperature



### 3. Results and discussion

Fig. 2 shows the PXRD patterns of the synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles with different doping amounts of  $\text{Eu}^{3+}$  ions. All the diffraction peaks can be indexed to the cubic spinel structure of cobalt ferrite (JCPDS > 090–3471,  $Fd\bar{3}m$  space group) and no impurity phases are observed. The PXRD pattern exhibits 9 peaks at  $2\theta \sim 18.30^\circ, 30.14^\circ, 35.52^\circ, 37.10^\circ, 43.14^\circ, 53.50^\circ, 57.04^\circ, 62.62^\circ, 72.40^\circ$  corresponding to the Miller indices (hkl): (111), (220), (311), (222),

(400), (422), (511), (440), and (533) [23]. The PXRD patterns all have flat and smooth baselines, and the obtained peaks have high intensity, proving that the synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples have good crystallinity.

Due to the replacement of  $\text{Fe}^{3+}$  ion by  $\text{Eu}^{3+}$  ion with larger radius ( $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Eu}^{3+}) = 0.950 \text{ \AA}$ ), the  $2\theta$  angle is slightly shifted to the right (towards the larger angle), and a slight broadening of the peak when  $x$  increases from 0.025 to 0.1 (Fig. 3). These changes imply a decrease in the crystallite size ( $D_{(hkl)}$ ) and the lattice parameter ( $a$ ) of the  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples according to the following equations (3) and (4) [23, 28]:

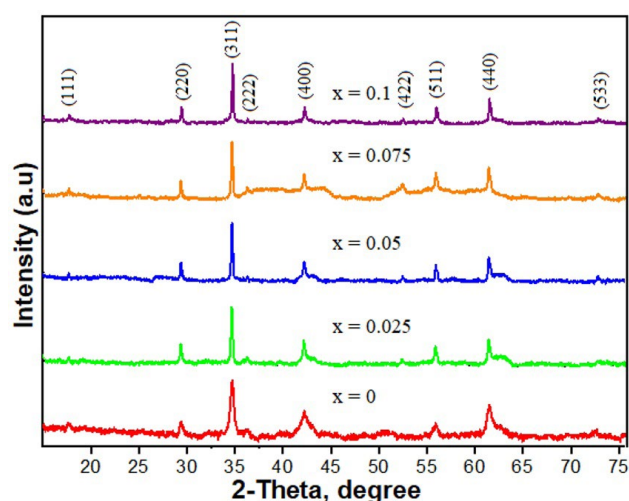
$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos \theta}, \quad (3)$$

where  $\beta_{hkl}$  is the full-width at half maximum (FWHM, radian),  $\theta$  is the corresponding diffraction angle of the maximum reflection (degree), and  $k$  is the shape factor ( $k = 0.89$ ).

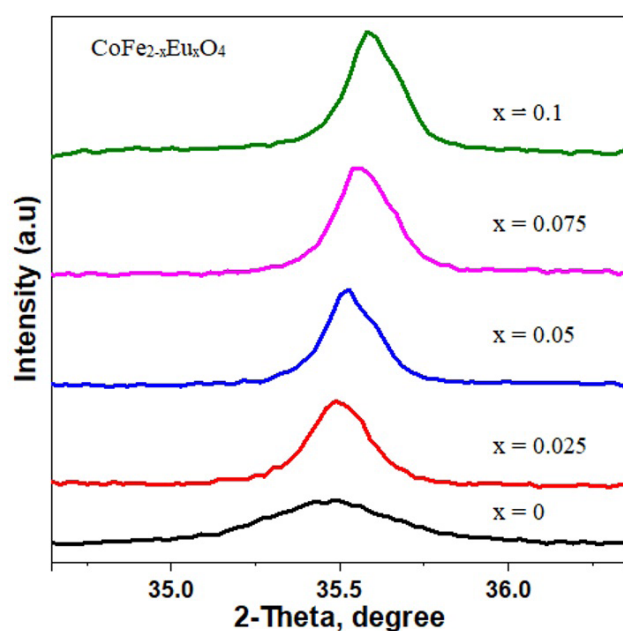
$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}. \quad (4)$$

Where  $d$  is the value of  $d$ -spacing of the planes and (hkl) are the corresponding Miller indices of the Planes.

The calculated values from PXRD patterns are listed in Table 2. It is obvious that the average crystallite sizes ( $D$ ) and the lattice parameters ( $a$ ,  $V$ ) of the synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples



**Fig. 2.** PXRD patterns of Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  samples annealed at  $900^\circ\text{C}$



**Fig. 3.** PXRD patterns of peak (311) of Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  samples annealed at  $2\theta = 34.7\text{--}36.3^\circ$

decrease with increasing the doping amount of  $\text{Eu}^{3+}$  ions. The  $\text{Eu}^{3+}$  ions, with larger radius ( $r = 0.950 \text{ \AA}$ ), preferentially occupy octahedral positions and partially replace the  $\text{Fe}^{3+}$  ions ( $r = 0.645 \text{ \AA}$ ). This substitution induces strains and disorders in the lattice structure. These changes limit the crystallization of material particles and hinder crystal growth. Similar results have also been reported for other spinel ferrite nanoparticles doped with various rare earth elements such as Gd-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [20], Ce(Gd)-doped  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [29], and also for Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by hydrothermal method [30] and sonochemical technique [31].

Fig. 4 shows the EDX spectra of pure  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$  nanoparticles measured at room temperature. It is clear that for the  $x = 0$  sample, only peaks of the elements Co, Fe, and O are observed. As for the Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sample ( $x = 0.05$ ), in addition to the peaks of Co, Fe and O, peaks of the element Eu also appear. To accurately determine the content of elements in  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples ( $x = 0$  and  $0.05$ ), EDXS analysis was recorded at 3 different positions in the sample. EDXS quantitative data showed that the ratios of Co/Fe/Eu/O elements for all samples were consistent with their ratios in the expected formula. This shows the high

**Table 2.** Refined structural parameters and crystallite size of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples

Sample	$D_{\text{hkl}}$ , nm	$a$ , $\text{\AA}$	$V$ , $\text{\AA}^3$
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	15.30	8.3554	583.31
$\text{CoFe}_{1.975}\text{Eu}_{0.025}\text{O}_4$	29.87	8.3449	581.12
$\text{CoFe}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$	28.46	8.3405	580.20
$\text{CoFe}_{1.925}\text{Eu}_{0.075}\text{O}_4$	27.82	8.3366	579.38
$\text{CoFe}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_4$	27.17	8.3215	576.24

purity of the synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  spinel nanoparticles.

To determine the morphology and grain size of the material synthesized, FE-SEM images of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples (with  $x = 0$  and  $0.05$ ) are shown in Fig. 5.

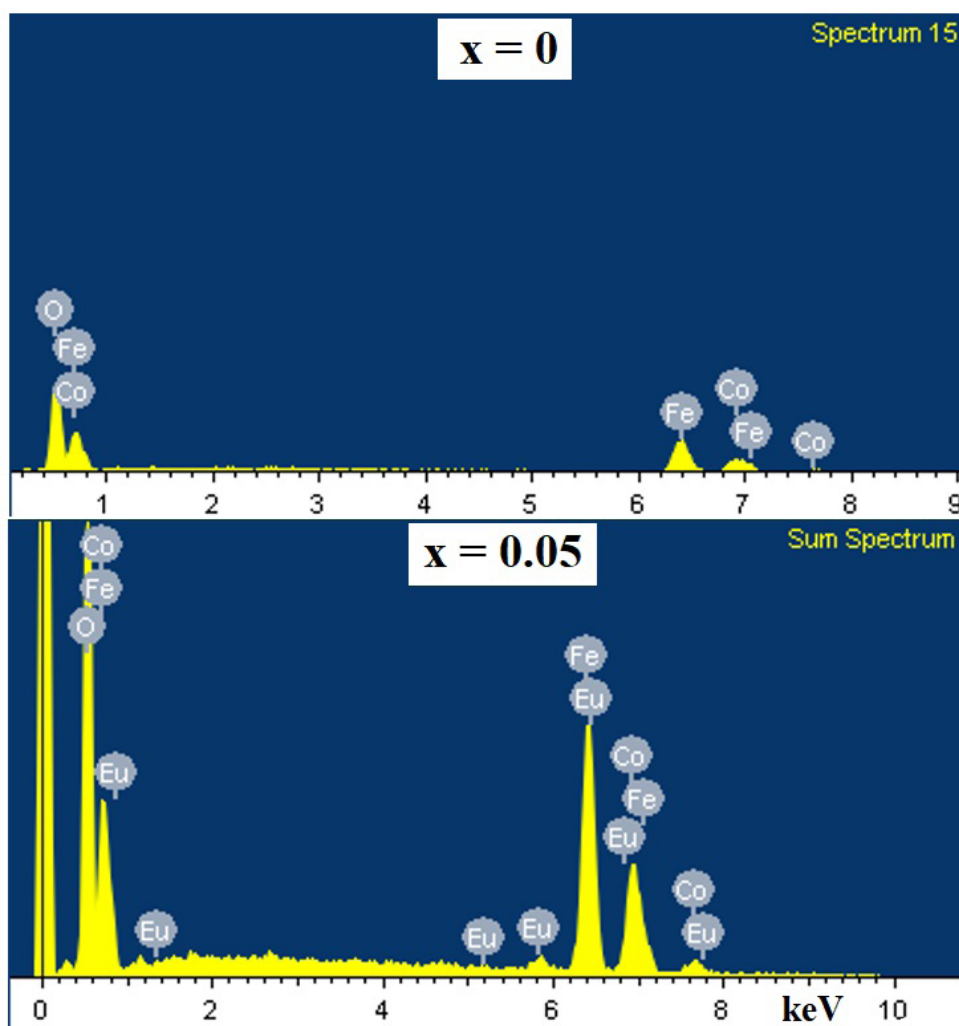
The particles have relatively uniform morphology with particle size of approximately 20–40 nm. Fig. 5 also shows that doping  $\text{Eu}^{3+}$  ion into the cobalt ferrite crystal lattice has an unclear effect on the morphology and size of the synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles. However, it is evident that both the pure doped sample have agglomeration between nanoparticles. Such agglomeration can be ascribed to the strong magnetic interactions between the particles, leading to mutual magnetization induction. Similar phenomenon was also observed in other spinel ferrites synthesized by different wet chemical methods [12, 15, 20, 28, 30, 32].

The optical properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ , and  $0.1$ ) were determined through UV-Vis measurements in the wavelength range from 200 to 800 nm, corresponding to photon energy of 1.55 eV to 6.2 eV (Fig. 6). The optical band gaps ( $E_g$ , eV) of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles were calculated using Tauc equation that correlates the absorption coefficient and  $E_g$  as below [11, 25, 28, 31]:

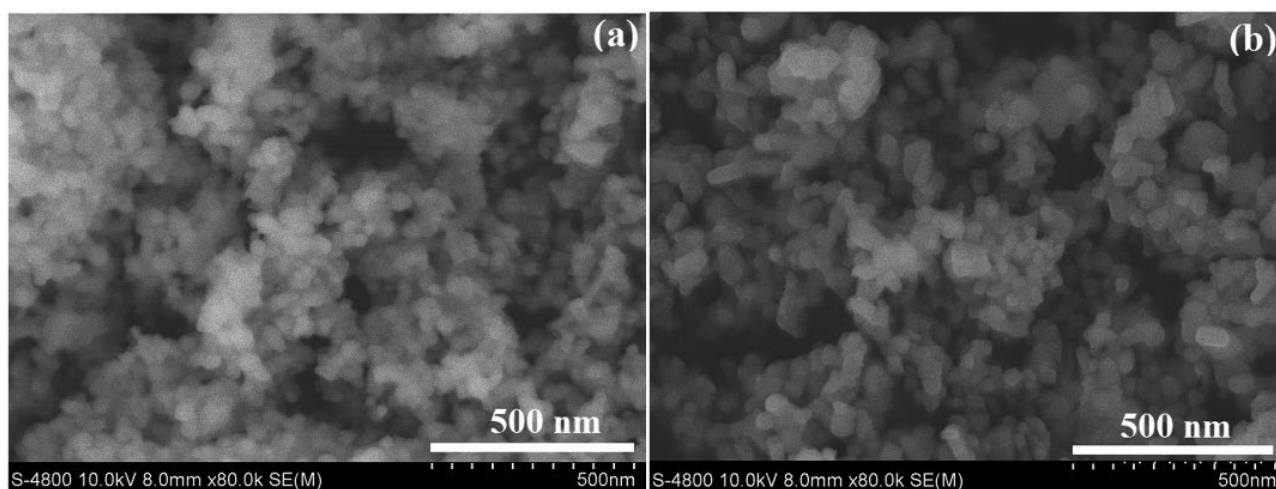
$$Ah\nu = \sqrt{\alpha(h\nu - E_g)}, \quad (5)$$

where  $A$  is the optical absorption coefficient,  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the direct band gap and  $\alpha$  is a constant.

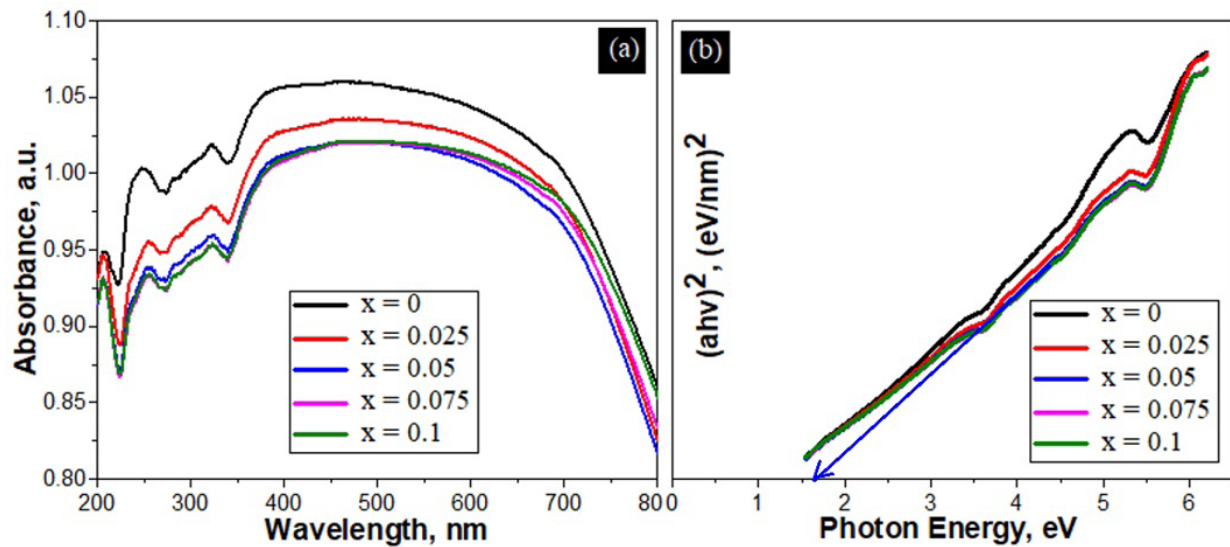
Fig. 6a shows that europium-doped cobalt ferrite nanoparticles exhibit strong optical absorption not only in the ultraviolet ( $\lambda = 200\text{--}400 \text{ nm}$ ) but also in visible light regions ( $\lambda = 400\text{--}800 \text{ nm}$ ). Particularly, the maximum absorption is observed in the wavelength range of 350–700 nm.



**Fig. 4.** Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) spectra of pure  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0$ ) and  $\text{CoFe}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$  ( $x = 0.05$ ) nanoparticles



**Fig. 5.** Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images of pure  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (a) and  $\text{CoFe}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$  (b) nanoparticles



**Fig. 6.** (a) Room-temperature optical absorbance spectra of the  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples and (b) Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  as a function of photon energy for  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles

The absorption tends to decrease with increasing  $\text{Eu}^{3+}$  ion content, which also means that the band gap energy value ( $E_g$ ) changes in the opposite trend (Fig. 6b and Table 3). The value of  $E_g$  increases from 1.37 eV to 1.55 eV corresponding to the value of  $x$  increasing from 0 to 0.1.

The increase of band gap energy values with increasing doping element content were

also reported for other spinel cobalt ferrites systems such as  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$  ( $x = 0 \rightarrow 0.04$ ,  $E_g = 2.30 \rightarrow 2.58$  eV) synthesized by the urea-fueled combustion method [11] or  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  ( $x = 0 \rightarrow 0.1$ ,  $E_g = 1.34 \rightarrow 1.56$  eV) synthesized by sonochemical technique [31]. With strong optical absorption in wavelength range of 350–700 nm and semiconductor-like band gap energy values

**Table 3.** Optical and magnetic parameters of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles at RT in this study and that from the published literature as a comparison

Sample	$E_g$ , eV	$H_c$ , Oe	$M_r$ , emu $\cdot$ g $^{-1}$	$M_s$ , emu $\cdot$ g $^{-1}$	Ref.
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1.37	962.96	32.97	72.08	In this work
$\text{CoFe}_{1.975}\text{Eu}_{0.025}\text{O}_4$	1.45	983.75	33.83	71.74	
$\text{CoFe}_{1.95}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$	1.50	1029.67	34.20	70.05	
$\text{CoFe}_{1.925}\text{Eu}_{0.075}\text{O}_4$	1.53	1121.38	37.37	65.22	
$\text{CoFe}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_4$	1.55	885.46	29.62	61.74	
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	–	120	9	41.2	[7]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	–	495.72	23.34	67.37	[8]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	–	762.04	27.83	61.80	[15]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	–	575	21.2	87.56	[20]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	–	880	27.7	79.5	[30]
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	2.30	1100	28	69	[11]
$\text{CoFe}_{1.995}\text{Y}_{0.005}\text{O}_4$	2.32	1318	27	63	
$\text{CoFe}_{1.99}\text{Y}_{0.01}\text{O}_4$	2.34	1520	26	62	
$\text{CoFe}_{1.98}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$	2.42	1676	20	50	
$\text{CoFe}_{1.97}\text{Y}_{0.03}\text{O}_4$	2.45	1804	19	49	
$\text{CoFe}_{1.96}\text{Y}_{0.04}\text{O}_4$	2.58	1900	12	33	

( $E_g = 1.37\text{--}1.55\text{ eV}$ ), the synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles can be applied as photocatalytic materials for the decomposition of dyes, phenol, nitrophenol, methyl orange, or methylene blue [5, 11, 13, 32].

Fig. 8a shows the  $M\text{--}H$  loops of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  ferrite nanosystems with  $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ , and  $0.1$  at room temperature (300 K) under applied magnetic field up to 15 kOe. The observed remanent magnetization ( $M_r$ ) and coercivity ( $H_c$ ) in all hysteresis loops indicate that all samples are hard ferrites at room temperature [34]. All three magnetic parameters ( $M_r$ ,  $H_c$ , and  $M_s$ ) of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles vary with the  $\text{Eu}^{3+}$  ion content (Table 3). Specifically,  $H_c$  increases from 962.96 to 1121.38 Oe,  $M_r$  increases from 32.97 to 37.37  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ , while  $M_s$  decreases from 72.08 to 61.74  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ . The increase in  $H_c$  and  $M_r$  values with increasing content of doping elements ( $\text{Eu}^{3+}$  ion) is attributed to enhanced crystal anisotropy [34, 35]. Meanwhile, partial replacement of  $\text{Fe}^{3+}$  ions at octahedral sites by  $\text{Eu}^{3+}$  ions reduces the magnetization on the  $\text{Fe}^{3+}$  sites (B-sites), thereby reducing the total magnetization of the Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. Similar trend was also reported for the  $\text{Y}^{3+}$  doped spinel cobalt ferrites [11]. In general, all three values  $H_c$ ,  $M_r$ , and  $M_s$  of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles are larger than those reported for pure  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles synthesized using different methods [7, 8, 15, 20, 30], with  $H_c$  and  $M_s$  are also larger than those of Y-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles [11] (Table 3).

Another noteworthy observation is that the

synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles are strongly attracted by rare earth magnets. This, combined this with the semiconductor bandgap energy value, suggests that the synthesized Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles can be used as photocatalytic materials under the influence of sunlight with easy recovery and reuse by rare earth magnets.

#### 4. Conclusions

Undoped and Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles were successfully prepared by the simple co-precipitation method with 5% NaOH as a precipitant.  $\text{Eu}^{3+}$  ion doping at the  $\text{Fe}^{3+}$  site in spinel cobalt affects not only the structural parameters ( $D_{hkl}$  and  $a$ ) but also their magneto-optical properties. The FE-SEM images confirms the nanostructure character of the  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  samples with particle sizes ranging from 20 to 40 nm. When the  $\text{Eu}^{3+}$  ion doping content increased, the  $E_g$  (1.37–1.55 eV),  $M_r$  (32.97–37.37), and  $H_c$  (962.96–1121.38 Oe) increased, while the  $M_s$  (72.08–61.74  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ ) decreases. Synthesized  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles exhibit the behavior of a hard ferromagnetic material with a small band gap energy, making them suitable not only for photocatalytic applications but also for the production of permanent magnets, magnetic tapes, and magnetic recording materials in hard drives.

#### Contribution of the authors

Le N. K. N: Investigation, methodology & Software. Nguyen T. T. T.: Methodology, writing-original draft. Nguyen H. H.: Methodology &

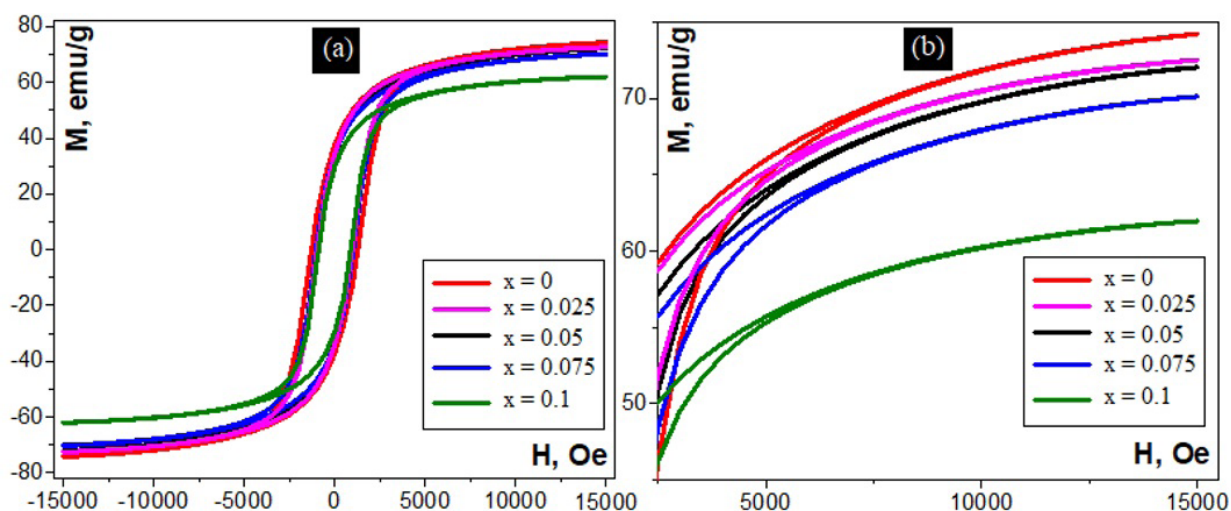


Fig. 7.  $M\text{--}H$  loops of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles measured at room temperature

Software. Tran D. T.: Validation, Supervision & writing—original draft. Vu T. N. A.: Investigation, methodology & Formal analysis. Nguyen A. T.: Investigation, Data curation, Writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

### Data availability statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

### Conflict of interest

The authors maintain that they have no conflict of interest to be described in this communication.

### References

1. Kebede K. K., Msagati T. A. M., Mamba B. B. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterization and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B*. 2017;215: 37–55. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>
2. Tomina E. V., Sladkoptev B. V., Nguyen A. T., Vo Q. M. Nanocrystalline ferrites with spinel structure for various functional applications. *Inorganic Materials*. 2023;59: 1363–1385. <https://doi.org/10.1134/S0020168523130010>
3. Zhang F., Wei C., Wu K., Zhou H., Hu Y., Preis S. Mechanistic evaluation of ferrite  $\text{AFe}_2\text{O}_4$  (A = Co, Ni, Cu, and Zn) catalytic performance in oxalic acid ozonation. *Applied Catalysis A: General*. 2017;547: 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>
4. Ivashenko D. V., Urbanovich D. A., Palyn I. Y., Bushinsky M. V., Trukhanov A. V., Pankov V. V. Synthesis dispersed powders of CoZn ferrites for microwave absorption. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25: 37–46. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10646>
5. Kefeni K. K., Mamba B. B. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: review. *Sustainable Materials and Technology*. 2020;23: e00140. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
6. Wang L., Li J., Wang Y., Zhao L., Jiang Q. Adsorption capability for congo red on nanocrystalline  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) spinel ferrites. *Chemical Engineering Journal*. 2012;181: 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.088>
7. Jain R., Kumar S., Meena S. K. Precipitating agent (NaOH and  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) dependent magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *AIP Advances*. 2022;12: 095109. <https://doi.org/10.1063/5.0098157>
8. Ngo T. P. H., Le T. K. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88: 211–219. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>
9. Nguyen A. T., Nguyen T. D., Mittova V. O., Berezhnaya M. V., Mittova I. Ya. Phase composition and magnetic properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystals with spinel structure synthesized by co-precipitation method. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2017;8: 371–377. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-3-371-377>
10. Maaz K., Khalid W., Mumtaz A., Hasanain S. K., Liu J., Duan J. L. Magnetic characterization of  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by co-precipitation route. *Physical E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009;41: 593–599. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.10.009>
11. Alves T. E. P., Pessoni H. V. S., Franco Jr. A. The effect of  $\text{Y}^{3+}$  substitution on the structural, optical band-gap, and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;25: 16395–16405. <https://doi.org/10.1039/C7CP02167D>
12. Tomina E. V., Kurkin N. A., Doroshenko A. V. Synthesis of nanoparticulate cobalt ferrite and its catalytic properties for Fenton-like processes. *Inorganic Materials*. 2022;58: 727–732. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22070132>
13. Thomas J., Thomas N., Girgsdies F., M. Beherns, ... Sebastiane V. Synthesis of cobalt ferrite nanoparticles by constant pH co-precipitation and their high catalytic activity in CO oxidation. *New Journal of Chemistry*. 2017;41: 7356–7363. <https://doi.org/10.1039/c7nj00558j>
14. Sumathi S., Lakshmipriya V. Structural, magnetic, electrical and catalytic activity of copper and bismuth co-substituted cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28: 2795–2802. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5860-z>
15. Nguyen T. T. L., Nguyen T. H. L., Nguyen T. T. H., ... Tran T. V.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanomaterials: effect of annealing temperature on characterization, magnetic, photocatalytic, and photo-Fenton properties. *Processes*. 2019;7: 885. <https://doi.org/10.3390/pr7120885>
16. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V., Fahmi A. Influence of synthesis methods on structural and magnetic characteristics of Mg–Zn-ferrite nanopowders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019;473: 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.128>
17. Hoang B. K., Mittova V. O., Nguyen A. T., Pham T. H. D. Structural and magnetic properties of Ho-doped  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by a simple co-precipitation method. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24: 109–115. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9061>
18. Patankar K. K., Jadhav P. S., Devkar J., Ghone D. M., Kaushik S. D. Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_4$  (x = 0.05 – 0.2) by auto combustion method. *AIP Conference Proceedings*. 2017;1832: 050172. <https://doi.org/10.1063/1.4980405>
19. Gingasu D., Mindru I., Ianculescu A.-C., ... Chifriuc M. C. Chifriuc, soft chemistry synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_{1.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_4$  (R = Tb, Er) ferrite. *Magnetochemistry*. 2022;8: 1–15. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8020012>
20. Zhao X., Wang W., Zhang Y., Wu S., Li F., Liu P. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *Chemical Engineering Journal*. 2014;250: 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.113>
21. Boddolla S., Ravinder D.  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles with XRD and FTIR analysis. *Journal for Research in Applied Sciences and Biotechnology*. 2024;3: 135–138. <https://doi.org/10.55544/jrasb.3.2.23>

22. Franco A. Jr., Pessoni H. V. S., Alves T. E. P. Enhanced dielectric permittivity on yttrium doped cobalt ferrite nanoparticles. *Materials Letters*. 2017;208: 115–117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.101>
23. Basak M., Rahman M. L., Ahmed M. F., Biswas B., Sharmin N. Calcination effect on structural, morphology and magnetic properties of nano-sized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  developed by a simple co-precipitation technique. *Materials Chemistry and Physics*. 2021;264: 124442. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124442>
24. Nguyen A. T., Nguyen T. T., Mittova V. O., ... Bui X. V. Structural, thermal, and magnetic properties of orthoferrite  $\text{EuFeO}_3$  nanoparticles prepared by a simple co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2023;34: 1370. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10779-y>
25. Nguyen A. T., Cam T. S., Mittova V. O., ... Bui X. V. Influence of synthesis conditions on the crystal structure, optical and magnetic properties of  $\text{o-EuFeO}_3$  nanoparticles. *Coatings*. 2023;13: 1082. <https://doi.org/10.3390/coatings13061082>
26. Tran D. T., Nguyen H. C. H., Le T. T. T., Nguyen A. T. Effect of annealing temperature and precipitation agent on the structure, optical and magnetic characteristics of dysprosium orthoferrite nanoparticles. *Materials Today Communications*. 2024;40: 109733. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109733>
27. Housecroft C. E.; Sharpe A. G. *Inorganic Chemistry*, 2nd ed. NJ, USA: Pearson, Prentice Hall, Upper Saddle River; 2005. 950 p.
28. Tien N. A., Mittova V. O., Sladkopevtsev B. V., ... Vuong B. X. Structural, optical and magnetic properties of Y-doped  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by simple co-precipitation method. *Solid State Sciences*. 2023;138: 107149. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107149>
29. Dixit G., Singh J. P., Srivastava R. C., Agrawal H. M. Magnetic resonance study of Ce and Gd doped  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012;324: 479–483. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.08.027>
30. Mohamed W. S., Abu-Dief A. M. Impact of rare earth europium ( $\text{Re-Eu}^{3+}$ ) ions substitution on microstructural, optical and magnetic properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanosystems. *Ceramics International*. 2020;46: 16196–16209. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.175>
31. Almessiere M. A., Slimani Y., Korkmaz A. D., ... Ozcelik B. Sonochemical synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$  substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019;58: 104621. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104621>
32. Chung N. T. K., Tien N. A. Structural, optical and magnetic properties of Y-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles prepared by a simple co-precipitation method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2023;34: 448. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-09914-6>
33. Ahmadi H., Shokrollah N., Aghaei S., ... Tightiz N. Nanocrystalline  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Sm}_x\text{O}_4$ : synthesis, characterization and its photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*. 2016;27: 4689–4693. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4347-2>
34. Cullity B. D., Graham C. D. *Introduction to Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc., Publication; 2009. <http://doi.org/10.1002/9780470386323>
35. Moriya Y. New mechanism of anisotropic superexchange interaction. *Physical Review Letters*. 1960;4: 228–230. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.4.228>

## Information about the authors

Khanh Nhu Le Ngoc, 3<sup>rd</sup> year student, Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education (Ho Chi Minh City, Vietnam).

[nhukhanhngoc1010@gmail.com](mailto:nhukhanhngoc1010@gmail.com)

Thu Trang Nguyen Thi, PhD in Chemistry, Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education (Ho Chi Minh City, Vietnam).

<https://orcid.org/0009-0009-6825-4625>

[thutrang@hcmue.edu.vn](mailto:thutrang@hcmue.edu.vn)

Hoang Huy Nguyen, 1<sup>st</sup> postgraduate student, Inorganic Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education (Ho Chi Minh City, Vietnam).

<https://orcid.org/0009-0001-7209-2114>

[huynh@phd.hcmue.edu.vn](mailto:huynh@phd.hcmue.edu.vn)

Dinh Trinh Tran, PhD in Chemistry, Associate Professor, VNU Key Laboratory of Advanced Materials for Green Growth, University of Science, Vietnam National University (Hanoi, Vietnam).

<https://orcid.org/0000-0001-9936-1823>

[trinhtd@vnu.edu.vn](mailto:trinhtd@vnu.edu.vn)

Ngoc Anh Vu Thi, PhD in Chemistry, Ton Duc Thang University (Ho Chi Minh City, Vietnam).

<https://orcid.org/0000-0002-0510-1762>

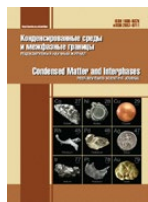
[vuthingocanh@tdtu.edu.vn](mailto:vuthingocanh@tdtu.edu.vn)

Anh Tien Nguyen, PhD in Chemistry, Associate Professor, Head of the Inorganic Chemistry Department, Ho Chi Minh City University of Education (Ho Chi Minh City, Vietnam).

<https://orcid.org/0000-0003-3919-8571>

[tienna@hcmue.edu.vn](mailto:tienna@hcmue.edu.vn)

Received February 27, 2025; approved after reviewing March 19, 2025; accepted for publication March 25, 2025; published online December 25, 2025.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546:815, 681, 659, 22-23

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13293>

## Фазовые равновесия и некоторые свойства твердых растворов систем $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{--SmGa}_2\text{S}_4$ и $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SmGa}_2\text{Se}_4$

О. М. Алиев<sup>1</sup>✉, Д. С. Аждарова<sup>1</sup>, Р. М. Агаева<sup>2</sup>, В. М. Рагимова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет,  
ул. У. Гаджибейли, 68, Баку AZ-1000, Азербайджан

### Аннотация

**Цель статьи:** В связи с переходом к зеленой энергетике поиск, синтез, исследование альтернативных источников и материалов для них имеют большую перспективу. Одним из методов получения таких перспективных материалов является изучение фазовых диаграмм между изоструктурными соединениями. В связи с этим методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, измерения микротвердости и плотности) изучены фазовые равновесия в системах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{--SmGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SmGa}_2\text{Se}_4$  и построены их диаграммы состояния.

**Выводы:** Установлено, что указанные системы квазибинарные и характеризуются образованием непрерывных областей твердых растворов типа замещения. Твердые растворы  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$  кристаллизуются в орторомбической сингонии и относятся к структурному типу  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$ . Параметры элементарных ячеек их изменяются в пределах:  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$   $a = 20.745 \div 20.706$ ;  $b = 20.464 \div 20.380$ ;  $c = 12.236 \div 12.156$ ;  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$   $a = 21.722 \div 21.782$ ;  $b = 21.202 \div 21.35$ ;  $c = 12.3047 \div 12.390$  Å; пр. гр.  $Fddd$ ,  $z = 32$ . Изучены некоторые физико-химические свойства твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  и  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$ .

**Ключевые слова:** система, твердый раствор, элементарная ячейка, параметр решетки, фазовая диаграмма

**Для цитирования:** Алиев О. М., Аждарова Д. С., Агаева Р. М., Рагимова В. М. Фазовые равновесия и некоторые свойства твердых растворов систем  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{--SmGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SmGa}_2\text{Se}_4$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 565–572. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13293>

**For citation:** Aliev O. M., Azhdarova D. S., Agayeva R. M., Ragimova V. M. Phase equilibria and some properties of solid solutions of  $\text{PbGa}_2\text{S}_4\text{--SmGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4\text{--SmGa}_2\text{Se}_4$  systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 565–572. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13293>

✉ Озбек Мисирхан Алиев, e-mail: [ozbek.aliyev41@gmail.com](mailto:ozbek.aliyev41@gmail.com)

© Алиев О. М., Аждарова Д. С., Агаева Р. М., Рагимова В. М., 2025



## 1. Введение

Современный научно-технический прогресс во многом обязан применением функциональных материалов, имеющие уникальные свойства. Все это требует систематического поиска, синтеза, дизайна и всестороннего исследования их фундаментальных свойств. В этом аспекте изучение фазовых диаграмм между изоструктурными соединениями, образующие непрерывные ряды твердых растворов, дает возможность управлять функциональными свойствами полученного материала [1–7].

В настоящее время исследование альтернативных энергетических источников во всем мире является самым приоритетным направлением научных исследований. Решение этого вопроса во многом связано с созданием новых эффективных преобразователей энергии, особенно, термоэлектрических и фотовольтаических материалов [8–15].

Исходные соединения ( $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$ ) довольно подробно изучены [16–25]. По данным [17] соединение  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  образуется по перитектической реакции  $\text{ж} + \text{PbS} \leftrightarrow \text{PbGa}_2\text{S}_4$  и плавится инконгруэнтно при 1203 К, кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 20.44$ ;  $b = 20.64$ ;  $c = 12.09$  Å, пр. гр.  $Fddd$ ,  $z = 32$ ,  $d = 4.94$  г/см<sup>3</sup> и относится к структурному типу  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$ . По данным работы [13]  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  плавится конгруэнтно при 1163 К с параметрами решетки:  $a = 20.706$ ;  $b = 20.380$ ;  $c = 12.156$  Å. Анализ литературных данных [13, 16–18] показал, что кроме одной работы [18], все остальные авторы утверждают, что соединение  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  плавится конгруэнтно. Поэтому в настоящем исследовании мы основывались на результатах последних работ [13]. Результаты синтезированного и исследованного нами соединения  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  подтвердили конгруэнтный характер его плавления, что совпадает с [16, 17].  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  является широкозонным полупроводником и характеризуется полифункциональными свойствами: лазерными [13], парамагнитными [26], оптически активными свойствами [27–29].  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$  также плавится конгруэнтно при 1050 К [19–21] и относится к структурному типу  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$  ( $a = 21.72$ ;  $b = 21.20$ ;  $c = 12.30$ ).

Соединение  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  плавится конгруэнтно при температуре 1750 К [23–25], кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами решетки:  $a = 20.745$ ;  $b = 20.464$ ;  $c = 12.236$  Å, пр.

гр.  $Fddd$ ,  $z = 32$ ,  $\text{H}\mu = 2800$ ,  $d = 4.28$  г/см<sup>3</sup>.  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  полупроводник с шириной запрещенной зоны  $\Delta E = 2.20$  эВ [23, 24]. В отличие от  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  соединение  $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  плавится инконгруэнтно при 1200 К и относится к структурному типу  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$  ( $a = 21.700$ ;  $b = 21.23$ ;  $c = 12.39$  Å),  $\text{H}\mu = 2700$ ;  $d = 6.02$  г/см<sup>3</sup>,  $\Delta E = 1.40$  эВ [1, 25].

Поскольку тии- и селеногаллаты свинца и самария обладают лазерными, оптическими и люминесцентными свойствами, изучение химического взаимодействия между ними обещает получение материалов с полифункциональными свойствами.

Цель настоящей работы состоит в изучении фазового равновесия в системах  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  и в исследовании физико-химических свойств твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{S}_4(\text{Se}_4)$ .

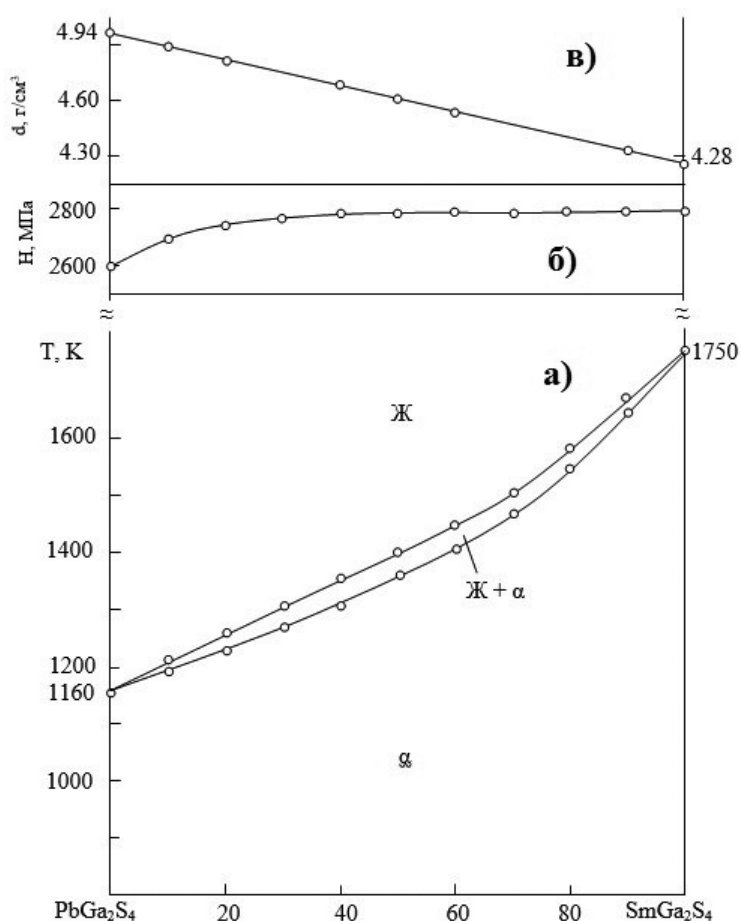
## 2. Экспериментальная часть

Сплавы получили расплавлением тройных сульфидов или селенидов свинца и самария ( $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$ ) в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1300–1400 К. Исходные тройные сульфиды и селениды свинца и самария синтезировали сплавлением особо чистых элементарных компонентов. Расплавленные сплавы выдерживали при максимальной температуре (1300–1400 К) 30–40 минут и после этого охлаждали до 1000 К и выдерживали при этом режиме в течение 1200 часов для гомогенизации. В результате были получены плотные сплавы желтого цвета, пригодные для физико-химического анализа.

Сплавы (образцы массой 0.1–0.3 г) исследовались посредством дифференциально-термического анализа (ДТА) на установке Netzsch STA 449 F3 (платин–платин/родиевые термопары, в интервале температур от комнатной до ~ 1450 К со скоростью нагревания 10 К·мин<sup>–1</sup>), рентгенофазового анализа (РФА, D2 PILSENER фирмы Bruker,  $\text{CuK}\alpha$  излучение), измерения микротвердости (на установке PMT-3) и определения плотности (определяли пикнометрическим методом, наполнителем служил толуол). Погрешность ДТА, РФА, микротвердости и плотности составляла:  $\pm 3$  К,  $\pm 0.001$  Å,  $\pm 3$  МПа,  $\pm 0.3$  г/см<sup>3</sup> соответственно.

## 3. Результаты и их обсуждение

Диаграмма состояния системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ , построенная по данным физико-химического анализа, приведена на рис. 1а.



**Рис. 1.**  $T$ - $x$  фазовая диаграмма системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  (а), зависимость микротвердости (б) и плотности (в) от состава

Как видно из рис. 1а, система  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  характеризуется полным совместным растворением компонентов в жидком и твердом состояниях и относится к фазовым диаграммам первого типа по Розебому [30]. Экстремальная точка на кривых ликвидуса и солидуса отсутствует, температура их монотонно изменяется между температурами плавления исходных тройных сульфидов ( $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ ).

Максимальная разница температур между точками на линиях ликвидуса и солидуса составляет 25 K (см. рис. 1а). Поэтому в этой системе можно было ожидать общую экстремальную точку (min или max) на кривых ликвидуса и солидуса. С другой стороны, следует отметить, что диаграммы состояния первого типа по Розебому обычно реализуются в тех системах, в которых и в жидких, и в твердых состояниях термодинамические функции смешиваемости составляют очень низкие или очень близкие друг к другу значения. На рис. 1б и 1в представлены зависимости ми-

кротвердости и плотности от состава системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ .

Рентгенофазовый анализ образцов, отожженных при 1000 K после термической обработки показывает, что все образцы системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ , в том числе исходные сульфиды, имеют дифракционные линии, характерные орторомбической сингонии (рис. 2). Это показывает, что при 1000 K в системе  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  между исходными соединениями образуются непрерывные ряды твердых растворов ромбической структуры. На рис. 3 приведена зависимость параметров решетки от состава, которая имеет линейный характер, что действительно подтверждает образование непрерывного ряда твердых растворов. На основе компьютерной программы TOPAZ-3 определены структурный тип и вычислены параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ , которые приведены в табл. 1.

В табл. 1 приведены также результаты ДТА после термической обработки при 1000 K. На основании этих результатов, а также учиты-

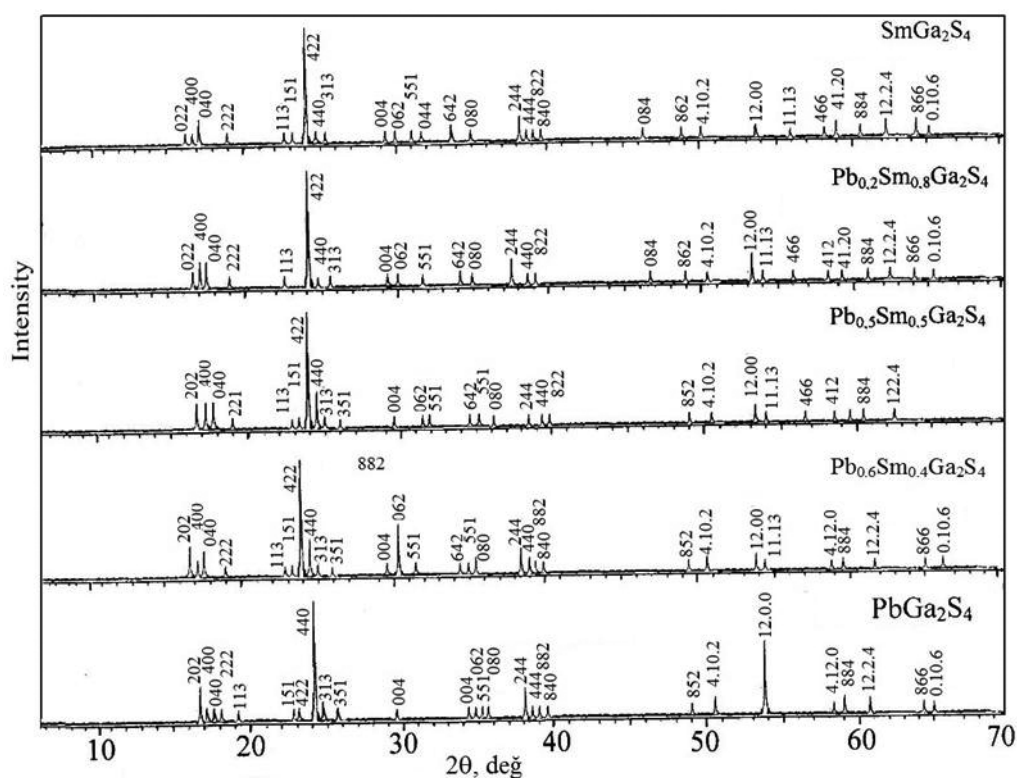


Рис. 2. Дифрактограммы сплавов системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$

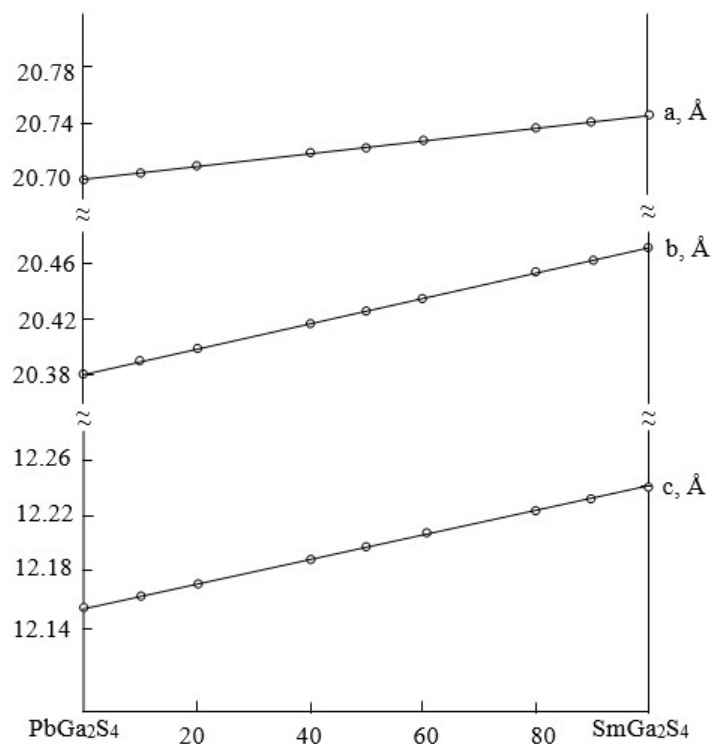


Рис. 3. Зависимость параметров решетки от состава твердых растворов системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$

**Таблица 1.** Результаты ДТА, РФА, микротвердости и плотности сплавов системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ 

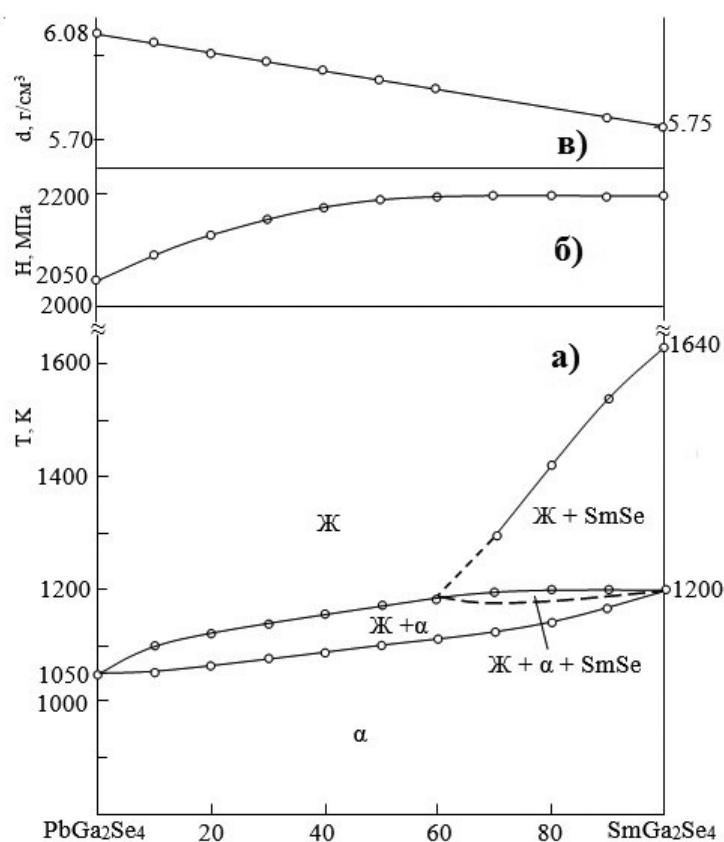
Состав, мол. % $\text{SmGa}_2\text{S}_4$	Термич. эффекты, К	Параметры решетки, Å			Пр. гр.	Z	$H_v$ , МПа	$d_{\text{пик}}$ , г/см <sup>3</sup>
		a	b	c				
$\text{PbGa}_2\text{S}_4$	1163	20.706	20.380	12.156	Fddd	32	2650	4.94
10	1205, 1225	20.708	20.378	12.164	Fddd	32	2700	4.85
20	1230, 1260	20.712	20.384	12.180	Fddd	32	2750	4.70
40	1320, 1350	20.716	20.420	12.198	Fddd	32	2760	4.56
50	1390, 1410	20.728	20.425	12.218	Fddd	32	2780	4.48
60	1455, 1480	20.732	20.440	12.220	Fddd	32	2790	4.36
80	1575, 1610	20.736	20.460	12.226	Fddd	32	2800	–
90	1666, 1680	20.740	20.462	12.234	Fddd	32	2800	4.30
$\text{SmGa}_2\text{S}_4$	1750	20.745	20.464	12.236	Fddd	32	2800	4.28

вая результаты РФА, построена  $T$ - $x$  фазовая диаграмма системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  (рис. 1а).

Таким образом, в жидких и твердых растворах отклонение от идеальности в замещении свинца самарием очень низкая.

Как видно из рис. 4а, система  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  является частично квазибинарной. Вследствие инконгруэнтного плавления  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  в сплавах вблизи этого соеди-

нения квазибинарность системы нарушается. Поэтому в интервале концентрации 60–100 мол. %  $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  при высокой температуре наблюдается образование трехфазной области, однако при низкой температуре образуются непрерывные ряды твердых растворов типа  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$ . В интервале концентрации 0–40 мол. %  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$  из жидкости первично выпадают кристаллы  $\alpha$ -твердых раство-


**Рис. 4.**  $T$ - $x$  фазовая диаграмма системы  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  (а), зависимость микротвердости (б) и плотности (в) от состава

ров. В области же с большей концентрацией  $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  кристаллизуется соединение  $\text{SmSe}$ . Как результат моновариантной перитектической реакции  $\text{ж} + \text{SmSe} \leftrightarrow \alpha$  в этой области ниже температуры 1200 К должна образоваться трехфазная область  $\text{ж} + \text{SmSe} + \alpha$ . Однако это поле экспериментально не зафиксировано из-за узкого температурного интервала и отмечено пунктиром.

Ликвидусу системы  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  соответствуют два поля, отвечающие первичной кристаллизации соединения  $\text{SmSe}$  и  $\alpha$ -фазы.

Результаты РФА, зависимости параметров решетки от состава (рис. 5), а также измерения микротвердости и плотности (рис. 4б, в) согласуются с фазовой диаграммой системы  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$ .

В системе  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  исходные соединения и все сплавы имеют аналогичные дифракционные картины с небольшим смещением рефлексов. Изменение параметров орторомбической решетки твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$  в зависимости от состава, а также результаты ДТА сплавов приведены в табл. 2.

#### 4. Заключение

Методами физико-химического анализа впервые изучены фазовые равновесия в сис-

темах  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  и  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  и построены их диаграммы состояния. Установлено, что система  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  является квазибинарной и характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Система  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  является частично квазибинарной, при низкой температуре (в субсолидусе) исходные компоненты полностью растворяются друг в друге. Установлено, что твердые растворы кристаллизуются в орторомбической сингонии и относятся к структурному типу  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$ .

#### Заявленный вклад авторов

О. М. Алиев – научное руководство, редактирование текста. Д. С. Аждарова – концепция исследования, обсуждение результатов, участие в обработке полученных результатов, написание статьи. Р. М. Агаева – обработка полученных результатов и участие в написании статьи. В. М. Рагимова – поиск литературы и участие в проведении экспериментов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

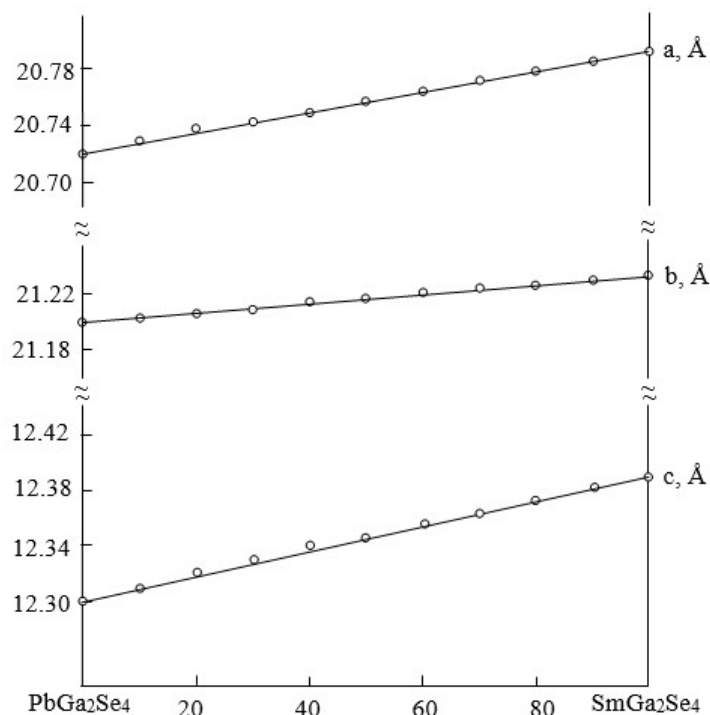


Рис. 5. Зависимость параметров решетки от состава твердых растворов системы  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$

**Таблица 2.** Результаты ДТА, РФА, микротвердости и плотности сплавов системы  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$ 

Состав, мол. % $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$	Термич. эффекты, К	Параметры решетки, Å			$H_v$ , МПа	$d_{\text{пик}}$ , г/см <sup>3</sup>
		$a$	$b$	$c$		
$\text{PbGa}_2\text{Se}_4$	1150	21.722	21.202	12.304	2050	6.08
10	1060, 1090	21.724	21.204	12.310	2100	5.90
20	1065, 1120	21.735	21.205	12.320	2140	5.85
30	1070, 1140	21.740	21.207	12.330	2180	5.84
40	1080, 1160	21.748	21.208	12.338	2180	5.82
50	1100, 1180	21.752	21.210	12.344	2190	5.80
60	1110, 1190	21.758	21.218	12.358	–	5.78
70	1120, 1200, 1390	21.760	21.220	12.364	–	–
80	1140, 1210, 1470	21.775	21.224	12.378	2200	–
90	1170, 1210, 1570	21.780	21.225	12.384	2200	5.77
$\text{SmGa}_2\text{Se}_4$	1200, 1640	21.782	21.235	12.390	2220	5.75

**Список литературы**

1. Рустамов П. Г., Алиев О. М., Эйнуллаев А. В., Алиев И. П. *Хальколантанаты редких элементов*. М.: Наука, 1989, 284 с.
2. Mammadov F. M., Babanly D. M., Amiraslanov I. R., Tagiev D. B., Babanly M. B. System  $\text{FeS}$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{In}_2\text{S}_3$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021;66(10): 1533. <https://doi.org/10.1134/S0036023621100090>
3. Amiraslanova A. J., Babanly K. N., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$ – $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  system and characterization of solid solutions  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_{6-x}\text{Te}_x$ . *Applied Chemical Engineering*. 2023;6(2): 1. <https://doi.org/10.24294/ace.v6i2.2162>
4. Мамедов Ф. М., Имамалиева С. З., Джафаров Я. И., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{MnTe}$ – $\text{MnGa}_2\text{Te}_4$ – $\text{MnIn}_2\text{Te}_4$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 335–344. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9856>
5. Kondrotas R., Colina M., Guc M., ... Saucedo E. Towards In-reduced photovoltaic absorbers: evaluation of zinc-blende  $\text{CuInSe}_2$ – $\text{ZnSe}$  solid solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2017;160: 26. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.10.023>
6. Skoug E. J., Cain J. D., Morelli D. T. High thermoelectric figure of merit the  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ – $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  solid solution. *Applied Physics Letters*. 2011;98(26): 261911. <https://doi.org/10.1063/1.3605246>
7. Singh U. P., Patra S. P. Progress in polycrystalline thin-film  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*. 2010; 201(1): 1. <https://doi.org/10.1155/2010/468147>
8. Navratil J., Kucek V., Plechacek T. Thermoelectric properties of  $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ – $\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$  solid solution. *Journals Electronic Materials*. 2014;43(10): 3719. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3075-8>
9. Chand S., Sharma P. Synthesis and characterization of Ag-chalcogenide nano particles for possible applications in photovoltaics. *Materials Science-Poland*. 2018;36(3): 375. <https://doi.org/10.2478/msp-2018-0064>
10. Orokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., ... Chulkov E. V. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576: 416. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
11. Shevelkov A. V. Chemical aspects of the thermoelectric materials engineering. *Russian Chemical Review*. 2008;77(1): 19. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n01ABEH003746>
12. Wang Y., Zhao Y., Ding X., Qiao L. Recent advances in the electrochemistry of layered post transition metal chalcogenids nanomaterials for hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*. 2021;60(1): 451. <https://doi.org/10.1016/j.jchem.2021.01.021>
13. Бадиков Д., Бадиков В., Дорошенко М., Финтисова А., Шевырдяева Г. Низкофононный кристалл тигаллата свинца в качестве матрицы для лазеров среднего ИК диапазона. *Фотоника*. 2008;4: 24. Режим доступа: [https://www.photonics.su/files/article\\_pdf/2/article\\_2631\\_62.pdf](https://www.photonics.su/files/article_pdf/2/article_2631_62.pdf)
14. Marshall J. M., Dimova-Malinovska D. (Eds.). *Photovoltaic and photoactive materials, properties, technology and applications*. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry (NAII, volume 80). 2002. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-0632-3>
15. *Chalcogenides advances in research and applications* / P. Woodrow (Ed.). Nova Science Publ.; 2018, 111 p.
16. Головей В. М., Оболенчик В. А., Головей М. И. Система  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{PbS}$ . *Журнал неорганической химии*. 1981;26(7): 1970–1978.
17. Chilout A., Mazurier A., Guittaed M. Systeme  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ – $\text{PbS}$ . Diagramma de phase, etude cristallographique. *Materials Research Bulletin*. 1979;14(9): 1119. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90205-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90205-8)
18. Eholie R., Kom I. K., Flahaut J. Diagram de phase  $\text{PbS}$ – $\text{Ga}_2\text{S}_3$  system. *Acad. Sci. Paris, ser. C*. 1969;268: 700–702.
19. Klee N., Schofer H. Zur kennznis von  $\text{PbAl}_2\text{Se}_4$  and  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ . *Materials Research Bulletin*. 1980;15(7): 1033. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90230-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90230-5)
20. Sosovska S. M., Oleksyuk I. D., Parasyuk O. V. The  $\text{CdSe}$ – $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ – $\text{PbSe}$  system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;453: 115. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.051>

21. Bellagra H. K., Kogut T. M., Piskach V. V. Component interaction in the quasi-ternary system  $\text{PbSe}$ – $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ – $\text{GeSe}_2$ . *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022;44(1): 3. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01017-9>
22. Chen W.-F., Liu B.-W., Jiang X.-M., Guo G.-C. Infrared nonlinear optical performances of a new sulfide  $\beta$ - $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;905: 164090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164090>
23. Алиев О. М., Ахмедова Н. Р. Физико-химические и фотоэлектрические свойства кристаллов тетратиоиндатов и тетратиогаллатов самария и твердых растворов на их основе. *Азербайджанский химический журнал*. 2010;3: 67.
24. Алиев О. М., Алиева О. А., Эйнуллаев А. В. Тройная система  $\text{Sm}$ – $\text{Ga}$ – $\text{S}$ . *Журнал неорганической химии*. 1993;38(8): 1418.
25. Алиев О. М., Алиева О. А., Алиев И. П. Синтез и физико-химические свойства халькогаллатов и халькоиндатов самария. *Неорганические материалы*. 1993;29(6): 831. <https://doi.org/10.1002/chin.199348031>
26. Асатрян Г. Р., Бадиков В. В., Крамущенко Д. Д., Храмцов В. А. ЭПР ионов  $\text{Dy}^{3+}$  в монокристаллах тиогаллата свинца. *Физика твердого тела*. 2012;54(6): 1164–1167. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20322485>
27. Каменщиков В. Н., Сусликов Л. М. Расчет оптических свойств кристалла  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ . *Оптика и спектроскопия*. 2014;116(4): 606–608. <https://doi.org/10.7868/s0030403414040138>
28. Badikov V., Badikov D., Doroshenko M., Panyutin V., Chizhikov V. I., Shevyrdyaeva G. Optical properties of lead thiogallate. *Optical Materials*. 2008;31(2): 184. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.001>
29. Basiev T. T., Doroshenko M. E., Osiko V. V., Shevyrdyaeva G. S. Qualitative improvement in the lasing performance of  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ :  $\text{Dy}^{3+}$  crystals through  $\text{Na}^+$  doping. *Quantum Electronics*. 2010;40(7): 596–598. <https://doi.org/10.1070/QE2010v040n07ABEH014351>
30. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. *Основы физико-химического анализа*. М.: Изд-во Наука; 1976. 114–116. Режим доступа: <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-osnovyfiziko-himicheskogoanaliza.pdf>

### Информация об авторах

Алиев Озбек Мисирхан, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-6411-108X>  
ozbek.aliyev41@gmail.com

Аждарова Дилбар Самад, д. х. н., доцент, гл. н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8119-733X>  
zangi1941@mail.ru

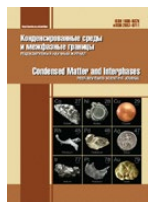
Агаева Рейхан Миргусейн, к. х. н., доцент, Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-2924-3204>  
agayeva.reyhan@mail.ru

Рагимова Валида Мирза, к. х. н., доцент, в. н. с., Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0008-9157-1592>  
Valide.rehimova1945@gmail.com

Поступила в редакцию 07.01.2025; одобрена после рецензирования 04.03.2025; принята к публикации 15.04.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 615.45

Научная специальность ВАК - 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13294>

## Изучение влияния природы и концентрации солюбилизатора на процесс образования твердых дисперсий хлорнитрофенола

А. С. Беленова<sup>1</sup>✉, Ю. А. Полковникова<sup>1</sup>, А. И. Сливкин<sup>1</sup>, В. Н. Семенов<sup>1</sup>, С. И. Васильева<sup>1</sup>,  
А. А. Головина<sup>1</sup>, И. А. Саранов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,  
пр. Революции, д. 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Целью работы явилось изучение влияния ПАВ на высвобождение и растворимость хлорнитрофенола из твердых дисперсий в воде. Объект исследования – твердая дисперсия хлорнитрофенола с ПЭГ 1500.

**Экспериментальная часть:** Концентрацию фармацевтической субстанции в растворах определяли спектрофотометрически при длине волны 410 нм. Изучение растворимости и скорости растворения фармацевтических субстанций (ФС) в виде порошка и в составе твердых дисперсных систем (ТДС) осуществляли по методике, предложенной Краснюком И. И. Изучение оптических свойств растворов исходных соединений и твердых дисперсий проводили по методике, описанной в работе Грих В. В. Для изучения ТДС использовались методы ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, электронной микроскопии.

**Выводы:** Изучено влияние солюбилизаторов на процесс образование твердых дисперсий хлорнитрофенола. Показано, что присутствие солюбилизаторов позволяет использовать меньшие концентрации для носителя при получении твердых дисперсных систем хлорнитрофенола. Проведенный комплекс физико-химических методов анализа позволяет более точно объяснить феномен повышения растворимости и скорости растворения ФС из твердых дисперсий в присутствии солюбилизатора. На основании проведенных исследований можно заключить, что создание твердых дисперсий на основе полимера-носителя в присутствии солюбилизатора позволяет снизить или полностью устранить кристалличность фармацевтической субстанции, переводя ее в аморфное состояние. Наличие явления рассеивания света и опалесцирующего конуса Фарадея–Тиндаля в растворах, содержащих твердые дисперсии ХНФ, подтверждает предположение о коллоидно-дисперсном состоянии фармацевтической субстанции в воде при растворении ХНФ из твердых дисперсий.

**Ключевые слова:** хлорнитрофенол, твердые дисперсии, растворимость, кристалличность

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-25-20015, <https://rscf.ru/project/24-25-20015/>

**Благодарности:** Исследования методом ИК-спектроскопии выполняли на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» (ЦКП «ВГУ»). Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на базе Центра коллективного пользования «Испытательный Центр» ВГУИТ.

**Для цитирования:** Беленова А. С., Полковникова Ю. А. Сливкин А. И., Семенов В. Н. Васильева С. И., Головина А. А. Саранов И. А. Изучение влияния природы и концентрации солюбилизатора на процесс образование твердых дисперсий хлорнитрофенола. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 573–580. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13294>

✉ Беленова Алёна Сергеевна, e-mail: [alenca198322@mail.ru](mailto:alenca198322@mail.ru)

© Беленова А. С., Полковникова Ю. А. Сливкин А. И., Семенов В. Н. Васильева С. И., Головина А. А. Саранов И. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Belenova A. S., Polkovnikova Yu. A., Slivkin A. I., Semenov V. N., Vasilieva S. I., Golovina A. A., Saranov I. A. Study of the influence of the nature and concentration of the solubilizer on the process of formation of solid dispersions of chloronitrophenol. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 573–580. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13294>

## 1. Введение

Хлорнитрофенол (ХНФ) – это лекарственное вещество, применяемое для лечения грибковых заболеваний кожи, а также микоза наружного слухового прохода. В высоких концентрациях ХНФ проявляет активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий родов *Proteus* и *Pseudomonas* [1].

Из-за плохой растворимости в воде ХНФ представлен на фармацевтическом рынке только одной лекарственной формой – спиртовым раствором для наружного применения. Однако у данной формы есть существенные недостатки.

Для решения проблемы растворимости таких веществ, как хлорнитрофенол, можно использовать метод получения твёрдых дисперсий, который прост в исполнении, экономичен и универсален. Он применяется при создании лекарственных форм как для внутреннего, так и для наружного применения [2–13].

Также одним из путей повышения растворимости является солюбилизация – процесс самопроизвольного перехода в устойчивый раствор соединений, нерастворимых или трудно растворимых в данном растворителе, с помощью ПАВ. Натрия лаурилсульфат, альгинаты, белки, лецитины, сложные эфиры, образованные жирными кислотами и различными гликолями, являются эффективными ПАВ [14].

В этой связи целью данной работы явилось изучение влияния ПАВ на высвобождение и растворимость хлорнитрофенола из твёрдых дисперсий (ТД) в воде.

## 2. Экспериментальная часть

Объект исследования – твёрдая дисперсия хлорнитрофенола с ПЭГ-1500. В эксперименте использовался хлорнитрофенол и ПЭГ фирмы Sigma, а также лаурилсульфат натрия в качестве солюбилизатора. Для приготовления твёрдых дисперсий хлорнитрофенола с полимерами использовали метод удаления растворителя [15].

Концентрацию ФС в растворах определяли спектрофотометрически при длине волны 410 нм [16].

Изучение растворимости и скорости растворения фармацевтических субстанций в виде порошка и в составе твёрдых дисперсных систем

осуществляли по методике, предложенной Краснюком И. И. мл. [17].

Изучение оптических свойств растворов исходных соединений и твёрдых дисперсий проводили по методике, описанной в работе Грих В. В. [18].

ИК-спектроскопию выполняли на базе Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет» (ЦКП «ВГУ») на аппарате ИК-Фурье-спектрометра VERTEX 70 с приставкой для измерения поглощения/пропускания тонкоплёночных образцов фирмы BRUKER.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на приборе синхронного термического анализа модели STA 449 F3 (NETZSCH (Нетч), Германия) на базе Центра коллективного пользования «Испытательный Центр» ВГУИТ. Исследования проводились при следующих режимах: давление – атмосферное, максимальная температура 473 К, скорость изменения температуры 5 К/мин.

Анализ морфологии и размеров полученных образцов твёрдых дисперсных систем (ТДС) проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV (JEOL Ltd., Япония) на базе ЦКП «ВГУ».

## 3. Результаты и обсуждение

На первом этапе работы изучалась растворимость твёрдых дисперсий хлорнитрофенола с ПЭГ-1500. Результаты измерений представлены на рис. 1.

Получение ТД в соотношении 1:1, 1:2, 1:5 не привели к увеличению растворимости хлорнитрофенола. Экспериментальные данные показывают, что в присутствии ПЭГ-1500 в соотношении 1:15, 1:20 концентрация высвободившегося хлорнитрофенола максимальна. ТДС с соотношением 1:10 также показали хорошие результаты по растворимости.

В ТД, изготовленных с использованием лаурилсульфата натрия, растворимость хлорнитрофенола была выше. Как видно (рис. 2), использование солюбилизатора позволило увеличить растворимость ТД ХНФ.

Исследования показали, что растворы твёрдых дисперсий с данным полимером обладают опалесценцией и демонстрируют эффект Тин-

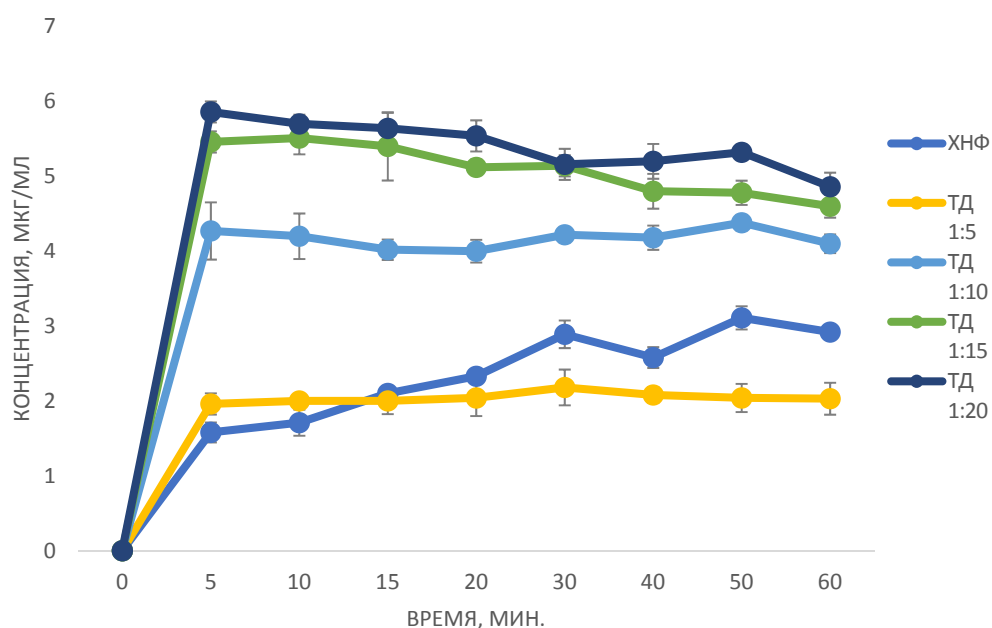


Рис. 1. Кинетика растворения твердых дисперсий хлорнитрофенола с ПЭГ- 1500

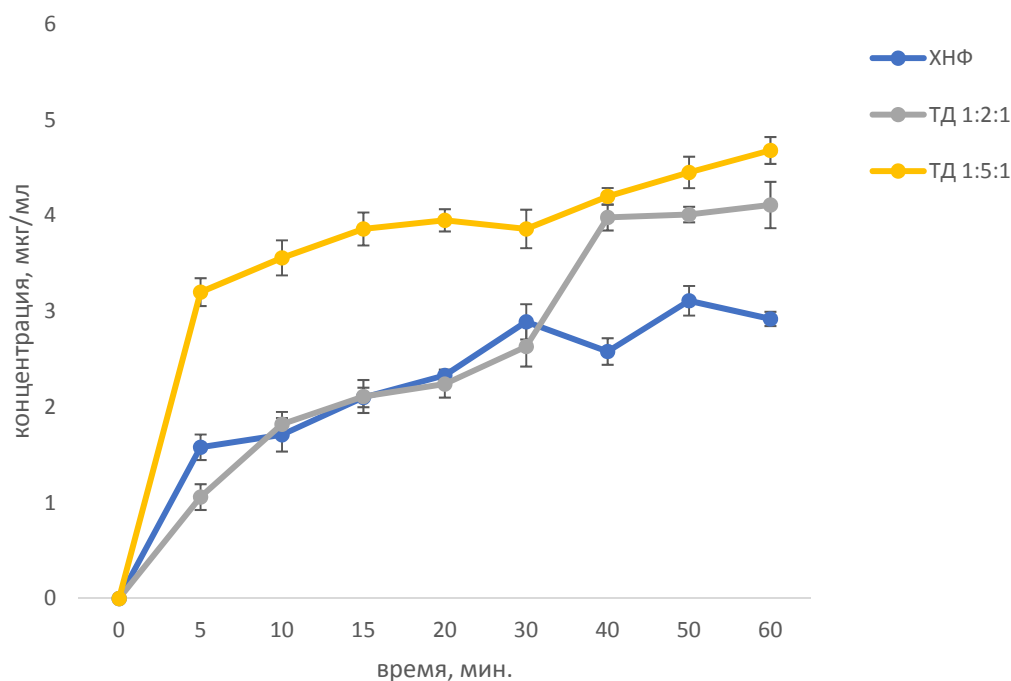


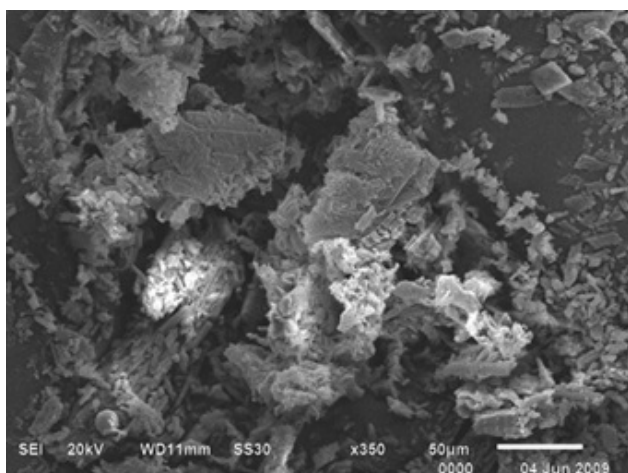
Рис. 2. Кинетика растворения твердых дисперсий хлорнитрофенола с ПЭГ- 1500 в присутствии солюбилизатора

даля–Фарадея. В отличие от растворов, содержащих только субстанцию хлорнитрофенола или полимера, а также их физическую смесь, при прохождении тонкого пучка света через раствор твёрдой дисперсии происходит рассеивание светового потока.

Эффект опалесцирующего конуса Тиндаля–Фарадея в растворах твёрдых дисперсий связан с их коллоидно-дисперсным состоянием.

Для выявления причин увеличения растворимости хлорнитрофенола в составе ТДС были использованы физико-химические методы исследования.

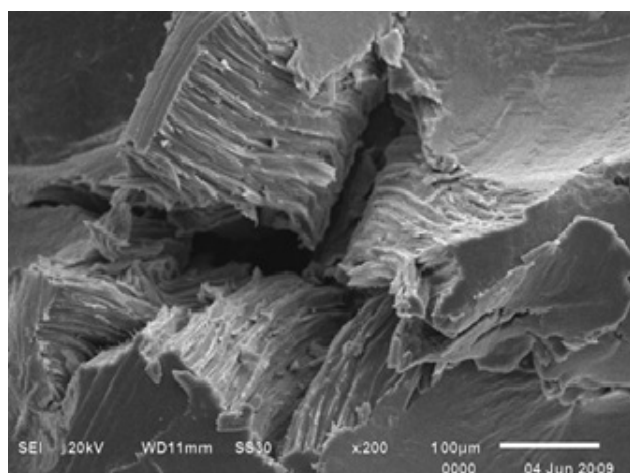
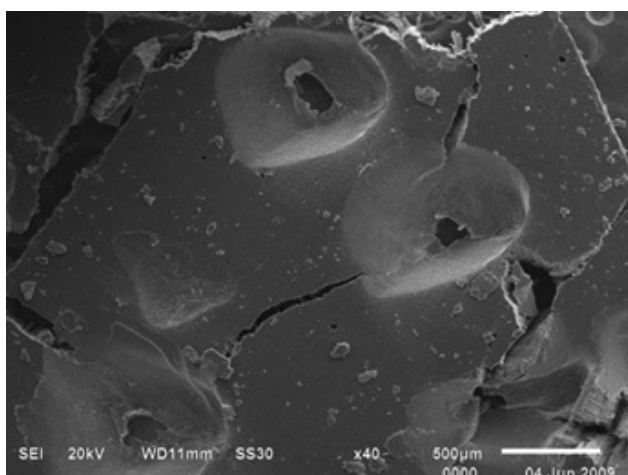
Согласно данным растровой электронной микроскопии (рис. 3) субстанция хлорнитрофенола состоит из кристаллов квадратной и прямоугольной формы примерно одинакового размера. ПЭГ-1500 представляет собой однородную,



**Рис. 3.** Растровая электронная микроскопия субстанции хлорнитрофенола

прозрачную массу без выраженной внутренней структуры (рис. 4).

Картина ТД с ПЭГ (рис. 5) представляет структуру некристаллического характера. Типичные кристаллы ХНФ не наблюдаются.

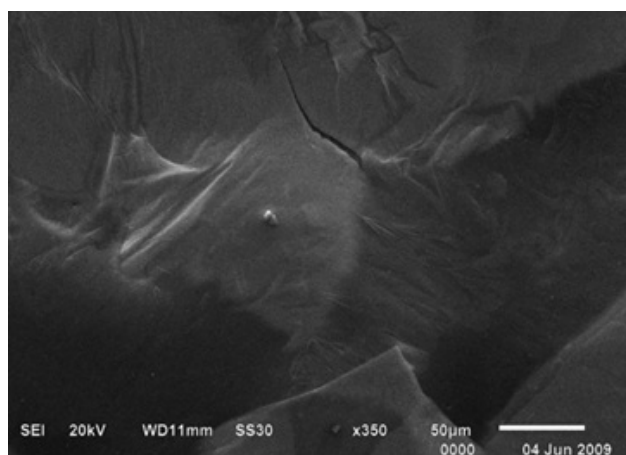


**Рис. 4.** Растровая электронная микроскопия ПЭГ-1500

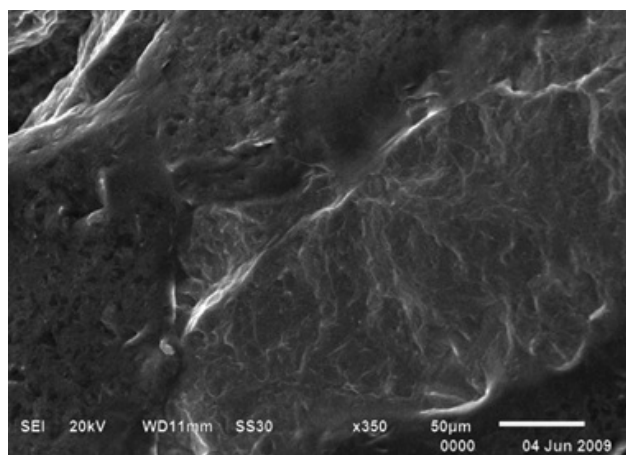
Твердые дисперсии ХНФ с ПЭГ-1500 в присутствии солбилизатора (1:5:1) также представляют собой аморфную структуру при отсутствии кристаллических структур (рис. 6).

Ряд исследований указывает на возможность использования термических методов, в том числе, метода дифференциальной сканирующей калориметрии для анализа твердых дисперсий [19, 20]. При проведении дифференциальной сканирующей калориметрии хлорнитрофенола наблюдался пик 112 °С, для ПЭГ-1500 – 51 °С (рис. 7, 8), что соответствуют данным литературы. Для ТД ХНФ с ПЭГ-1500 наблюдается смещение пика плавления влево – 41 °С (рис. 9). Для ТД в присутствии солюбилизатора наблюдается еще большее смещение и расширение пика (до 38 °С) (рис. 10).

ИК-спектры субстанции хлорнитрофенола, полимера, твердых дисперсий с ПЭГ-1500 показали, что для ТД не наблюдается новых полос поглощения по сравнению с ФС, что может свиде-



**Рис. 5.** Растровая электронная микроскопия твердых дисперсий ХНФ с ПЭГ-1500 (1:10)



**Рис. 6.** Растровая электронная микроскопия твердых дисперсий ХНФ с ПЭГ-1500 в присутствии солюбилизатора (1:5:1)

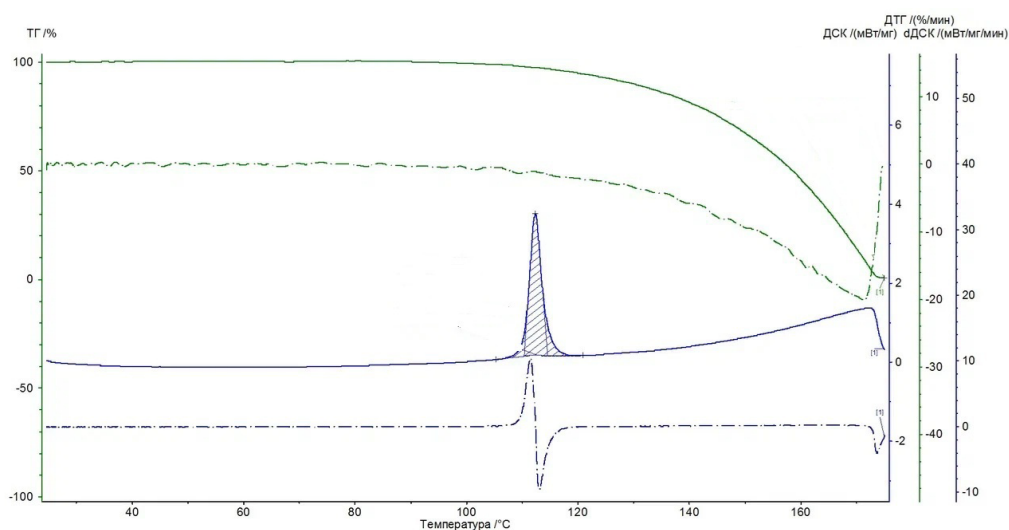


Рис. 7. Кривая ДСК хлорнитрофенола

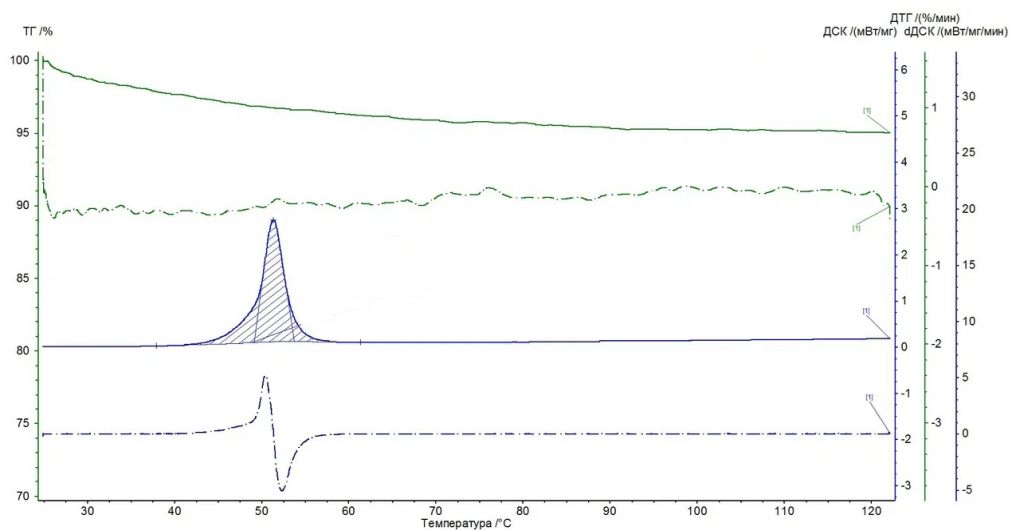


Рис. 8. Кривая ДСК ПЭГ-1500

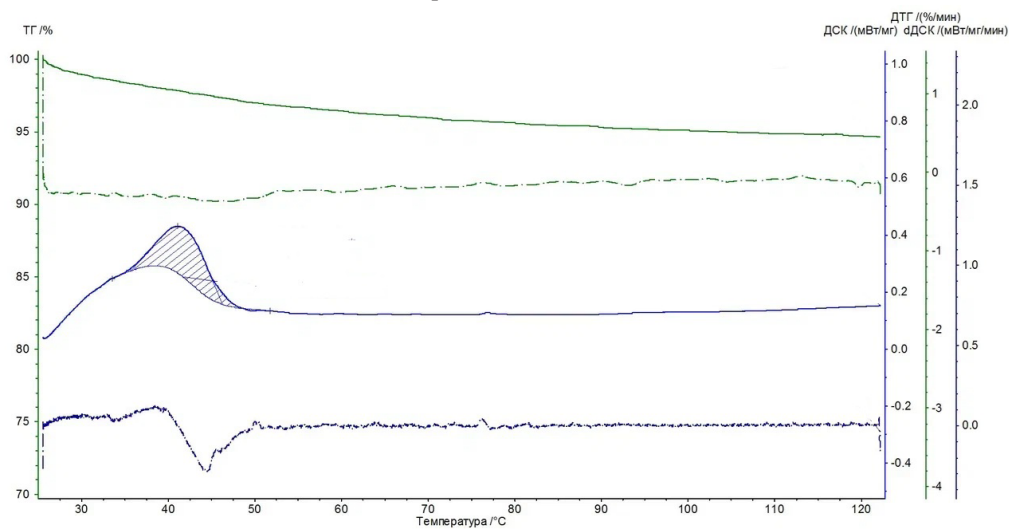
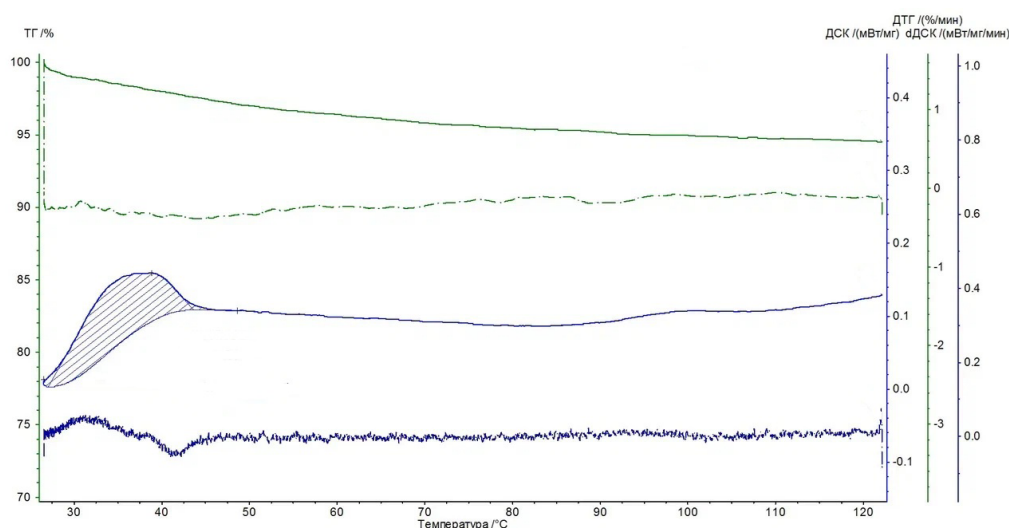


Рис. 9. Кривая ДСК твердых дисперсий хлорнитрофенола с ПЭГ-1500 (1:10)



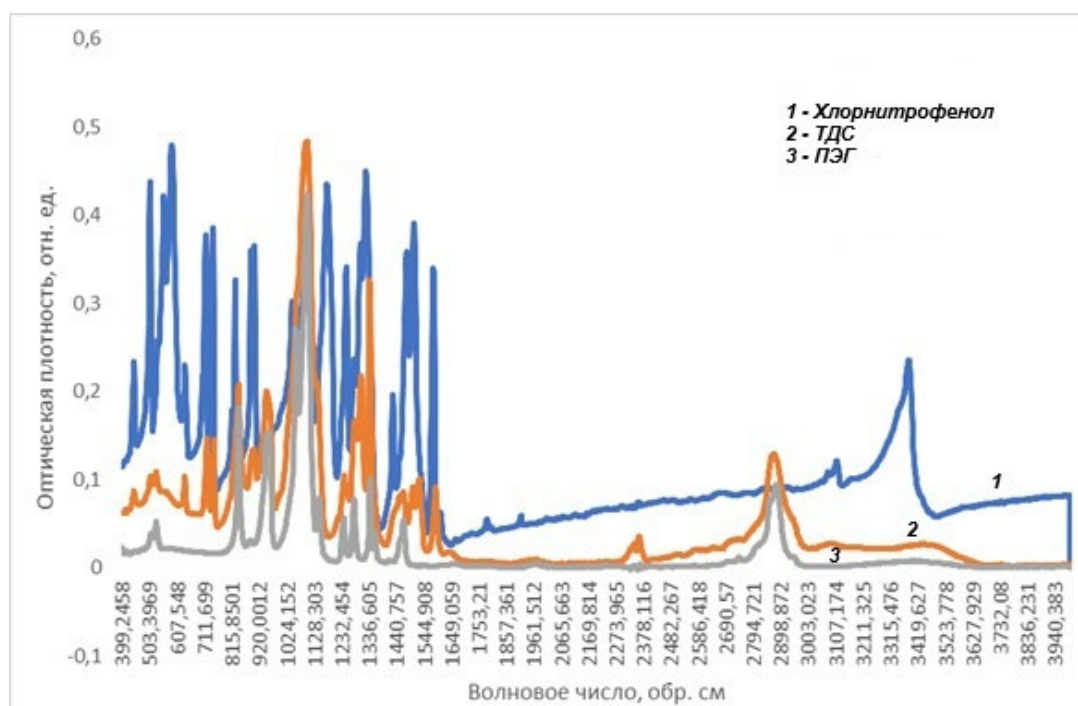
**Рис. 10.** Кривая ДСК твердых дисперсий хлорнитрофенола с ПЭГ-1500 в присутствии солюбилизатора (1:5:1)

тествовать об отсутствии ковалентных связей между ФС и полимером в ТД (рис. 11).

#### 4. Выводы

Таким образом, изучено влияние солюбилизаторов на процесс растворения хлорнитрофенола из ТД. Показано, что присутствие солюбилизаторов позволяет использовать меньшие концентрации носителя при получении ТДС.

На основе проведённых исследований можно сделать вывод о том, что при получении твердых дисперсий хлорнитрофенола с солюбилизатором происходит уменьшение кристалличности ФС, за счет чего увеличивается растворимость. При этом свойства хлорнитрофенола в присутствии солюбилизатора не меняются, но модифицируются его растворимость и скорость растворения.



**Рис. 11.** ИК-спектрофотометрия субстанции хлорнитрофенола, ПЭГ-1500, твердых дисперсий хлорнитрофенола с ПЭГ-1500 в присутствии солюбилизатора (1:5:1)

## Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Регистр лекарственных средств. Режим доступа: <https://www.rlsnet.ru/active-substance/xlornitrofenol-819>
2. Censi R., Gigliobianco M. R., Dubbini A., Malaj L., Di Martino P. New nanometric solid dispersions of glibenclamide in neusilin® UFL2. *AAPS PharmSciTech*. 2016;17(5): 1204–1212. <https://doi.org/10.1208/s12249-015-0457-z>
3. Хабриев Р. У., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Краснюк И. И. (мл.), Манахова О. В. Повышение растворимости ангиопротектора методом твердых дисперсий. *Химико-фармацевтический журнал*. 2009;43(8): 45–49. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2009-43-8-45-49>
4. Краснюк И. И. (мл.), Манахова О. В., Хабриев Р. У., Попков В. А., Решетняк В. Ю., Краснюк О. И. Повышение растворимости феназепам путём получения его твёрдых дисперсий. *Химико-фармацевтический журнал*. 2010;44(5): 42–45. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23152641>
5. Терентьева О. А., Теслев А. А., Логинов К. Ю. Современные подходы к повышению биологической доступности малорастворимых лекарственных средств. *Sciences of Europe*. 2016;7(7): 27–31. Режим доступа: <https://www.europe-science.com/wp-content/uploads/2020/10/VOL-2-No-7-7-2016.pdf>
6. Колпаксиди А. П., Дмитриева М. В., Орлова О. Л., Эктова Л. В., Краснюк И. И. Применение технологии твердой дисперсии для получения модели инъекционной лекарственной формы производного индокарбазола. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2022;11(4):73–78. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2022-11-4-73-78>
7. Краснюк (мл.) И. И., Нарышкин С. Р., Краснюк И. И., ... Воробьев А. Н. Влияние твёрдых дисперсий на растворимость метронидазола. *Фармация и фармакология*. 2021;9(3): 195–204. <https://doi.org/10.19163/2307-9266-2021-9-3-195-204>
8. Гулякин И. Д., Николаева Л. Л., Оборотова Н. А., ... Бунятян Н. Д. Основные методы повышения растворимости гидрофобных и труднорастворимых веществ. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2016;(2): 52–59. Режим доступа: <https://www.pharmjournal.ru/jour/article/view/83>
9. Силаева С. Ю., Беленова А. С., Сливкин А. И., Чупандина Е. Е., Нарышкин С. Р., Краснюк И. И. Применение твердых дисперсных систем в фармации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 173–181. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2820>
10. Dmitrieva M. V., Kolpaksidi A. P., Orlova O. L., ... Krasnyuk I. I. Development of a technology for producing a stable injectable dosage form of a hydrophobic indolocarbazole derivative. *International Journal of Applied Pharmaceutics*. 2021;13(6): 232–235. <https://doi.org/10.22159/ijap.2021v13i6.42685>
11. Nair A. R., Lakshman Y. D., Anand V. S. K., Sree K. S. N., Bhat K., Dengale S. J. Overview of extensively employed polymeric carriers in solid dispersion technology. *AAPS PharmSciTech*. 2020;21(8): 309. <https://doi.org/10.1208/s12249-020-01849-z>
12. Dahiya S. Studies on formulation development of a poorly water-soluble drug through solid dispersion technique. *The Thai Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2010;34: 77–87. <https://doi.org/10.56808/3027-7922.2171>
13. Akiladevi D., Shanmugapandian P., Jebasingh D., Sachinandan B. Preparation and evaluation of paracetamol by solid dispersion technique. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2011;3(1): 188–191.
14. Гладышев В. В., Давтян Л. Л., Дроздов А. Л., Бирюк И. А., Кечин И. Л. Биофармация. *Днипро: ЧМП «Экономика»*. 2018. 250.
15. Измерение концентраций вредных веществ в воздухе. Сборник методических указаний МУК 4.1.1706-03 «Спектрофотометрическое измерение массовых концентраций 4-нитро-2-хлорфенола (нихлофен, нитрофунгин, хлорнитрофенол) в воздухе рабочей зоны». рабочей зоны. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора; 2007. 287 с. Режим доступа: <http://libnorm.ru/Files2/1/4293755/4293755416.pdf>
16. Силаева С. Ю., Беленова А. С., Звягинцева Т. К., Цивилка М. В. Подбор носителей для получения твердых дисперсий хлорнитрофенола. *Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств. Сборник трудов 8-й Международной научно-методической конференции, 31 марта – 02 апреля 2022. Воронеж. Издательский дом ВГУ; 2022. с. 476–479.*
17. Краснюк И. И. Повышение биодоступности лекарственных форм с применением твердых дисперсий. Диссертация на соискание ученой степени доктора фармацевтических наук. М.: 2010. 298 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/povyshenie-biodostupnosti-lekarstvennykh-form-s-primeneniem-tverdykh-dispersii>
18. Грех В. В. *Разработка лекарственных форм нифедипина с применением твердых дисперсий*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук. М.: 2018. 151 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/razrabotka-lekarstvennykh-form-nifedipina-s-primeneniem-tverdykh-dispersii>
19. Karolewicz B., Gajda M., Pluta J., Gorniak A. Dissolution study and thermal analysis of fenofibrate-Pluronic F127 solid dispersions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;125(2): 751–757. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5013-2>
20. Gorniak A., Gajda M., Pluta J., Czapor-Irzabek, H., Karolewicz B. Thermal, spectroscopic and dissolution studies of lovastatin solid dispersions with acetylsalicylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016;125(2): 777–784. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5279-z>

## Информация об авторах

*Беленова Алёна Сергеевна*, к. б. н., доцент, доцент кафедры фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9036-7302>

[alenca198322@mail.ru](mailto:alenca198322@mail.ru)

*Полковникова Юлия Александровна*, д. фарм. н., доцент, доцент кафедры фармацевтической технологии и фармацевтической химии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0123-9526>

[juli-polk@mail.ru](mailto:juli-polk@mail.ru)

*Сливкин Алексей Иванович*, д. фарм. н., профессор, заведующий кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6934-0837>

[slivkin@pharm.vsu.ru](mailto:slivkin@pharm.vsu.ru)

*Васильева Светлана Ильинична*, к. фарм. н., доцент, доцент кафедры фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7592-5097>

[provotorova-svetlana@mail.ru](mailto:provotorova-svetlana@mail.ru)

*Семенов Виктор Николаевич*, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>

[office@chem.vsu.ru](mailto:office@chem.vsu.ru)

*Головина Анастасия Андреевна*, студентка 5 курса фармацевтического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-4763-7038>

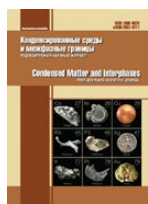
[golovina.anas2013@gmail.com](mailto:golovina.anas2013@gmail.com)

*Саранов Игорь Александрович*, к. т. н., доцент, доцент кафедры Информационной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9510-5168>

[mr.saranov@mail.ru](mailto:mr.saranov@mail.ru)

Поступила в редакцию 11.02.2025; одобрена после рецензирования 10.03.2025; принята к публикации 15.04.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.72; 620.3; 614.7; 330.1

Научная специальность ВАК - 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

## Редокс-сорбция кислорода Pd- и Cu-содержащими нанокompозитами в сверхпредельном токовом режиме электрохимической поляризации

Д. Д. Вахнин<sup>1</sup>, Т. Е. Фертикова<sup>2</sup>, Н. А. Желтоухова<sup>1</sup>, Т. А. Кравченко<sup>1✉</sup>, О. А. Козадеров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет имени Н. Н. Бурденко»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации,  
ул. Студенческая, 10, Воронеж 394036, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Синтезированы палладий- и медьсодержащие нанокompозиты с различной емкостью по металлическому компоненту, химически осажденному в макропористую сульфокатионообменную матрицу.

**Экспериментальная часть:** Выявлено, что в сверхпредельном режиме электрохимической поляризации восстановление растворенного в воде кислорода на палладийсодержащем нанокompозите протекает по каталитическому механизму. При этом, помимо целевого процесса катодного восстановления O<sub>2</sub>, происходит образование адсорбированного водорода, вступающего в каталитическую реакцию с кислородом, что способствует дополнительному снижению концентрации O<sub>2</sub>. Найдено, что в сверхпредельном режиме поляризации Pd-содержащего нанокompозита концентрация кислорода снижается значительно по сравнению с предельным режимом.

**Выводы:** Удельное количество поглощенного кислорода возрастает с понижением содержания осажденного металла, что связано с высокой способностью к адсорбции атомарного водорода слабоассоциированными наночастицами палладия. При использовании меди вместо палладия эффективность деоксигенации воды снижается.

**Ключевые слова:** нанокompозитные металл-ионообменные материалы, редокс-сорбция, деоксигенация воды

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025–2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

**Для цитирования:** Вахнин Д. Д., Фертикова Т. Е., Желтоухова Н. А., Кравченко Т. А., Козадеров О. А. Редокс-сорбция кислорода Pd- и Cu-содержащими нанокompозитами в сверхпредельном токовом режиме электрохимической поляризации. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 581–591. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

**For citation:** Vakhnin D. D., Fertikova T. E., Zheltouhova N. A., Kravchenko T. A., Kozaderov O. A. Redox sorption of oxygen by Pd- and Cu-containing nanocomposites in the over-limiting current mode of electrochemical polarization. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 581–591. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

✉ Кравченко Тамара Александровна, e-mail: [krav280937@yandex.ru](mailto:krav280937@yandex.ru)

© Вахнин Д. Д., Фертикова Т. Е., Желтоухова Н. А., Кравченко Т. А., Козадеров О. А., 2025



## 1. Введение

Современная физическая химия проявляет особое внимание к системам, содержащим частицы нанометрового размера, поскольку такие системы обладают огромной удельной поверхностью и, как следствие, высокой избыточной энергией, способствующей интенсификации промышленно значимых химических или электрохимических процессов. Однако однозначная связь между скоростью реакций, размером и природой частиц до сих пор не установлена вследствие одновременного проявления целого ряда специфических адсорбционных, структурных, перколяционных эффектов.

Особое внимание уделяется нанокompозитным материалам «металл-ионообменник», прежде всего, из-за их более высокой стабильности по сравнению с одиночными наночастицами [1–5], а также уникальных физических, химических, биологических свойств, которые возникают благодаря наличию в композиционном материале частиц размером менее ста нанометров. Внедрение металла в поры и на поверхности матрицы ионообменника, который является продуктом полимеризации или поликонденсации непредельных органических соединений, обеспечивается присутствием кислотных ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  и др.) или основных ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{NH}_3$ ,  $=\text{NH}_2$  и др.) функциональных групп в его структуре. Металл может быть внедрен в ионообменник в виде металлических частиц (как правило, нанометрового размера) или входить в его матрицу в составе оксидов и малорастворимых гидроксидов. Образующиеся гибридные наноструктуры включают в себя реакционные пространства и частицы составных компонентов размером порядка нанометров. Варьируя материал полимерной матрицы и метод синтеза, можно получить нанокompозит с необходимыми контролируруемыми структурными свойствами. Объем пор матрицы задает ограничения на размеры агломератов наночастиц, в то же время пористое пространство зависит от степени сшивки полимера. В каждой отдельной поре, в принципе, могут находиться несколько наночастиц. Минимальный критический размер зародыша зависит от начальной концентрации атомов в поре и сниженного из-за эффекта воздействия стенок пор потенциального энергетического барьера нуклеации [6].

Размер частиц оказывает существенное влияние на физико-химические особенности нанокompозитов. Увеличение дисперсности содержа-

щихся в них частиц не только приводит к значительному росту удельной поверхности, но и обеспечивает размерный эффект первого рода, который заключается в зависимости химической и каталитической активности от размеров кластера наночастиц. Кроме того, зачастую возникает энергетическая зависимость от размеров наночастиц, дополнительно реализуются структурные изменения на поверхности нанокластеров (изменение кривизны, выход на поверхность кристаллографических дефектов) [7–10]. Неоднозначность роли размерного эффекта в кинетике электрохимических процессов выявлена, к примеру, в работе [11] при исследовании реакции электровосстановления кислорода на электродах с осажденной на углерод платиной. Оказалось, что в метанолсодержащем электролите массовая активность катализатора непрерывно увеличивалась при уменьшении размеров наночастиц платины с 4.6 до 2.3 нм. Однако в электролите без метанола активность тех же катализаторов не зависела от размера наночастиц металла при их диаметре менее 3.5 нм.

Размер частиц является термодинамической переменной, которая наряду с другими параметрами системы характеризует ее состояние [12]. Наноструктуры имеют поверхностную энергию выше на порядки, чем у средне- и низкодисперсных фаз. При уменьшении размера частиц соотношение долей поверхностных и внутрифазовых областей возрастает. Если для бесконечно протяженных фаз внутренняя энергия, энтропия или объем при постоянных значениях давления и температуры линейно зависят от массы и количества вещества, то для площади поверхности дисперсных частиц  $S$  такая зависимость будет степенной:

$$S \approx n^{2/3}, \quad (1)$$

где  $n$  – число молей вещества. Как следствие, ни одна из термодинамических функций уже не зависит линейно от массы. При этом химические параметры частиц различного размера существенно отличаются от удельных значений. Если кристалл имеет объем  $V$  и поверхность  $S$ , построенную из различных граней с площадями  $S_i$  и ребрами длиной  $l_k$ , тогда энергия Гиббса:

$$G = g^V V + \sum \sigma_i S_i + \sum \tau_k l_k, \quad (2)$$

где  $g^V$  – удельное, на единицу объема, значение  $G$ ,  $\sigma_i$  – удельное на  $1 \text{ см}^2$  значение  $G$  для  $i$ -граней,  $\tau_k$  – такая же величина на единицу длины  $k$ -х ребер.

В частном случае сферической наночастицы радиусом  $r$  избыточный химический потенциал по отношению к потенциалу континуума определяется уравнением Гиббса–Томсона (Кельвина):

$$\Delta\mu_r = \mu_r - \mu_\infty = \frac{\sigma V_m g}{r}, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – обратимая работа образования единицы поверхности (для жидкости это – поверхностное натяжение);  $V_m$  – мольный объем вещества,  $g$  – геометрический фактор, для сферических частиц, равный 2.

Вторичный размерный эффект возникает при определенном размере наночастиц, когда происходит флуктуационное перераспределение зарядов между ансамблями частиц, что может привести к увеличению каталитической активности материала [13]. Однако не при любых условиях снижение размера частиц влечет за собой такой рост. В [14] показан экстремальный характер зависимости каталитической активности платины на углеродной подложке от размера наночастиц в реакции восстановления кислорода. Для объяснения этого явления была сформулирована концепция поверхностных эффектов, которая предполагает, что при уменьшении размера частиц поверхностная энергия увеличивается, и происходят изменения в электронной структуре поверхности. Это может привести к изменению активности каталитической поверхности, например, к изменению донорно-акцепторных свойств поверхности и электронной структуры металла на поверхности. Однако размерные эффекты могут быть скомпенсированы другими факторами, такими как изменение формы и структуры частиц, состава исходных материалов, степени дисперсности частиц на подложке и прочих. Кроме того, каталитическая активность может меняться при изменении условий протекания реакции. Очевидно, что изучение размерных эффектов и других факторов, влияющих на каталитическую активность наночастиц, является важным для разработки эффективных катализаторов различных реакций.

Для нанокompозитов характерно проявление перколяционных эффектов, то есть скачкообразного изменения физико-химической характеристики при линейном изменении количества одного из составных компонентов. Так, в [15] выявлен рост скорости массопереноса на комплексном металл-полимере, легированном золотом, на пороге перколяции электронной

проводимости из-за уменьшения межчастичного расстояния. После 5 циклов химического осаждения наночастиц серебра на мембрану МФ-4СК омическое сопротивление модифицированной мембраны резко падает [16]. В случае сульфокатионообменника КУ-23 скорость восстановления кислорода резко возрастает при содержании меди  $\sim 5$  мэкв/см<sup>3</sup> [17]. Авторы объясняют скачок переходом от единичных наночастиц к их единой системе с обобществленными электронами. Ионная проводимость аналогично подвержена перколяционным эффектам [18], что выражается в росте сорбции подвижных ионов ввиду большой дефектности поверхности.

Наиболее распространенной и значимой в прикладном аспекте является реакция электровосстановления кислорода, а потому она достаточно активно исследуется. Восстановление кислорода находит широкое применение в топливных элементах [19] и электрокатализе [20]. Кислород выступает в качестве деполяризатора при коррозии металлов [21]. Глубокое обескислороживание воды требуется и для нужд микроэлектроники, где ультрачистая вода используется на этапе промывки кремниевых пластин при производстве интегральных схем. Для предотвращения образования оксидного слоя на поверхности пластины уровень содержания  $O_2$  не должен превышать 1 мкг/л [22]. Таким образом, реакция восстановления кислорода, несомненно, играет огромную роль во многих промышленно значимых процессах. Проблема организации питьевого водоснабжения населения крупных городов обусловлена, в том числе, наличием в воде растворенного кислорода. Будучи сильным коррозионным агентом и взаимодействуя с материалами трубопроводов,  $O_2$  вызывает изменение их состава и структуры, что приводит к ухудшению качества подаваемой населению питьевой воды и нарушению гигиенических нормативов, изложенных в СанПиН [23, 24]. Следует отметить, что в настоящее время официальные данные Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека свидетельствуют об улучшении качества питьевой воды водопроводов [25, 26]. На территории Российской Федерации наблюдается снижение доли проб воды, не соответствующих гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, с 17.2 до 15.5 %, по микробиологическим – с 3.6 до 1.9 % в 2022 г. по сравнению с 2013 г. По микробиологическим показателям

удельный вес проб, не соответствующих требованиям, установился на уровне 2021 г. и составил 0.9 %. Однако эта информация основана на результатах исследования воды перед поступлением в распределительную сеть, что не исключает снижения ее качества в результате прохождения по трубопроводам.

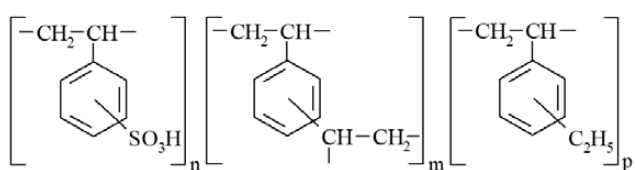
Наиболее перспективными для глубокой деоксигенации воды представляются гибридные каталитические нанокompозитные системы, в которых восстановление кислорода организовано путем как химического взаимодействия растворенного  $O_2$  с газообразным водородом [3, 27, 28], так и его электровосстановления, когда оба процесса протекают на наночастицах металлов, стабилизированных в ионообменной матрице [29–31]. Очевидно, что в зависимости от природы металлического и ионообменного компонентов нанокompозита, а также от условий электрохимической поляризации вклады в общий процесс каждой из парциальных реакций будут различными. Для сопоставления с медьсодержащим нанокompозитом исследовали палладийсодержащий, на котором, как известно, наилучшим образом протекает каталитическая реакция между адсорбированным водородом и кислородом. При этом недостаточно решенными остаются вопросы как о механизме редокс-сорбции молекулярного кислорода из воды в сверхпределных режимах поляризации, так и о вкладах парциальных стадий процесса.

Цель работы: изучение процесса окислительно-восстановительной сорбции кислорода на палладий- и более доступных медьсодержащих ионообменных нанокompозитах в режиме сверхпределной поляризации.

## 2. Экспериментальная часть

Для синтеза нанокompозитов (НК) использовали макропористую сильнокислотную ионообменную матрицу KV-23 15/100 (табл. 1). Для нее характерно наличие сульфогрупп на поверхности и в объеме полимера и преобладание макропор с достаточно широким распределением по размеру.

Полимерная цепь ионообменной матрицы имеет следующий вид:



где  $n, m, p$  – число составных звеньев в составе полимера. Выбранная ионообменная пористая матрица обладает достаточной механической прочностью, устойчива к кислотно-основным воздействиям, не подвергается термическому разложению в достаточно широком температурном интервале.

Химическому осаждению металла в ионообменную матрицу предшествовала ее предварительная подготовка [33]. Ионообменник помещали на сутки в 2 М NaCl, затем проводили его кислотнo-основное кондиционирование, заключающееся в последовательном динамическом пропускании через колонну для синтеза растворов HCl и NaOH в объемном соотношении раствор : ионообменник 3:1 с уменьшением концентрации (1.0 М; 0.5 М; 0.25 М). После каждого пропускания кислоты/щелочи ионообменник отмывали большим количеством дистиллированной воды. Иономером АНИОН-4100 (ООО НПП «Инфраспек-Аналит», Россия) регистрировали выравнивание pH раствора на выходе из колонки и pH дистиллированной воды.

Синтез нанокompозита состоял из двух стадий: насыщения матрицы ионами металла и последующего их химического восстановления. Для насыщения катионообменника ионами меди (II) через насыпной слой ионообменника пропускали 6 % раствор сульфата меди (II) в воде из расчета 10 объемов раствора на 1 объем смолы с объемной скоростью  $5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{ч}$ . На данном этапе происходил ионный обмен катионов металла и водорода ионогенных центров сульфогрупп ионообменника. Затем необменно сорбированный электролит вымывали из катионообменника обескислороженной аргоном дистиллированной водой. Химическое восстановление металла проводили 0.35 М раствором дитионита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в 0.63 М NaOH в объемной пропорции раствор восстановителя/ионо-

**Таблица 1.** Основные физико-химические характеристики ионообменника [32]

Катионообменник	KV-23 15/100
Полимерная основа	Сшитый полистирол
Ионообменная (редокс) емкость гранульного объема, мэкв/см <sup>3</sup>	1.25
Характерный диаметр пор, нм	10–100
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.40–0.60
Диаметр гранул, мм	0.40–1.25

обменник, равной 10:1. Затем отмывали медь-содержащий нанокompозит от восстановителя, нейтрализуя щелочь солянокислым раствором с последующим пропуском обескислороженной дистиллированной воды. При необходимости для перевода нанокompозита в  $\text{Na}^+$ -форму через колонну для синтеза пропускали раствор сульфата натрия и отмывали дистиллированной водой, обескислороженной с помощью часового барботирования ее аргоном. Циклы ионообменного насыщения и восстановления осажденного в ионообменную матрицу металла повторяли несколько раз до получения нанокompозита с необходимой емкостью по металлу.

В случае палладийсодержащих нанокompозитов раствором насыщения являлся 6%-ный раствор хлорида палладия (II), который пропускали снизу вверх при четных циклах осаждения палладия и сверху вниз при нечетных циклах со скоростью 5 м/ч. Количество расходомерного раствора находилось в соотношении 5:1 к объему смолы, время пропускания 30–40 минут. После отмывки обескислороженной водой пропускался раствор восстановителя – боргидрида натрия в щелочной среде со скоростью 5 м/ч в течение часа. Отмывка дистиллированной водой проводилась сверху вниз со скоростью 10 м/ч. Количество объема пропускаемой воды к объему смолы 10:1, время пропускания 1 час. Синтез палладийсодержащего композита сопровождался бурным выделением газа.

Для определения редокс-емкости НК по меди воспользовались титриметрическим методом, для чего 1 см<sup>3</sup> исследуемого образца вносили в термостойкий стакан, находящийся на водяной бане, последовательно добавляли в него 10%-ную азотную кислоту порциями по 10 мл. Образующиеся при растворении катионы меди переходили в раствор, который затем переносили в мерную колбу до тех пор, пока весь металл композита не растворится, что фиксировали визуально по отсутствию изменения цвета азотнокислого раствора. Получившийся раствор, содержащий ионы меди, доводили до метки в мерной колбе и определяли редокс-емкость. Емкость по металлу определяли путем перевода всего металлического образца в раствор объемом 100 см<sup>3</sup> с помощью азотной кислоты. Затем из полученного раствора отбирали аликвоту 10 см<sup>3</sup>, которая дополнительно разбавлялась 20 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и обрабатывалась аммиачным буферным раствором (20 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 100 см<sup>3</sup>  $\text{NH}_3$ ) до получения щелочной среды и приобретения раствором

синей окраски. Концентрация ионов меди определялась комплексонометрическим титрованием с использованием 0.1 моль-экв/см<sup>3</sup> трилона Б и мурексида в качестве индикатора до изменения цвета раствора на малиновый.

Титриметрическое определение палладия в растворе начинали с приготовления аналита – стандартных растворов палладия и ЭДТА, титранта – стандартного раствора цинка, индикатора раствора «эриохромового черного Т». Приготовление стандартного раствора палладия: 1.5 г чистого палладия растворяли в нескольких миллилитрах царской водки. Оксиды азота удаляли выпариванием с соляной кислотой. Сухой остаток растворяли в 0.2 М соляной кислоте и доводили этим же раствором до объема 500 мл. Приготовление стандартного раствора цинка: высушивали 1.8 г оксида цинка при 100 °С в течение 2 часов, растворяли в минимальном объеме азотной кислоты (1:1) и доводили до объема 1 л. Приготовление стандартного раствора ЭДТА: 5.5 г натриевой соли ЭДТА растворяли в литре дистиллированной воды. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим титрованием со стандартным раствором цинка и «эриохромовым черным Т» в качестве индикатора. Приготовление раствора индикатора: 0.1 г «эриохромового черного Т» растворяли в 50 мл дистиллированной воды, в которую добавляли несколько капель 1 М раствора едкого кали. Ход анализа: к стандартному раствору хлорида палладия (II) добавляли небольшой избыток стандартного раствора ЭДТА. Добавляя 0.1 М раствор едкого кали, устанавливали pH 10 ± 1. Приливали 5 капель раствора «эриохромового черного Т» и титровали стандартным раствором цинка до наступления точки эквивалентности, которую определяли по изменению окраски от синей или зеленой до ярко-розовой.

Окислительно-восстановительную емкость осажденного металла  $\epsilon_{\text{Me}^0}$ , моль-экв/см<sup>3</sup> в образце вычисляли по формуле:

$$\epsilon_{\text{Me}^0} = \frac{C_{\text{T}} V_{\text{T}} V_{\text{p-па}}}{V_{\text{обр}} V_{\text{ал}}}, \quad (4)$$

где  $C_{\text{T}}$  – концентрация титранта, моль-экв/см<sup>3</sup>;  $V_{\text{T}}$ ,  $V_{\text{p-па}}$ ,  $V_{\text{обр}}$ ,  $V_{\text{ал}}$  – объемы соответственно титранта, общего раствора, образца гранул НК, взятого на анализ и аликвоты, взятой для титрования. Все объемы взяты в одинаковых единицах, например, см<sup>3</sup>.

Для выбора значения поляризующего тока использовали подход, изложенный в [29]. В его

основе находятся представления о внешнедиффузионном переносе кислорода и плотности предельного диффузионного тока по кислороду. Сила максимально допустимого тока на весь зернистый слой, т. е. предельного тока  $I_{\text{lim}}$ , равна:

$$\frac{I_{\text{lim}}}{I_{\text{com}}} = \frac{Al}{1 + Al}, \quad (5)$$

где  $I_{\text{com}}$  – ток, необходимый для восстановления всего поступающего в колонну кислорода:

$$I_{\text{com}} = nFSuc_0, \quad (6)$$

$S$  – площадь сечения зернистого слоя (1.2 см);  $u$  – скорость протока (0.23 см/с);  $l$  – высота зернистого слоя (1 см),  $c_0$  – концентрация кислорода в воде на входе в зернистый слой НК (7.7 мг/л).

Значение константы  $A$  найдем по формуле:

$$A = \frac{3\chi i_{\text{lim}}(0)}{nFuR_0c_0}, \quad (7)$$

где  $\chi$  – коэффициент наполнения колонки сорбентом,  $i_{\text{lim}}(0)$  – плотность предельного диффузионного тока на поверхности гранулы НК,  $R_0$  – радиус гранулы НК. Вычисленные параметры представлены в табл. 2.

**Таблица 2.** Расчетные параметры эксперимента

$i_{\text{lim}}(0)$ , А/м <sup>2</sup> [29]	$A$ , см <sup>-1</sup>	$I_{\text{com}}$ , мА	$I_{\text{lim}}$ , мА
1.03	0.24	25.6	5.0

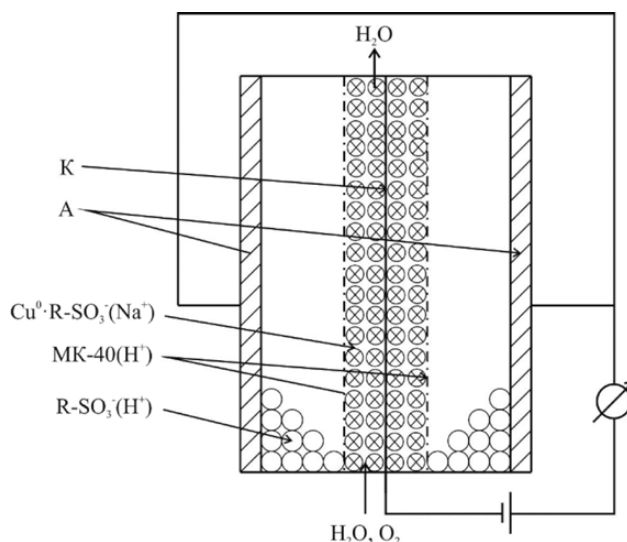
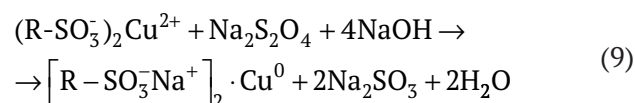
Гранулированные нанокompозитные материалы загружались в катодное отделение сорбционно-мембранной электрохимической ячейки, схема которой представлена на рис. 1. Трехкамерный электролизер содержит катодное отделение, разделенное от двух анодных мембранами МК-40. Насыпной катод представлял собой тонкую медную проволоку, окруженную слоем НК. Аноды были выполнены из платиновой проволоки, скрученной в спираль. В анодные камеры загружали соответствующий ионообменник, не содержащий внутри частиц осажденного металла.

Для обеспечения переноса протонов из анода к катоду использовали катионообменную мембрану МК-40. Высота тонкого зернистого слоя нанокompозита равнялась  $l = 1$  см, а площадь сечения слоя нанокompозита составляла  $S = 1.2$  см<sup>2</sup>. Вода протекала через электролизер со скоростью  $u = 0.23$  см/с, в качестве внешнего источника тока использовался АКПП-1111 (Россия). Для измерения концентрации окислителя использовался кислородомер АКПМ-01 (ООО «Альфа-Бассенс», Россия), защищенный от внеш-

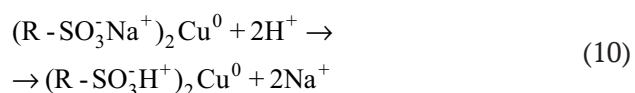
него электромагнитного излучения металлическим сетчатым экраном. Входную концентрацию кислорода поддерживали постоянной путем непрерывной подачи атмосферного воздуха в емкость с дистиллированной водой перед входом в реактор. После тонкого зернистого слоя нанокompозита был установлен фильтр, который выполнял функции сорбции и мембранной фильтрации. Значение водородного показателя воды на выходе из электролизера измеряли с помощью иономера АНИОН-4100 производства ООО НПП «Инфраспек-Аналит», Россия.

### 3. Результаты и обсуждение

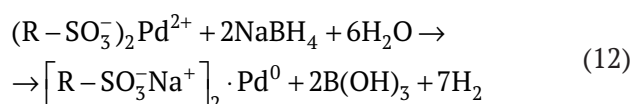
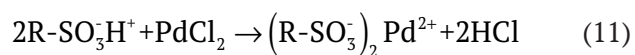
В результате процедур насыщения ионообменника противоионами осаждаемого металла, последующего восстановления их щелочным раствором восстановителя и перевода в исходную ионную форму получены металл-ионообменные нанокompозиты с различной емкостью по металлическому компоненту. Химическое осаждение меди в макропористый сульфокатионообменник дитионитом натрия в щелочной среде происходит по схеме:



**Рис. 1.** Схема трехкамерного сорбционно-мембранного электролизера для обезкислороживания проточной воды. К – токоподвод из медной проволоки,  $\text{Cu}^0 \cdot \text{R-SO}_3^-$  – насыпной слой нанокompозита; А – аноды из платиновой проволоки,  $\text{R-SO}_3^-$  – насыпные слои сульфокатионообменника; МК-40 ( $\text{H}^+$ ) – катионообменная мембрана



Химическое осаждение палладия в сульфокатионообменник боргидридом натрия в щелочной среде происходит по схеме:



Значения емкости по металлу полученных нанокompозитов приведены в табл. 3.

Для поляризации в сверхпредельном режиме был выбран ток  $I = 50$  мА, т. е. превышение предельного тока составило  $I/I_{lim} = 10$ . Ток включали на 4 часа после того, как происходило установление концентрации кислорода в течение часа, и после 5 часов эксперимента ток отключали. Измерения концентрации кислорода продолжали еще в течение 5 часов. В течение этого времени концентрация кислорода в воде на выходе из зернистого слоя НК достигала исходного значения на входе.

Расчет количества удаленного из воды растворенного кислорода (моль) проведен по разнице количества кислорода, растворенного в воде, на входе в зернистый слой нанокompозита и на выходе:

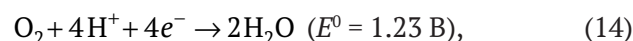
$$Q(O_2) = (c_0 - c_{ср}) \frac{u \cdot t}{M_r(O_2)}, \quad (13)$$

где  $c_0$  – концентрация растворенного в воде кислорода на входе (мг/л),  $c_{ср}$  – среднее

значение остаточной (выходной) концентрации в трех дублирующих экспериментах,  $t$  – время эксперимента,  $u$  – объемный расход воды (0.8 л/ч),  $M_r(O_2)$  – молярная масса кислорода.

Результаты расчетов представлены в табл. 3. Видно, что в ходе деоксигенации воды в выбранном сверхпредельном режиме электрохимической поляризации выделяется значительное количество газа. Растворенный в воде кислород удаляется различными путями: 1) прямым электровосстановлением, 2) каталитическим взаимодействием с электрохимически полученным адсорбированным атомарным водородом или химическим окислением электрохимически восстановленных наночастиц активного металла из оксидов и 3) физическим удалением выделившимся водородом. При этом все эти стадии имеют место под действием катодной поляризации. После отключения тока происходит процесс постепенного выравнивания концентрации кислорода до исходного уровня за счет конечного времени смешения проточной воды в измерительном сосуде.

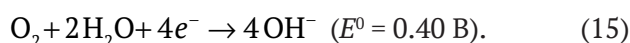
Кислород может электрохимически взаимодействовать с ионами водорода, что приводит к протеканию основной реакции с образованием воды. При  $pH < 7$ , что справедливо для водородной ионной формы нанокompозита, реакция восстановления кислорода может быть представлена в виде [34]:



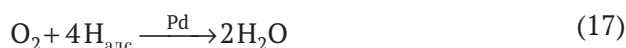
а в нейтральной и щелочной среде – согласно уравнению:

**Таблица 3.** Емкость по металлу, объем выделившегося газа и количество удаленного из воды кислорода для нанокompозитов  $Pd^0\text{-KY-23}(H^+)$  и  $Cu^0\text{-KY-23}(H^+)$ . Условия эксперимента: высота зернистого слоя  $l = 1$  см, скорость протока воды  $u = 0.23$  см/с,  $I = 50$  мА,  $I/I_{lim} = 10$

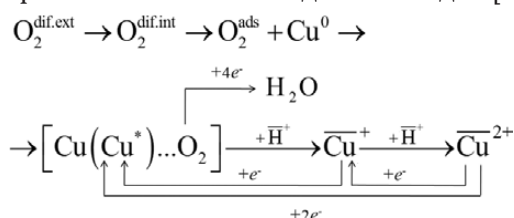
Нанокompозиты, число циклов осаждения металла	$\epsilon_{M^0}$ , ммоль-экв/см <sup>3</sup> (ммоль/см <sup>3</sup> )	$V(H_2, O_2)$ , см <sup>3</sup>	$Q(H_2, O_2)$ в газовой смеси, ммоль	$\Sigma Q(O_2)$ , удаленного из воды, ммоль	$Q(O_2)$ , удаленного под током (этап 2), ммоль	$Q(O_2)$ , удаленного без тока (этап 3), ммоль
$Pd^0\text{-KY-23}(H^+)$ , 1	$0.76 \pm 0.23$ ( $0.38 \pm 0.12$ )	$22.3 \pm 1.0$	0.91	0.72	0.49	0.23
$Pd^0\text{-KY-23}(H^+)$ , 3	$3.22 \pm 0.23$ ( $1.61 \pm 0.12$ )	$27.7 \pm 2.0$	1.13	0.78	0.50	0.28
$Pd^0\text{-KY-23}(H^+)$ , 5	$5.02 \pm 0.14$ ( $2.51 \pm 0.07$ )	$30.0 \pm 2.0$	1.23	0.74	0.44	0.30
$Cu^0\text{-KY-23}(H^+)$ , 10	$9.68 \pm 0.07$ ( $4.84 \pm 0.04$ )	$58.3 \pm 3.0$	2.39	0.79	0.44	0.35
$KY-23(H^+)$ , 0	0	$45.0 \pm 1.2$	1.84	0.44	0.41	0.03



В ходе сверхпредельной поляризации на поверхности палладия становится возможным образование адсорбированного водорода, за счет каталитической активности которого осуществляется реакция восстановления кислорода с образованием воды [27]:



На медьсодержащих нанокompозитах за счет взаимодействия с кислородом возможно образование оксидов меди:  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ . Химическая активность нанокompозита сохраняется за счет электровосстановления меди из оксидов [29]:



Здесь  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  – протоионы.

Возможно физическое вытеснение растворенного в воде кислорода инертным газом, в качестве которого может выступать выделяющийся молекулярный водород.

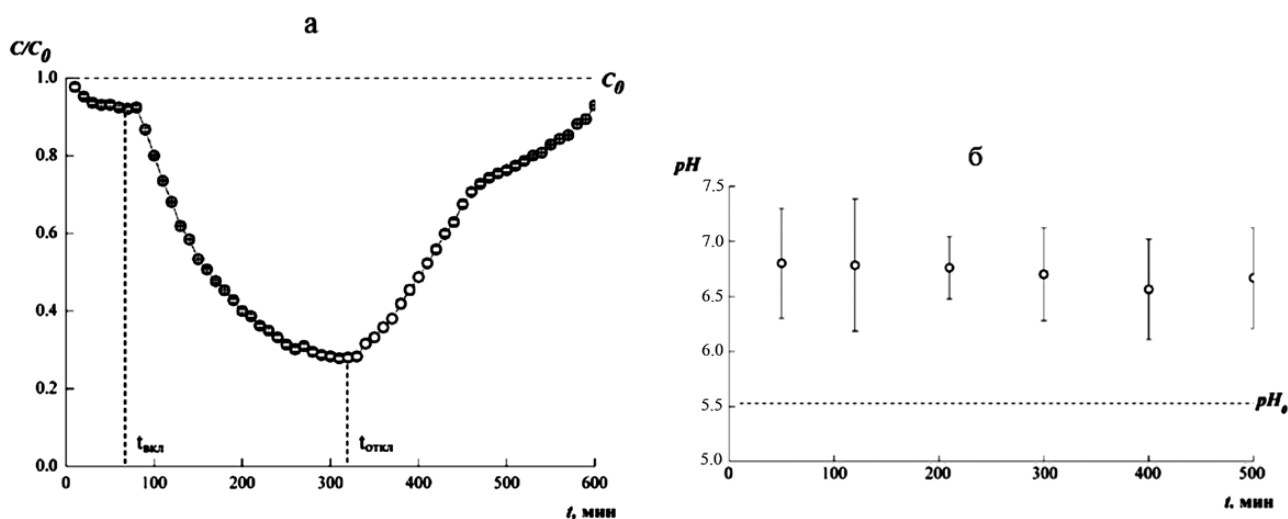
Эксперимент можно разделить на 3 этапа. Первый длительностью 1 ч – установление стационарности, второй (2–5 ч) – время электрохи-

мических реакций и третий (5–10 ч) – каталитическое для палладийсодержащего НК, либо химическое для медьсодержащего НК восстановление кислорода. Из рис. 2 видно снижение относительной концентрации кислорода до ~ 0.3 на  $\text{Pd}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$ , что связано с высокой способностью палладия к наводороживанию и активной каталитической реакцией между кислородом и молекулярным водородом на поверхности Pd. В процессе поляризации нанокompозита  $\text{Pd}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$  значение pH воды находилось в диапазоне 6.4 ч 7.0. По сравнению с палладиевыми нанокompозитами для  $\text{Cu}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$  концентрация  $C/C_0$  растворенного в воде кислорода снижается ~ до 0.4 (рис. 3). В ходе эксперимента происходит рост pH от 6.5 до 6.7.

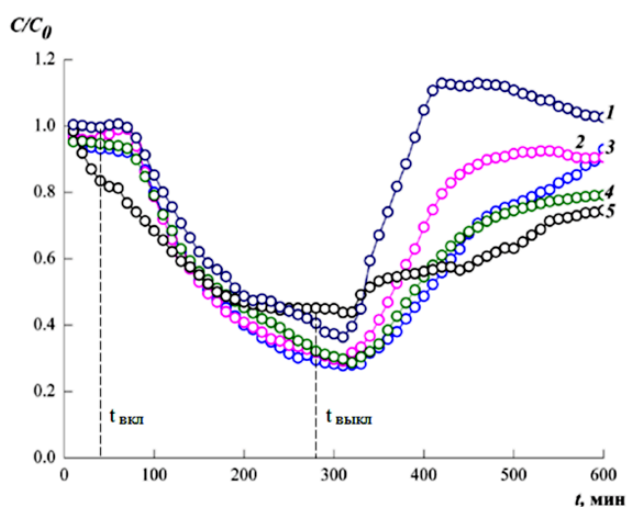
Выходы по току для выделения молекулярного водорода и эффективность удаления кислорода приведены в табл. 4. Они показывают соотношение долей электрохимических процессов. Введен безразмерный коэффициент эффективности нанокompозитов для деоксигенации воды:

$$f_{\text{deox}} = \frac{\sum Q(\text{O}_2)}{v\varepsilon_{\text{Me}^0}V_{\text{HK}}}, \quad (19)$$

в котором количество удаленного кислорода (ммоль) нормировано на стехиометрический коэффициент  $v$  металла (Pd, Cu) в реакции с кислородом (2), емкость по металлу (ммоль/см<sup>3</sup>) и объем зернистого слоя нанокompозита  $V_{\text{HK}}$ . Коэффициент эффективности деоксигенации



**Рис. 2.** Относительная концентрация  $C/C_0$  растворенного кислорода (а) и pH воды (б) на выходе из тонкого зернистого слоя нанокompозита  $\text{Pd}^0\text{-КУ-23}(\text{H}^+)$  в сверхпредельном режиме поляризации. Условия эксперимента: высота зернистого слоя  $l = 1$  см, 1 цикл осаждения металла.  $C_0$  – исходная концентрация кислорода (7.9 мг/л),  $\text{pH}_0$  – водородный показатель исходной воды. Ионные формы в катодной и анодной камерах КУ-23( $\text{H}^+$ ),  $I = 50$  мА,  $I/I_{\text{lim}} = 10$ , предельный ток  $I_{\text{lim}} = 5.0$  мА,  $t_{\text{вкл}}$ ,  $t_{\text{откл}}$  – время включения и отключения тока



**Рис. 3.** Относительная концентрация  $C/C_0$  растворенного кислорода в воде на выходе из тонкого зернистого слоя нанокompозитов. Условия эксперимента: высота зернистого слоя  $l = 1$  см, скорость протока воды  $u = 0.23$  см/с,  $I = 50$  мА,  $I/I_{\text{lim}} = 10$ ,  $I_{\text{lim}} = 5.0$  мА.  $C_0$  – исходная концентрация кислорода (7.4–8.0 мг/л),  $t_{\text{вкл}}$ ,  $t_{\text{откл}}$  – время включения и отключения тока. Кривые: 1 – КУ-23 ( $\text{H}^+$ ); 2 –  $\text{Pd}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 1 цикл осаждения; 3 –  $\text{Pd}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 3 цикла осаждения; 4 –  $\text{Pd}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 5 циклов осаждения; 5 –  $\text{Cu}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 10 циклов осаждения

воды существенно снижается с ростом числа посадок осажденного палладия (табл. 4).

Таким образом, увеличение количества палладия, внедренного в НК, не повышает эффективность редокс-сорбционного процесса. Растет лишь количество выделившегося газообразного

**Таблица 4.** Выход по току по кислороду и водороду и коэффициент эффективности нанокompозитов для деоксигенации воды. Сила поляризующего тока  $I = 50$  мА,  $I/I_{\text{lim}} = 10$

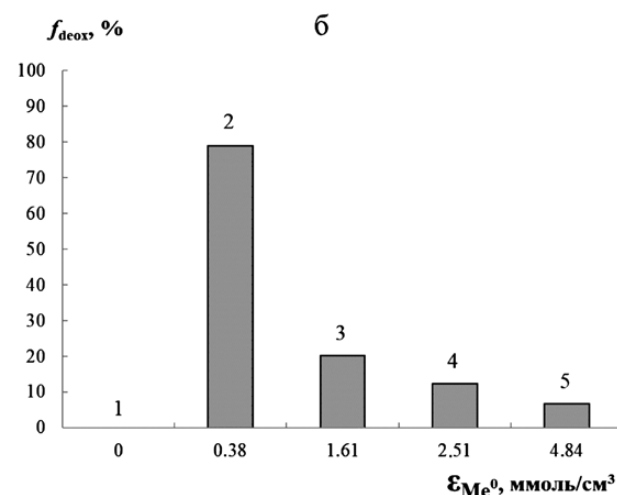
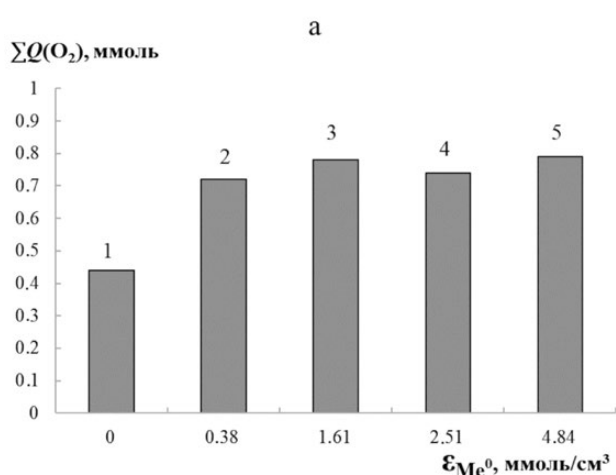
Нанокompозиты, число циклов осаждения металла	$\eta_T(\text{H}_2)$ , %	$\eta_T(\text{O}_2)$ , %	$f_{\text{деокс}}$ , %
$\text{Pd}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 1	58.0	42.0	78.9
$\text{Pd}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 3	63.0	37.0	20.2
$\text{Pd}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 5	67.7	32.3	12.3
$\text{Cu}^0$ -КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 10	73.0	27.0	6.8
КУ-23 ( $\text{H}^+$ ), 0	70.0	30.5	–

водорода. Удельное количество восстановленного кислорода при этом планомерно снижается с ростом емкости по палладию. По соответствующим зависимостям на рис. 4 можно сделать вывод, что для интенсификации процесса деоксигенации воды не требуется повышать количество металла в нанокompозите. Напротив, увеличение удельного содержания восстановленного кислорода будет происходить при малом количестве наночастиц металла, которые не объединены в агрегаты, а потому их поверхность характеризуется наибольшим доступом для адсорбции.

#### 4. Выводы

Синтезированы палладий- и медьсодержащие нанокompозиты с различной емкостью по металлическому компоненту, осажденному в макropористую сульфокатионообменную матрицу.

В сверхпредельном режиме поляризации на палладийсодержащих нанокompозитах концент-



**Рис. 4.** Гистограммы распределения количества удаленного кислорода  $\Sigma Q(\text{O}_2)$  (а) и коэффициента эффективности нанокompозитов для деоксигенации воды  $f_{\text{деокс}}$  от емкости по металлу (б): 1 – КУ-23( $\text{H}^+$ ), 2–4 –  $\text{Pd}^0$ -КУ-23( $\text{H}^+$ ); 5 –  $\text{Cu}^0$ -КУ-23( $\text{H}^+$ ). Условия эксперимента: высота зернистого слоя  $l = 1$  см, 1, 3, 5 и 10 циклов осаждения металла, скорость протока воды  $u = 0.23$  см/с, сила поляризующего тока  $I = 50$  мА,  $I/I_{\text{lim}} = 10$ ,  $I_{\text{lim}} = 5$  мА

рация кислорода, растворенного в проходящей через зернистый слой воде, снижается значительно по сравнению с предельным режимом. Помимо электровосстановления кислорода происходит образование адсорбированного водорода, вступающего в каталитическую реакцию с растворенным кислородом, а также физическое вытеснение кислорода газообразным водородом, что приводит к дополнительному снижению концентрации кислорода.

Удельное количество поглощенного кислорода возрастает при снижении содержания осажденного металла, что связано с уменьшением размера агрегатов наночастиц. С некоторым снижением эффективности возможно использование меди вместо палладия.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. *Справочник по технологии наночастиц*: пер. с англ. Хосокава М., Ноги К., Наито М., Йокояма Т. (ред.); А. Б. Ярославцев, С. Н. Максимовский (науч. ред.). М.: Научный мир; 2013. 727 с.
2. *Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Applications* X. Wang (ed.). New York: Nova Sc. Publ.; 2013. 422 p.
3. Волков В. В., Кравченко Т. А., Ролдугин В. И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода. *Успехи химии*. 2013;82(5): 465–482. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=qbqlmx>
4. Поволоцкая А. В., Поволоцкий А. В., Маньшина А. А. Гибридные наноструктуры: синтез, морфология, функциональные свойства. *Успехи химии*. 2015;84(6): 579–600. <https://doi.org/10.1070/RCR4487>
5. Lateef A., Nazzir R. Metal Nanocomposites: Synthesis, Characterization and their Applications. In book: *Science and applications of Tailored Nanostructures*. Ch. 12. Paolo Di Sia (ed.). Publisher: One central press; 2017. p. 239–256. Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/313634485>
6. Capek I. *Nanocomposite structures and dispersions*. Amsterdam: Elsevier; 2006. 301 p.
7. Proch S., Wirth M., White H. S., Anderson S. L. Strong effects of cluster size and air exposure on oxygen reduction and carbon oxidation electrocatalysis by size-selected Pt<sub>n</sub> (n ≤ 11) on glassy carbon electrodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135: 3073–3086. <https://doi.org/10.1021/ja309868z>
8. Nesselberger M., Roefzaad M., Hamou R F., ... Arenz M. The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters. *Nature Materials*. 2013;12: 919–924. <https://doi.org/10.1038/nmat3712>
9. *Nanoparticles and catalysis*. Astruc D. (ed.). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2008. 663 p.
10. Reske R., Mistry H., Beharfarid F., Roldan Cuenya B., Strasser P. Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(19): 6978–6986. <https://doi.org/10.1021/ja500328k>
11. Maillard F., Martin M., Gloaguen F., Léger J.-M. Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition. *Electrochimica Acta*. 2002;47(21): 3431–3440. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00279-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00279-7)
12. Полторак О. М. *Лекции по химической термодинамике*. М.: Высш. шк.; 1971. 256 с.
13. Ростовщикова Т. Н., Смирнов В. В., Кожевин В. М., Явсин Д. А., Гуревич С. А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами. *Российские нанотехнологии*. 2007;2(1–2): 47–60. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9321693>
14. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Haghi-Ashtiani P., Shaganov A. P., Dkhil B. Catalytic activity of carbon-supported Pt nanoelectrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115(13): 5429–5434. <https://doi.org/10.1021/jp1109477>
15. Forster R. J., Keane L. Nanoparticle–metallopolymer assemblies: charge percolation and redox properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;554–555: 345–354. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00258-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00258-4)
16. Шельдешов Н. В., Мельников С. С., Соловьёва Т. Т., ... Заболоцкий В. И. Влияние ионов и наночастиц серебра на свойства ионообменных материалов. *Электрохимия*. 2011;47(2): 213–221. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15599688>
17. Чайка М. Ю., Кравченко Т. А., Полянский Л. Н., Крысанов В. А. Электровосстановление кислорода на дисперсной меди в ионообменной матрице. *Электрохимия*. 2008;44(11): 1337–1344. Режим доступа: <https://elibrary.ru/itdvpm>
18. Ярославцев А. Б. Взаимосвязь свойств гибридных ионообменных мембран с размерами и природой частиц допанта. *Российские нанотехнологии*. 2012;7(9–10): 8–18. <https://doi.org/10.1134/S1995078012050175>
19. Gattrell M., MacDougall B. Reaction mechanisms of the O<sub>2</sub> reduction/evolution reaction. In book: *Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications*. Vol. 2. Part 5. *Electrocatalysis*. John Wiley & Sons; 2003. p. 443–464. <https://doi.org/10.1002/9780470974001.f205034>
20. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications*. J. Zhang (ed.). Springer; 2008. 1137 p.
21. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. *Коррозия и защита от коррозии*. / И. В. Семенова (ред.). М.: Физматлит; 2002. 336 с.
22. Волков В. В., Петрова И. В., Ярославцев А. Б., Терещенко Г. Ф. Глубокая очистка воды от растворенного

кислорода для микроэлектроники, электростанций и пищевой промышленности. Научно-информационный портал «Мембраны и мембранные технологии». Режим доступа: <http://memtech.ru/index.php/ru/glavnaya/publications/200-udalenie-kislорода-iz-vody>

23. СанПиН 2.1.3684-21 «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий». 66 с.

24. СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». 1143 с.

25. О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Российской Федерации в 2022 году: Государственный доклад. М.: Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2023. 368 с.

26. Доклад «О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Воронежской области в 2023 году». Воронеж: Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Воронежской области, 2024. 199 с.

27. Гурский В. С., Кирпиков Д. А., Харитонов Е. Ю., Цапко Ю. В., Яснев И. М. Каталитическое деоксигенирование воды высокой чистоты с использованием мембранных электродных блоков. *Журнал прикладной химии*. 2015;88(10): 1473–1477. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42826828>

28. Кирпиков Д. А., Пыхтеев О. Ю., Харитонов Е. Ю., Цапко Ю. В., Чистяков И. В., Гурский В. С. Устройство для электрохимической деоксигенации высокочистой воды. Патент РФ № 2494974, 2012. Опубл. 10.10.2013, бюл. № 28. 9 с. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=37517316>

29. Кравченко Т. А., Золотухина Е. В., Чайка М. Ю., Ярославцев А. Б. *Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник*. М.: Наука; 2013. 363 с. (на русск. яз.)

30. Фертикова Т. Е., Фертиков С. В., Исаева Е. М., Крысанов В. А., Кравченко Т. А. Новые нанокompозиты для глубокой деоксигенации воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(43): 614–625. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3682>

31. Вахнин Д. Д., Фертикова Т. Е., Полянский Л. Н., Козадеров О. А., Кравченко Т. А. Электродеоксигенация воды нанокompозитом, содержащим медные металлические наночастицы и ионообменную полимерную матрицу. *Российские нанотехнологии*. 2022;17(6): 799–806. <https://doi.org/10.56304/S1992722322060140>

32. Смоли ионообменные. Катиониты. Технические условия: ГОСТ 0298-2022. М.: ФГБУ «РСТ»; 2022. 16 с.

33. Кравченко Т. А., Калинин А. И., Полянский Л. Н., Конев Д. В. *Нанокompозиты металл-ионообменник*. М.: Наука; 2009. 392 с.

34. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия: Учебное пособие*. 3-е изд., испр. Санкт-Петербург: Издательство «Лань»; 2021. 672 с.

## Информация об авторах

Вахнин Дмитрий Дмитриевич, аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). [vakhnin.dima@rambler.ru](mailto:vakhnin.dima@rambler.ru)

Фертикова Татьяна Евгеньевна, к. м. н., доцент кафедры общей гигиены, Воронежский государственный медицинский университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4370-9197>  
[tefertikova@vrngmu.ru](mailto:tefertikova@vrngmu.ru)

Желтоухова Наталья Андреевна, магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). [zheltoukhova.natali@yandex.ru](mailto:zheltoukhova.natali@yandex.ru)

Кравченко Тамара Александровна, д. х. н., профессор, профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9214-7357>  
[krav2809837@yandex.ru](mailto:krav2809837@yandex.ru)

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, ведущий научный сотрудник Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>  
[ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)

Поступила в редакцию 28.01.2025; одобрена после рецензирования 14.02.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653.3

Научная специальность ВАК – 1.4.6. Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

## Моделирование нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля

Ф. А. Вдовенков, А. Н. Колосов, Г. А. Кузьменко, О. А. Козадеров✉

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** В данной работе устанавливается влияние шероховатости поверхности электрода на скорость нестационарного электрохимического процесса в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. Построена математическая модель электрохимического процесса, протекающего на электроде с шероховатой поверхностью и характеризующегося различным соотношением константы скорости стадии переноса заряда и коэффициента нестационарной объемной диффузии.

**Экспериментальная часть:** С применением численного метода конечно-элементного моделирования получены хроноамперограммы нестационарного электрохимического процесса в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля на электродах с различными профилями поверхностей, заданных гармоническими и фрактальными функциями. Рассчитаны транзиенты функции шероховатости и определены границы переходной области, в пределах которой она изменяется от значения, равного фактору шероховатости поверхности, до единицы. Найдено, что форма хроноамперограммы сложным образом зависит как от геометрических характеристик шероховатой поверхности, так и от соотношения диффузионно-кинетических параметров процесса. При относительно малых временах скорость брутто-процесса равна скорости переноса заряда при данном потенциале и пропорциональна фактору шероховатости. При относительно больших временах хроноамперограмма переходит в кривую спада тока диффузионно-контролируемого процесса, при этом влияние шероховатости является уже нелинейным и проявляется только при относительно малых временах процесса: в этих условиях толщина диффузионного слоя намного меньше размера неровностей, и скорость процесса на шероховатом электроде пропорциональна истинной площади поверхности и фактору шероховатости.

**Выводы:** Положение переходной области зависит от значения константы скорости стадии переноса заряда: в случае замедленной кинетической стадии переход проявляется при все больших временах и постепенно уширяется, при этом зависит от формы неровности.

**Ключевые слова:** электродный процесс, смешанная кинетика, фактор шероховатости, хроноамперограмма, метод конечных элементов, функция шероховатости, гармонический профиль, фрактальная функция

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025–2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

**Для цитирования:** Вдовенков Ф. А., Колосов А. Н., Кузьменко Г. А., Козадеров О. А. Моделирование нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 592–605. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

**For citation:** Vdovenkov F. A., Kolosov A. N., Kuzmenko G. A., Kozaderov O. A. Simulation of a non-stationary electrochemical process on rough electrodes under mixed kinetic-diffusion control *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 592–605. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: [ok@chem.vsu.ru](mailto:ok@chem.vsu.ru)

© Вдовенков Ф. А., Колосов А. Н., Кузьменко Г. А., Козадеров О. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Морфологическая нерегулярность, или геометрическая неоднородность поверхности электрода – один из важнейших факторов, влияющих на кинетику электрохимических процессов. Форма, размер и распределение неровностей по межфазной границе электрод/раствор имеет как практическое, так и фундаментальное значение. Например, в микроэлектронике они сильно влияют на эффективность и режимы реализации TSV-технологии (through silicon vias), когда требуется осуществить равномерное электроосаждение меди на электрод сложной макрогеометрической конфигурации [1, 2]. Как в теоретической, так и в прикладной электрохимии важную роль играет, прежде всего, микрогеометрия поверхности, или шероховатость электрода [3]. Наиболее сложным образом эффект шероховатости проявляется в случае третичного распределения тока, когда в электрохимической системе формируются градиенты концентрации, и стадия массопереноса вносит существенный вклад в скорость многостадийного гетерогенного электродного процесса. При изучении кинетики таких процессов на твёрдых электродах необходимо принимать во внимание, что их фактор шероховатости всегда отличается от единицы, поскольку независимо от предварительной обработки их поверхность является шероховатой. Фактор шероховатости  $f_r$  представляет собой отношение истинной площади  $S$ , которая равна сумме площадей всех неровностей, к геометрической (видимой) площади  $S_g$  соответствующей проекции границы электрода [4]:

$$f_r = S/S_g. \quad (1)$$

Как следствие, экстенсивные параметры электродной реакции, коррозионных процессов, двойного электрического слоя и адсорбции пропорциональны площади границы раздела электрод/раствор. При этом влияние шероховатости на такие параметры зачастую оказывается весьма существенным. Так, в двойнослойных явлениях шероховатость электрода приводит к значительному увеличению накопленного заряда [5] и существенно снижает межфазное сопротивление [6], вследствие чего сильно шероховатые электроды являются перспективными для использования в технологии суперконденсаторов [7], где увеличение плотности энергии имеет решающее значение. Для снижения эффективности коррозионного процесса, напротив, важным является снижение шероховатости поверхности электрода [8–11].

Для корректного сопоставления экстенсивных электрохимических параметров различных систем и процессов между собой они должны быть, вообще говоря, нормированы на площадь границы раздела электрод/раствор. Однако процедура такой нормировки не является тривиальной, особенно в случае нестационарных электрохимических измерений, и далеко не всегда сводится к простому делению на площадь истинной поверхности электрода  $S > S_g$ , а нормировка на площадь видимой поверхности вообще применима только в случае жидких электродов, так как лишь они являются идеально гладкими, поэтому для них  $S = S_g$ . В работах [12–14] нами теоретически обоснован и разработан алгоритм учета эффекта нефрактальной, фрактальной и статистически нерегулярной шероховатости в кинетике диффузионно-контролируемых процессов. В рамках ряда теоретических моделей, описывающих электродный процесс, когда замедленной стадией является диффузионный массоперенос, а стадия переноса заряда является очень быстрой, показано, что определяющую роль при этом играет соотношение толщины диффузионного слоя и среднего размера неровностей шероховатой поверхности. Следует отметить, что большинство имеющихся в литературе теоретических моделей в нестационарных системах с шероховатыми электродами развиты именно для обратимых электродных процессов, лимитирующей стадией которых является диффузионный массоперенос [15–17].

Однако зачастую кинетика электродных процессов не является сугубо диффузионной и/или эффект шероховатости не сводится лишь к геометрическому увеличению площади электрохимически активной поверхности. Например, использование шероховатых электродов-датчиков позволяет обеспечить более высокую чувствительность электрохимических сенсоров не только из-за роста площади [18, 19], но и активности поверхности, которая в случае шероховатой оказывается обычно выше из-за роста числа активных центров [20] либо определенных функциональных групп [21]. Особую роль играет такое двойственное влияние шероховатости в кинетике электрокаталитических процессов, поскольку корректная оценка свойств электрокатализатора требует разделения двух эффектов: 1) повышения уровня его активности в той или иной электродной реакции, и 2) экстенсивного роста силы тока за счет увеличения истинной площади поверхности электрода. В противном

случае оценка электрокаталитической активности может приводить к некорректным результатам, поскольку плотность тока после нормировки на истинную площадь поверхности может оказаться неизменной по сравнению с гладким электродом [22]. Поэтому актуальной является задача по выделению сугубо геометрического эффекта шероховатости при изучении электрохимических процессов, протекающих в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля, когда сопоставимы скорости кинетической и диффузионной стадий.

Спектр практически значимых электрохимических процессов, протекающих в таком режиме, достаточно широк, и для многих из них выявлено заметное влияние шероховатости на кинетику процесса. Так, морфологически чувствительным является сложный многостадийный процесс катодного восстановления  $\text{CO}_2$ , для которого в работах [23, 24] установлено повышение эффективности электрохимического превращения углекислого газа в муравьиную кислоту при увеличении шероховатости электрода. Однако процедура корректного учета геометрической шероховатости для таких процессов с применением нестационарных электрохимических методов (хроноамперо-, хронопотенцио-, хроновольтамперометрии) не разработана, поскольку не решены соответствующие диффузионно-кинетические задачи при различном соотношении константы скорости и коэффициента диффузии, определяющем вклады кинетической и диффузионной стадий в общую скорость электрохимического процесса, протекающего на поверхности шероховатого электрода.

Цель работы: установить влияние шероховатости поверхности электрода на скорость нестационарного электрохимического процесса в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля в потенциостатических условиях поляризации.

Задачи работы:

1. Рассчитать хроноамперограммы электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанной кинетики на идеально гладкой плоской поверхности электрода, а также на поверхности с гармоническими и фрактальными профилями с заданным фактором шероховатости при различном соотношении коэффициента диффузии и константы скорости кинетической стадии.

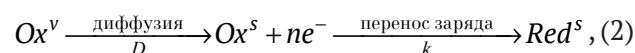
2. Рассчитать функции шероховатости для исследуемых профилей поверхности электрода и

различных соотношений коэффициента диффузии и константы скорости кинетической стадии.

3. Сопоставлением функций шероховатости, полученных для различных профилей поверхности, выявить роль формы неровностей поверхности гармонического или фрактального типа, фактора шероховатости поверхности, а также соотношения вкладов диффузионной и электрохимической стадий, в потенциостатическом токовом транзiente электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля.

## 2. Постановка диффузионно-кинетической задачи и метод вычислительного эксперимента

Основной задачей моделирования являлся поиск пространственно-временного концентрационного профиля электрохимически активного диффузанта  $\text{Ox}$  – участника двухстадийного электродного процесса:



протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на шероховатой ( $f_r = \text{const}$ ) границе раздела электрод/раствор. Стадии нестационарного диффузионного массопереноса и переноса заряда количественно характеризуются определенными значениями коэффициента диффузии  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) и константы скорости переноса заряда  $k$  ( $\text{см}/\text{с}$ ) соответственно. По соотношению этих параметров, точнее, по значению безразмерного комплексного параметра  $k^2t/D$  в случае идеально гладкого плоского электрода можно судить о вкладе той или иной стадии в кинетику процесса. Соответствующая зависимость скорости процесса (1) от времени, выраженная в токовых единицах (хроноамперограмма), для потенциостатических условий электродной поляризации, т. е. при постоянном перенапряжении  $\eta = \text{const}$ , описывается следующим выражением [25]:

$$i(t)_{\text{flat}} = nFkc^v \cdot \exp(k^2t/D) \cdot \text{erfc}(kt^{1/2}/D^{1/2}). (3)$$

Здесь  $F$  – число Фарадея (96485 Кл/моль),  $c^v$  – объемная (исходная) концентрация  $\text{Ox}$  в растворе электролита. В предельном случае, когда константа скорости стадии переноса заряда (и пропорциональный ей ток обмена) очень велика, т. е. параметр  $k^2t/D \gg 1$ , на второй стадии электродного процесса (2) быстро устанавливается равновесие, поэтому скорость в целом определяется диффузионным массопереносом,

а хроноамперограмма описывается уравнением Коттрелла [25]:

$$i(t)_{\text{Cottrell}} = \frac{nFD^{1/2}c^v}{(\pi t)^{1/2}}. \quad (3a)$$

Напротив, если замедленной является кинетическая стадия, что выполняется при весьма малых значениях параметра  $k^2t/D \ll 1$ , то скорость электродного процесса не меняется во времени, а определяется заданным значением перенапряжения:

$$i(\eta) = nFk(\eta)c^v. \quad (3б)$$

В настоящей работе рассчитывали хроноамперограммы процесса (2) в широком интервале значений  $k^2t/D$  для электродов с шероховатой поверхностью. При этом шероховатую межфазную границу представляли в виде двумерного поверхностного гофра трех различных типов: нефрактального, фрактального и статистически нерегулярного. Нефрактальные поверхностные профили (синусоидальный, пилообразный, трапециидальный, систему одиночных выступов) моделировали различными гармоническими функциями с характеристичной длиной волны  $\lambda$ , равной расстоянию между соседними неровностями [13]. Фрактальные поверхностные профили моделировали с использованием диапазонно ограниченной непрерывной модифицированной одномерной функции Вейерштрасса [3, 14, 26, 27]. Статистически нерегулярный профиль поверхности, моделируемый в работе с применением случайной фрактальной функции Вейерштрасса-Мандельброта [14, 28, 29], наиболее точно отражает реальную поверхность твердого электрода. Особенностью как фрактальной, так и статистически нерегулярной поверхностей является дисперсия характеристичных длин волн неровностей в диапазоне от минимальной  $\lambda_{\min}$  до максимальной  $\lambda_{\max}$ , присущая подавляющему большинству твердых поверхностей. Методика математического моделирования исследованных профилей поверхностей подробно описана в работах [13, 14].

В качестве модельной электрохимической системы рассматривается раствор электролита с объемной концентрацией диффузанта  $c^v$ , подвергающегося электрохимическому превращению по схеме (2) в условиях потенциостатической катодной поляризации. Концентрация диффузанта в таком случае подчиняется дифференциальному уравнению второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \quad (4)$$

с начальным условием

$$c|_{t=0} = c^v \quad (5)$$

и первым граничным условием

$$c|_{z \rightarrow \infty} = c^v. \quad (6)$$

Предполагали, что стадия переноса заряда является необратимой ( $\bar{k} \gg \bar{k}'$ ), т. е. окисление *Red* не оказывает влияния на общую скорость процесса. В таком случае справедливо второе граничное условие, записанное в следующей форме:

$$D \frac{\partial c}{\partial \bar{n}} \Big|_S = kc_S, \quad (7)$$

которое представляет собой условие непрерывности потока на межфазной границе ( $S$ ) и подразумевает равенство скорости переноса заряда  $v = kc_S$  и плотности диффузионного потока

$$j(t) \Big|_S = D \frac{\partial c}{\partial \bar{n}} \Big|_S \quad \text{вдоль нормали к поверхности } (\bar{n}).$$

Плотность потока  $j(t) \Big|_S$  рассчитывали численным методом конечных элементов [30] на единицу геометрической площади поверхности электрода с использованием программной платформы COMSOL Multiphysics [31–34] для следующих значений параметров процесса: объёмная концентрация диффузанта  $c^v = 1$  моль/м<sup>3</sup>; число электронов  $n = 1$ ; температура 298 К; коэффициент диффузии:  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с; перенапряжение:  $-0,1$  В; расстояние между соседними неровностями (характеристичная длина волны профиля) шероховатого электрода  $\lambda = 10^{-3}$  м. Значение константы скорости переноса заряда варьировали в широком интервале от  $10^{-8}$  до 1 см/с. Расчет плотности тока вели по формуле:

$$i(t)_{\text{rough}} = nF j(t) \Big|_S. \quad (8)$$

Анализ влияния морфологической неоднородности поверхности электрода на смешанную кинетику электрохимического процесса (2) проводили с использованием функции шероховатости:

$$\Phi = \frac{i(t)_{\text{rough}}}{i(t)_{\text{flat}}}. \quad (9)$$

Здесь  $i(t)_{\text{flat}}$  – плотность тока, рассчитанная по формуле (3),  $i(t)_{\text{rough}}$  – плотность тока, найденная

в Comsol Multiphysics численным моделированием. Очевидно, что если  $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}}$ , то функция шероховатости равна фактору шероховатости  $f_s$ , который определяется по формуле (1). Транзиент плотности тока  $i(t)_{\text{rough}}$  численно рассчитывали при различном значении размерно-кинетического комплекса:

$$k_D = \frac{k}{D} \lambda, \quad (10)$$

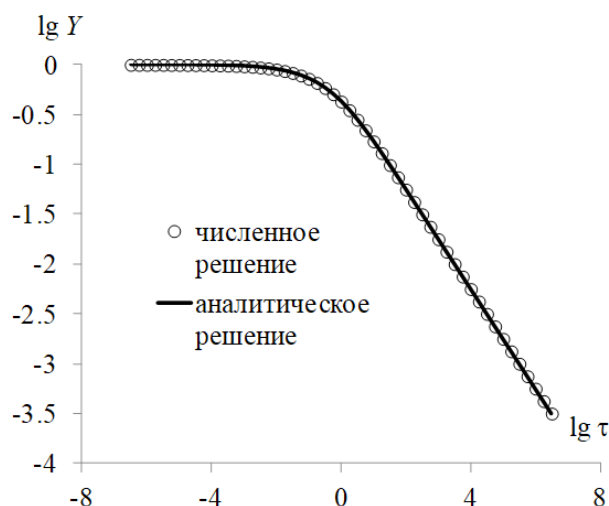
по значению которого можно судить о соотношении вкладов диффузионной и кинетической стадий в скорость брутто-процесса в случае шероховатых электродов. Транзиент функции шероховатости представлен в безразмерных координатах  $\varphi - Dt/\lambda^2$ , что позволяет определить, во сколько раз в данный момент времени скорость процесса (2) на морфологически неоднородном электроде из-за наличия на нем неровностей, выше по сравнению с идеально гладким плоским электродом. Использование функции шероховатости и безразмерных параметров системы ( $k_D$ ,  $Dt/\lambda^2$ ,  $k^2t/D$ ) позволяет оценить роль шероховатости в кинетике электрохимических процессов, протекающих в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля, при различном соотношении вкладов стадий диффузионного массопереноса и переноса заряда в общую скорость процесса. Относительный вклад той или иной стадии определяется значением размерно-кинетического

комплекса  $k_D$ , при предельных значениях которого реализуется диффузионный ( $k_D \gg 1$ ) либо кинетический ( $k_D \ll 1$ ) контроль. В настоящей работе моделирование проведено в широком интервале значений  $k_D$  от  $10^{-3}$  до  $10^5$ .

На предварительном этапе, на примере идеально гладкого плоского электрода проведена проверка адекватности результатов численного моделирования путем сравнения с известным точным решением, описываемым математической функцией (3), полученной в [25] аналитическим методом интегральных преобразований Лапласа. На рис. 1 представлены логарифмические безразмерные  $Y, \tau$ -хроноамперограммы ( $Y = \frac{i}{nFkc^v}$ ,  $\tau = Dt/\lambda^2$ ) для электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на идеально гладком плоском электроде, полученные по уравнению (3) (сплошные линии), а также рассчитанные методом конечных элементов в программе COMSOL Multiphysics (маркеры). Как и следовало ожидать, расчетные хроноамперограммы, перестроенные в билиннейных координатах, имеют два линейных участка. Первый участок параллелен оси абсцисс и отвечает замедленной стадии переноса заряда и формуле (3б). Второй участок имеет наклон  $d \lg Y / d \lg \tau = -1/2$ , что отвечает замедленной стадии диффузии и уравнению Коттрелла (3а). Расчёт показал, что результаты, полученные двумя методами: аналитически и численно, – полностью совпадают, что позволяет использовать данный подход для более сложных систем с шероховатой границей раздела электрод/раствор.

### 3. Результаты и обсуждение

**Гармоническая шероховатость.** Типичные хронограммы функции шероховатости для электродов, поверхность которых моделируется гармоническими функциями, представлены на рис. 2. Оказалось, что при относительно больших значениях размерно-кинетического комплекса  $k_D \geq 1$  кривая совпадает с аналогичной зависимостью, полученной ранее для процессов, контролируемых стадией нестационарного диффузионного массопереноса [13]. Такая ситуация реализуется при высоких значениях константы скорости стадии переноса заряда и/или низких значениях коэффициента диффузии. Форма хронограммы при этом является достаточно показательной: при значениях безразмерного времени  $Dt/\lambda^2 < 10^{-3}$  функция ше-



**Рис. 1.** Хроноамперограммы нестационарного электрохимического процесса (1) на плоском электроде, полученные численным и аналитическим методами для режима смешанного транспортно-кинетического контроля

роховатости  $\phi$  равна фактору шероховатости  $f_r$  (формула (1)). Это означает, что плотность тока на шероховатом электроде в  $f_r$  раз выше, чем на плоском электроде, т. е.  $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}} \cdot f_r$ , а потому в данном случае для корректной оценки скорости процесса необходима дополнительная нормировка экспериментального значения плотности тока на фактор шероховатости. Если же  $Dt/\lambda^2 > 1$ , то функция шероховатости равна единице, следовательно,  $i(t)_{\text{rough}} = i(t)_{\text{flat}}$ , и учет шероховатости не требуется.

В другом предельном случае, когда значение размерно-кинетического комплекса  $k_D$  очень мало (кривая 1 на рис. 2), в течение всего периода нестационарных измерений функция шероховатости равна фактору шероховатости. Как и следовало ожидать, если кинетика процесса является сугубо электрохимической ( $k_D \ll 1$ ), плотность тока всегда должна быть нормирована на фактор шероховатости.

Положение и форма хронограмм функции шероховатости при промежуточных значениях размерно-кинетического комплекса  $k_D$ , т. е. для смешанно-кинетического режима, зависит от соотношения константы скорости переноса заряда и коэффициента диффузии, следовательно, от вклада той или иной стадии в скорость электрохимического процесса. При увеличении константы скорости  $k$ , т. е. при ускорении кинетической стадии на хронограмме функции шероховатости появляется переходная область, положение и протяженность которой зависит от размерно-кинетического комплекса  $k_D$ : при его снижении переходная область проявляется, во-первых, при всё больших временах, а во-вторых, постепенно уширяется. Данный эффект подтверждается и при анализе аналогичных зависимостей

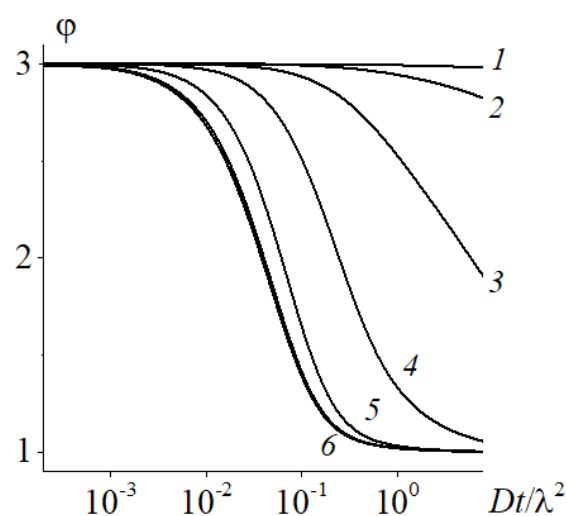


Рис. 2. Хронограммы функции шероховатости для нестационарного электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на электроде с синусоидальной поверхностью ( $f_r = 3$ ) при различных значениях размерно-кинетического комплекса  $k_D = 10^{-5}$  (1),  $10^{-4}$  (2),  $10^{-3}$  (3),  $10^{-2}$  (4),  $10^{-1}$  (5),  $\geq 1$  (6)

функции шероховатости от времени, найденных для разных факторов гармонической шероховатости (рис. 3). При этом видно, что чем выше  $f_r$ , тем больше значение функции шероховатости при малых временах. В свою очередь, при снижении  $k_D$  область постоянства функции шероховатости заметно уширяется.

Поскольку функция шероховатости представляет собой отношение токов на шероховатом и плоском электродах, описанные эффекты находят отражение в форме хроноамперограмм, которые приведены на рис. 4 для различных значений размерно-кинетического комплекса  $k_D$  в

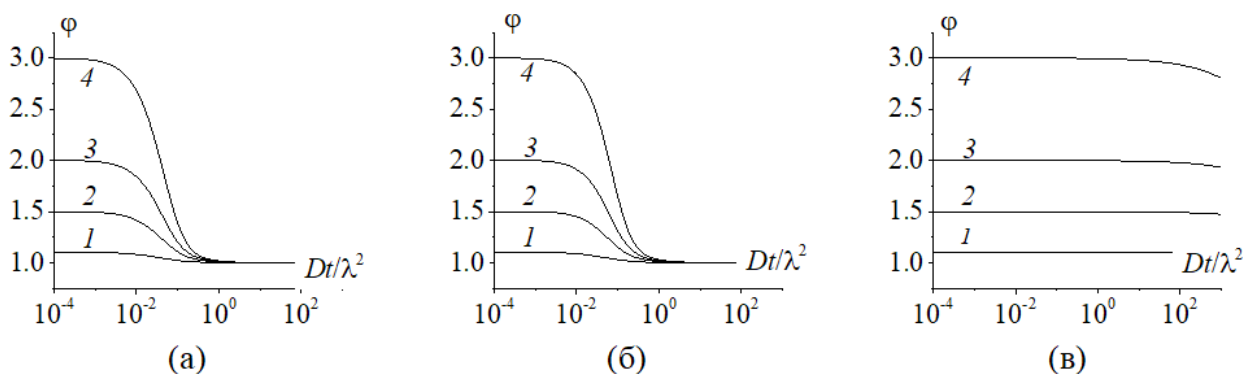
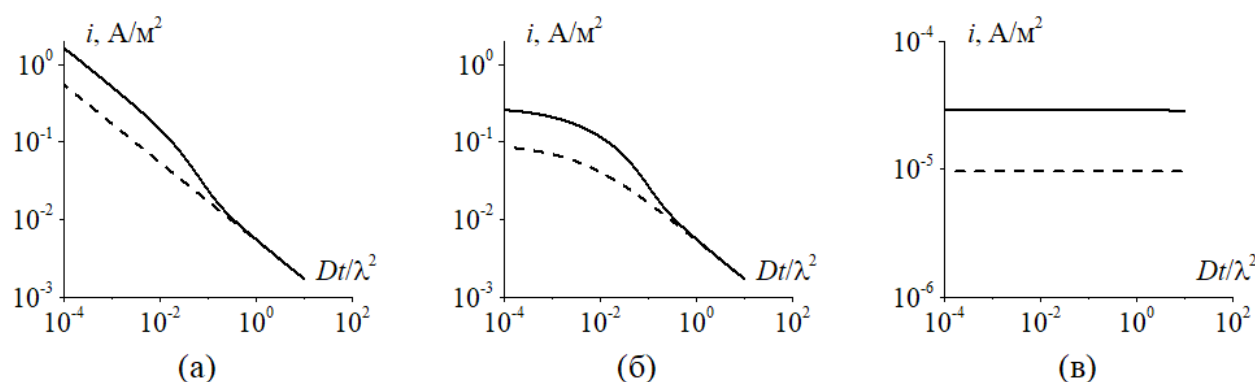


Рис. 3. Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для синусоидального профиля поверхности при различных значениях фактора шероховатости  $f_r = 1.1$  (1), 1.5 (2), 2.0 (3), 3.0 (4) и размерно-кинетического комплекса  $k_D = 10^5$  (а), 10 (б),  $10^{-3}$  (в)



**Рис. 4.** Хроноамперограммы нестационарного электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на электроде с синусоидальной поверхностью ( $f_r = 3$ ) при различных значениях размерно-кинетического комплекса  $k_D = 10^5$  (а), 10 (б),  $10^{-3}$  (в). Пунктир – хроноамперограммы для идеального гладкого плоского электрода

сравнении с аналогичными кривыми для идеально гладкого плоского электрода.

Видно, что если  $k_D \gg 1$  (диффузионная кинетика, рис. 4а), то хроноамперограмма во всем диапазоне времен представляет собой кривую спада тока, частично (при малых и больших временах) спрямляющуюся в двойных логарифмических координатах в наклонном  $d \lg i / d \lg t = -1/2$ , что отвечает уравнению Коттрелла (3а). При этом в области малых времен токи на шероховатом электроде в  $f_r$  раз выше, чем на плоском, а при больших временах кривые для обоих электродов, напротив, совпадают.

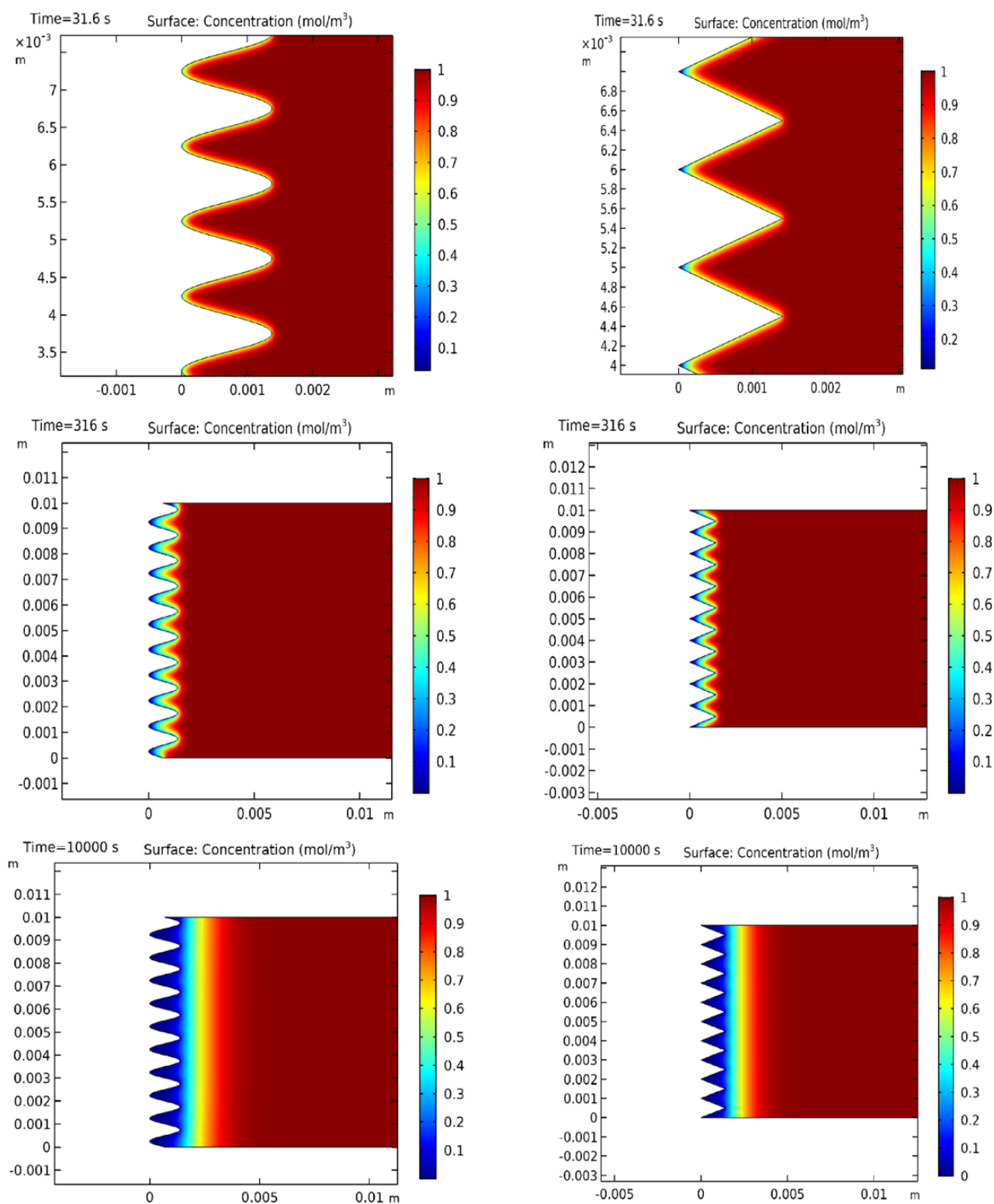
Если же  $k_D \ll 1$  (электрохимическая кинетика, рис. 4в), то практически во всем интервале времен процесс протекает в режиме кинетического контроля, поэтому плотность тока принимает постоянное значение, отвечающее заданному перенапряжению. При этом отношение токов на шероховатом и плоском электродах равно фактору шероховатости в течение всего периода нестационарных измерений.

В промежуточной области значений размерно-кинетического комплекса  $k_D$  хроноамперограмма принимает наиболее сложный и нетривиальный вид. При малых временах хроноамперограммы как на шероховатом, так и на плоском электродах являются нелинейными в двойных логарифмических координатах, поскольку реализуется режим смешанного транспортно-кинетического контроля. Участок относительного постоянства  $i$ , когда вклад стадии переноса заряда в кинетику процесса достаточно велик, сменяется спадом тока, вызванным нарастанием концентрационной поляризации. Отношение токов на шероховатом и плоском электродах в данном

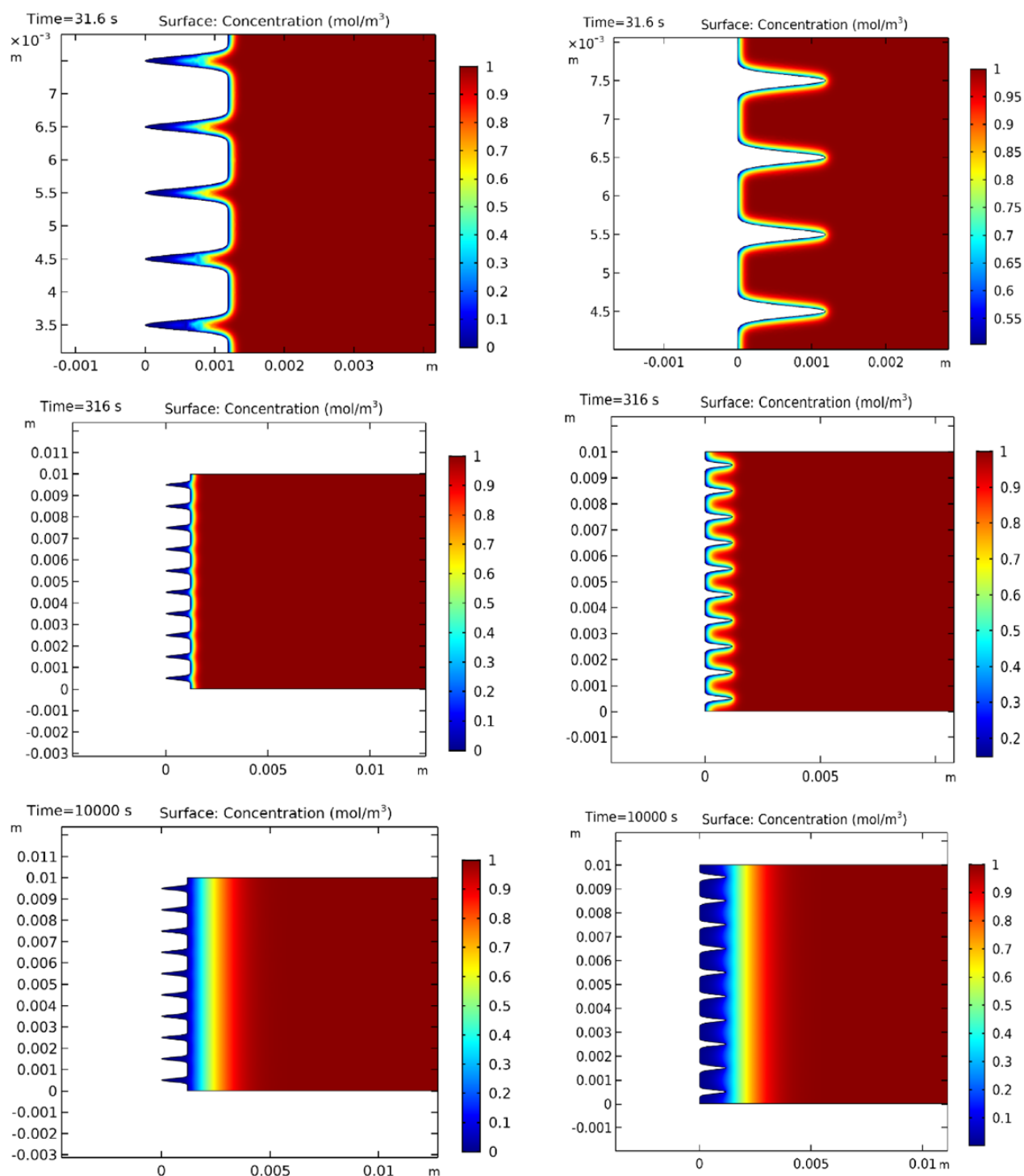
временном интервале равно фактору шероховатости. Со временем билогарифмические кривые шероховатого и плоского электродов постепенно сходятся, поскольку вклад кинетической стадии снижается. При больших временах обе хроноамперограммы совпадают и линеаризуются в соответствии с уравнением Коттрелла (3а): контроль полностью переходит к стадии диффузионного массопереноса.

Таким образом, при изучении кинетики процессов, характеризующихся сопоставимыми скоростями диффузионной и кинетической стадий на твердых шероховатых электродах, нужно принимать во внимание сложное, нелинейное и нестационарное влияние шероховатости электрода на плотность тока, регистрируемого в ходе эксперимента. Как следствие, процедура нормировки на фактор шероховатости не всегда сводится к простому делению на фактор шероховатости, а при определенных условиях вообще не является необходимой. Корректный учет эффекта шероховатости в таких случаях требует предварительной оценки значения  $k_D$ , а значит, тока обмена, коэффициента диффузии и среднего размера неровностей.

Потенциостатический отклик шероховатого электрода, на поверхности которого протекает процесс (2), может быть интерпретирован с привлечением данных о распределении концентрации вблизи шероховатой границы раздела электрод/раствор. На рис. 5 и 6 показаны концентрационные профили электроактивного диффузанта Ох, рассчитанные для значения размерно-кинетического комплекса  $k_D = 10$  в интервале времен  $t$  от 30 до  $10^4$  с, т. е. в широком диапазоне значений комплексного диффузион-



**Рис. 5.** Концентрационное поле диффузанта, формирующееся вблизи синусоидальной и пилообразной поверхности ( $f_r = 3$ ) в ходе нестационарного потенциостатического процесса в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля при различных временах. Размерно-кинетический комплекс  $k_D = 10$



**Рис. 6.** Концентрационное поле диффузанта, формирующееся вблизи одиночных выступов и трапецидальной поверхности ( $f_r = 3$ ) в ходе нестационарного потенциостатического процесса в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля при различных временах. Размерно-кинетический комплекс  $k_D = 10$

но-кинетического параметра  $k^2t/D$  от 0.3 до  $10^2$ . Видно, что только при малых временах диффузионный фронт полностью повторяет профиль поверхности, а со временем чувствительность к неровностям нивелируется, а диффузионный фронт сглаживается. Как следствие, лишь при  $k^2t/D < 1$  плотность диффузионного потока, а значит, и плотность тока, должны быть нормированы на фактор шероховатости. Очевидно, что такая ситуация может быть реализована и в достаточно широком интервале времен, но только если константа скорости переноса заряда настолько мала, что электродный процесс (2) практически полностью контролируется электрохимической стадией, как и наблюдается на рис. 4в.

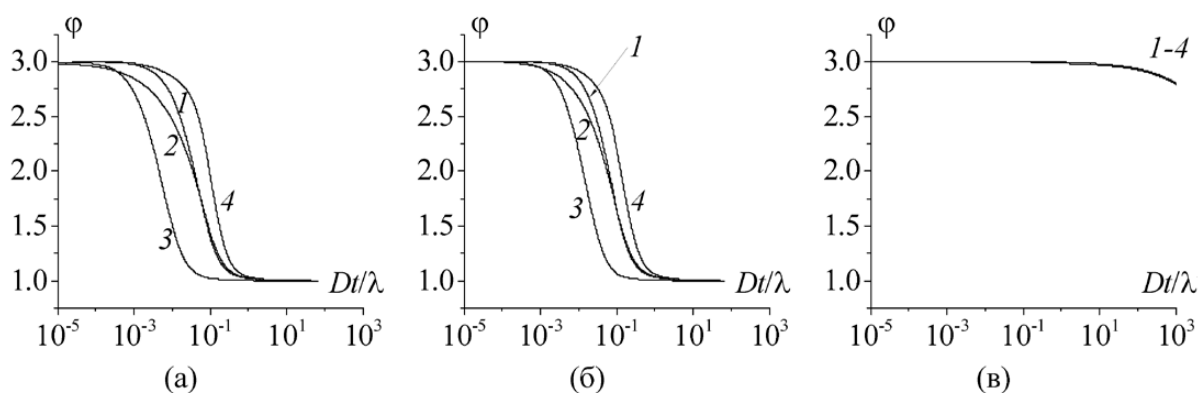
Сравнительный анализ показал, что различие транзиентов функций шероховатости разного гармонического типа является достаточно заметным (рис. 7), хотя и снижается с уменьшением размерно-кинетического комплекса  $k_D$ . При  $k_D \ll 1$  хронограммы совпадают, что свидетельствует о том, что в условиях сугубо электрохимического контроля определяющую роль играет не форма микронеровностей, а макрогеометрическая величина – фактор шероховатости. Учитывая, что реальный профиль поверхности твердого электрода обычно представляет собой набор гармоник различного размера и формы, было проведено моделирование эффекта шероховатости с применением фрактальной и статистически нерегулярной функций. Дело в том, что их использование позволяет максимально реалистично описать морфологию границы раздела электрод/раствор [14], поскольку профили, построенные по данным математическим функциям, представляют собой комбинацию различных

неровностей, средний латеральный размер которых лежит в заданном интервале от  $\lambda_{\min}$  до  $\lambda_{\max}$ .

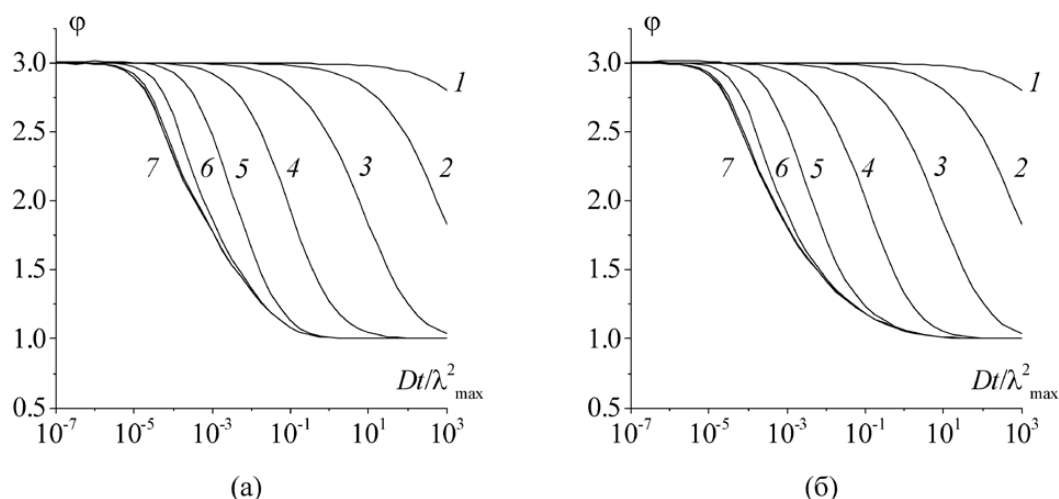
*Фрактальная и статистически нерегулярная шероховатость.* На рис. 8 показаны хронограммы функции шероховатости для нестационарного электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на модельных поверхностях, заданных фрактальной функцией Вейерштрасса и статистически шероховатой функцией Вейерштрасса–Мальденброта. Как и в случае процесса на поверхностях гармонического типа, при относительно малых значениях  $k_D$  на кривых спада тока формируется горизонтальный участок, в пределах которого функция  $\varphi = f_r$ . Протяжённость данного участка растёт с уменьшением  $k_D$ , т. е. при уменьшении константы скорости стадии переноса заряда и/или увеличении коэффициента диффузии.

Отличительной особенностью хронограмм функций шероховатости для фрактальной и статистически нерегулярной поверхности является значительное уширение переходной области по сравнению с шероховатыми электродами с поверхностью гармонического типа. Данный эффект, по-видимому, обусловлен наличием на поверхности неровностей различного размера. Действительно, среднее расстояние между соседними неровностями в случае как фрактальной, так и статистически нерегулярной поверхности лежит в интервале  $\lambda_{\min} < \lambda < \lambda_{\max}$  [14], в то время как гармонические профили характеризуются отсутствием распределения неровностей по их размеру ( $\lambda = \text{const}$ ).

Данный эффект можно объяснить, анализируя концентрационные профили электрохимически активного диффузанта вблизи фракталь-



**Рис. 7.** Транзиенты функции шероховатости, рассчитанные для различных гармонических профилей поверхности: синусоидального (1), пилообразного (2), трапециoidalного (3), системы одиночных выступов (4) с фактором шероховатости  $f_r = 3$  для значений размерно-кинетического комплекса  $k_D = 10^5$  (а), 10 (б),  $10^{-3}$  (в)



**Рис. 8.** Транзиенты функции шероховатости ( $f_r = 3.0$ ), рассчитанные для фрактальной (а) и статистически нерегулярной (б) поверхности при различных значениях размерно-кинетического комплекса  $k_D = 10^{-3}$  (1),  $10^{-2}$  (2),  $10^{-1}$  (3), 1 (4),  $10^1$  (5),  $10^2$  (6),  $\geq 10^3$  (7)

ной и статистически нерегулярной поверхности электрода, рассчитанные для  $k_D = 10$  в интервале времен  $t$  от 0.5 до  $5 \cdot 10^4$  с, т. е. в широком диапазоне значений диффузионно-кинетического параметра  $k^2 t/D$  (рис. 9). Видно, что при малых временах диффузионный фронт полностью повторяет профиль поверхности с минимальной длиной волны ( $\lambda_{\min}$ ). Однако со временем чувствительность к таким неровностям снижается, в связи с чем диффузионный фронт постепенно сглаживается, принимая форму более длинноволновой гармоник, пока в определенный момент не совпадет по форме с профилем с максимальной длиной волны ( $\lambda_{\max}$ ), после чего достаточно быстро становится плоским.

Описанные изменения формы диффузионного фронта приводят к постепенному снижению его площади, а следовательно, потока и функции шероховатости во времени. В отличие от  $\lambda$ , полученных для поверхностей, заданных гармоническими функциями, переходный участок в случае профилей Вейерштрасса и Вейерштрасса–Мандельброта характеризуется значительным уширением не только при низких  $k_D$ , отвечающих сугубо электрохимической кинетике процесса (2), но и при значениях размерно-кинетического комплекса, справедливых для диффузионного контроля. Кроме того, снижение константы скорости стадии переноса заряда приводит к существенному смещению переходного участка в область больших времен.

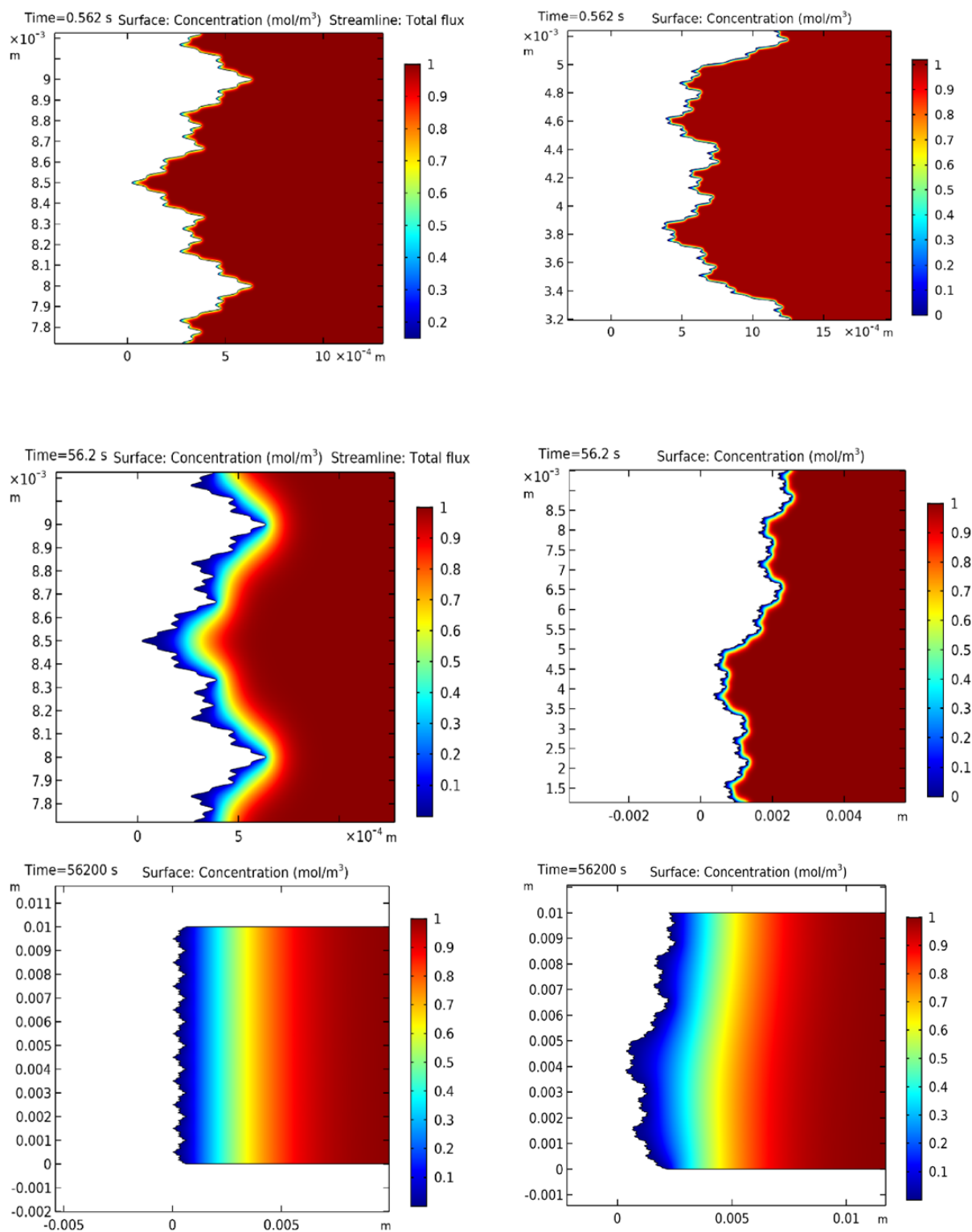
Таким образом, эффект шероховатости в кинетике электрохимических процессов, для кото-

рых характерен смешанный транспортно-кинетический контроль, оказывается намного более сложным, нежели в случаях сугубо диффузионной или электрохимической кинетики. Характеристическим критерием для корректной оценки влияния шероховатости на кинетику таких процессов является, прежде всего, размерно-кинетический комплекс  $k_D = \frac{k}{D} \lambda$ . Наиболее

простым является учет эффекта шероховатости, когда  $k_D \ll 1$ , т. е. стадия переноса заряда является лимитирующей. В таком случае плотность тока обязательно должна быть нормирована на фактор шероховатости поверхности электрода. В случае же, если электрохимическая стадия и стадия диффузионного массопереноса протекают с сопоставимыми скоростями ( $k_D \geq 1$ ), либо диффузия замедлена по сравнению с переносом заряда ( $k_D \gg 1$ ), учет шероховатости сводится к делению плотности тока на фактор шероховатости только при весьма малых временах, иначе требуется оценка функции шероховатости в данный момент времени.

#### 4. Заключение

1. Методом численного конечно-элементного моделирования рассчитаны концентрационные профили электроактивного диффузанта и получены хроноамперограммы электрохимического процесса, протекающего в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля на шероховатых поверхностях, описываемых различными гармоническими и фрактальными



**Рис. 9.** Концентрационное поле диффузанта, формирующееся вблизи фрактальной и статистически шероховатой поверхности ( $f_r = 3$ ) в ходе нестационарного потенциостатического процесса в режиме смешанного транспортно-кинетического контроля при различных временах. Размерно-кинетический комплекс  $k_D = 10$

ми функциями с заданным фактором шероховатости при различном соотношении константах скорости кинетической стадии электрохимического процесса.

2. Форма хроноамперограммы электрохимического процесса в смешанном диффузионно-кинетическом режиме зависит как от характеристик шероховатой поверхности (фактор шероховатости, средний размер неровностей), так и от соотношения константы скорости стадии переноса заряда и коэффициента диффузии. При малых временах скорость брутто-процесса равна скорости переноса заряда при данном потенциале. При больших временах хроноамперограмма совпадает с кривой диффузионно-контролируемого процесса, что объясняется переходом от кинетического к диффузионному режиму электрохимического процесса.

3. Влияние шероховатости проявляется только при относительно малых временах процесса, причем если толщина диффузионного слоя намного меньше размера неровностей, то отношение скоростей процесса на шероховатом и идеально гладком электродах равно фактору шероховатости. При больших временах диффузионный фронт сглаживается настолько, что учитывать шероховатость в расчетах скорости процесса нет необходимости. В промежуточном интервале времен влияние шероховатости на скорость процесса является нелинейным. При снижении константы скорости, т.е. замедлении кинетической стадии переходная область проявляется при все больших временах и постепенно уширяется, при этом почти не зависит от формы неровности. Как следствие, в данных условиях учет эффекта шероховатости является обязательным и сводится к нормировке плотности тока на фактор шероховатости.

### Заявленный вклад авторов

Вдовенков Ф. А. – проведение вычислительного эксперимента. Колосов А. Н. – проведение вычислительного эксперимента, написание текста. Кузьменко Г. А. – проведение вычислительного эксперимента. Козадеров О. А. – научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, редактирование текста, итоговые выводы.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Wang F., Zeng P., Wang Y., Ren X., Xiao H., Zhu W. High-speed and high-quality TSV filling with the direct ultrasonic agitation for copper electrodeposition. *Microelectronic Engineering*. 2017;180: 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.05.052>
2. Beica R., Sibling P., Erickson D. Advanced TSV copper electrodeposition for 3D interconnect applications. *IMAPSource Proceedings 2010(DPC)*: 774–802. <https://doi.org/10.4071/2010DPC-tp13>
3. Козадеров О. А. Эффект шероховатости поверхности в кинетике гетерогенных процессов. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 6–21. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/171>
4. McNaught A. D., Wilkinson A. *Compendium of chemical terminology*. The Gold Book, Second Edition. New York: Blackwell Science; 1997. 464 p.
5. Aslyamov T. Properties of electrolyte near rough electrodes: capacity and impedance. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2022;35: 101104. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101104>
6. Koklu A., Sabuncu A., Beskok A. Rough gold electrodes for decreasing impedance at the electrolyte/electrode interface. *Electrochimica Acta*. 2016;205(2): 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.048>
7. Song F., Ma J., Wang G., Zhang R., Li J., Fan J. Novel rough nanorods NiO-(NiFeCo)O as positive electrode of high-performance asymmetric supercapacitors assembled with SiO<sub>2</sub>/rGO negative electrode. *Energy*. 2025;326: 136360. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2025.136360>
8. Sovík J., Knap V., Obertova V., Pastorek F., Florková Z., Hadzima B. Assessment of the effect of surface roughness on electrochemical characteristics of AZ80 magnesium alloy treated by PEO. *Transportation Research Procedia*. 2023;74(6): 465–471. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2023.11.169>
9. Chi G., Yi D., Liu H. Effect of roughness on electrochemical and pitting corrosion of Ti-6Al-4V alloy in 12 wt.% HCl solution at 35 °C. *Journal of Materials Research and Technology*. 2020;9(2): 1162–1174. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.044>
10. Wang M. Influence of surface roughness on the anticorrosion performance of plasma sprayed amorphous coating and its electrochemical evaluation. *International Journal of Electrochemical Science*. 2023;18(11): 100326. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100326>
11. Tang Y. Investigation of influence of surface roughness on pitting corrosion of duplex stainless steel 2205 using various electrochemical techniques. *International Journal of Electrochemical Science*. 2019;14(7): 6790–6813. <https://doi.org/10.20964/2019.07.51>
12. Козадеров О. А., Введенский А. В. Диффузионно-контролируемый потенциостатический процесс селективного растворения сплава с шероховатой поверхностью: конечно-элементное моделирование. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 32–41. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21490888>
13. Козадеров О. А., Введенский А. В. Хроноамперо- и хронопотенциометрия на электродах с микрошероховатой поверхностью. Теоретическая модель. *Защита металлов*. 2005;41(3): 234–243. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9142249>

14. Козадеров О. А., Кузьменко Г. А., Вдовенков Ф. А. Теоретическая модель вольтамперометрии селективного растворения сплава с учетом эффектов равновесной твердофазной адсорбции и шероховатости поверхности. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024;24(5): 753–764. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12514>
15. Menshykau D., Streeter I., Compton R. Influence of electrode roughness on cyclic voltammetry. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(37): 14428–14438. <https://doi.org/10.1021/jp8047423>
16. Parveen, Kant R. General theory for pulse voltammetric techniques at rough electrodes: multistep reversible charge transfer mechanism. *Electrochimica Acta*. 2016;220: 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.061>
17. Parveen, Kant R. General theory for pulse voltammetric techniques on rough and finite fractal electrodes for reversible redox system with unequal diffusivities. *Electrochimica Acta*. 2016;194: 283–291. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.039>
18. Gamero M., Pariente F., Lorenzo E., Alonso C. Nanostructured rough gold electrodes for the development of lactate oxidase-based biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*. 2010;25: 2038–2044. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2010.01.032>
19. García Mendiola T., Gamero M., Campuzano S., ... Lorenzo E. Nanostructured rough gold electrodes as platforms to enhance the sensitivity of electrochemical genosensors. *Analytica chimica Acta*. 2013;788C: 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.06.009>
20. Pei Y., Hu M., Xia Y., Huang W., Li Z., Chen S. Electrochemical preparation of Pt nanoparticles modified nanoporous gold electrode with highly rough surface for efficient determination of hydrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2019;304: 127416. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127416>
21. Leuaa P., Priyadarshani D., Tripathi A. K., Neergat M. What decides the kinetics of  $V^{2+}/V^{3+}$  and  $VO^{2+}/VO_2^+$  redox reactions – Surface functional groups or roughness? *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020;878: 114590. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114590>
22. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Antón J., Pérez-Herranz V. Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits. *Fuel and Energy Abstracts*. 2011;36(16): 9428–9438. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.047>
23. Qin B., Wang H., Peng F., Yu H., Cao Y. Effect of the surface roughness of copper substrate on three-dimensional tin electrode for electrochemical reduction of  $CO_2$  into  $HCOOH$ . *Journal of  $CO_2$  Utilization*. 2017;21: 219–223. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.07.012>
24. Wang Y., Zhou J., Lv W., Fang H., Wang W. Electrochemical reduction of  $CO_2$  to formate catalyzed by electroplated tin coating on copper foam. *Applied Surface Science*. 2015;362: 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.255>
25. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир; 1974. 552 с.
26. Кутателадзе С. С. *Основы функционального анализа*. Новосибирск: изд-во Ин-та математики; 2000. 336 с.
27. Потапов А. А. *Фракталы в радиофизике и радиолокации: топология выборки*. М.: Университетская книга; 2005. 848 с.
28. Berry M. V., Lewis Z. V. On the Weierstrass-Mandelbrot fractal function. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. 1980;370(1743): 459–484. <https://doi.org/10.1098/rspa.1980.0044>
29. Lin N., Lee H. P., Lim S. P., Lee K. S. Wave scattering from fractal surfaces. *Journal of Modern Optics*. 1995;42(1): 225–241. <https://doi.org/10.1080/09500349514550181>
30. Галлагер Р. *Метод конечных элементов: основы*. М.: Мир; 1984. 428 с.
31. Трухан С. Н., Деревщиков В. С. *Компьютерное моделирование процессов и явлений физической химии*. Новосибирск: НИИГУ; 2012. 75 с.
32. Егоров В. И. *Применение ЭВМ для решения задач*. СПб: СПб ГУ ИТМО; 2006. 77 с.
33. Вознесенский А. С. *Компьютерные методы в научных исследованиях*. М.: МГТУ; 2010. [Ч. 2]. 107 с.
34. Красников Г. Е., Нагорнов О. В., Старостин Н. В. *Моделирование физических процессов с использованием пакета Comsol Multiphysics*. М.: НИЯУ МИФИ; 2012. 184 с.

## Информация об авторах

Вдовенков Фрол Александрович, аспирант, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0009-4737-9218>  
f.vdovenkov@gmail.com

Колосов Алексей Николаевич, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-7622-4830>  
kolosov54aleksei@gmail.com

Кузьменко Григорий Анатольевич, студент, кафедра физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0004-7854-0960>  
kuzmyenko.chemistry.physics@mail.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, в. н. с. Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>  
ok@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 02.07.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'81'86/23

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13298>

## Экспериментальное исследование фазовых равновесий в тройной системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se

Э. Н. Исмаилова<sup>1✉</sup>, Л. Ф. Машадиева<sup>1</sup>, И. Б. Бахтиярлы<sup>1</sup>, В. А. Гасымов<sup>1</sup>,  
И. Ф. Гусейнова<sup>1</sup>, Я. И. Джафаров<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

<sup>2</sup>Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова 23, Баку AZ- 1148, Азербайджан

### Аннотация

**Цель статьи:** Сложные халькогениды на основе меди являются ценными материалами при создании экологически безопасных термоэлектрических материалов. Создание новых родственных материалов и улучшение практических свойств существующих соединений во многом зависит от физико-химического взаимодействия в соответствующих системах.

**Экспериментальная часть:** Фазовые равновесия в  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se были экспериментально исследованы с использованием методов дифференциального термического анализа и порошковой рентгеновской дифракции. В настоящей работе представлены  $T$ - $x$ -диаграмма граничной исследуемой системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , а также изотермическое сечение при 300 К и проекция поверхности ликвидуса. Построены три политермических сечения фазовой диаграммы. Также определены поля первичной кристаллизации фаз и типы и координаты нон- и моно-вариантных равновесий.

**Выводы:** Установлено, что система  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  является квазибинарной и относится к эвтектическому типу. Эвтектическое равновесие устанавливается при 68 мол. %  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  и 727 К. Поверхность ликвидуса исследуемой системы состоит из двух широких областей первичной кристаллизации фаз  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  и одного вырожденного участка вблизи Se.

**Ключевые слова:** селениды меди-сурьмы-олова, фазовая диаграмма, область несмешиваемости, твердые растворы

**Для цитирования:** Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Гасымов В. А., Гусейнова И. Ф., Джафаров Я. И. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в тройной системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;25(4): 606–614. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13298>

**For citation:** Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Gasymov V. A., Huseynova I. F., Jafarov Y. I. Experimental study of phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se ternary system. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;25(4): 606–614. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13298>

✉ Эльнара Надир Исмаилова, e-mail: [eismayilova672@gmail.com](mailto:eismayilova672@gmail.com)

© Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Гасымов В. А., Гусейнова И. Ф., Джафаров Я. И., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

В период глобального энергетического и климатического кризиса широкое использование термоэлектрических (ТЭ) материалов в низкоэмиссионных технологиях преобразования энергии является одним из ключевых приоритетов в научном сообществе [1–5]. Среди таких материалов многокомпонентные халькогениды, особенно на основе Cu, привлекли большое внимание в качестве экологически безопасных материалов [6–13]. Многие из этих соединений благодаря своим оптическим и электронным свойствам могут быть использованы в различных видах электрических устройств в качестве электрохимических датчиков, твердотельных электролитов, ион-селективных электродов, дисплеев и т. д. В частности, фазы переменного состава, образующиеся в системах Cu-Sn-Sb-X и являющиеся синтетическими аналогами минерала тетраэдрита  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , демонстрируют высокие значения ZT и могут рассматриваться как хорошие кандидаты в качестве термоэлектрических материалов [14–20]. Общеизвестно, что изменение состава и структуры материалов является одним из эффективных методов оптимизации их функциональных свойств. С другой стороны, наличие надежных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих многокомпонентных систем особенно важно для поиска и разработки новых материалов и лучшего понимания взаимосвязи между составом, структурой и свойствами [21–30]. По этой причине целесообразно проведение исследований физико-химического взаимодействия в системе Cu-Sn-Sb-Se, выявление образующихся в ней фаз переменного состава и установление общей картины фазовых равновесий.

В наших более ранних сообщениях фазовые равновесия в системе Cu-Sn-Sb-Se изучены в областях составов  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{SnSe}$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -Se методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) [31–34]. Определены поля первичной кристаллизации фаз, границы областей гомогенности, а также установлены характеры и типы нон- и моновариантных равновесий этих систем. Было выявлено, что четверное соединение  $\text{CuSnSbSe}_3$  образуется по перитектической реакции в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{SnSe}$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и существует в очень узком диапазоне температур (~ 650–723 K) [33].

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se во всем концентрационном интервале. Эта область играет важную роль в определении полной картины фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{SnSe}$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -Se. Тройное соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  плавится с открытым максимумом при 968 K и подвергается полиморфному переходу при 948 K [35, 36]. Высокотемпературная кубическая фаза соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  имеет период решетки  $a = 5.6877 \text{ \AA}$  [35, 37]. Ниже точки полиморфного перехода кристаллизуется моноклинная фаза (пр. гр. Cc) со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 6.9670 \pm 3 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.0493 \pm 7 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.9453 \pm 3 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109.19(1)^\circ$ ;  $z = 4$  [38, 39]. Соединение  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  плавится конгруэнтно при 755 K и имеет тетрагональную кристаллическую структуру (пр. гр.  $I42m$ ) с параметрами решетки:  $a = b = 5.6609(8) \text{ \AA}$ ;  $c = 11.280(5) \text{ \AA}$  [40].

Обе граничные составляющие  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -Se и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se исследуемой квазитройной системы являются квазибинарными. Система  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -Se характеризуется монотектическим и эвтектическим равновесиями [36]. При температуре монотектики (910 K) область несмешиваемости двух жидких фаз охватывает интервал составов от 37 до 95 ат. % элементарного Se (эти числа относятся к шкале  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -Se, то есть 1 г-атомных количеств соединения и элементарного селена). Эвтектическая точка вырождена вблизи селена. Характер фазовых равновесий системы  $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se качественно идентичен предыдущей системе. При температуре монотектики область расслаивания простирается в широком интервале составов ~ 10–97 ат. % Se, а эвтектика так же вырождена вблизи Se [36]. В [41] установлено образование твердых растворов с замещением Sn-Sb в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  при 673 K и изучены их термоэлектрические свойства. При этом в литературе отсутствуют сведения по фазовой диаграмме системы.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез

Для синтеза использовались элементарные компоненты от EVOCHEM Advanced Materials GmbH (Германия) с высокой степенью чистоты (99.999 %). Тройные соединения исследуемой системы были получены путем сплавления простых веществ в стехиометрических соотношениях, соответствующих формулам  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . Синтез проводили в вакуумированных (~  $10^{-2}$  Па) кварцевых ампулах при температурах на  $50^\circ$  выше температур плавления

тройных соединений [36]. После синтеза ампулы с образцами медленно охлаждались до комнатной температуры. Далее образцы в ампулах отжигались при 700 К в течение 50 часов с целью получения однородного стехиометрического состава.

Оба синтезированных соединения были идентифицированы методами ДТА и РФА. Определенные температура плавления и параметры кристаллической решетки для двух синтезированных соединений в пределах погрешности ( $\pm 3$  К и  $\pm 0.0003$  Å) были аналогичны приведенным выше литературным данным [35–40].

Для проведения экспериментов были приготовлены 32 образца по сечениям  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -[B], [A]- $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  и [C]-Se, а также некоторые дополнительные сплавы вне их путем плавления исходных соединений в вакууме. По данным ДТА литых негомогенизированных образцов их кристаллизация из расплавов завершается при 500 К. Поэтому для достижения состояния, наиболее близкого к равновесному, литые сплавы, полученные быстрым охлаждением, отжигали при 450 К в течение 400 ч.

## 2.2. Методы исследования

Для проведения исследований использовали методы ДТА и РФА. Равновесные образцы нагревали в вакуумированных кварцевых ампулах на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH 404 F1 Pegasus system со скоростью нагревания 10 град/мин. Обработка результатов

проводилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus. Точность измерения температуры составляла  $\pm 2$  К.

Рентгеновские дифрактограммы отожженных гомогенизированных сплавов были получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D2 PHASER с излучением  $\text{CuK}\alpha_1$ . Программное обеспечение Toraz V3.0, предоставленное Bruker, было использовано для индексирования порошковых дифрактограмм исследованных сплавов.

## 3. Результаты и обсуждение

Совокупность данных ДТА и РФА трех внутренних сечений исследуемой системы и литературных данных по фазовым равновесиям в граничных квазибинарных системах [34, 39] позволила определить картину фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se. Ниже представлена фазовая диаграмма граничной системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , диаграмма твердофазных равновесий системы при 300 К, проекция поверхности ликвидуса и три политермических сечения фазовой диаграммы.

### 3.1. Квазибинарный разрез $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$

Порошковые дифрактограммы выборочных сплавов этой системы представлены на рис. 1. Как видно, сплавы с составами 20 и 80 мол. %  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  качественно идентичны дифрактограммам исходных  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  соответственно. Это свидетельствует о существовании

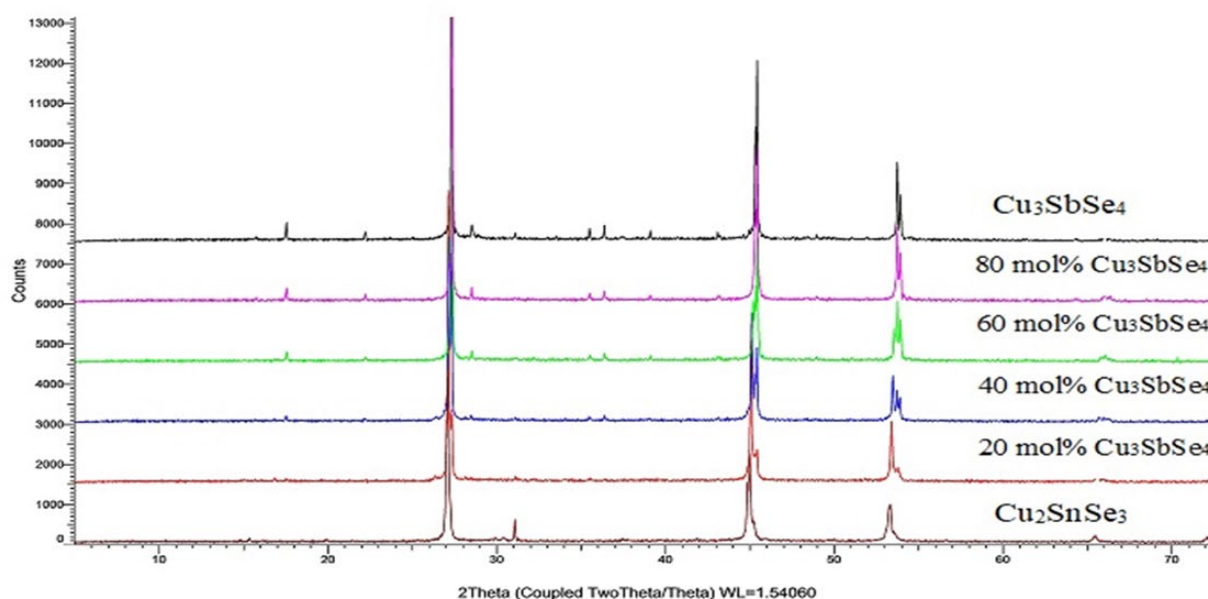


Рис.1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$

широких областей растворимости на их основе. Сплавы с составами 40 и 60 мол. %  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  состоят из двухфазной смеси  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

На основании данных ДТА и РФА построена фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Cu}_3\text{SbSe}_4$  (рис. 2). Установлено, что она является квазибинарной, образует  $T$ - $x$  диаграмму эвтектического типа и характеризуется образованием широких твердых растворов ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы) на основе обоих исходных компонентов. Ликвидус системы состоит из кривых первичной кристаллизации  $\alpha$  и  $\beta$  твердых растворов. При комнатной температуре растворимость на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  достигает ~30 и ~25 мол. % соответственно. Точка эвтектического равновесия соответствует 68 мол. %  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  и 727 K. Ниже солидуса протекает совместная кристаллизация  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

### 3.2. Изотермическое сечение при 300 K

Согласно диаграмме твердофазных равновесий (рис. 3), система  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Cu}_3\text{SbSe}_4\text{--Se}$  состоит из двух двухфазных областей ( $\alpha + \text{Se}$  и  $\beta + \text{Se}$ ) и трехфазной области ( $\alpha + \beta + \text{Se}$ ), разделяющей их.

Исследования РФА сплавов из различных областей подтвердили их фазовый состав. Как видно из рис. 4, рентгенограммы сплавов № 1 и № 2, показанных на рис. 3, являются суммой дифракционных картин фаз  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Se}$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4 + \text{Se}$  соответственно, а дифрактограмма образца № 3 содержит набор дифракционных линий, соответствующих смеси  $\alpha + \beta + \text{Se}$ .

### 3.3. Проекция поверхности ликвидуса (рис. 5)

Поверхность ликвидуса исследуемой квазистройной системы состоит из двух широких по-

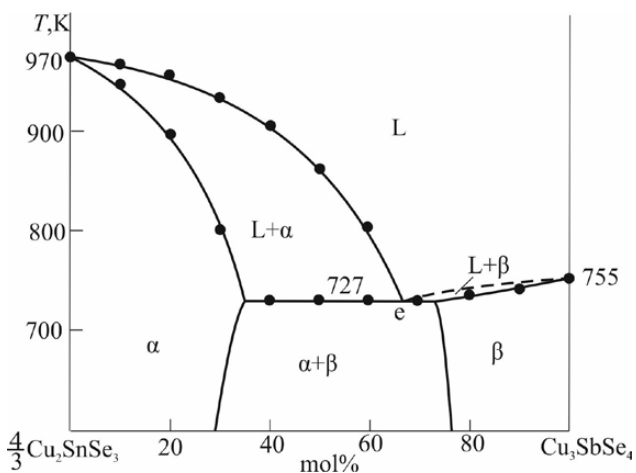
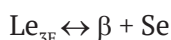
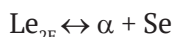


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Cu}_3\text{SbSe}_4$

лей первичной кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. На граничных  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Se}$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{--Se}$  системах существует область расслаивания, которая проникает внутрь концентрационного треугольника и образует широкую область несмешиваемости двух жидких фаз ( $L_1 + L_2$ ). Эвтектическая кривая, выходящая из  $e_1$ , соответствующая эвтектическому равновесию граничной системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Cu}_3\text{SbSe}_4$ , пересекает эту область расслаивания, вследствие чего моновариантное эвтектическое равновесие  $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$  превращается в невариантное монотектическое равновесие  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$  ( $T = 710$  K). Составы жидких фаз в этом равновесии соответствуют точкам М и М'. Другое невариантное равновесие в системе вырождено вблизи угла элементарного Se концентрационного треугольника. Эта часть фазовой диаграммы показана на рис. 5 в увеличенном масштабе. В точке Е, которая отвечает составу тройной эвтектической смеси, протекает четырехфазное эвтектическое равновесие  $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \text{Se}$  при 490 K. Сопряженные в эвтектической точке (Е) кривые ( $e_2E$  и  $e_3E$ ) вырождаются на следующие равновесия:



Области несмешиваемости ограничиваются сопряженными кривыми  $m_1M$ ;  $m_1'M'$  и  $m_2M$ ;  $m_2'M'$ , которые отражают моновариантные мо-

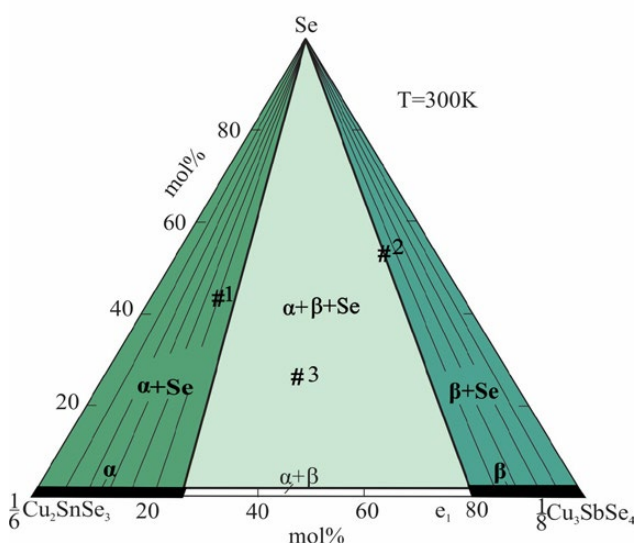
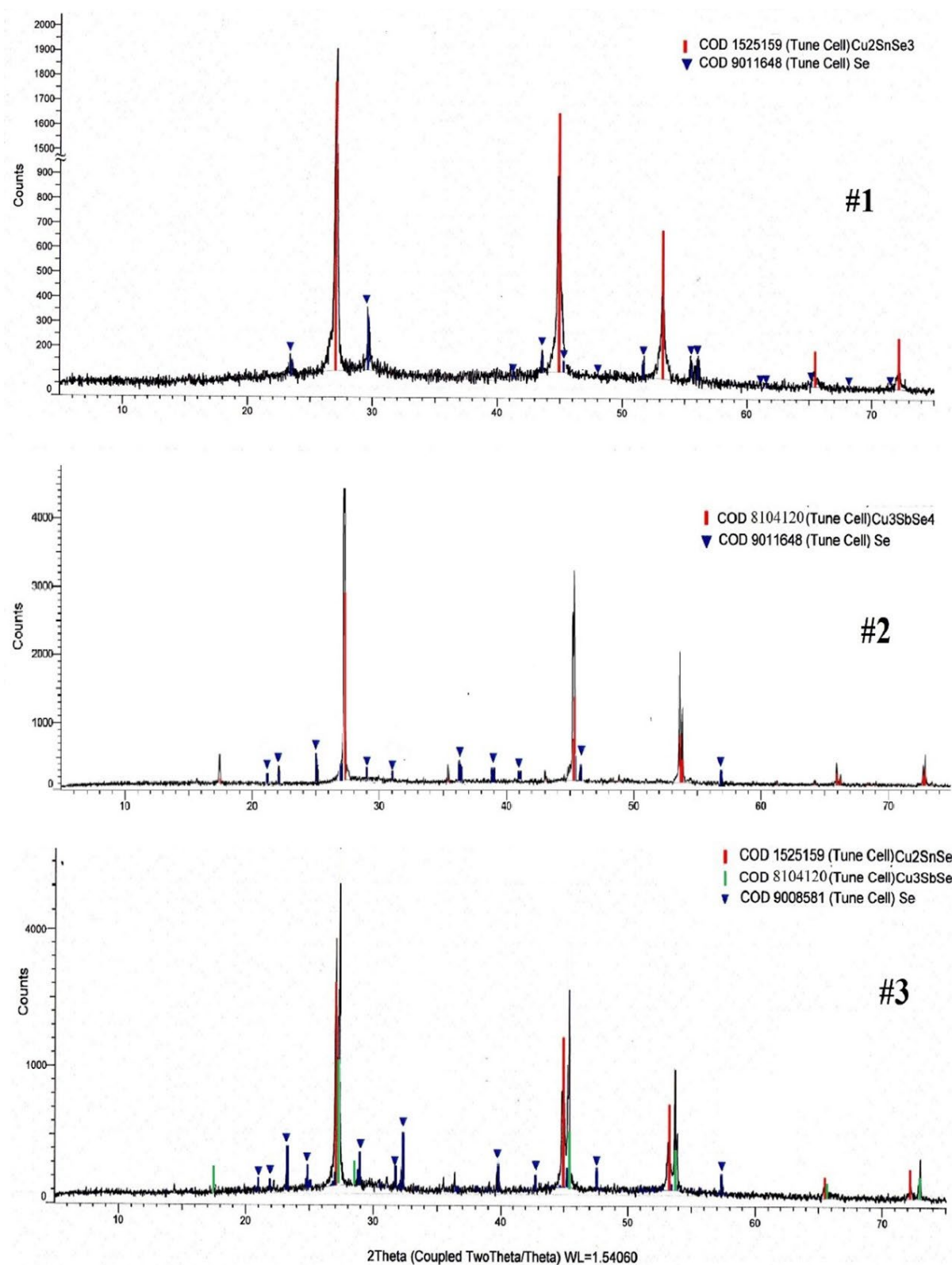


Рис. 3. Изотермическое сечение (300 K) фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--Cu}_3\text{SbSe}_4\text{--Se}$ . Составы указанных фаз представлены на рис. 4



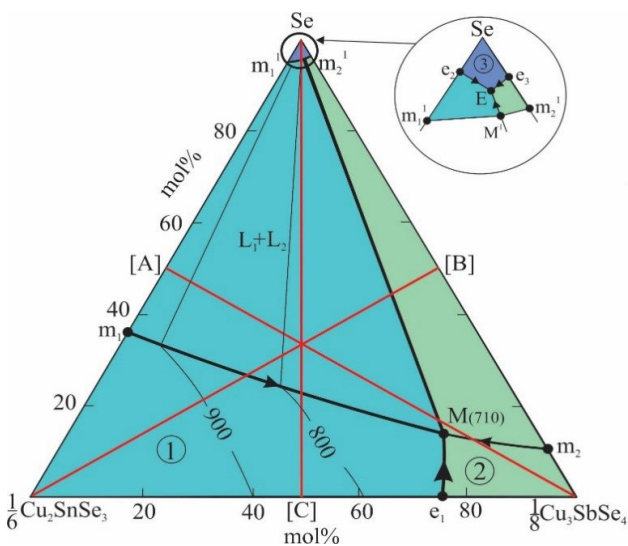
**Рис. 4.** Порошковые дифрактограммы сплавов № 1 (50 % Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Se), № 2 (45 % Cu<sub>3</sub>SnSe<sub>4</sub>-Se) и № 3 (40 % Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-30 % Cu<sub>3</sub>SnSe<sub>4</sub>-30 % Se) на рис. 3

нотектические равновесия  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$  и  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta$  соответственно. Кривые  $e_1M$  и  $M'E$  отражают моновариантные эвтектические равновесия  $L_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$  и  $L_2 \leftrightarrow \alpha + \beta$  (рис. 5).

### 3.4. Политермические сечения

Политермические сечения фазовой диаграммы  $T$ - $x$  важны с точки зрения визуального отображения процессов кристаллизации в системе.

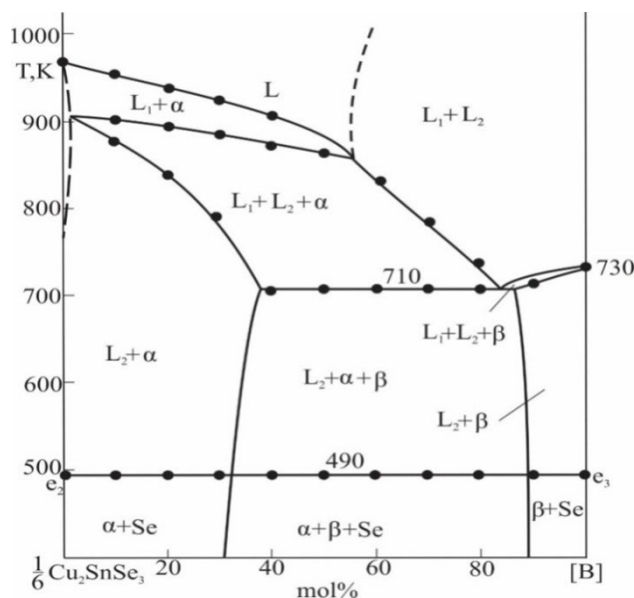
**Сечение  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -[B]** (рис. 6). ([B] – сплав боковой системы  $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se, соответствующий составу 1:1). Этот участок проходит через область расслаивания и поверхность ликвидуса  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Слева направо  $\alpha$ -фаза кристаллизуется из жидкости в диапазоне  $< 55$  мол. % [B]:  $L \leftrightarrow \alpha$ . В диапазоне составов  $55$ – $85$  мол. % [B] первоначально  $\alpha$ -фаза кристаллизуется из области не смешиваемости по моновариантной монотектической реакции  $L_1 \leftrightarrow L + \alpha$ ; а  $\beta$ -фаза кристаллизуется в диапазоне концентраций  $> 85$  мол. % [B]. После первичной кристаллизации  $\alpha$ -фазы на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  в диапазоне  $\sim 2$ – $55$  мол. % [B] кристаллизация продолжается по монотектической реакции. В результате этих процессов образуется область  $L_2 + \alpha$  ( $L_2$  – жидкость на основе элементарного Se) на рис. 6. Горизонтальная линия (M) при  $710$  K на фазовой диаграмме отражает невариантное равновесие  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$ . Эта реакция завершается образованием трехфазной области  $L_2 + \alpha + \beta$ .



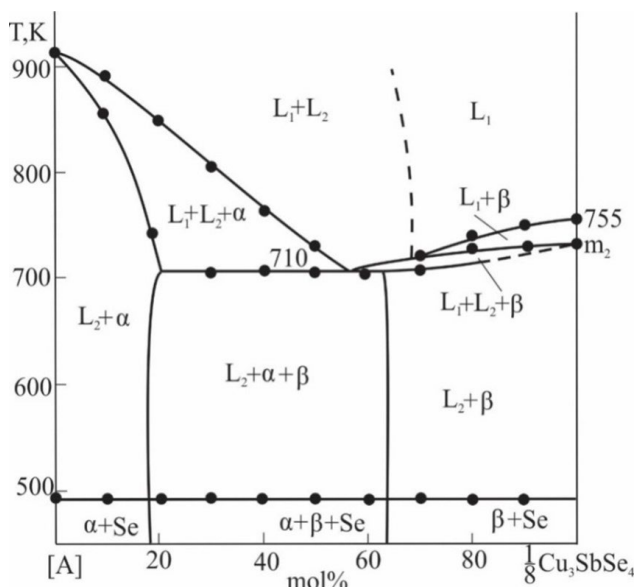
**Рис. 5.** Поверхность ликвидуса системы  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 –  $\alpha$  (твёрдый раствор на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ); 2 –  $\beta$  (твёрдый раствор на основе  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ ). Красные прямые показывают изученные политермические сечения

Кристаллизация по всем сечениям завершается вырожденными нон- и моновариантными эвтектическими реакциями ( $E$ ,  $e_2E$ ,  $e_3E$  в  $M'E$ ) при  $\sim 490$  K, и в субсолидусе образуются гетерогенные области  $\alpha + \text{Se}$ ,  $\beta + \text{Se}$  и  $\alpha + \beta + \text{Se}$ .

**Сечение [A]- $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$**  (рис. 7). ([A] – сплав граничной системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -Se, соответствующий составу 1:1). Процесс кристаллизации по этому сечению несколько иной. Здесь  $\alpha$ -фаза кристаллизуется из несмешивающихся жидких



**Рис. 6.** Политермическое сечение  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -[B]. [B] – сплав боковой системы  $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se с составом 1:1



**Рис. 7.** Политермическое сечение [A]- $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . [A] – сплав боковой системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -Se с составом 1:1

фаз в диапазоне 0–58 мол. %  $1/8$  состава  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . В диапазоне ~ 58–70 мол. %  $\beta$ -фаза первоначально кристаллизуется из области  $L_1 + L_2$ , тогда как при составах > 70 мол. % она кристаллизуется из жидкой фазы  $L_1$ . В диапазоне составов 10–63 мол. % в системе протекает неинвариантное монотектическое равновесие  $M$ , а в области богатой  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  (63–100 мол. %) имеет место реакция  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta$ , что приводит к образованию области  $L_2 + \beta$  на рис. 7.

Таким образом, области  $L_2 + \alpha$ ,  $L + \alpha + \beta$  и  $L_2 + \beta$  существуют вдоль этого сечения до кристаллизации элементарного селена. Как и в ранее рассмотренном политермическом сечении, полная кристаллизация на этом сечении происходит через эвтектические реакции, и в твердом состоянии образуются двухфазные смеси  $\alpha + \text{Se}$ ,  $\beta + \text{Se}$  и  $\alpha + \beta + \text{Se}$ .

**Сечение [C]-Se** (рис. 8). (где [C] является сплавом граничной системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - 1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  с составом 1:1). Данное сечение целиком пересекает область первичной кристаллизации  $\alpha$ -фазы. В интервале концентраций ~ 0–23 ат. % элементарного Se из жидкости  $L_1$  первично кристаллизуется  $\alpha$ -фаза, а в интервале > 95 ат. % Se (эл.) –  $\alpha$ -фаза кристаллизуется из жидкости  $L_2$ . В промежуточных составах первичная кристаллизация  $\alpha$ -фазы протекает по моновариантной эвтектической реакции  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$  в области несовместимости  $L_1 + L_2$ . Следует отметить, что начальная температура этого процесса постоянна (790 К), что свидетельствует о том, что направление коннодной линии  $L_1 - L_2$  в обла-

сти несовместимости совпадают с плоскостью данного участка. Ниже ликвидуса, в интервале концентраций 0–10 ат. % Se (эл.), кристаллизация продолжается по моновариантной эвтектической реакции  $L_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ , и при 710 К в системе протекает переходная четырехфазная реакция  $L_1 + \alpha \leftrightarrow L_2 + \beta$ . Кристаллизация завершается по неинвариантному эвтектическому процессу  $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \text{Se}$ .

Представленные результаты исследования являются научной основой для синтеза и выращивания монокристаллов твердых растворов, обогащенных селеном, на основе соединений  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ .

#### 4. Заключение

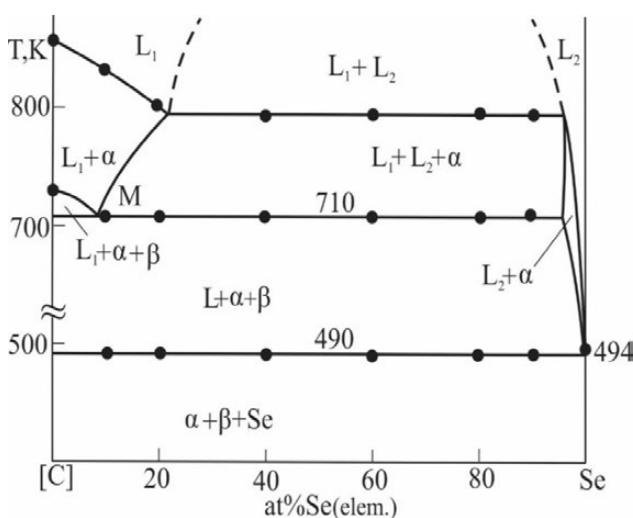
В работе получена картина фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4 - \text{Se}$  на основе экспериментальных результатов, полученных методами ДТА и РФА. Представлены проекция поверхности ликвидуса и диаграмма твердофазных равновесий при 300 К, построен ряд политермических сечений. Установлено, что поверхность ликвидуса фазовой диаграммы исследуемой квазитройной системы состоит из трех полей первичной кристаллизации. Поля кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -твердых растворов на основе  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  являются наиболее протяженными. Область элементарного селена вырождена в соответствующем углу концентрационного треугольника. В системе наблюдается широкая область несовместимости двух жидких фаз, которая имеет вид непрерывной полосы между соответствующими областями граничных систем  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Se}$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4 - \text{Se}$ .

#### Заявленный вклад авторов

Исмаилова Э. Н. – концепция исследования, проведение исследований, синтез соединений, написание статьи, обсуждение результатов. Машадиева Л. Ф. – анализ литературы, обсуждение результатов. Бахтиярлы И. Б. – обсуждение результатов, итоговые выводы. Гасымов В. А. – обсуждение результатов РФА. Гусейнова И. Ф. – синтез соединений. Джафаров Я. И. – анализ литературы, обсуждение результатов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.



**Рис. 8.** Политермическое сечение [C]-Se. [C] – сплав боковой системы  $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - 1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ , соответствующий составу 1:1

## Список литературы

1. Liu W., Hu J., Zhang S., Deng M., Han C.-G., Liu Y. New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: a perspective. *Materials Today Physics*. 2017;1: 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.06.001>
2. He J., Tritt T. M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward. *Science*. 2017; 357(6358). <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>
3. Jia N., Cao J., Tan X. Y., ... Suwardi A. Thermoelectric materials and transport physics. *Materials Today Physics*. 2021;21: 100519. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100519>
4. Mukherjee M., Srivastava A., Singh A. K. Recent advances in designing thermoelectric materials *Journal of Materials Chemistry C*. 2022;10: 12524–12555. <https://doi.org/10.1039/D2TC02448A>
5. Du Y., Xu J., Paul B., Eklund P. Flexible thermoelectric materials and devices. *Applied Materials Today*. 2018;12: 366–388. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.07.004>
6. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Materials*. 2016;3: 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.01.009>
7. Mikuła A., Mars K., Nieroda P., Rutkowski P. Copper chalcogenide-copper tetrahedrite composites – a new concept for stable thermoelectric materials based on the chalcogenide system. *Materials*. 2021;14(10): 2635. <https://doi.org/10.3390/ma14102635>
8. Mulla R., Rabinal M. H. K. Copper sulfides: earth-abundant and low-cost thermoelectric materials. *Energy Technology*. 2019;7(7): 1800850. <https://doi.org/10.1002/ente.201800850>
9. Jaldurgam F. F., Ahmad Z., Touati F., ... Altahtamouni T. Enhancement of thermoelectric properties of low-toxic and earth-abundant copper selenide thermoelectric material by microwave annealing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;904: 1654131. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164131>
10. Wei T.-R., Qin Y., Deng T., ... Chen L. Copper chalcogenide thermoelectric materials. *Science China Materials*. 2018;62: 8–24. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9314-5>
11. Alonso-Vante N. Chalcogenide materials for energy conversion. In: *Nanostructure Science and Technology*. Springer International Publishing; 2018. 226p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0>
12. Hu H., Ju Y., Yu J., ... Li J.-F. Highly stabilized and efficient thermoelectric copper selenide. *Nature Materials*. 2024;23: 527–534. <https://doi.org/10.1038/s41563-024-01815-1>
13. Sanghoon X. L., Tengfei L. J., Zhang L. Y.-H. *Chalcogenide. From 3D to 2D and beyond*. Elsevier; 2019. 398 p.
14. Wei J., Yang L., Ma Z., ... Wang X. Review of current high-ZT thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*. 2020;55: 12642–12704. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04949-0>
15. Chetty R., Balia A., Mallik R. C. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *Journal of Material Chemistry C*. 2015;3: 12364–12378. <https://doi.org/10.1039/C5TC02537K>
16. Suekun K., Takabatake T. Research update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *APL Materials*. 2016;4:104503. <https://doi.org/10.1063/1.4955398>
17. Liu Y., Kretinin A. V., Liu X., ... Freer R. Thermoelectric performance of tetrahedrite ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) thin films: the influence of the substrate and interlayer. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023;6(5): 2900–2908. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00909>
18. Palchoudhury C. S., Ramasamy K., Gupta A. Multinary copper-based chalcogenide nanocrystal systems from the perspective of device applications. *Nanoscale Advances*. 2020;2(8): 3069–3082. <https://doi.org/10.1039/d0na00399a>
19. Zhang D., Yang J., Bai H., Yubo L. Significant average ZT enhancement in  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -based thermoelectric material via softening p-d hybridization. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;10: 1039–1048. <https://doi.org/10.1039/c9ta05115e>
20. Studenyak I. P., Pogodin A. I., Studenyak V. I., ... Kúš P. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$  mixed crystals with argyrodite structure. *Solid State Ion*. 2020;345: 115183–115186. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
21. Bayramova U. R., Babanly K. N., Ahmadov E. I., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_8\text{Si}_6-\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  system and thermodynamic functions of phase transitions of the  $\text{Cu}_8\text{Si}_{(1-x)}\text{GeXS}_6$  argyrodite phases. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2023;44: 509–519. <https://doi.org/10.1007/s11669-023-01054-y>
22. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45(12): 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
23. Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсиров Ю. А. Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>
24. Мамедов Ф. М., Бабанлы Д. М., Амирасланов И. Р., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Система  $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$ . *Журнал неорганической химии*. 2021;66(10): 1457–1468. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21100093>
25. Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Д., Мухтарова З. М. Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>
26. Мамедов Ш. Г., Мамедов А. Н., Курбанова Р. Д. Квазибинарный разрез  $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{AgSbS}_2$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(2): 218–223. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20010122>
27. Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Hasanova Z. T., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase relations in the Cu-As-S system and thermodynamic properties of copper-arsenic sulfides. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 567–582. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01115-w>
28. Абдуллаева Ш. С., Мамедов Ф. М., Бахтиярлы И. Б. Квазибинарный разрез  $\text{CuInS}_2-\text{FeIn}_2\text{S}_4$ . *Журнал неоргани-*

ческой химии. 2020;65(1): 98–103. <https://doi.org/10.31857/s0044457x19110023>

29. Orujlu E. N., Aliev Z. S., Babanly M. B. The phase diagram of the MnTe–SnTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ternary system and synthesis of the iso- and aliovalent cation-substituted solid solutions. *Calphad*. 2022;76: 102398. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102398>

30. Mammadov F. M. New version of the phase diagram of the MnTe–Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(2): 116–121. Режим доступа: <http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N2/MammadovF.pdf>

31. Ismailova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Gasymov V. A., Gurbanova R. J., Mammadova F. M. Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>Se–Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>–Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> system. *Chemical Problems*. 2025;23(1): 36–46. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2025-1-36-46>

32. Исмаилова Э. Н., Машадиёва Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>

33. Ismailova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>Se–SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;1: 73–82. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-1-73-82>

34. Ismayilova E. N., Baladzhaeva A. N., Mashadiyeva L. F. Phase equilibria along the Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>–GeSe<sub>2</sub> section of the Cu–Ge–Sb–Se system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(1): 52–58. Режим доступа: [https://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N1/Ismayilova\\_et\\_al.pdf](https://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N1/Ismayilova_et_al.pdf)

35. Parasyuk O. V., Oleksyuk I. D., Marchuk O. V. The Cu<sub>2</sub>Se–HgSe–SnSe<sub>2</sub> system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999;287(1–2): 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X)

36. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А., Абишов В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: Азерб. РП СНИО; 1993. 341 с.

37. Sharma B. B., Ayyar R., Singh H. Stability of the tetrahedral phase in the A<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>C<sup>VI</sup><sub>3</sub> group of compounds. *Physica Status Solidi A*. 1977;40(2): 691–697. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210400237>

38. Marciano G., Chalbaud L., Rincón C., Sánchez P. G. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Materials Letters*. 2002;53(3): 151–154. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(01\)00466-9](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(01)00466-9)

39. Delgado G. E., Mora A. J., Marciano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> from X-ray powder diffraction data. *Materials Research Bulletin*. 2003;38: 1949–1955. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>

40. Pfitzner A. Crystal structure of tri-copper tetraselenoantimonate Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 1994;209(8): 685–685. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.8.685>

41. Fan Y., Xie S., Sun J., Tang X., Tan G. Quasi-isostructural alloying of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>–Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> toward higher thermoelectric performance. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4 (6): 6333–6339. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01155>

## Информация об авторах

Эльнора Надир Исмаилова, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1327-1753>  
eismayilova672@gmail.com

Лейла Фархад Машадиёва, к. х. н., с. н. с., Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>  
leylafm76@gmail.com

Ихтияр Бахрам Бахтиярлы, д. х. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>  
ibbakhtiarli@mail.ru

Вагиф Акбар Гасымов, к. х. н., доцент, Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>  
vgasymov@rambler.ru

Илаха Ф. Гусейнова, к. х. н., Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1106-0207>  
mehdiyeva.ilaha2@gmail.com

Ясин Иса Джафаров, д. х. н., доцент, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>  
yasin\_cafarov@mail.ru

Yasin Isa Jafarov, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Baku State University (Baku, Azerbaijan).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>  
yasin\_cafarov@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2025; одобрена после рецензирования 02.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 66.081.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

Научная специальность ВАК -1.4.4. – Физическая химия

## Гидратационные свойства гетерогенных ионообменных мембран после их длительного использования в электродиализной переработке сточных вод производства минеральных удобрений

О. А. Козадерова✉, И. А. Саранов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»,  
пр. Революции, 19, Воронеж 394036, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** В данной работе изучается эволюция гидратационных характеристик гетерогенных катионо- и анионообменных мембран в ходе электродиализной обработки многокомпонентных растворов солей.

**Экспериментальная часть:** Объектами исследования являются гетерогенные мембраны RalexCMH-Pes (сульфока-тионообменные) и RalexAMH-Pes (анионообменные с четвертичными аммониевыми группами), которые в течение разного периода времени эксплуатировались в промышленном электродиализаторе при концентрировании/обессоливании жидких отходов производства комплексных минеральных удобрений. Гидратационные характеристики мембран определены с применением метода синхронного термического анализа. Морфология поверхности изучаемых мембран изучена методом растровой электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ зольного остатка после отжига мембран осуществляли с помощью дифрактометрического метода.

**Выводы:** Влагосодержание и удельная теплота дегидратации изученных мембран увеличиваются в ходе длительной электродиализной переработки жидких отходов производства комплексных минеральных удобрений. Для катионообменных и анионообменных мембран влагосодержание возрастает соответственно на 74 и 68 %. Преобладающим типом кинетически неравновесной воды в мембранах является слабо- и среднесвязанная вода. Молекулы сильносвязанной воды, участвующие в ион-дипольных взаимодействиях с активными функциональными группами, представлены в мембранах в наименьшей степени, причем при эксплуатации в электродиализаторе их доля увеличивается в случае катионообменных мембран в 1.35 раза и снижается в анионообменных мембранах в 1.3 раза. Рост влагосодержания и перераспределение долей воды разной степени связанности можно объяснить деградацией мембран, вызванной их морфологическими изменениями (увеличение количества дефектов и размера макропор, заполняемых раствором или водой), а также растяжением матрицы мембран из-за наличия в перерабатываемых жидких отходах больших и сильно гидратированных ионов. Кроме того, в нанопорах анионообменных мембран имеет место накопление гидрофильных неорганических осадков.

**Ключевые слова:** гетерогенные ионообменные мембраны, деградация, электродиализ, гидратационные характеристики, синхронный термический анализ

**Источник финансирования:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00557, <https://rscf.ru/project/25-29-00557/>.

**Благодарности:** Синхронный термический анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования «Испытательный Центр» Воронежского государственного университета инженерных технологий. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

**Для цитирования:** Козадерова О. А., Саранов И. А. Гидратационные свойства гетерогенных ионообменных мембран после их длительного использования в электродиализной переработке сточных вод производства минеральных удобрений. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 615–629. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

✉ Ольга Анатольевна Козадерова, e-mail: [kozaderova-olga@mail.ru](mailto:kozaderova-olga@mail.ru)

© Козадерова О. А., Саранов И. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Kozaderova O. A., Saranov I. A. Hydration properties of heterogeneous ion exchange membranes after their long-term use in the electrodialysis treatment of wastewater from the production of mineral fertilizers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 615–629. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

## 1. Введение

Первый коммерческий электродиализатор был изготовлен в 1950-х годах и применялся для опреснения солоноватой воды [1]. В настоящее время электродиализ (ЭД) широко применяется в химической [2], фармацевтической [3] и пищевой [4] промышленности. При этом особого внимания заслуживает использование данного электромембранного метода для выделения полезных компонентов из промышленных и муниципальных сточных вод [5–7] и создания безотходных производств органических продуктов [8–11]. В частности, достаточно перспективным является применение технологии электродиализа для переработки сточных вод производства минеральных удобрений [12–14], которые представляют собой многокомпонентные растворы и/или смеси неорганических и органических соединений.

При электродиализной переработке таких сред, содержащих широкий спектр различных компонентов, в условиях воздействия постоянного тока, повышенной температуры и изменения pH, происходит деградация ионообменных мембран (ИОМ), используемых в электродиализаторах [15]. Из-за наличия в обрабатываемых средах загрязняющих компонентов и/или вследствие инициации в мембранах нежелательных процессов, таких как накопление осадков, изменение морфологии и линейных размеров пор, ухудшаются физико-химические, электрохимические и транспортные характеристики ИОМ и снижается эффективность процесса электродиализа в целом [16]. С проблемой деградации ИОМ сталкиваются в ходе электродиализной переработки муниципальных сточных вод [12, 17], природных вод [18, 19], растворов пищевой промышленности [20–22], фармацевтической промышленности [23], а также ИОМ, искусственно состаренных в лабораторных условиях [24, 25]. При этом ЭД технология активно внедряется в работу ряда предприятий по производству минеральных удобрений, включая ОАО «Минудобрения», АО «Куйбышевазот» в рамках проектов по переработке конденсата сокового пара [26]. Планируется введение ЭД в эксплуатацию оборудования на ОАО «НАК «Азот», ОАО «ТАИФ-НК», ОАО «Ачинский нефтеперерабатывающий завод [26]. Однако, несмотря на актив-

ное внедрение данной технологии, исследования, посвященные изучению деградации ИОМ при электродиализе отходов производства минеральных удобрений, являются немногочисленными [10, 27]. Это затрудняет прогнозирование продолжительности эффективного и полезного применения ИОМ в ЭД установках, которые существенным образом зависят от степени деградации мембран. Данный негативный процесс сопровождается изменением структуры и химического состава мембран [15, 16, 28], которые во многом определяют их селективность и транспортные характеристики.

В свою очередь, структура, транспортные и физико-химические свойства ионообменных мембран существенным образом зависят от их взаимодействия с водой. Мембраны эффективно функционируют только в гидратированном состоянии, когда они способны к разделению и ионному обмену вследствие существенного ослабления электростатического взаимодействия между противоионами и фиксированными ионами [29]. Ухудшение транспортных свойств мембран в условиях низкой влажности является одной из основных проблем, ограничивающих практическое применение ионообменных мембран. В работе [30] показано, что увеличение влагосодержания возможно за счет модификации мембраны допированием неорганическими наночастицами, которые при низкой влажности принимают участие в ионном переносе, а сорбированные ими молекулы воды участвуют в гидратации катионов щелочных металлов в мембранах.

Высокое влагосодержание является одним из основных условий формирования оптимального гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности ИОМ, который, в свою очередь, существенно влияет на параметры эффективности процесса разделения при электродиализе, в том числе, на интенсивность электроконвекции и генерацию ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , происходящих на границе раздела мембрана/раствор [31]. Например, в работе [32] показано, что гидрофобные аминокислоты, адсорбировавшиеся на поверхности мембраны, способствуют увеличению ее гидрофобности, что приводит к большему вкладу электроконвекции в массоперенос при интенсивных токовых режимах электродиализа.

Гетерогенные ИОМ характеризуются более высоким влагосодержанием, более низкими температурами начала дегидратации и более высокой относительной скоростью выделения воды по сравнению с ионообменными смолами, на основе которых они изготовлены [33]. Особенности взаимодействия таких ИОМ с растворителем во многом определяются порами разного размера. Порометрический анализ отечественных гетерогенных мембран МК-40 и МА-41 показал [34, 35], что наиболее тонкие поры (преимущественно радиусом 3.5 и 13 нм) находятся в зернах ионообменника, тогда как поры с радиусом 100 нм образуются в местах контакта частиц ионообменной смолы и полиэтилена, а наиболее крупные поры с эффективным радиусом 3 мкм формируются между армирующей тканью и композитом ионообменник/полиэтилен. В зависимости от различных уровней структурной организации мембран (молекулярный, надмолекулярный, макроскопический), выделяют несколько структурных, кинетически неравноценных типов воды в мембранах: “связанную”, “промежуточную” и “свободную” [36]. При изменении природы противоиона происходит изменение содержания и состояния воды внутри ионообменной мембраны [36]. Таким образом, актуальной задачей является определение гидратационных характеристик ионообменников в зависимости от типа мембраны и длительности использования в электродиализных установках.

Для решения этой задачи применяются методы термического анализа – термогравиметрия (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА), – основанные на регистрации параметров исследуемой системы, которые изменяются в условиях программированного воздействия температуры [33]. Метод термогравиметрии заключается в измерении потери массы исследуемого материала при изменении температуры. С помощью дифференциального термического анализа регистрируются тепловые эффекты превращений, протекающих в исследуемом образце при температурном воздействии. Синхронизация ТГ- и ДТА-измерений дает возможность не только определить диапазон термической стабильности изучаемых ионообменных материалов, но и получить информацию о физико-химических свойствах содержащейся в них воды, а также установить основные характеристики процесса дегидратации ионообменников [33]. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе с использованием

нескольких взаимодополняющих методов (термического анализа, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции), позволяют обоснованно установить роль изменения морфологии и накопления осадков как наиболее вероятных причин наблюдаемой в ходе электродиализной обработки многокомпонентных растворов солей (отходов производства комплексных минеральных удобрений) эволюции гидратационных характеристик гетерогенных ионообменных мембран, определение которой и составляет **цель** настоящего исследования.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Мембраны

Объектами исследования служили мембраны RalexCMH-Pes (сульфокатионообменные) и RalexAMH-Pes (анионообменные с четвертичными аммониевыми группами) производства АО «Мега» (Чехия) [37]. Они являются гетерогенными и содержат ионообменник, пластификатор (полиэтилен) и армирующую ткань – полиэстер.

Мембраны эксплуатировались в промышленном электродиализаторе с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами, разделенными сетками-турбулизаторами потока в режиме концентрирования/обессоливания многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений в течение разного периода времени. Мембраны разделяли камеры концентрата/дилюата и не контактировали с растворами электродных камер. Процесс проводился в допредельных токовых режимах. Состав обрабатываемых сточных вод следующий (мг/дм<sup>3</sup>): Ca<sup>2+</sup> 0.9–6.7; Cl<sup>-</sup> 1.3–16.9; Mg<sup>2+</sup> 0.2–3.8; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 2.2–39.8; Na<sup>+</sup> 0.10; F<sup>-</sup> 3.2–92.3; K<sup>+</sup> 0.15; NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 15.4–312.1; Fe<sup>2(3)+</sup> 0.01–0.17; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 0.6–2.3; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 15.9–258.5 [27, 38]. После извлечения мембран из электродиализатора их промывали в дистиллированной воде, мягкой губкой очищали поверхность и помещали в дистиллированную воду. Характеристики использованных мембран сравнивали с аналогичными характеристиками исходных образцов, которые не были задействованы в процессе электродиализа.

Кондиционирование исходных мембран проводили в соответствии с методиками, приведенными в [39], сначала проводили солевую обработку в растворах NaCl разных концентраций, затем обрабатывали катионообменные мембраны кислотой, а анионообменные мембраны щелочью. После кондиционирования

катионообменные образцы переводились в  $\text{Na}^+$  форму, анионообменные – в  $\text{Cl}^-$  форму и хранились в дистиллированной воде.

В настоящей статье исходные кондиционированные образцы имеют индекс «prist» (от английского *pristine* – первоначальный), мембраны одного года применения – «1», пяти лет – «2». СЕМ и АЕМ – обозначения катионо- и анионообменных мембран соответственно. Основные характеристики изучаемых мембран приведены в табл. 1.

## 2.2. Методы

Исследование морфологии поверхности изучаемых ИОМ проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-6380 LV (Япония). Подготовка мембран к анализу заключалась в следующем. Хранившиеся в дистиллированной воде мембраны ( $\text{AEM}_{\text{prist}}$ ,  $\text{AEM}_1$ ,  $\text{AEM}_2$ ,  $\text{SEM}_{\text{prist}}$ ,  $\text{SEM}_1$ ,  $\text{SEM}_2$ ) высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при  $70^\circ\text{C}$ , вырезали образцы размером  $5 \times 5$  мм, напыляли на них электропроводящий углеродный слой.

Рентгенофазовый анализ зольного остатка после отжига ИОМ при  $600^\circ\text{C}$  осуществляли с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Scientific, Швейцария). Размер частиц минеральных компонентов, присутствующих в мембране, рассчитывали по ширине дифракционного максимума с использованием формулы Шеррера [40].

Экспериментальные исследования процесса дегидратации мембран проводили с применением прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, сочетающего высокоточные термовесы и дифференциальный сканирующий калориметр. Прибор позволяет одновременно получать совокупность нескольких взаимосвязанных термоаналитических кривых: двух интегральных – кривой потери массы (ТГ) и кривой тепловых эффектов (ДСК), а также соответствующих им двух дифференциальных кривых – кривой скорости потери массы (ДТГ) и кривой скорости изменения теплового эффекта (dДСК). Исследовались набухшие образцы ИОМ, предварительно выдержанные в дистиллирован-

ной воде не менее 7 суток. Температурная программа исследований: нагрев от 298 до  $523\text{ K}$  со скоростью  $5\text{ K/мин}$ . Условия проведения исследований: алюминиевые тигли, атмосфера азота, расход продувочного газа –  $15\text{ см}^3/\text{мин}$ . Для обработки полученных термограмм использовали программное обеспечение NETZSCH Proteus и MS Excel.

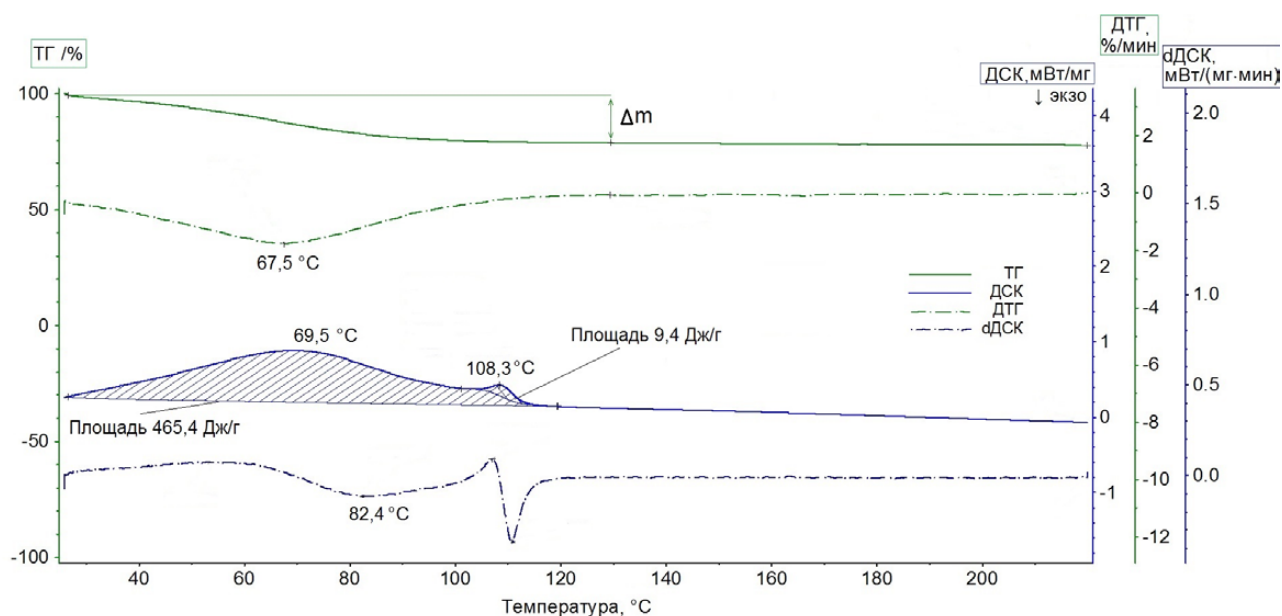
## 3. Результаты и обсуждение

Типичные экспериментальные термоаналитические кривые приведены на рис. 1. на примере образца мембраны  $\text{SEM}_{\text{prist}}$ . Аналогичные термограммы в виде совокупности ТГ-, ДТГ-, ДСК- и dДСК-кривых были получены и для пяти остальных изучаемых в работе мембран ( $\text{AEM}_{\text{prist}}$ ,  $\text{AEM}_1$ ,  $\text{AEM}_2$ ,  $\text{SEM}_1$ ,  $\text{SEM}_2$ ). Экспериментальные термоаналитические кривые были перестроены и представлены на рис. 2 и 3 в модифицированном температурно-временном формате, применяемом в работах по термическому анализу ионообменных материалов [33, 41]. Данный формат представления термических кривых позволяет не только идентифицировать, но и визуальнo сопоставить интегральные ТГ-, ДСК- и дифференциальный ДТГ-эффекты, наблюдаемые при нагревании образцов, что дает возможность, в том числе, обнаружить разницу между исходными и отработавшими мембранами.

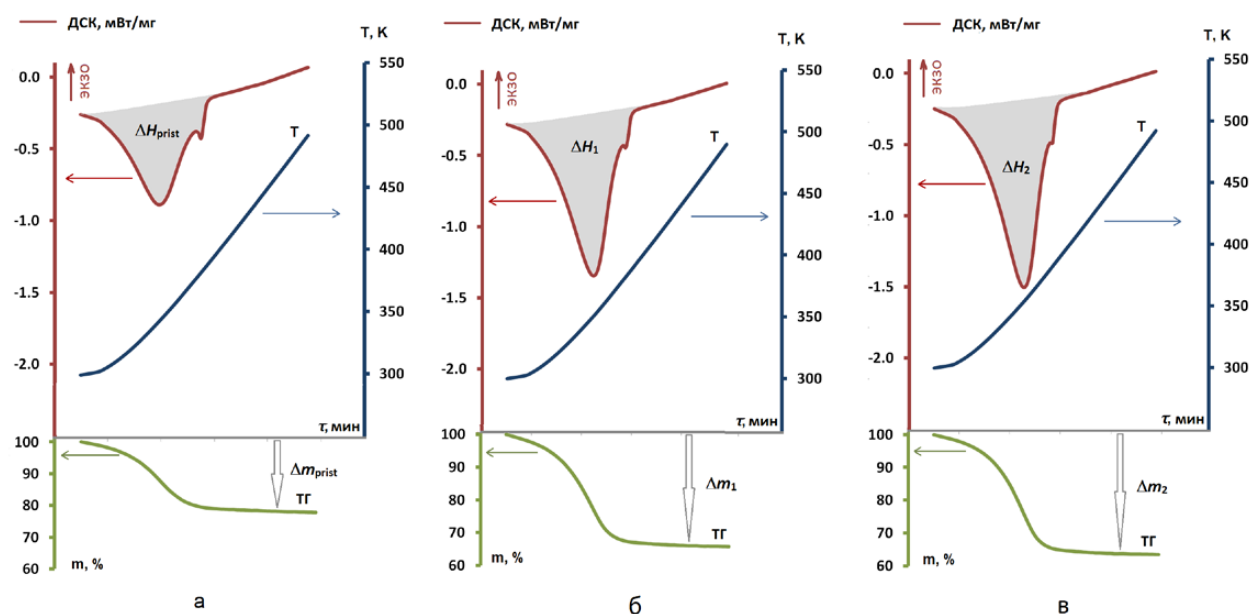
Важно отметить, что для всех исследованных образцов ИОМ независимо от типа мембран (катионо- или анионообменная) и продолжительности их использования в электродиализной установке изменение массы  $\Delta m$ , определяемое по интегральной термогравиметрической ТГ-кривой, согласуется с отклонением дифференциальной термической ДСК-кривой от базовой линии в области температур  $300\text{--}430\text{ K}$ . Кроме того, наибольшая скорость потери массы образца мембраны, определяемая по минимуму на ДТГ-кривой, наблюдается при температуре, близкой к температуре ДСК-максимума (например, при  $T_{\text{max}}^{\Delta m} = 67.5^\circ\text{C}$  для образца мембраны  $\text{SEM}_{\text{prist}}$ ). Такое согласование ТГ- и ДТГ- и ДСК-кривых можно объяснить тем, что наблюдаемые на них изменения обусловлены протеканием одного процесса – удаления воды (деги-

**Таблица 1.** Характеристики ионообменных мембран

Параметр	$\text{SEM}_{\text{prist}}$	$\text{SEM}_1$	$\text{SEM}_2$	$\text{AEM}_{\text{prist}}$	$\text{AEM}_1$	$\text{AEM}_2$
Обменная емкость, ммоль/г сухой мембраны	$1.6 \pm 0.1$	$1.7 \pm 0.1$	$1.6 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.1$	$1.5 \pm 0.1$	$1.2 \pm 0.1$
Толщина, мкм	$508 \pm 2$	$511 \pm 1$	$513 \pm 2$	$507 \pm 1$	$510 \pm 1$	$512 \pm 2$



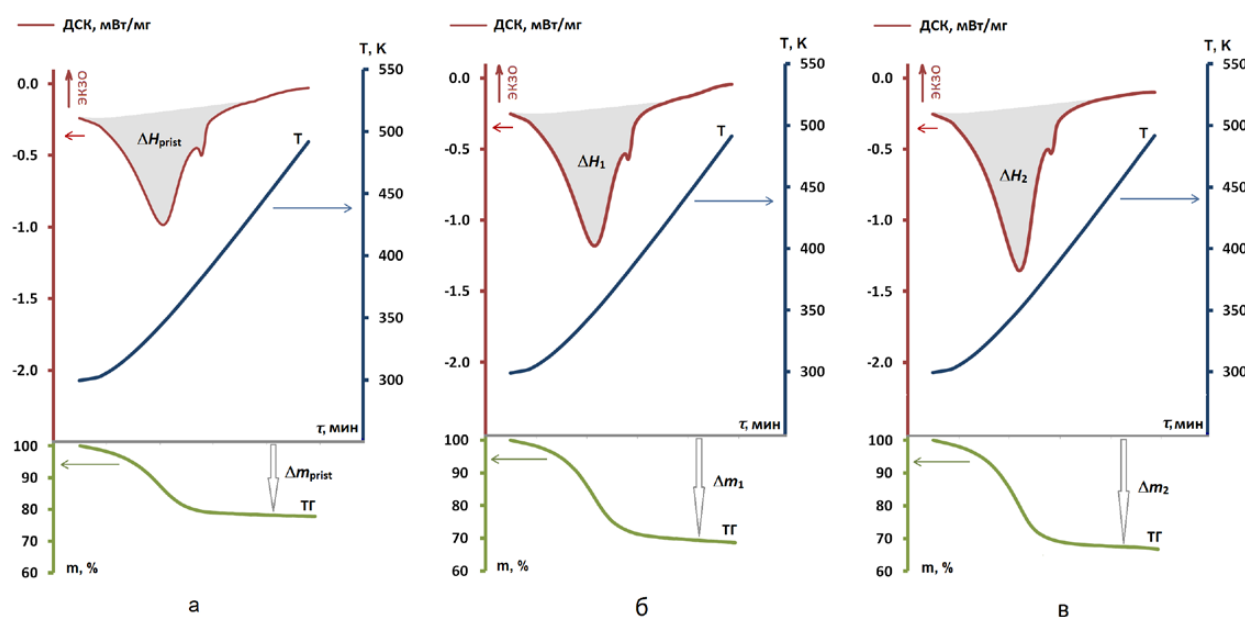
**Рис. 1.** Экспериментальные термоаналитические кривые, полученные для образца мембраны  $SEM_{prist}$ . Обозначения: ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая тепловых эффектов, ДТГ – кривая скорости потери массы, dДСК – кривая скорости изменения теплового эффекта



**Рис. 2.** Термические кривые катионообменных мембран:  $SEM_{prist}$  (а),  $SEM_1$  (б),  $SEM_2$  (в). Обозначения: Т – кривая изменения температуры, ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая тепловых эффектов;  $\Delta H_{prist}$ ,  $\Delta m_{prist}$ ,  $\Delta H_1$ ,  $\Delta m_1$ ,  $\Delta H_2$ ,  $\Delta m_2$  – площади пиков, равные удельной теплоте (Дж/г) дегидратации образцов  $SEM_{prist}$ ,  $SEM_1$ ,  $SEM_2$  соответственно

дратации) из образца мембраны при его нагревании. Действительно, согласно [33] снижение массы ионообменного материала в интервале температур 300–430 К, в котором на всех полученных термоаналитических кривых наблюдается наиболее значительное изменение  $\Delta m$  для

изученных мембран, обусловлено именно удалением из них воды. Таким образом, по величине  $\Delta m$  можно провести сравнительную оценку влагосодержания исследуемых мембран. Удельную влагоемкость  $n_w$  (моль  $H_2O$  / моль функциональных групп) рассчитывали по формуле:



**Рис. 3.** Термические кривые анионообменных мембран: АЕМ<sub>prist</sub> (а), АЕМ<sub>1</sub> (б), АЕМ<sub>2</sub> (в). Обозначения: Т – кривая изменения температуры, ТГ – кривая потери массы, ДСК – кривая тепловых эффектов;  $\Delta m_{prist}$ ,  $\Delta m_1$ ,  $\Delta m_2$  – изменение массы образцов,  $\Delta H_{prist}$ ,  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  – площади пиков, равные удельной теплоте (Дж/г) дегидратации образцов АЕМ<sub>prist</sub>, АЕМ<sub>1</sub>, АЕМ<sub>2</sub> соответственно

$$n_w = \frac{\Delta m}{M_{H_2O} \cdot EC} \cdot 100\%.$$

Здесь  $M_{H_2O}$  – молярная масса воды,  $EC$  – обменная емкость мембраны (табл. 1).

В свою очередь, удельный тепловой эффект эндотермического процесса дегидратации  $DH$  (так называемый «эндоэффект» [33]) определяется по площади максимума, наблюдаемого на ДСК-зависимости. На примере образца мембраны СЕМ<sub>prist</sub> видно (рис. 1), что такой максимум с пиком при  $T_{max} = 69.5$  °С является достаточно протяженным, а его площадь, равная  $\Delta H = 465.4$  Дж/г, отвечает тепловому эффекту дегидратации данной ИОМ, нормированному на массу исходного образца мембраны, т. е. представляет собой теплоту дегидратации. Небольшой максимум при 108.3 °С можно отнести к плавлению инертного связующего гетерогенной ИОМ – полиэтилена [43].

На модифицированных температурно-временных зависимостях (рис. 2 и 3) тепловому эффекту отвечает площадь минимума на ДСК-кривой. Полный набор количественных характеристик процесса дегидратации ( $\Delta m$ ,  $T_{max}^{\Delta m}$ ,  $T_{max}$ ,  $\Delta H$ ), найденных по модифицированным термоаналитическим кривым, приведен в табл. 2 для всех исследованных СЕМ- и АЕМ-образцов. Из этих

данных следует, что потеря массы  $\Delta m$  растет по мере увеличения продолжительности использования СЕМ- и АЕМ-мембран. Это свидетельствует об увеличении влагосодержания как катионо-, так и анионообменных мембран в ходе эксплуатации электродиализной установки. Закономерно увеличивается и удельная теплота дегидратации, что согласуется с ростом влагосодержания мембраны. Следует подчеркнуть, что теплота дегидратации, пересчитанная на моль удаленной воды, практически не зависит от типа мембраны и длительности ее использования, и составляет в среднем  $39.0 \pm 1.8$  и  $35.8 \pm 1.2$  кДж/моль для СЕМ и АЕМ соответственно. Согласно [33] значения молярной теплоты дегидратации в интервале 35–39 кДж/моль отвечают образованию ассоциатов из 2–4 молекул воды.

Важно отметить увеличение температуры  $T_{max}^{\Delta m}$ , отвечающей наибольшей скорости потери массы образца мембраны: от 341 до 351 К в ряду СЕМ<sub>prist</sub> < СЕМ<sub>1</sub> < СЕМ<sub>2</sub>, и от 343 до 348 К – в ряду АЕМ<sub>prist</sub> < АЕМ<sub>1</sub> < АЕМ<sub>2</sub>. Аналогичный эффект роста  $T_{max}^{\Delta m}$ , обнаруженный для мембраны МФ-4-СК, в работе [42] объясняется влиянием неорганического допанта (частиц полисульфамной кислоты) на систему пор и каналов, введение которого в объем МФ-4-СК приводит к росту влагосодержания. Таким образом, повыше-

**Таблица 2.** Количественные характеристики процесса дегидратации мембран

Ионообменная мембрана	$\Delta m$ , %	$T_{\max}^{\Delta m}$ , К	$T_{\max}$ , К	$\Delta H$ , Дж/г	$\Delta H$ , кДж/моль
СЕМ <sub>prist</sub>	20.73	67.5	69.5	465.4	40.5
СЕМ <sub>1</sub>	33.43	74.9	77.5	693.8	37.3
СЕМ <sub>2</sub>	35.51	78.0	80.4	774.9	39.3
АЕМ <sub>prist</sub>	24.73	70.2	72.8	476.8	34.7
АЕМ <sub>1</sub>	29.73	73.2	75.7	592.6	35.9
АЕМ <sub>2</sub>	32.08	75.4	77.5	654.5	36.8

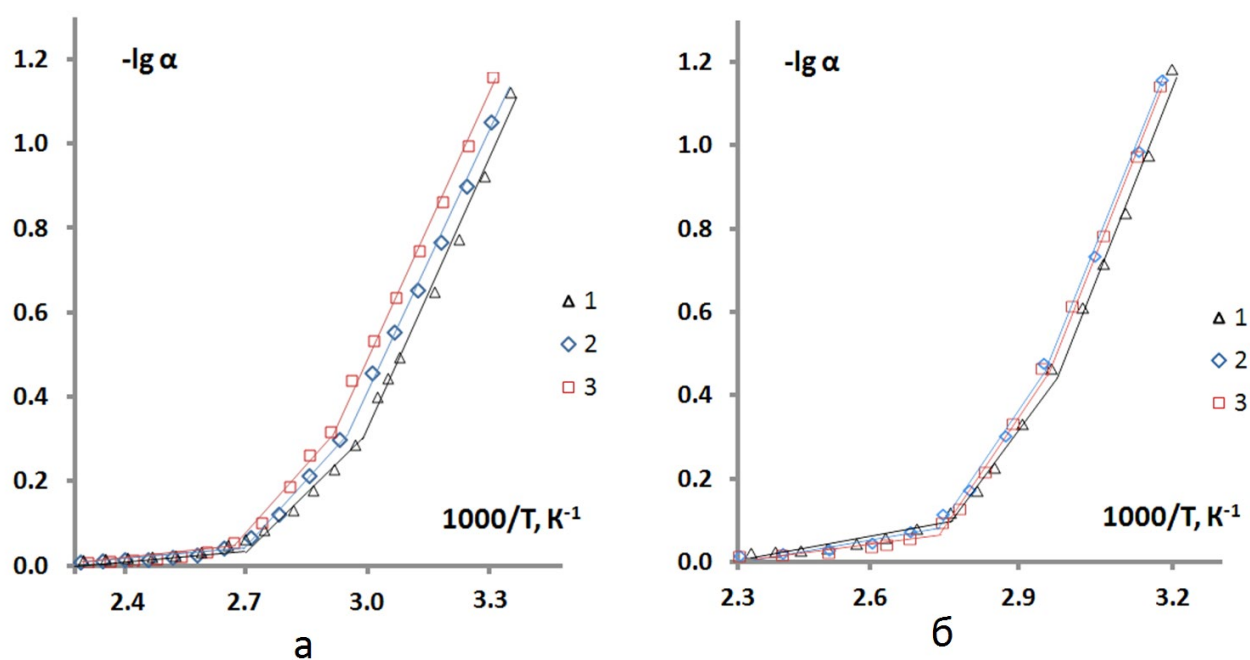
ние температуры максимальной скорости удаления воды коррелирует с данными об увеличении параметров  $\Delta m$  и  $\Delta H$ .

Согласно [33] анализ термоаналитических кривых, наряду с определением влагосодержания мембран, позволяет провести количественную оценку общего и относительного содержания кинетически неравноценных (слабо-, средне- и сильносвязанных) молекул воды в мембранах. В основе такой оценки лежит представление процесса дегидратации ионообменных мембран как последовательного выделения кинетически неравноценных молекул воды, характеризующихся различной степенью связанности [33]. В соответствии с описанной в работе [33] процедуре обработки ТГ-зависимостей, термоаналитические кривые исследованных катионо- и анионообменных мембран представлены в критериальных  $\lg \alpha - T^{-1}$  координатах, где  $\alpha = \Delta m_i(T_i)/\Delta m$  представляет собой отношение изменения массы образца мембраны  $\Delta m_i(T_i)$ , соответствующее количеству выделившейся воды при температуре  $T_i$ , к общей потере массы. Наклон кривой  $\lg \alpha - T^{-1}$  зависит от характера и энергии взаимодействия молекул воды в мембране. Как следствие, соответствующие зависимости характеризуются наличием трех линейных участков с различным наклоном, каждый из которых отвечает определенной стадии удаления воды. Удалению слабосвязанной воды (стадия дегидратации I) отвечает низкотемпературный участок на логарифмической зависимости относительного изменения массы образца мембраны от  $T^{-1}$ . В данном случае речь идет о молекулах  $H_2O$ , связанных друг с другом наиболее слабыми водородными связями, характерными для объемной фазы растворителя в области «дальней гидратации» [33]. Промежуточный среднетемпературный участок кривой  $\lg \alpha - T^{-1}$  отвечает стадии дегидратации II – удалению воды, межмолекулярные взаимодействия в которой, по сравне-

нию со слабосвязанной водой, усилены за счет влияния функциональных групп мембраны [33], вследствие чего наклон зависимости  $\lg \alpha$  от  $T^{-1}$  уменьшается. Наконец, высокотемпературный участок зависимости относительного изменения массы образца ИОМ от температуры, характеризующийся наименьшим наклоном, отвечает стадии дегидратации III – удалению молекул воды, участвующих в наиболее сильных ион-дипольных взаимодействиях с функциональными группами мембраны, рис. 4.

Количественные характеристики молекул воды различной степени связанности, найденные по зависимостям  $\lg \alpha$  от  $T^{-1}$  исследованных СЕМ- и АЕМ-мембран, приведены в табл. 3 и 4. Сравнение этих данных показывает, что для всех исследуемых ионообменных мембран характерно наиболее высокое содержание слабо-, а также среднесвязанной воды, в то время как сильносвязанная вода представлена в наименьшей степени. Найденные значения влагоемкости согласуются с данными, полученными в работах [33, 44–46]. При этом анализ относительного распределения, т. е. долей воды различной степени связанности, позволил выявить различия для катионо- и анионообменных мембран в изменении их влагосодержания в ходе длительной эксплуатации в электродиализной установке.

Так, для катионообменных мембран при переходе от СЕМ<sub>prist</sub> к СЕМ<sub>1</sub> и СЕМ<sub>2</sub> характерно увеличение доли молекул сильносвязанной воды. Действительно, если для исходного образца катионообменной мембраны этот параметр равен 9.6 %, то после одного года и пяти лет использования он увеличивается до 12 и 13 % соответственно (табл. 3). В случае же анионообменных мембран переход от АЕМ<sub>prist</sub> к АЕМ<sub>2</sub> сопровождается, напротив, снижением доли молекул сильносвязанной воды с 19.3 до 15.0 % (табл. 4). Соответственно доля слабосвязанной воды во внутреннем растворе анионообменной мембраны



**Рис. 4.** Зависимости относительного изменения массы образца мембраны  $\alpha$  от температуры для катионообменных CEM (а) и анионообменных AEM (б) мембран: 1 – CEM<sub>prist</sub>, AEM<sub>prist</sub>; 2 – CEM<sub>1</sub>, AEM<sub>1</sub>; 3 – CEM<sub>2</sub>, AEM<sub>2</sub>

**Таблица 3.** Количественные характеристики кинетически неравновесной воды в катионообменных мембранах при предельном набухании

Мембрана	Стадия дегидратации	$\Delta T$ , К	% H <sub>2</sub> O	Удельная влагоемкость $n_w$ , моль H <sub>2</sub> O/моль функциональных групп	
CEM <sub>prist</sub>	I	298–331	39.7	3.7	$\Sigma = 9.3$
	II	331–369	50.5	4.7	
	III	369–402	9.6	0.9	
CEM <sub>1</sub>	I	298–337	43.0	6.8	$\Sigma = 15.8$
	II	337–365	44.9	7.1	
	III	365–401	12.0	1.9	
CEM <sub>2</sub>	I	298–340	40.1	6.5	$\Sigma = 16.2$
	II	340–365	46.9	7.6	
	III	365–410	13.0	2.1	

**Таблица 4.** Количественные характеристики кинетически неравновесной воды в анионообменных мембранах при предельном набухании

Мембрана	Стадия дегидратации	$\Delta T$ , К	% H <sub>2</sub> O	Удельная влагоемкость $n_w$ , моль H <sub>2</sub> O/моль функциональных групп	
AEM <sub>prist</sub>	I	298–329	33.3	3.8	$\Sigma = 11.4$
	II	329–359	47.4	5.4	
	III	359–419	19.3	2.2	
AEM <sub>1</sub>	I	298–336	40.1	5.6	$\Sigma = 14.0$
	II	336–359	39.2	5.5	
	III	359–432	20.7	2.9	
AEM <sub>2</sub>	I	298–337	40.4	7.8	$\Sigma = 19.3$
	II	337–362	44.6	8.6	
	III	362–429	15.0	2.9	

возрастает с 33.3 до 40.4 %, что согласуется с результатами анализа транспортно-структурных характеристик изученных ИОМ, для которых по данным электропроводности было найдено увеличение вклада внутреннего раствора в проводимость [47].

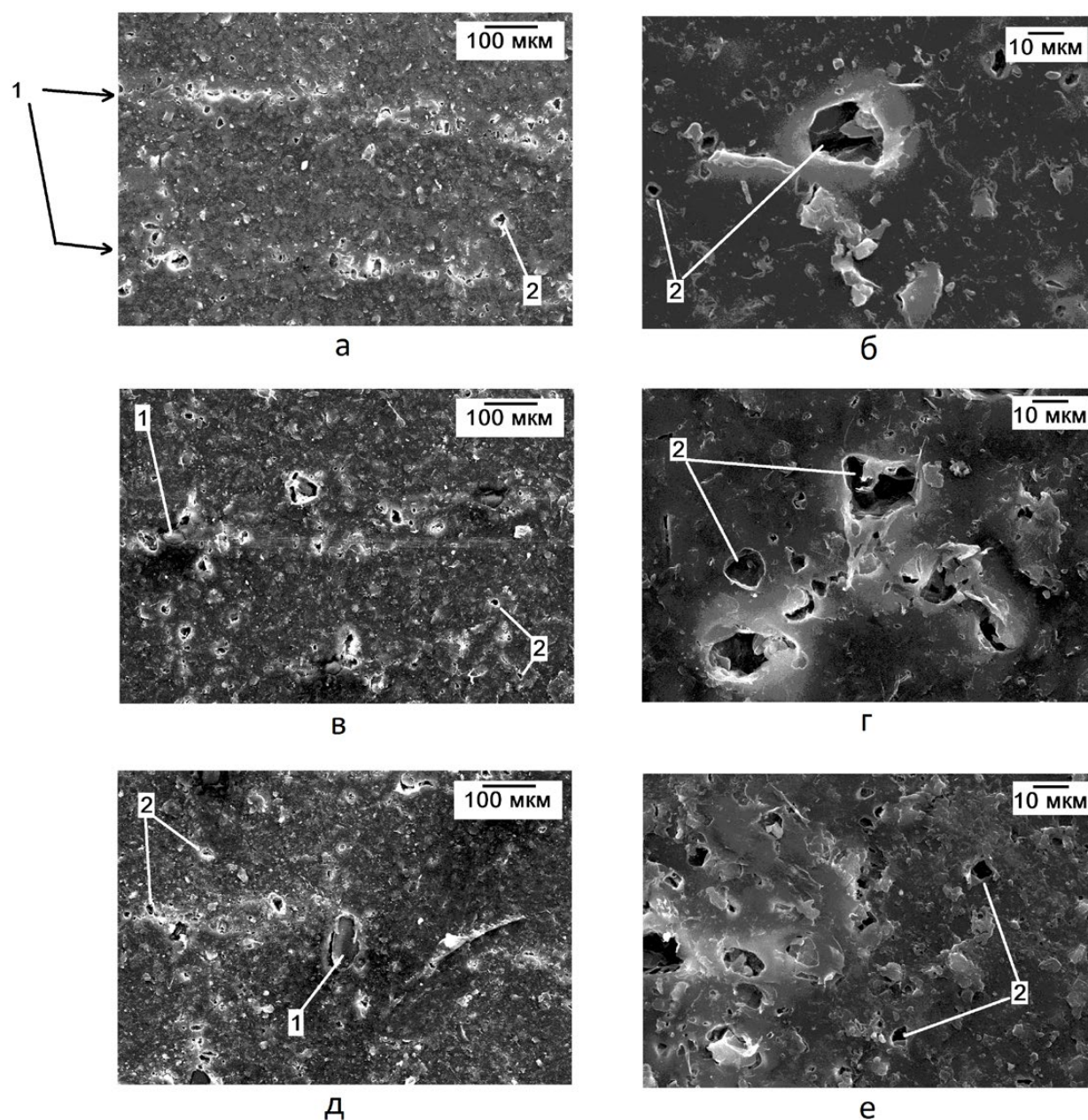
Обнаруженные эффекты увеличения влагосодержания катионо- и анионообменных мембран в ходе их длительной эксплуатации при электродиализе многокомпонентных растворов минеральных солей, а также выявленное перераспределение долей воды разной степени связанности может быть обусловлено рядом причин.

Одним из возможных факторов, вызывающих изменение как влагосодержания, так и перераспределения воды различной степени связанности, является накопление осадков в порах мембраны. Известно [30], что внедрение в матрицу мембраны неорганических допантов приводит к повышению влагосодержания ионообменного материала. При этом иммобилизованные наночастицы замещают часть электронейтрального раствора в межтелевых промежутках мембраны, что приводит к росту их объемной доли и одновременному снижению доли электронейтрального раствора в мембране [48]. Для катионообменных мембран при дифрактометрическом анализе остатков после прокаливании не удалось обнаружить значимых различий между новыми ( $SEM_{prist}$ ) и отработавшими ( $SEM_1$ ,  $SEM_2$ ) образцами. Следовательно, осадкообразования в катионообменных мембранах в ходе их длительной эксплуатации в электродиализной установке, скорее всего, не происходит. Аналогичный эффект роста влагосодержания, не связанного с осадкообразованием, наблюдали в работе [24] в ходе длительного воздействия на ИОМ температуры и варьирования pH раствора.

Особенностью изученных анионообменных мембран, напротив, является образование осадков в ходе эксплуатации в ЭД установке. Несмотря на то, что минеральные отложения, образовавшиеся при использовании АЕМ при концентрировании/обессоливании сточных вод производства комплексных минеральных удобрений, в ходе РЭМ-анализа, визуально не обнаруживаются (рис. 5), дифрактометрический анализ прокаленного остатка анионообменных мембран после одного и пяти лет использования показал наличие в ИОМ следующих веществ:  $CaSO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_3PO_4$  ( $AEM_1$ );  $Ca(OH)_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Na_3PO_4$  ( $AEM_2$ ). Массы зольного остатка при этом составили 0.4 и 0.8 мг/г для  $AEM_1$  и  $AEM_2$  соот-

ветственно, что свидетельствует об увеличении доли минеральных отложений в объеме ИОМ в ходе эксплуатации мембран. Расчет размера частиц минеральных компонентов в зольном остатке по данным дифрактометрии [40] показал, что они имеют диаметр от 9 до 45 нм. Это позволяет сделать предположение о локализации осадков в нанопорах ИОМ, что согласуется с результатами работ [40, 49]. Расчет относительной влагоемкости приводит к более высоким значениям для  $AEM_2$  по сравнению с  $SEM_2$ , что также коррелирует с накоплением осадков в анионообменных мембранах и согласуется с данными об увеличении влагосодержания в мембранах, допированных гидратированными оксидами металлов [30]. При этом в отличие от [48] в настоящей работе появление наночастиц осадка в порах анионообменной мембраны приводит к уменьшению доли не слабо-, а сильносвязанной воды. Учитывая, что влагосодержание мембран определяется сложными внутренними взаимодействиями между молекулами воды, функциональными группами и гидрофобной матрицей, трудно ожидать однозначной зависимости этой величины лишь от одного фактора (осадкообразование) при одновременном изменении других. При этом в случае обоих типов мембран основным фактором увеличения влагосодержания, по-видимому, является рост количества и размера пор и/или дефектов в составе гетерогенного образца, обусловленный деградацией мембран в ходе длительной работы в электродиализной установке.

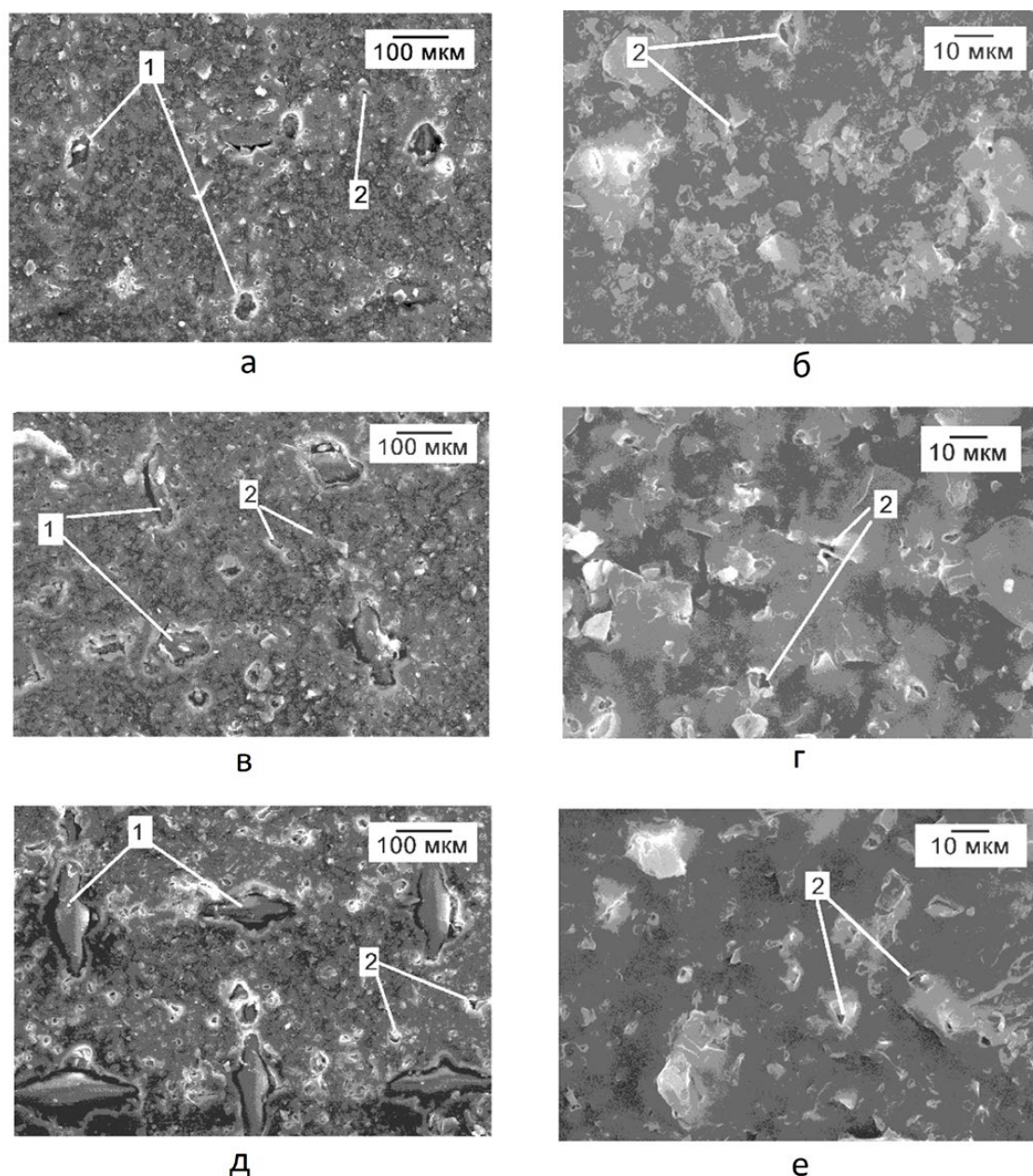
Для подтверждения данного предположения проанализируем РЭМ-изображения поверхности изучаемых мембран, приведенные на рис. 5 и 6. Основной материал поверхности ИОМ представляет собой композит: полиэтилен с достаточно равномерно распределенными в нем частицами ионообменной смолы. Кроме этого, для всех анионообменных мембран на поверхности видны каверны (пустоты), а для  $AEM_1$  и  $AEM_2$  – еще и фрагменты армирующей ткани. Для  $AEM_{prist}$  (рис. 5а) армирующая ткань в явном виде на поверхности не обнаруживается, однако над нитями армирующей ткани наблюдается заметное нарушение равномерности распределения композита полиэтилен/ионообменник. С увеличением времени использования АЕМ в электродиализаторе отмечается выход на поверхность армирующей ткани (для  $AEM_1$  и  $AEM_2$ , (рис. 5, в, д): на РЭМ-изображениях визуализируются фрагменты полиэстера размером до  $60 \times 40$  мкм для



**Рис. 5.** РЭМ-изображения поверхности изучаемых анионообменных мембран: а, б – АЕМ<sub>prist</sub>; в, г – АЕМ<sub>1</sub>; д, е – АЕМ<sub>2</sub>; а, в, д – увеличение  $\times 150$ ; б, г, е – увеличение  $\times 1000$

АЕМ<sub>1</sub>, укрупняющиеся до  $160 \times 60$  мкм для АЕМ<sub>2</sub>. Рост размера участков армирующей ткани, выходящей на поверхность, закономерно ведет к увеличению зазоров между нитями армировки и композитного материала полиэтилен/ионообменник. Для оценки изменения состояния каверн ИОМ были рассмотрены участки мембран, находящиеся между нитями армирующей сетки, при большем увеличении (рис. 5б, г, е). Для АЕМ<sub>prist</sub> размер пустот достигает 24 мкм. С ростом времени эксплуатации ИОМ размеры каверн не

увеличиваются, однако, имеет место рост их числа. В случае катионообменных мембран (рис. 6) большая (по сравнению с АЕМ) доля поверхности занята армирующей тканью. Основным изменением, обнаруженным при эксплуатации катионообменных мембран в электродиализаторе, является выход на поверхность армирующей ткани: размер нитей полиэстера, обнаруженных на РЭМ-изображениях ИОМ, растет в ряду  $СЕМ_{prist} < СЕМ_1 < СЕМ_2$  и составляет (мкм):  $4 \times 3$ ;  $13 \times 6$  и  $15 \times 6$  соответственно.



**Рис. 6.** РЭМ-изображения поверхности изучаемых катионообменных мембран: а, б –  $СЕМ_{prist}$ ; в, г –  $СЕМ_1$ ; д, е –  $СЕМ_2$ ; а, в, д – увеличение  $\times 150$ ; б, г, е – увеличение  $\times 1000$

Таким образом, анализ РЭМ-изображений показывает, что по сравнению с кондиционированными образцами  $СЕМ_{prist}$  и  $АЕМ_{prist}$  длительная эксплуатация привела к более заметному проявлению дефектов, обусловленных образованием каверн и выходом на поверхность армирующей ткани. Как для катионо- ( $СЕМ_1$ ,  $СЕМ_2$ ), так и для анионообменных ( $АЕМ_1$ ,  $АЕМ_2$ ) мембран характерно увеличение содержания макропор, образующихся между армирующей тканью и композитом «ионообменник + полиэтилен».

Кроме того, присутствие в перерабатываемых растворах больших [50, 51] и сильно гидратированных [50, 52, 53] ионов может приводить к растяжению матрицы ИОМ и, соответственно, увеличению размеров пор, заполняемых раствором или водой. В пользу последнего свидетельствует наблюдаемое увеличение толщины исходных и отработавших мембран, набухших в одних и тех же условиях (табл. 1). В свою очередь, увеличение содержания сильносвязанной воды может быть обусловлено увеличением расстояния

между фиксированными группами ионообменного материала в ходе деградации сшивающего агента, как было показано на примере сульфокатионообменника КУ-2 с различным содержанием дивинилбензола [33].

#### 4. Заключение

Термогравиметрически определены влагосодержание и тепловой эффект дегидратации катионообменных (RalexCMH-Pes) и анионообменных (RalexAMH-Pes) мембран до и после их длительного использования в промышленных электродиализных установках при концентрировании/обессоливании многокомпонентных солевых растворов – отходов производства комплексных минеральных удобрений. Найдено, что влагоемкость мембран и удельная теплота дегидратации независимо от типа мембраны повышаются при увеличении продолжительности эксплуатации электродиализатора. Молярный тепловой эффект практически не зависит от типа мембраны и длительности ее использования и составляет в среднем  $39.0 \pm 1.8$  и  $35.8 \pm 1.2$  кДж/моль для катионообменных и анионообменных мембран соответственно, что отвечает образованию ассоциатов из 2–4 молекул воды.

Оценка общего и относительного содержания кинетически неравновесных молекул воды в мембранах показала наиболее высокую долю слабо- и среднесвязанной воды, которая составляет от 87.0 до 90.2 % для катионообменных мембран и 79.3 до 85.0 % для анионообменных мембран. Вклад молекул воды, участвующих в сильном ион-дипольном взаимодействии с функциональными группами мембраны, является наименьшим. Характер изменения содержания молекул воды с различной степенью связанности от времени использования зависит от типа мембраны: если для катионообменных мембран в ходе эксплуатации доля сильносвязанной воды увеличивается с 9.6 до 13.0 %, то в случае анионообменных мембран, напротив, снижается с 19.3 до 15.0 %.

Обнаруженные эффекты увеличения влагосодержания и перераспределения долей воды разной степени связанности можно объяснить ростом количества дефектов (каверн) и выходом армирующей ткани на поверхность мембраны, а также увеличением размера макропор, заполняемых раствором или водой. Данные изменения в морфологии мембран могут быть обусловлены деградацией мембран в ходе длительной работы в электродиализной установке. Особенностью

анионообменных мембран является дифрактометрически подтверждаемое формирование неорганических осадков, гидрофильные частицы которых локализуются в нанопорах мембраны, что, вероятно, способствует дополнительному повышению влагосодержания анионообменного материала.

#### Заявленный вклад авторов

Козадерова О. А. – руководитель гранта, идея, научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, проведение исследований, написание обзора, написание статьи. Саранов И. А. – проведение исследований.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Al-Amshawee S., Yunus M. Y. B. M., Azoddein A. A. M., Hassell D. G., Dakhil I. H., Hasan H. A. Electrodialysis desalination for water and wastewater: a review. *Chemical Engineering Journal*. 2020;380: 122231. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122231>
2. Fadillah G., Hidayat R., Saputra A., ... Ohira S.-I. Advanced electrodialysis techniques for analytical separation: a comprehensive review. *Analytica Chimica Acta*. 2025: 344637. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2025.344637>
3. Конарев А. А. Использование электродиализа в опытном и промышленном производствах фармацевтических субстанций. *Электрохимия*. 2015;51(12): 1263. <https://doi.org/10.7868/S0424857015110055>
4. Wang M., Kuang S., Wang X., ... Zhang Y. Transport of amino acids in soy sauce desalination process by electrodialysis. *Membranes*. 2021;11: 408. <https://doi.org/10.3390/membranes11060408>
5. Mohammadi R., Tang W., Sillanpää M. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis. *Desalination*. 2021;498: 114626. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114626>
6. Xie M., Shon H. K., Gray S. R., Elimelech M. Membrane-based processes for wastewater nutrient recovery: technology, challenges, and future direction. *Water Research*. 2015;89: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.045>
7. Ferrari F., Pijuan M., Molenaar S., ... Radjenovic J. Ammonia recovery from anaerobic digester centrate using onsite pilot scale bipolar membrane electrodialysis coupled to membrane stripping. *Water Research*. 2022;218: 118504. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118504>
8. Vineyard D., Hicks A., Karthikeyan K., Davidson Ch., Barak Ph. Life cycle assessment of electrodialysis for sidestream nitrogen recovery in municipal wastewater treatment. *Cleaner Environmental Systems*. 2021;2: 100026. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2021.100026>

9. Mondor M., Masse L., Lamarche F., Massé D. Use of electrodialysis and reverse osmosis for the recovery and concentration of ammonia from swine manure. *Bioresource technology*. 2008;99: 7363–8. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.12.039>
10. Pismenskaya N. D., Rybalkina O. A., Tsygurina K. A., ... Bazinet L. Production of cheap phosphorus-ammonium fertilizers using electrodialysis. Problems and solutions. *Моделирование мембранных процессов. Международная онлайн конференция, посвященная 60-летию профессора А. Н. Филиппова. Сборник тезисов. 3–4 декабря 2020, Москва. М.: Логос; 2020. с. 68–69. Режим доступа: [https://kvm.gubkin.ru/Abstracts\\_RGU.pdf](https://kvm.gubkin.ru/Abstracts_RGU.pdf)*
11. Huang Ch., Xu T., Zhang Y., Xue Y., Chen G. Application of electrodialysis to the production of organic acids: State-of-the-art and recent developments. *Journal of Membrane Science*. 2007;288: 1. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.026>
12. Bagastyo A. Y., Anggrainy A. D., Nindita C. S., Warmadewanthi. Electrodialytic removal of fluoride and calcium ions to recover phosphate from fertilizer industry wastewater, *Sustainable Environment Research*. 2017;27(5): 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.serj.2017.06.002>
13. Hikmawati D., Bagastyo A., Warmadewanthi I. Electrodialytic recovery of ammonium and phosphate ions in fertilizer industry wastewater by using a continuous-flow reactor. *Journal of Ecological Engineering*. 2019;20: 255. <https://doi.org/10.12911/22998993/109461>
14. Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Малявина Ю. М. Электродиализ в очистке азотсодержащих сточных вод предприятия по производству минеральных удобрений. *Химическая промышленность сегодня*. 2014;7: 52. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=22017822>
15. Bokhary A., Tikka A., Leitch M., Liao B.Q. Membrane fouling prevention and control strategies in pulp and paper industry applications: a review. *Membrane*. 2018;4(4): 181. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2018.83337.1185>
16. Апель П. Ю., Велизаров С., Волков А. В., ... Ярославцев А. Б. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах. *Мембраны и Мембранные технологии*. 2022;12: 81. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020031>
17. Gally C. R., Benvenuti T., Trindade C. M., ... Bernardes A. M. Electrodialysis for the tertiary treatment of municipal wastewater: Efficiency of ion removal and ageing of ion exchange membranes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018;6(5): 5855–5869. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.052>
18. Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Kostylev D. V., Tzkhali A. A. Diagnostics of the structural and transport properties of an anion-exchange membrane MA-40 after use in electrodialysis of mineralized natural waters. *Membranes and Membrane Technologies*. 2019;1(3): 153–167. <https://doi.org/10.1134/S2517751619030077>
19. Васильева В. И., Акберова Э. М., Голева Е. А., Яцев А. М., Цхай А. А. Изменение микроструктуры и эксплуатационных характеристик сульфокатионообменной мембраны МК-40 при электродиализе природных вод. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2017;4: 49–56. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040199>
20. Пасечная Е. Л., Пономарь М. А., Клевцова А. В., Коршунова А. В., Сарапулова В. В., Письменская Н. Д. Характеристики алифатических и ароматических ионообменных мембран после тартратной стабилизации виноматериалов методом электродиализа *Мембраны и мембранные технологии*. 2024;14(4): 317–332. <https://doi.org/10.31857/S2218117224040079>
21. Ghalloussi R., Garcia-Vasquez W., Bellakhal N., ... Grande D. Ageing of ion-exchange membranes used in electrodialysis: Investigation of static parameters, electrolyte permeability and tensile strength. *Separation and Purification Technology*. 2011;80(2): 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.05.005>
22. Ghalloussi R., Chaabane L., Dammak L., Grande D. Ageing of ion-exchange membranes used in an electrodialysis for food industry: SEM, EDX, and limiting current investigations. *Desalination and Water Treatment*. 2015;56(10): 2561–2566. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.968908>
23. Харина А. Ю., Чарушина О. Е., Елисеева Т. В. Органическое отравление анионообменной и биполярной мембран при разделении аминокислоты и сахарозы методом электродиализа. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 268–276. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11107>
24. Васильева В. И., Акберова Э. М., Шапошник В. А., Малыхин М. Д. Электрохимические свойства и структура ионообменных мембран при термохимическом воздействии. *Электрохимия*. 2014;50(8): 875–883. <https://doi.org/10.7868/S0424857014080167>
25. Васильева В. И., Письменская Н. Д., Акберова Э. М., Небавская К. А. Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности поверхности гетерогенных ионообменных мембран. *Журнал физической химии*. 2014;88(7-8): 1114–1120. <https://doi.org/10.7868/S0044453714080329>
26. Володин Д. Н., Магомедова Н. В., Воропаев А. Н. Применение электромембранных технологий в очистке сточных вод. *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015;92(8): 32–36. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=24146800>
27. Козадерова О. А., Ким К. Б., Нифталиев С. И. Изменение физико-химических и транспортных характеристик ионообменных мембран в процессе эксплуатации при деминерализации сточных вод производства азотсодержащих минеральных удобрений *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018;18(6): 873–883. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/616>
28. Han L. Aging and degradation of ion-exchange membranes. In: Zhang Z., Zhang W., Chehimi M.M. (eds.) *Membrane technology enhancement for environmental protection and sustainable industrial growth. Advances in Science, Technology & Innovation*. 2021. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-41295-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-41295-1_3)
29. Шапошник В. А. Роль гидратации в ионообменных разделениях. *Кинетика и динамика обменных процессов. Фундаментальные проблемы Separation Science: Тезисы докладов VIII Всероссийского симпозиума с международным участием, 18–22 ноября 2019, Москва. М.: Издательский дом «Граница»; 2019. с. 34–36. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44353630&selid=44353758>*

30. Сафронова Е. Ю., Волков В. И., Павлов А. А., Черняк А. В., Волков Е. В., Ярославцев А. Б. Особенности гидратации ионов  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК, модифицированных неорганическими допантами. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(2): 192–198. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15599306>
31. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., ... Dammak L. How electrical heterogeneity parameters of ion-exchange membrane surface affect the mass transfer and water splitting rate in electrodialysis. *International Journal of Molecular Sciences*. 2020;21(3): 973. <https://doi.org/10.3390/ijms21030973>
32. Харина А. Ю., Елисеева Т. В. Характеристики катионообменной мембраны МК-40 при электродиализе растворов минеральной соли и аминокислоты. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017;17(1): 148–155. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/364>
33. Котова Д. Л., Селеменев В. Ф. *Термический анализ ионообменных материалов*. М.: Наука; 2002. 156 с.
34. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., ... Volfkovich Yu. Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017;246: 196–216. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.007>
35. Sarapulova V. V., Titorova V. D., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D. Transport characteristics of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions. *Membranes and Membrane Technologies*. 2019;1(3): 168–182. <https://doi.org/10.1134/S2517751619030041>
36. Krisilova E. V., Eliseeva T. V., Oros G. Y. Effect of amino acid sorption on formation of water clusters in ion-exchange membranes. *Colloid Journal*. 2011;73(1): 72–75. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11010091>
37. <https://www.mega.cz/membranes/#what-we-do>
38. Нифталиев С. И., Кузнецова И. В., Перегудов Ю. С., Окшин В. В., Мельник А. В. Перспективы применения сточных вод ОАО “Минудобрения”. *Экология и промышленность России*. 2012;5(5): 36–39. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2012-5-36-39>
39. Кононенко Н. А., Демина О. А., Лоза Н. В., Фалина И. В., Шкирская С. А. *Мембранная электрохимия*. Краснодар: Кубанский государственный университет; 2015. 290 с.
40. Козадерова О. А. Электрохимические характеристики биполярной мембраны МБ-2, объемно модифицированной наноразмерным гидроксидом хрома (III). *Российские нанотехнологии*. 2018;13(9-10): 58–64. <https://doi.org/10.1134/S1992722318050084>
41. Астапов А. В. Перегудов Ю. С., Копылова В. Д. Состояние воды в различных формах сульфосодержащего ионообменного волокна. *Журнал физической химии*. 2011;85(7): 1359–1362. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16455871>
42. Ярошенко Ф. А. *Протонная проводимость композиционных материалов на основе полимеров, модифицированных полисульфамной кислотой*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Челябинск: 2020. 131 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/protonnaya-provodimost-kompozitsionnykh-materialov-na-osnove-polimerov-modifitsirovannykh-polisul'famyanoi-kislotoi>
43. Вайнертова К., Кршивчик Й., Недела Д., ... Мовсумзаде Э. М. Полимерные связующие для ионообменных мембран с повышенной механической стойкостью. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2016;2: 33–42. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=26599727>
44. Елисеева Т. В., Зяблов А. Н., Котова Д. Л., Селеменев В. Ф. Гидратация ионообменных мембран, насыщенных аминокислотами. *Журнал физической химии*. 1999;73(5): 890–893. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13321063>
45. Зяблов А. Н. *Гидратация аминокислот и ионообменных мембран в аминокислотных формах и ее влияние на диффузионный транспорт*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Воронеж: 1999. 162 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/gidratatsiya-aminokislot-i-ionoobmennyykh-membran-v-aminokislotnykh-formakh-i-ee-vliyanie-na-difфузионный транспорт>
46. Зяблов А. Н., Елисеева Т. В., Котова Д. Л. Термический анализ как метод исследования гидратации ионообменных мембран в аминокислотных формах. *Теория и практика сорбционных процессов*. 1999;24: 57–58. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=wgsntv>
47. Козадерова О. А., Синяева Л. А., Хухаркина Я. С. Контактно-разностный метод измерения электропроводности в оценке транспортных характеристик гетерогенных ионообменных мембран разного срока службы в промышленном электродиализаторе. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025;25(3): 316–327. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13043>
48. Порожный М. В. *Электрохимические характеристики ионообменных мембран с органическими и неорганическими иммобилизованными наночастицами*. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2018. 112 с. Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/elektrokhimicheskie-kharakteristiki-ionoobmennyykh-membran-s-organicheskimi-i-neorganicheskimi-immobilizovannymi-nanochastitsami>
49. Юрова П. А., Караванова Ю. А., Стенина И. А., Ярославцев А. Б. Синтез и исследование диффузионных свойств катионообменных мембран на основе МК-40, модифицированных оксидом церия. *Российские нанотехнологии*. 2016;11(11-12): 75–78. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=xdnilv>
50. Гельферих Ф. *Иониты: основы ионного обмена*. Москва: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
51. Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko M., Nikonenko V. Concentration dependencies of diffusion permeability of anion-exchange membranes in sodium hydrogen carbonate, monosodium phosphate, and potassium hydrogen tartrate solutions. *Membranes*. 2019;9: 170. <https://doi.org/10.3390/membranes9120170>
52. Кононенко Н. А., Березина Н. П. Методы исследования и характеристика синтетических полимерных мембран. В кн.: *Мембраны и мембранные технологии*. М.: Научный мир; 2013. с. 402–455.
53. Koga Y., Kondo T., Miyazaki Y., Inaba A. The effects of sulphate and tartrate ions on the molecular organization

of water: towards understanding the hofmeister series (VI). *Journal of Solution Chemistry*. 2012;41: 1388–1400. <https://doi.org/10.1007/s10953-012-9880-x>

### Информация об авторах

*Козадерова Ольга Анатольевна*, д. х. н., доцент, профессор кафедры неорганической химии и химической технологии, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8135-5801>

[kozaderova-olga@mail.ru](mailto:kozaderova-olga@mail.ru)

*Саранов Игорь Александрович*, к. т. н., доцент кафедры информационной безопасности, Воронежский государственный университет инженерных технологий (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9510-5168>

[mr.saranov@mail.ru](mailto:mr.saranov@mail.ru)

*Поступила в редакцию 11.08.2025; одобрена после рецензирования 13.11.2025; принята к публикации 17.11.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 620.193+547.792

Научная специальность ВАК – 1.4.3. Органическая химия; 1.4.4. Физическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13320>

## Синтез и антикоррозионные свойства 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов

А. А. Кружилин✉, Д. С. Шевцов, И. А. Дмитриев, М. А. Потапов, Х. С. Шихалиев

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** разработка метода синтеза серии 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов, исследование ингибирующих свойств и закономерностей взаимодействия данных соединений со стальной поверхностью для создания нового поколения эффективных и экологически безопасных ингибиторов кислотной коррозии.

**Экспериментальная часть:** В статье представлены результаты синтеза и исследования антикоррозионных свойств новых производных 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов, полученных на основе индивидуальных жирных кислот и растительных масел. Реакция аминотриазолов с кротоновым альдегидом в среде амфотерного ПАВ позволила разработать метод получения целевых соединений с высоким выходом и чистотой. Антикоррозионные свойства синтезированных триазолопиримидинов исследованы в отношении стали Ст3 в 24%-ной HCl с использованием прямых (ГОСТ 9.905-82, 9.907-83) и электрохимических (потенциодинамическая поляризация, метод поляризационного сопротивления по Мансфельду) методов. Электрохимические испытания методом потенциодинамической поляризации и прямые коррозионные тесты в 24%-ной HCl показали, что все исследованные соединения проявляют выраженное ингибирующее действие на сталь Ст3.

**Выводы:** Установлено, что все исследованные соединения являются ингибиторами смешанного типа. Наиболее эффективными оказались производные, полученные на основе кокосового масла, обеспечивающие степень защиты до 98.5 % при концентрациях 1–2 г/л. Сопоставление данных гравиметрии и поляризационных измерений позволило установить, что высокие мгновенные значения степени защиты по данным электрохимических методов соответствуют интенсивной физической адсорбции молекул сразу после внесения ингибитора. При длительной же экспозиции в рамках прямых гравиметрических испытаний наблюдалось снижение степени защиты для соединений с длиной алкильного заместителя C13 и более, что объясняется неполной устойчивостью сформированных плёнок при длительном воздействии кислоты и их частичной десорбцией, что вызывает локализованную коррозию на отдельных участках поверхности и приводит к снижению защитных показателей. Полученные результаты подтверждают перспективность синтеза 4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов на основе растительного сырья для разработки биоразлагаемых и ингибиторов кислотной коррозии на их основе.

**Ключевые слова:** коррозия металла, сталь, соляная кислота, ингибиторы коррозии, гетероциклические соединения, растительные масла, аминотриазолы, тетрагидротриазолопиримидинолы, физико-химические методы исследования

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00457, <https://rscf.ru/project/24-23-00457/>).

**Для цитирования:** Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Дмитриев И. А., Потапов М. А., Шихалиев Х. С. Синтез и антикоррозионные свойства 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(4): 630–638. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13320>

**For citation:** Kruzhillin A. A., Shevtsov D. S., Dmitriev I. A., Potapov M. A., Shikhaliev Kh. S. Synthesis and anticorrosive properties of 2-alkyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ols. Condensed Matter and Interphases. 2025;27(4): 630–638. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13320>

✉ Кружилин Алексей Александрович, e-mail: [kruzhillin.alexey@gmail.com](mailto:kruzhillin.alexey@gmail.com)

© Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Дмитриев И. А., Потапов М. А., Шихалиев Х. С., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

В современных технологиях кислотных работ нефтяных и газовых скважин широкое применение находят ингибированные кислоты, обеспечивающие защиту стальных элементов оборудования от интенсивной кислотной коррозии [1–3]. Основу их состава составляют органические соединения, способные к адсорбции на поверхности металла и образованию защитной плёнки, препятствующей прямому контакту кислоты с металлом. Наиболее изученными и используемыми классами соединений являются азот- и серосодержащие ингибиторы, а также композиционные системы на их основе с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4].

Азотсодержащие гетероциклы, такие как бензотриазол и его производные, отличаются высокой эффективностью в соляных кислотах и стабильностью адсорбционного слоя при умеренных температурах. Их преимуществами являются низкая летучесть, совместимость с кислотными растворами и способность к комплексообразованию с ионами железа. Однако с ростом температуры их защитные свойства могут снижаться, что требует модификации структуры молекулы или использования синергетических добавок. Серосодержащие соединения, такие как тиомочевина и некоторые производные бензотиазола, проявляют хорошую активность в более жёстких условиях, но их эффективность часто ограничена нестабильностью в окислительных средах и повышенной чувствительностью к составу пластовых вод.

Наиболее устойчивую защиту обеспечивают комбинированные системы, в которых азот- и серосодержащие соединения дополняются катионными или неионогенными ПАВ. Такие композиции характеризуются высокой адсорбционной способностью и равномерным распределением по поверхности металла, но их многокомпонентность усложняет подбор состава и может снижать экологическую приемлемость. В этой связи особый интерес представляют новые поколения ингибиторов на основе биodeградируемых и возобновляемых источников, которые сочетают эффективность традиционных органических ингибиторов с экологической безопасностью и доступностью исходного сырья, что особенно актуально для современных технологий разработки месторождений, ориентированных на принципы «зелёной химии» [5].

В свете данных представлений одним из перспективных направлений является синтез ин-

гибиторов коррозии на основе растительного сырья, в частности, на основе жирных кислот и растительных масел. Так, ранее авторами было показано [6–7], что производные ряда триазолопиримидинов, получаемые на основе растительных масел, проявляют высокую эффективность ингибирования кислотной коррозии стали в 24%-ной HCl. Такие соединения содержат активные центры (атомы N и OH-группы), способные к прочной координации с поверхностью стали и формированию стабильных защитных слоёв.

Другим классом ингибиторов сходного класса являются 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олы. Разработка метода их синтеза, исследование ингибирующих свойств и закономерностей взаимодействия данных соединений со стальной поверхностью представляет собой важную задачу для создания нового поколения эффективных и экологически безопасных ингибиторов кислотной коррозии.

## 2. Экспериментальная часть

### *Спектральные методы анализа*

Хроматографический анализ чистоты полученных соединений проводили на жидкостном хроматографе Agilent 1260 Infinity с УФ и масс-детектированием (времяпролётный детектор масс высокого разрешения Agilent 6230 TOF LC/MS, ионизация электрораспылением). Условия хроматографирования: колонка Gemini C18 (4.6×50 мм); диаметр частиц сорбента 5 мкм; линейное градиентное элюирование; подвижная фаза: элюент А – MeCN–H<sub>2</sub>O, 2.5 : 97.5, 0.1 % CF<sub>3</sub>COOH, элюент В – MeCN, 0.1 % CF<sub>3</sub>COOH, скорость потока подвижной фазы 3.75 мл/мин; температура колонки 40 °С; объем инъекции 1.5 мкл.

### *Общая методика синтеза 3-замещенных 5-амино-1H-1,2,4-триазолов (1a-c)*

К раствору 0.1 моль карбоновой кислоты в 100 мл бутанола порционно добавляли 0.1 моль (13.6 г) амингуанидинбикарбоната. Смесь подогревали до 90–95 °С (наблюдали выделение углекислого газа) и кипятили с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой, в течение ~20 часов. По истечении этого времени в реакционную массу вносили 2 г едкого натра и продолжали кипячение в течение еще 5 часов для циклизации образованного интермедиата **1a-c\***. Завершение протекания реакции фиксировали по количест-

ву отделившейся воды в ловушке Дина–Старка (~ 3.5 см<sup>3</sup>). Смесь охлаждали, полученную смесь триазолов промывали водой и экстрагировали в системе бутанол-вода, удаляя водную фракцию 3 раза, органическую фракцию сушили над сульфатом натрия, после чего упаривали на ротонном испарителе.

#### *Общая методика синтеза 3-замещенных 5-амино-1Н-1,2,4-триазолов (1d-f)*

К раствору ~ 0.1 моль растительного масла в 100 мл бутанола по каплям добавляли 1 мл серной кислоты, затем порционно добавляли к полученному раствору 0.3 моль (40.8 г) аминогуанидинбикарбоната. Далее процедура соответствовала вышеописанному методу.

#### *Общая методика синтеза производные 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4] триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов (2a-f)*

Смесь 0.1 моль кротонового альдегида и ~ 0.1 моль аминотриазолов **1a-f** в среде амфотерного ПАВ (40 мас. % от общей массы реагентов) выдерживали при температуре 80–85 °С в течение 15 минут. Смесь остужали и исследовали без выделения и дальнейшей обработки.

#### *Электрохимические исследования*

Полученные производные 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов были исследованы на предмет антикоррозионной активности в отношении кислотной коррозии стали Ст3 в 24%-ной HCl гравиметрически в прямых коррозионных испытаниях, а также по методу потенциодинамической поляризации.

Прямые коррозионные испытания проводили в соответствии с ГОСТ 9.905-82 «Методы коррозионных испытаний», 9.907-83 «Методы удаления продуктов после коррозионных испытаний».

Коррозионные испытания проводили на стальных пластинах (20×40 мм, толщина 1.2 мм). Каждый образец предварительно полировали мелкозернистой шлифовальной бумагой K1000, после чего промывали дистиллированной водой, этанолом и сушили фильтровальной бумагой. Эксперименты проводили в 24%-ном растворе HCl (в течение 7 суток) при естественной аэрации без перемешивания для трех образцов одновременно (для каждой концентрации ингибитора). После испытаний пластины промывали дистиллированной водой и обрабатывали составами в соответствии с ГОСТ 9.907-83.

Скорость коррозии определяли по потере массы образцов и рассчитывали по формуле:

$$k_{inh} = \frac{\Delta m}{S \times t},$$

где  $\Delta m = m_0 - m$  ( $m_0$  – масса образца до начала эксперимента,  $m$  – масса образца после испытаний, г),  $S$  – геометрическая площадь поверхности пластинки, м<sup>2</sup>.

Для каждого раствора определяли скорость коррозии  $k_0$  без добавки ингибитора ( $k_0(\text{сред}) \approx 16.9$  г/м<sup>2</sup>·сут). Эффективность ингибирующего действия производных аминотриазина оценивали по величине коэффициента торможения:

$$\gamma = \frac{k_0}{k_{inh}}$$

и степени защиты:

$$Z = \left[ \frac{k_0 - k_{inh}}{k_0} \right] \times 100 \%,$$

где  $k_0$  и  $k_{inh}$  – скорость коррозии в фоновом растворе и в растворе с ингибитором соответственно.

#### *Расчет скорости коррозии по методу поляризационного сопротивления*

Поляризационные кривые получали на электроде из стали марки Ст3 (площадью 1.0 см<sup>2</sup>) в электрохимической ячейке с неразделенными электродными пространствами на потенциостате IPC-PRO. Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге K2000 и обезжиривали этиловым спиртом. Потенциалы электрода (E) измеряли относительно хлорид-серебряного электрода, соединяя пространство электрохимической ячейки и электрода сравнения посредством электролитического моста на основе агар-агара и нитрата натрия, и пересчитывали на шкалу стандартного водородного электрода (ст.в.э.) (потенциал + 202 мВ относительно ст.в.э.). Вспомогательный электрод – платиновая сетка.

Исследуемые вещества вводили в кислоту до получения необходимой концентрации. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. После установления значения потенциала коррозии ( $E_{\text{cor}}$ ) получали поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала 0.2 мВ/с в анодном и катодном направлениях. Поляризационные кривые регистрировали до достижения плотности тока ( $i$ ) 0.1 А·см<sup>-2</sup>.

Скорость коррозии в токовых единицах определяли методом поляризационного сопротивления в соответствии с расчетной процедурой Ф. Мансфелда [8].

Исследования проводили с помощью трех-электродной ячейки с неразделенным катодным и анодным пространствами без перемешивания в условиях естественной аэрации, электрод сравнения – хлоридсеребряный (потенциал + 202 мВ относительно ст.в.э.), вспомогательный электрод – платиновая сетка. Электрод сравнения отделяли от ячейки электролитическим мостом, изготовленным на основе агар-агара и  $\text{NaNO}_3$ .

Рабочий электрод предварительно зачищали на наждачной бумаге Р2000, обезжиривали этиловым спиртом (96 %) и промывали дистиллированной водой. В готовый раствор помещали электроды и выдерживали до наступления стационарного состояния в течение 30 минут. По достижении стационарного состояния производили поляризацию электрода в интервале  $\pm 30$  мВ от значения  $E_{\text{cor}}$  в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования 0.2 мВ/с.

Поляризационное сопротивление  $R_p$  определяли, как наклон поляризационной кривой в точке  $E_{\text{cor}}$  в координатах  $\Delta E - I$ , где  $\Delta E$  – разность текущего потенциала электрода и потенциала коррозии ( $E - E_{\text{cor}}$ ),  $I$  – сила электрического тока в измерительной цепи. Далее перестраивали зависимость в координатах  $2.3R_p I - \Delta E$ . Коэффициенты  $b_a$  и  $b_c$  (тафелевские наклоны катодного и анодного участков поляризационной кривой) определяли с помощью программы TableCurve 2D как параметры аппроксимации уравнения:

$$2.3R_p I = \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \left[ \exp\left(\frac{E - E_{\text{cor}}}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{E - E_{\text{cor}}}{b_c}\right) \right].$$

Ток коррозии рассчитывался с учетом полученных коэффициентов по уравнению:

$$I_{\text{cor}} = \frac{B}{R_p},$$

где  $B$  – коэффициент Штерна–Гири, рассчитывается по формуле:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)}$$

Для возможности сравнения данных, получаемых в различных исследованиях, далее будут представлены значения плотности тока коррозии ( $i_{\text{cor}}$ ), рассчитываемые по выражению:

$$i_{\text{cor}} = \frac{I_{\text{cor}}}{S},$$

где  $S$  – геометрическая площадь электрода. Для удобства дальнейшего сравнения полученных данных рассчитывали отношение плотности тока коррозии каждого исследованного образца к плотности тока фонового эксперимента ( $i_{\text{cor}}^0 \approx 6.8 \text{ мА/см}^2$ ):

$$Z_i = \frac{i_{\text{cor}}}{i_{\text{cor}}^0} \times 100 \%.$$

Измерения для каждой концентрации вещества производили не менее 5 раз до получения воспроизводимых данных с их последующей статистической обработкой результатов измерения.

### 3. Результаты и обсуждение

1,2,4-аминотриазолы **1a-c** на основе индивидуальных жирных кислот (каприновая, мирис-тиновая, стеариновая), а также смеси 1,2,4-аминотриазолов **1d-f** на основе растительных масел (кокосового, пальмового и подсолнечного) были получены реакцией бикарбоната аминоганидина с жирной кислотой либо маслом по ранее описанной методике [6] (рис. 1).

Состав смесей аминотриазолов **1a-f** был установлен по методу ВЭЖХ/МС и составил > 95 %.

Полученные таким образом 3-алкил-1Н-5-амино-1,2,4-аминотриазолы вводили в дальнейшее превращение с кротоновым альдегидом по уже известной методике [7]. Для этого смесь 0.1 моль кротонового альдегида и ~0.1 моль смеси аминотриазолов **1a-f** в среде амфотерного ПАВ выдерживали при температуре 80–85 °С в течение 15 минут. В рамках данного взаимодействия 1,2,4-триазолы претерпевают превращение, заключающееся на первой стадии в присоединении к кратной связи экзоциклической аминогруппы по механизму Михаэля, и на второй стадии - во внутримолекулярной циклизации с нуклеофильным присоединением по карбонильной группе. В результате образуются производные 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4] триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов **2a-f** (рис. 2).

Результаты прямых коррозионных испытаний в 24%-ной HCl (табл. 1) показали, что все соединения **2a-f** снижают скорость коррозии стали Ст3 по сравнению с фоновым раствором. Наиболее выраженное ингибирующее действие проявляют производные, полученные из **кокосового масла 2d** – степень защиты  $Z$  достигает

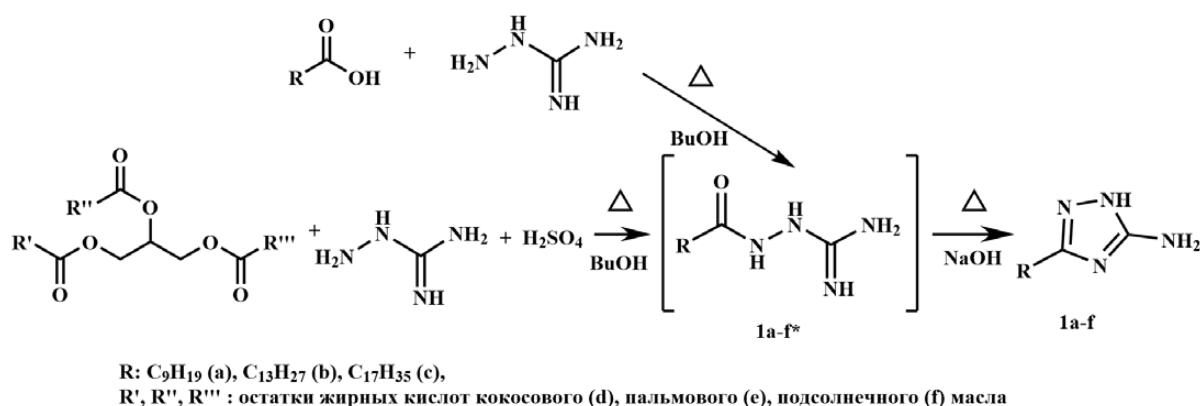


Рис. 1. Схема синтеза 3-алкил-1H-5-амино-1,2,4-триазолов

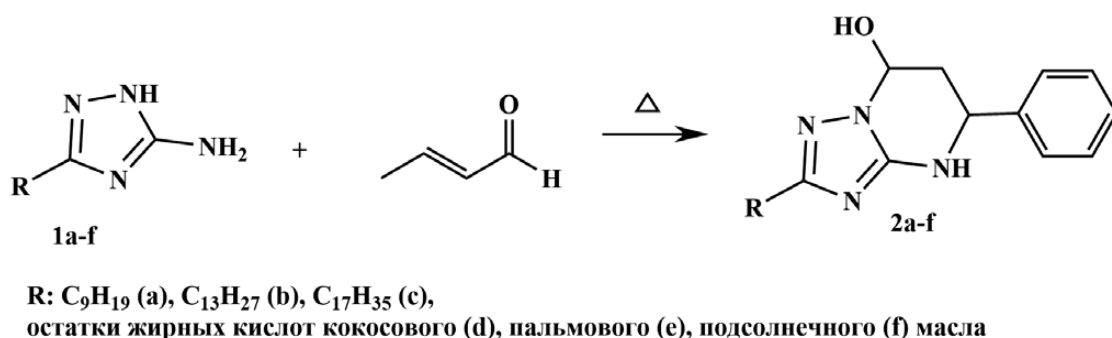


Рис. 2. Реакция 3-алкил-1H-5-амино-1,2,4-триазолов с кротоновым альдегидом

Таблица 1. Показатели антикоррозионной активности по результатам прямых коррозионных тестов в 24%-ной HCl

Ингибитор	$\text{C}_{\text{инг}} \cdot \text{г} \cdot \text{дм}^{-3}$	Скорость коррозии. $k_{\text{inh}}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Коэффициент торможения. $\gamma, \%$	Степень защиты. $Z, \%$
без ингибитора	–	16.90	–	–
2a	1	1.02	9.60	94.05
	2	0.85	11.50	95.03
2b	1	4.46	2.18	73.84
	2	4.32	2.26	74.72
2c	1	7.29	1.34	57.31
	2	4.98	1.96	70.84
2d	1	0.32	30.23	98.11
	2	0.25	38.41	98.51
2e	1	5.25	3.25	69.24
	2	1.92	8.90	88.77
2f	1	10.19	1.67	40.28
	2	9.93	1.72	41.85

98.1–98.5 % при концентрации 1–2 г/л, это соответствует коэффициенту торможения  $\gamma \approx 30–38$ , что значительно превышает значения для других аналогов. При этом результат, полученный для производного 2a, полученного на ос-

нове индивидуальной карбоновой кислоты (каприновой кислоты), составляет 94.0–95.0 %. Такая длина гидрофобного алкильного заместителя коррелирует с средним жирнокислым составом кокосового масла, в котором производные

с заместителями C7–C13 являются мажорными. Схожая взаимосвязь структуры ингибитора и защитных характеристик наблюдается и для прочих исследованных триазолопиримидинов: с ростом длины заместителя выше 9–10 атомов углерода наблюдается существенное снижение защитных характеристик ингибитора. Такая зависимость согласуется с известным влиянием длины углеводородной цепи на поверхностную активность и адсорбционную способность молекулы на границе металл–кислота: при избыточном удлинении цепи снижается растворимость и, как следствие, плотность упаковки слоя ингибитора на поверхности стали.

По данным поляризационных испытаний производных **2a–c** получен набор анодных и катодных поляризационных кривых (рис. 3). Электрохимические измерения методом потенциодинамической поляризации (табл. 2) подтвердили высокую ингибирующую активность всех исследованных соединений. Добавление всех исследованных ингибиторов вызывало смещение потенциала коррозии ( $E_{\text{кор}}$ ) в катодную область (на 90–120 мВ относительно фона), включающем подавление как анодных, так и катодных реакций, что свидетельствует о смешанном механизме ингибирования. При этом форма анодных и катодных ветвей поляризационных кривых сохраняется, но плотность тока существенно снижается, что указывает на блокирование активных центров коррозии без изменения механизма реакции растворения железа.

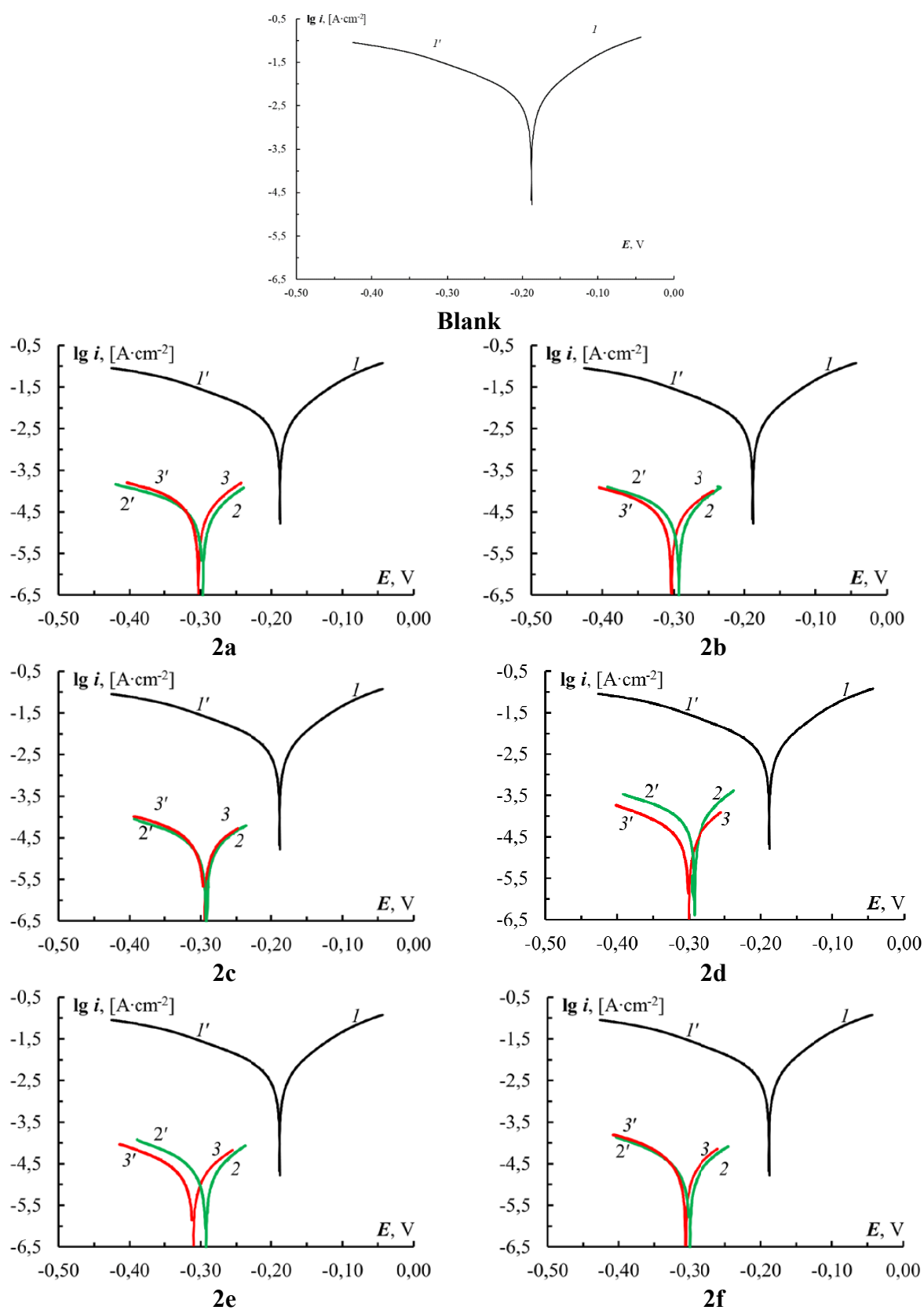
Значения поляризационного сопротивления  $R_p$  возрастали в десятки и сотни раз (до

1124 кΩ·см<sup>2</sup> для **2d** при 2 г/л), что сопровождается снижением плотности коррозионного тока  $i_{\text{кор}}$  до 0.021–0.055 мА·см<sup>-2</sup>. Для сравнения, без ингибитора  $i_{\text{кор}} \approx 6.8$  мА·см<sup>-2</sup>. Степень защиты по данным электрохимических методов ( $Z_i$ ) составила 94–98 %, при этом. Высокая ингибирующая активность исследованных соединений, вероятно, обусловлена их многоцентровым характером адсорбции. Молекулы содержат несколько донорно-акцепторных центров (атом азота пиримидинового цикла, гидроксильная группа), способных к комплексообразованию с ионами железа. Вероятно, это приводит к образованию хелатоподобных поверхностных комплексов, которые формируют плотный защитный слой, препятствующий доступу H<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> к поверхности металла. Характер адсорбции, судя по высокой степени защиты и зависимости эффективности от концентрации, соответствует изотерме Лэнгмюра, что предполагает мономолекулярное покрытие поверхности.

Несмотря на высокие значения степени защиты, рассчитанные по результатам потенциодинамической поляризации и поляризационного сопротивления ( $Z_i > 90$  %), для некоторых образцов (**2b–2c** и **2e–2f**) по результатам гравиметрических испытаний получены заметно пониженные значения  $Z$ . Такое расхождение обусловлено принципиальными различиями в природе и временных масштабах используемых методов. Электрохимические измерения оценивают мгновенный эффект адсорбции и подавление электрохимических токов в первые десятки минут после введения ингибитора; они чувст-

**Таблица 2.** Данные электрохимических испытаний смесей 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов **2a–f**

Ингибитор	$C_{\text{инг}}$ , г·дм <sup>-3</sup>	$E_{\text{кор}}$ , мВ	$R_p$ , кΩ·см <sup>2</sup>	$i_{\text{кор}}$ , мА·см <sup>-2</sup>	$Z_i$ , %
без ингибитора	–	–188	4.2±0.5	6.8±0.3	–
<b>2a</b>	1.0	–297	574±18	0.054±0.014	94.0
	2.0	–301	487±25	0.077±0.011	92.3
<b>2b</b>	1.0	–293	715±11	0.046±0.003	95.4
	2.0	–303	692±19	0.0046±0.004	95.4
<b>2c</b>	1.0	–291	523±21	0.060±0.014	94.0
	2.0	–291	637±19	0.048±0.004	95.2
<b>2d</b>	1.0	–293	262±14	0.10±0.03	90.3
	2.0	–301	1124±42	0.034±0.013	96.6
<b>2e</b>	1.0	–293	865±19	0.040±0.008	96.0
	2.0	–310	1080±48	0.021±0.005	97.9
<b>2f</b>	1.0	–301	827±22	0.037±0.008	96.3
	2.0	–306	640±14	0.055±0.009	94.5



**Рис. 3.** Анодные ( $I$ – $3$ ) и катодные ( $I'$ – $3'$ ) поляризационные кривые электродов из стали СТЗ в растворе 24%-ной HCl без добавок ингибиторов (blank), с добавками **2a**–**2f** в концентрациях 1 г/л ( $2$ – $2'$ ) и 2 г/л ( $3$ – $3'$ )

вительны к быстрому блокированию активных центров и дают локальную карту эффективности на небольшой площади электрода. Гравиметрия же отражает интегральную потерю массы при длительной (7 суток) экспозиции и фиксирует все последующие процессы – перестройку или деградацию адсорбционного слоя, вымывание ингибитора, взаимодействие с продуктами коррозии и развитие локальных очагов коррозии.

#### 4. Выводы

Разработан метод синтеза новых производных 2-алкил-5-метил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов из аминотриазолов и кротонового альдегида в среде амфотерного ПАВ, позволяющий получать продукты с высокой степенью чистоты (> 95 %) без дополнительной очистки. Гравиметрические испытания в 24%-ной HCl показали, что все исследованные соединения снижают скорость коррозии стали Ст3 при концентрациях ингибитора 1–2 г/л. Наибольшая эффективность достигнута для соединения **2d**, полученного из кокосового масла, степень защиты составила 98.5 %. По данным потенциодинамической поляризации все ингибиторы относятся к соединениям смешанного типа действия, влияющим как на анодные, так и на катодные процессы. При этом значения  $R_p$  возрастают в десятки раз (до 1124 кОм·см<sup>2</sup>), а плотность коррозионного тока  $i_{cor}$  снижается более чем на два порядка, что соответствует степеням защиты 94–98 %. Для образцов **2b–2c** и **2e–2f** наблюдается расхождение между электрохимическими и гравиметрическими данными: высокая мгновенная эффективность ( $Z_i > 90$  %) не сопровождается долговременной стабильностью покрытия. Это объясняется частичной десорбцией и вымыванием адсорбционного слоя ингибитора при длительной экспозиции металла в соляной кислоте. Показано, что эффективность ингибиторов определяется оптимальной длиной алкильного радикала (C<sub>9</sub>–C<sub>10</sub>): при чрезмерном удлинении цепи снижается растворимость соединения и однородность покрытия, что ухудшает защитные свойства. Полученные результаты демонстрируют высокую перспективность производных 4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов, синтезированных в том числе из растительных масел, в качестве экологи-

чески безопасных и эффективных ингибиторов кислотной коррозии стали для нефтегазовой и химической промышленности.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Fredd C. N., Fogler H. S. Alternative stimulation fluids and their impact on carbonate acidizing. *SPE Journal*. 1998;3(1): 34–41. <https://doi.org/10.2118/31074-PA>
2. Iqbal M. I., Kudapa V. K. *Oil well production mechanism*. New York: River Publishers; 2025. 484 p. <https://doi.org/10.1201/9781003605706>
3. Al-Moubaraki A. H., Obot I. B. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2021;25(12): 101370. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101370>
4. Авдеев Я. Г., Кузнецов Ю. И. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями. *Успехи химии*. 2012; 81(12): 1133–1145. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18226908>
5. Swathi P. N., Rasheeda K., Samshuddin S., Alva V. D. Fatty acids and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel-an overview. *Journal of Asian Scientific Research*. 2017;7(8): 301–308. <https://doi.org/10.18488/journal.2.2017.78.301.308>
6. Кружилин А. А., Шевцов Д. С., Дмитриев И. А., Потапов М. А., Шихалиев Х. С. Синтез производных 2-алкил-5-фенил-4,5,6,7-тетрагидро-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-7-олов из растительных масел и их эффективность как ингибиторов солянокислотной коррозии стали. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(3): 409–416. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13017>
7. Kruzhilin A. A., Shevtsov D. S., Potapov A. Yu., ... Kasatkin V. E. Novel inhibitory compositions based on 4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol derivatives for steel acid corrosion protection. *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2022;11(2): 774–795. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-22>
8. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves. *Corrosion Science*. 2005;47(12): 3178–3186. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.04.012>

### Информация об авторах

*Кружилин Алексей Александрович*, к. х. н., заведующий лабораторией органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2262-0131>

[kruzhilin.alexey@gmail.com](mailto:kruzhilin.alexey@gmail.com)

*Шевцов Дмитрий Сергеевич*, к. х. н., н. с. Лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4480-787X>

[shevtsov@chem.vsu.ru](mailto:shevtsov@chem.vsu.ru)

*Дмитриев Иван Александрович*, студент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

*Потапов Михаил Андреевич*, к. х. н., ведущий инженер-химик кафедры биохимии и физиологии клетки медико-биологического факультета, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1795-7605>

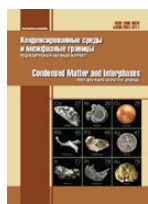
[amidines@mail.ru](mailto:amidines@mail.ru)

*Шихалиев Хидмет Сафарович*, д. х. н., профессор, заведующий кафедрой органической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6576-0305>

[chocd261@chem.vsu.ru](mailto:chocd261@chem.vsu.ru)

*Поступила в редакцию 28.02.2025; одобрена после рецензирования 10.09.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.*



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.344.015.3: 546.24

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13322>

Фазовые равновесия в системе  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$

Э. Р. Набиев<sup>1</sup>, Э. Н. Оруджлу<sup>2✉</sup>, А. А. Гасанов<sup>2</sup>, А. И. Агазаде<sup>3</sup>, С. Г. Алиева<sup>4</sup>, Ю. А. Юсиров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Гянджинский государственный университет,  
пр. Г. Алиева, 429, Гянджа AZ-2001, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
пр. Азадлыг, 16/21, Баку AZ-1010, Азербайджан

<sup>3</sup>Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>4</sup>Нахчиванский государственный университет,  
пр. Г. Алиева, 1, Нахчивань AZ-7000, Азербайджан

Аннотация

**Цель статьи:** Теллуриды германия-сурьмы представляют значительный практический интерес как термоэлектрики с низкой теплопроводностью, топологические изоляторы и материалы с фазовой памятью. В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в области составов  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  системы Ge-Sb-Te методами дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

**Экспериментальная часть:** Исследованные образцы были синтезированы по специальной методике, позволяющей получить их в состоянии, максимально близком к равновесному.

**Выводы:** Построены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К, проекция поверхности ликвидуса и некоторые политермические сечения фазовой диаграммы. Очерчены поля первичной кристаллизации фаз, определены нон-и моновариантные равновесия. Согласно полученной картине фазовых равновесий, кривые моновариантных равновесий, берущие начало из перитектических и эвтектической точек граничной системы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ , претерпевают трансформации в определенных переходных точках. В области составов, богатых теллуром, протекает ряд нонвариантных переходных реакций, соответствующих совместной кристаллизации двухфазных смесей теллуридных фаз и элементарного теллура.

**Ключевые слова:** слоистые теллуриды германия-сурьмы, материалы с фазовой памятью, топологический изолятор, фазовая диаграмма

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного Фонда – Грант № АЕФ-МCG-2022-1(42)-12/10/4-М-10.

**Для цитирования:** Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Гасанов А. А., Агазаде А. И., Алиева С. Г., Юсиров Ю. А. Фазовые равновесия в системе  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;26(4), 639–650. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13322>

**For citation:** Nabiyev E. R., Orujlu E. N., Hasanov A. A., Aghazade A. I., Aliyeva S. G., Yusibov Yu. A. Phase equilibria in the  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 639–650. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13322>

✉ Оруджлу Эльнур Н, e-mail: [elnur.oruclu@yahoo.com](mailto:elnur.oruclu@yahoo.com)

© Набиев Э. Р., Оруджлу Э. Н., Гасанов А. А., Агазаде А. И., Алиева С. Г., Юсиров Ю. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Тройные соединения систем  $\text{A}^{\text{IV}}\text{-B}^{\text{V}}\text{-Te}$  ( $\text{A}^{\text{IV}}\text{-Ge}$ ,  $\text{Sn, Pb}$ ;  $\text{B}^{\text{V}}\text{-Sb, Bi}$ ), имеющие слоистые тетрадимитоподобные структуры, давно находятся в сфере внимания исследователей как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [1–6]. Открытие в начале нашего столетия нового квантового состояния материи – топологического изолятора [7, 8] дало новый мощный импульс исследованиям этих соединений и фаз на их основе. Оказалось, что соединения гомологического ряда  $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te-mB}_2^{\text{V}}\text{Te}_3$  ( $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{V}}\text{Te}_4$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{V}}\text{Te}_7$ ,  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_6^{\text{V}}\text{Te}_{10}$  и др.) и твердые растворы на их основе являются 3D топологическими изоляторами и весьма перспективны для применения в различных областях высоких технологий, включая спинтронику, квантовые компьютеры, сканирующие устройства, использующиеся в системах безопасности и медицине и т. д. [9–17]

Последнее время особое внимание исследователей привлекают соединения и сплавы системы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  с обратимым фазовым переходом между кристаллической и аморфной состояниями, вызванным очень коротким (всего несколько десятков наносекунд) лазерным излучением. Эти сплавы, названные материалами с фазовой памятью, уже применяются в качестве материала памяти в перезаписываемых оптических дисках и имеют большой потенциал для использования в создании на их основе энергонезависимой альтернативы традиционной флеш-памяти [18–24].

На начальном этапе исследований по разработке новых сложных неорганических материалов, в частности, халькогенидных, очень важно наличие надежных данных по фазовым равновесиям в соответствующих системах [25–29]. В обзорной статье [26] на основании критического анализа имеющейся литературы показано, что данные по фазовым диаграммам большинства систем типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te-B}_2^{\text{V}}\text{Te}_3$  противоречивы и нуждаются в уточнении. Учитывая это, нами предприняты повторные детальные исследования фазовых равновесий в некоторых системах типа  $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te-B}_2^{\text{V}}\text{Te}_3$  с применением специально разработанной методики синтеза равновесных образцов, а также термодинамических свойств промежуточных фаз [30–37].

Исследованию фазовых равновесий в системе  $\text{Ge-Sb-Te}$  посвящены многочисленные работы [38–46], часть которых обобщена в [43]. По данным [38] в квазибинарной системе  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  образуются тройные соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,

$\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ , плавящиеся с разложением по перитектическим реакциям при 903, 888 и 875 К соответственно, а также широкие области твердых растворов на основе обоих исходных соединений. В работе [39] представлены результаты исследования фазовых равновесий в области составов  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ , а в [40, 41] – в области  $\text{Ge-GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}$ . В работе [42] приведены результаты термодинамического исследования некоторых тройных соединений системы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  методом калориметрии.

В работах [44, 45], опубликованных в начале нашего века, представлены результаты повторных исследований твердофазных равновесий в системе  $\text{Ge-Sb-Te}$  и кристаллических структур теллуридов германия-сурьмы. Авторы [44] представили компилятивную фазовую диаграмму системы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ , построенную на основе данных [38], с добавлением составов других известных и предполагаемых тройных соединений без указания характера и температур их плавления (рис. 1а). Учитывая компилятивный характер указанной диаграммы, в [46] предпринято новое детальное исследование указанной системы. Показано, что она характеризуется наличием шести тройных соединений:  $\text{Ge}_4\text{Sb}_2\text{Te}_7$ ,  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  и  $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$ . Первые два плавятся с разложением по твердофазной реакции, а остальные – по перитектическим реакциям при 863, 854, 848 и 843 К соответственно (рис. 1). В [46] представлены уточненные параметры кристаллических решеток всех указанных соединений.

Новые данные, полученные в [46] для ключевого разреза  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  тройной системы  $\text{Ge-Sb-Te}$ , указывают на необходимость пересмотра ее полной Т-х-у диаграммы и определения полей первичной кристаллизации всех выявленных тройных соединений.

Учитывая вышеизложенное, мы предприняли повторное исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Ge-Sb-Te}$ . В данной работе представлена новая уточненная картина фазовых равновесий указанной системы в области составов  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ , включающая проекцию поверхности ликвидуса, изотермическое сечение при 300 К и некоторые политермические сечения фазовой диаграммы.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез

Сплавы для проведения исследования были приготовлены в 2 этапа. На первом этапе были

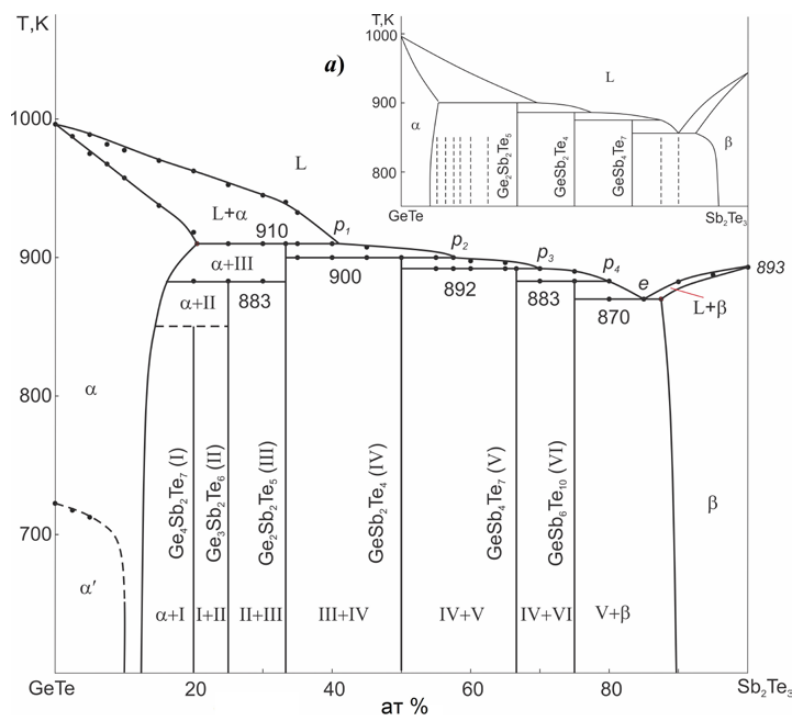


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [46]. а) компилятивная фазовая диаграмма по [44, 45]

синтезированы и идентифицированы методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) исходные бинарные теллуриды GeTe и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Синтез проводили сплавлением элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуированных до остаточного давления  $\sim 10^{-2}$  Па кварцевых ампулах. На втором этапе сплавлением полученных теллуридов и элементарного теллура в различных стехиометрических соотношениях также в условиях вакуума, были получены промежуточные сплавы системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te.

На втором этапе синтеза были учтены результаты работ [46–48], в которых показано, что даже длительный (до 3000 ч.) термический отжиг объемных образцов слоистых тетрадимитоподобных фаз, полученных традиционным методом сплавления, не приводит к достижению равновесного состояния. Согласно авторам указанных работ, это связано со слабой диффузией между слоями в слоистой структуре фаз. Учитывая результаты этих работ, сплавы после сплавления были закалены вбрасыванием их в ледяную воду с последующим гомогенизирующим отжигом. Закалку проводили в интервале температур 900–1050 К в зависимости от состава, а гомогенизирующий отжиг – при 620 К в течение 1000 ч. Затем сплавы охлаждали в режиме выключенной печи.

## 2.2. Методы

Дифференциальный-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) были использованы при исследовании сплавов.

Кривые термического нагревания снимали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC NETZSCH 404 F1 Pegasus system и на установке многоканального ДТА, собранной на основе электронного регистратора данных «TC-08 Thermocouple Data Logger». Порошковые дифрактограммы были получены на дифрактометре Bruker D8 с CuK $\alpha$ -излучением, а СЭМ-изображения – на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 SBH.

## 3. Результаты и обсуждение

Анализ совокупности полученных экспериментальных результатов отожженных образцов по различным сечениям концентрационного треугольника GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te с использованием литературных данных по боковым системам GeTe-Te [49, 50], Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te [50] и GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [46] позволил получить взаимосогласованную картину фазовых равновесий в исследуемой системе (рис. 2–8, табл.).

В тексте, на рисунках и в таблице нами приняты следующие обозначения фаз:  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -твердые растворы на основе высокотемпе-

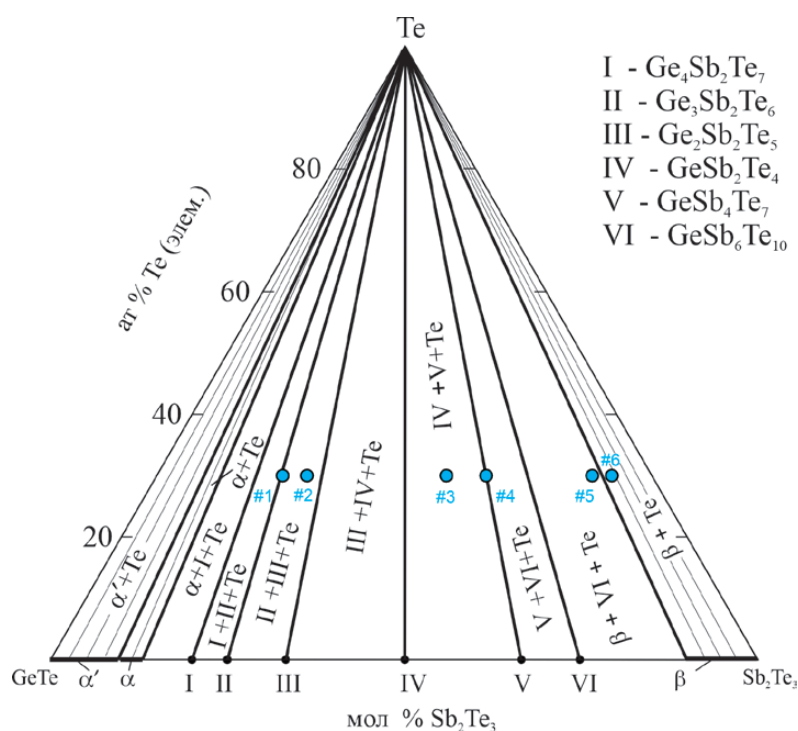


Рис. 2. Диаграмма твердофазных равновесий системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te при 300 K

ратурной (НТ) и низкотемпературной (РТ) модификаций GeTe,  $\beta$  – твердые растворы на основе Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, I–VI – тройные соединения Ge<sub>4</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>7</sub>, Ge<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> и GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> соответственно (рис. 2).

### 3.1. Диаграмма твердофазных равновесий

На рис. 2 представлено изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 K. Как видно, оно характеризуется наличием стабильных коннод между элементарным теллуром и всеми кристаллическими фазами боковой системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Двухфазные области  $\alpha' + \text{Te}$  и  $\beta + \text{Te}$  занимают значительную часть площади концентрационного треугольника. Другие возможные двухфазные области практически вырождены в конноды между тройными соединениями и элементарным теллуром, что связано с незначительностью их областей гомогенности.

Все фазовые области на рис. 2 подтверждены методами РФА и СЭМ. Как видно из рис. 3, порошковые дифрактограммы образцов сплавов, находящихся по составу на коннодных линиях, состоят из линий отражения соответствующих тройных соединений и элементарного теллура, а дифракционные картины сплавов из трехфазных областей Ge<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>-Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>-Te и GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>-Te содержат дифракционные рефлексы соответствующих трех фаз.

Картины СЭМ также находились в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий. В качестве примера на рис. 4 приведены СЭМ картины двух сплавов (образцы 5 и 6 на рис. 2), которые четко показывают границу раздела фазовых областей  $\beta + \text{Te}$  и GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub> +  $\beta + \text{Te}$ .

### 3.2. Поверхность ликвидуса

На рис. 5 представлена проекция поверхности ликвидуса системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te. Как видно, она состоит из полей первичной кристаллизации семи фаз:  $\alpha$ - и  $\beta$ - твердых растворов, тройных соединений Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub>, GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>, а также элементарного теллура. Все поверхности ликвидуса теллуридных фаз имеют вид полос от боковой системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в сторону теллурового угла концентрационного треугольника.

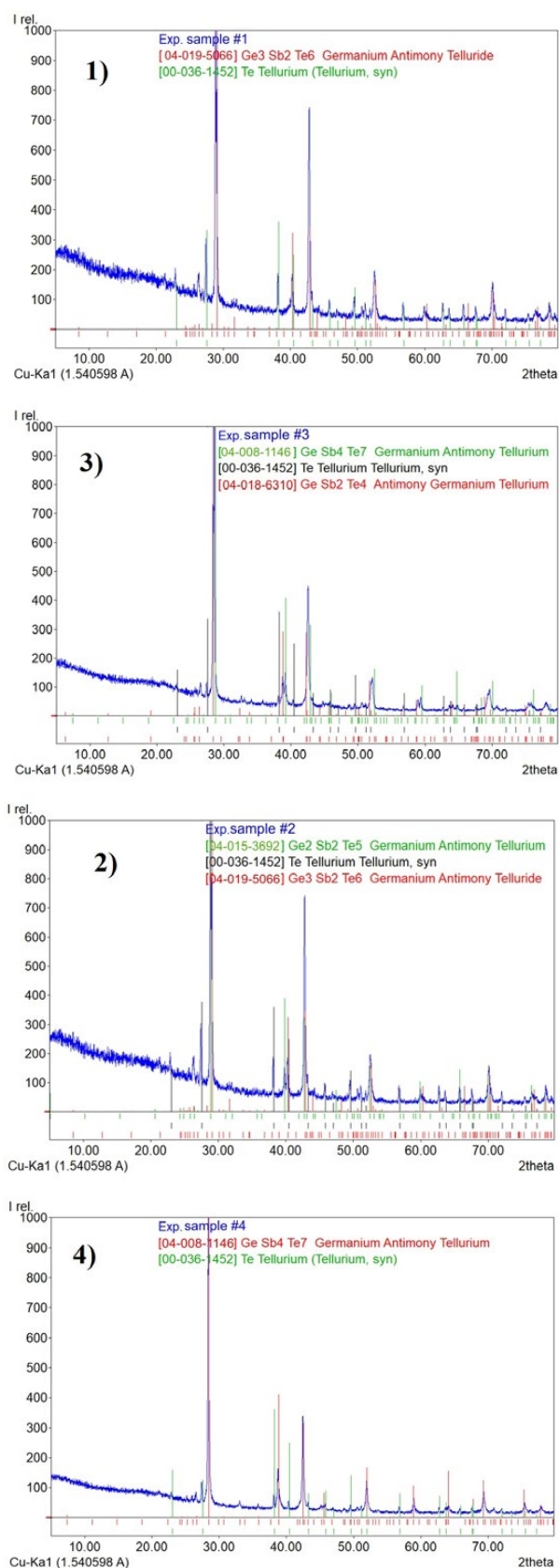
Поля первичной кристаллизации фаз разграничены рядом кривых моновариантных равновесий, которые исходят от различных точек неинвариантных равновесий боковых систем. Указанные кривые, пересекаясь вблизи теллурового угла концентрационного треугольника, образуют ряд точек с неинвариантными переходными ( $U_1-U_4$ ) и эвтектическим (Е) равновесиями. Типы и температуры всех не- и моновариантных равновесий приведены в таблице.

Согласно рис. 5, кривые, исходящие из перитектических ( $P_1-P_4$ ) и эвтектической ( $e_1$ ) точек

**Таблица.** Нон- и моновариантные равновесия в системе GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te

Точки и кривые на Рис.5	Равновесие	T, K
p <sub>1</sub>	$L + \alpha \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	910
p <sub>2</sub>	$L + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4$	900
p <sub>3</sub>	$L + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7$	892
p <sub>4</sub>	$L + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$	883
e <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \beta$	873
e <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow \alpha' + \text{Te}$	653
e <sub>3</sub>	$L \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	695
U <sub>1</sub>	$L + \beta \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	688
U <sub>2</sub>	$L + \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	677
U <sub>3</sub>	$L + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	665
U <sub>4</sub>	$L + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	651
E	$L \leftrightarrow \alpha' + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	640
p <sub>1</sub> K <sub>1</sub>	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	910–825
p <sub>2</sub> K <sub>2</sub>	$L + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4$	900–830
p <sub>3</sub> K <sub>3</sub>	$L + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7$	892–840
p <sub>4</sub> K <sub>4</sub>	$L + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$	883–850
e <sub>1</sub> K <sub>5</sub>	$L \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \beta$	873–855
K <sub>5</sub> U <sub>1</sub>	$L + \beta \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$	855–688
K <sub>4</sub> U <sub>2</sub>	$L + \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7$	850–677
K <sub>3</sub> U <sub>3</sub>	$L + \text{GeSb}_4\text{Te}_7 \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4$	840–665
K <sub>2</sub> U <sub>4</sub>	$L + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	830–651
K <sub>1</sub> E	$L \leftrightarrow \alpha_1(\alpha_2) + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	835–640
e <sub>5</sub> U <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow \beta + \text{Te}$	695–688
U <sub>1</sub> U <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow \text{GeSb}_6\text{Te}_{10} + \text{Te}$	688–677
U <sub>2</sub> U <sub>3</sub>	$L \leftrightarrow \text{GeSb}_4\text{Te}_7 + \text{Te}$	677–665
U <sub>3</sub> U <sub>4</sub>	$L \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$	665–651
U <sub>4</sub> E	$L \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{Te}$	651–640
e <sub>2</sub> E	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \text{Te}$	653–640

граничной системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, претерпевают трансформации в определенных переходных точках K<sub>1</sub>–K<sub>5</sub>. Эти трансформации могут быть объяснены на основе фазовых диаграмм граничных составляющих исследуемой системы. Так, в боковой системе GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> температуры перитектических (P<sub>1</sub>–P<sub>4</sub>) и эвтектического (e<sub>1</sub>) равновесий понижаются в направлении от теллурида германия к Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, т. е. слева направо на рис. 5. В то же время в боковой системе GeTe-Te температуры эвтектики e<sub>2</sub> (653 K) значительно ниже, чем эвтектики e<sub>3</sub> (695 K) в другой боковой системе Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te, т. е. в этой части фазовой диаграммы температуры невариантных равновесий понижаются в противоположном направлении. Полученные нами экспериментальные данные ДТА показали, что температуры невариантных переходных равновесий (U<sub>1</sub>–U<sub>4</sub>) также уменьшаются в направлении от эвтектики e<sub>3</sub> до точки тройной

**Рис. 3.** Порошковые дифрактограммы сплавов 1–4, указанных на рис. 2

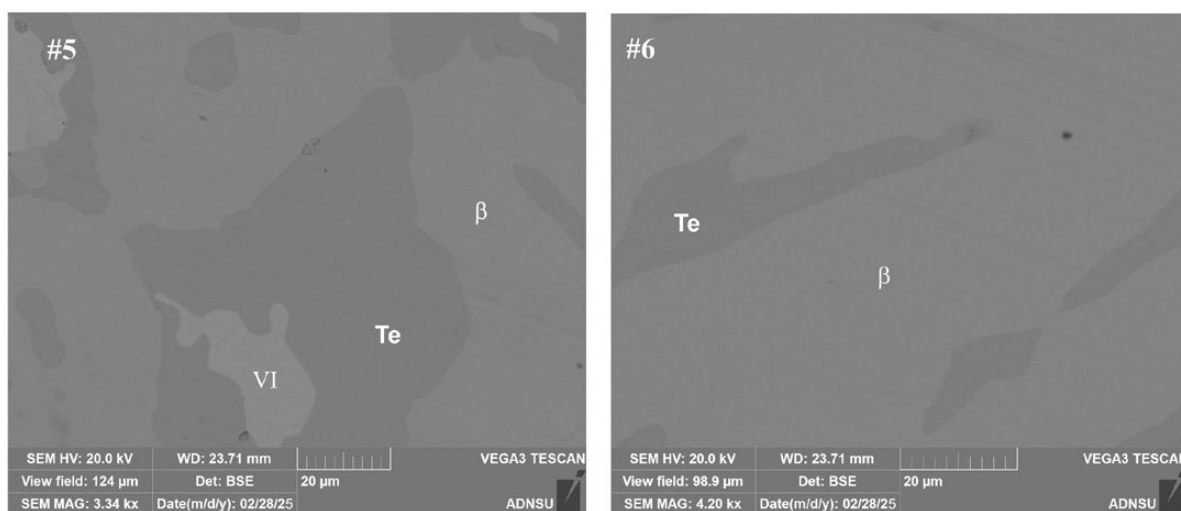


Рис. 4. СЭМ картины сплавов 5 и 6, указанных на рис. 2

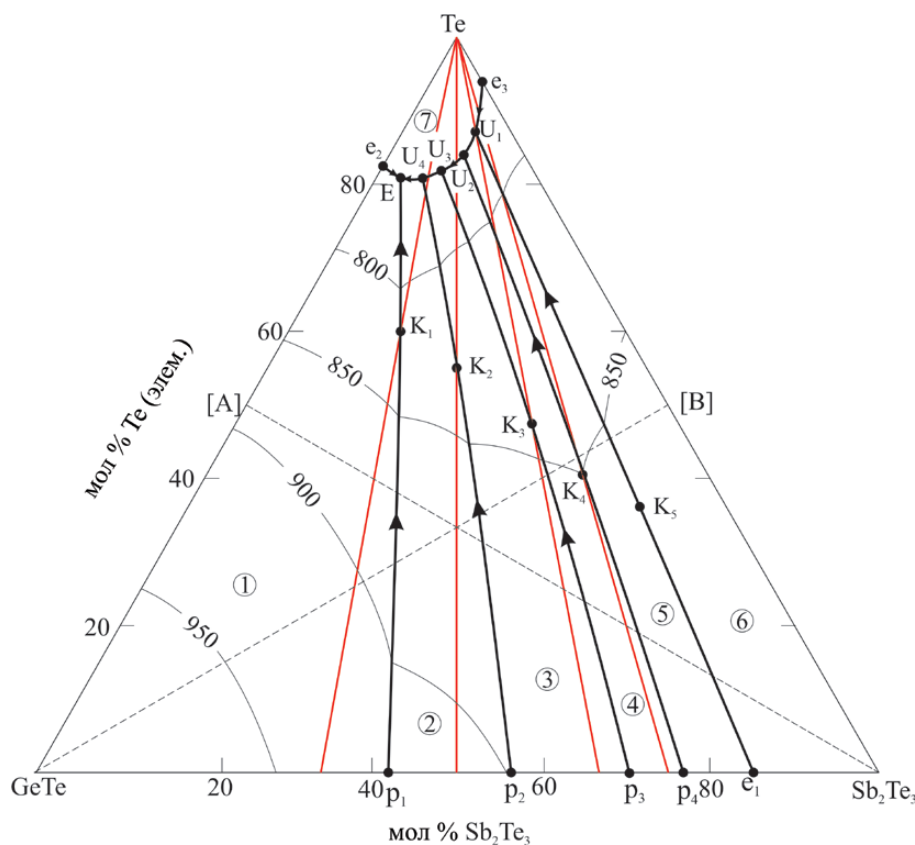


Рис. 5. Проекция поверхности ликвидуса системы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ . Поля первичной кристаллизации: 1 –  $\alpha$ ; 2 –  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ; 3 –  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ; 4 –  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ ; 5 –  $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$ ; 6 –  $\beta$ ; 7 –  $\text{Te}$

эвтектики E (640 K) (рис. 5, табл.). Подобные противоположные направления изменений температур невариантных равновесий в боковой системе  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  и в областях составов, богатых теллуром, приводят к трансформации вышеуказанных моновариантных равновесий [51, 52]. В случае кривых перитектических равновесий подобные трансформации происходят в точках пе-

ресечения ( $K_1$ - $K_4$ ) указанных кривых с соответствующими стабильными сечениями типа «тройное соединение – элементарный теллур» (рис. 5). Поэтому в таблице указанные кривые представлены как две серии, переходящие друг в друга в переходных точках  $K_1$ - $K_5$  (рис. 5).

На примере кривой  $P_1E$  рассмотрим одну из вышеуказанных трансформаций. Эта кривая до

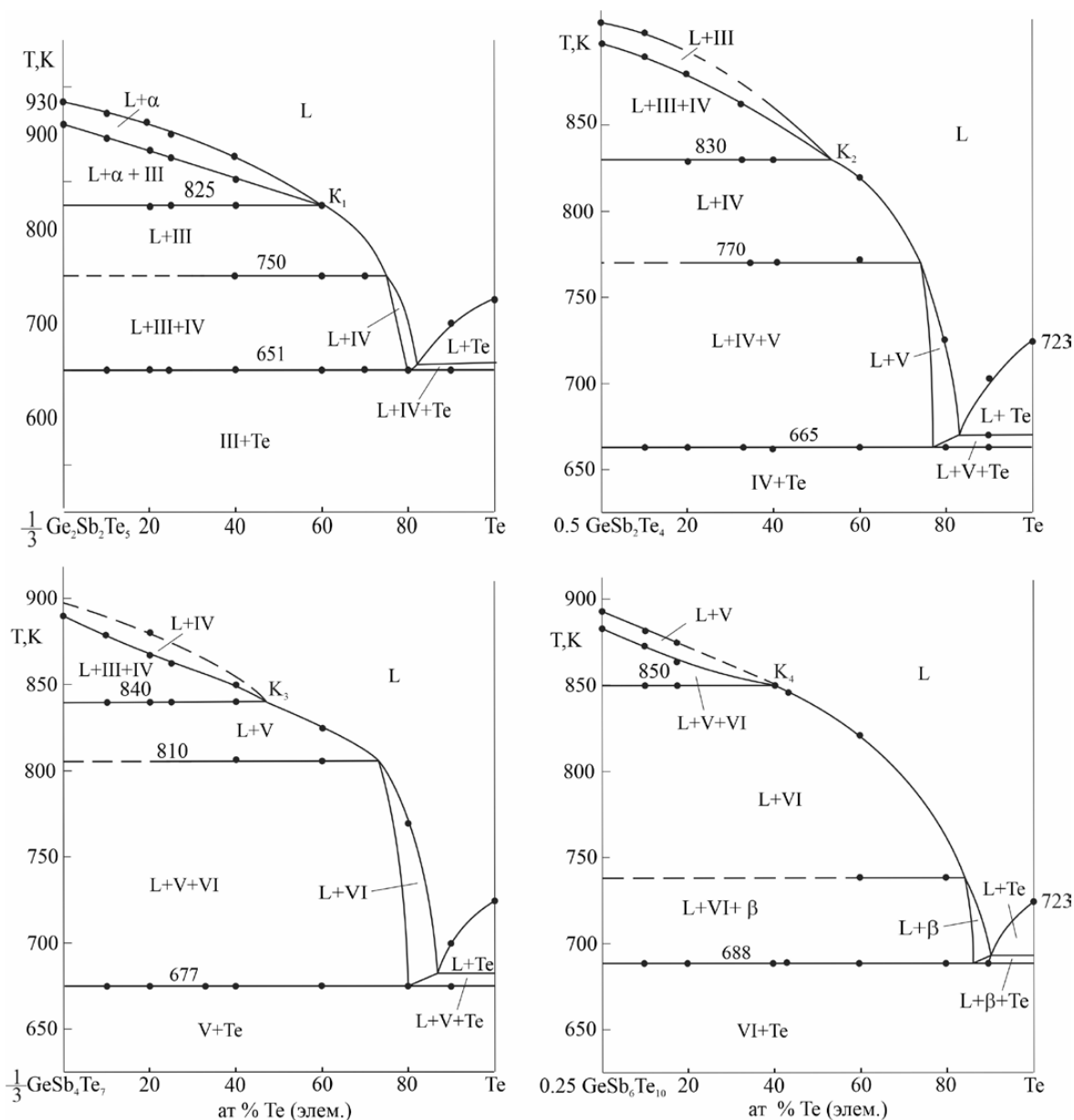
пересечения со стабильным разрезом  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Te}$  ( $P_1K_1$ ) отражает перитектическое равновесие  $L + \alpha \leftrightarrow \text{III}$ . В точке пересечения ( $K_1$ ) указанное равновесие трансформируется в эвтектическое  $L \leftrightarrow \alpha + \text{III}$  (кривая  $K_1E$ ). Аналогичные трансформации имеют место на кривых  $P_2U_4$ ,  $P_3U_3$ ,  $P_4U_2$  и  $e_1U_1$ .

### 3.3. Политермические разрезы фазовой диаграммы

Ниже представлены некоторые политермические сечения Т-х-у фазовой диаграммы системы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  (рис. 6–8), более детально

отражающие процессы кристаллизации и позволившие уточнить расположение кривых моновариантных равновесий и координат неинвариантных точек.

Четыре ( $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Te}$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4\text{-Te}$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7\text{-Te}$  и  $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}\text{-Te}$ ) из рассмотренных шести политермических разрезов стабильны в субсолидусе. Два других разреза  $\text{GeTe-[B]}$  и  $[\text{A}]\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  ( $[\text{A}]$  и  $[\text{B}]$  – сплавы с эквимольными соотношениями компонентов граничных систем  $\text{GeTe-Te}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  соответственно) пересекают практически все поля первичной кристаллизации фаз и отражают большинство гетерогенных равновесий.



**Рис. 6.** Политермические разрезы  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{-Te}$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4\text{-Te}$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7\text{-Te}$  и  $\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}\text{-Te}$  фазовой диаграммы системы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$

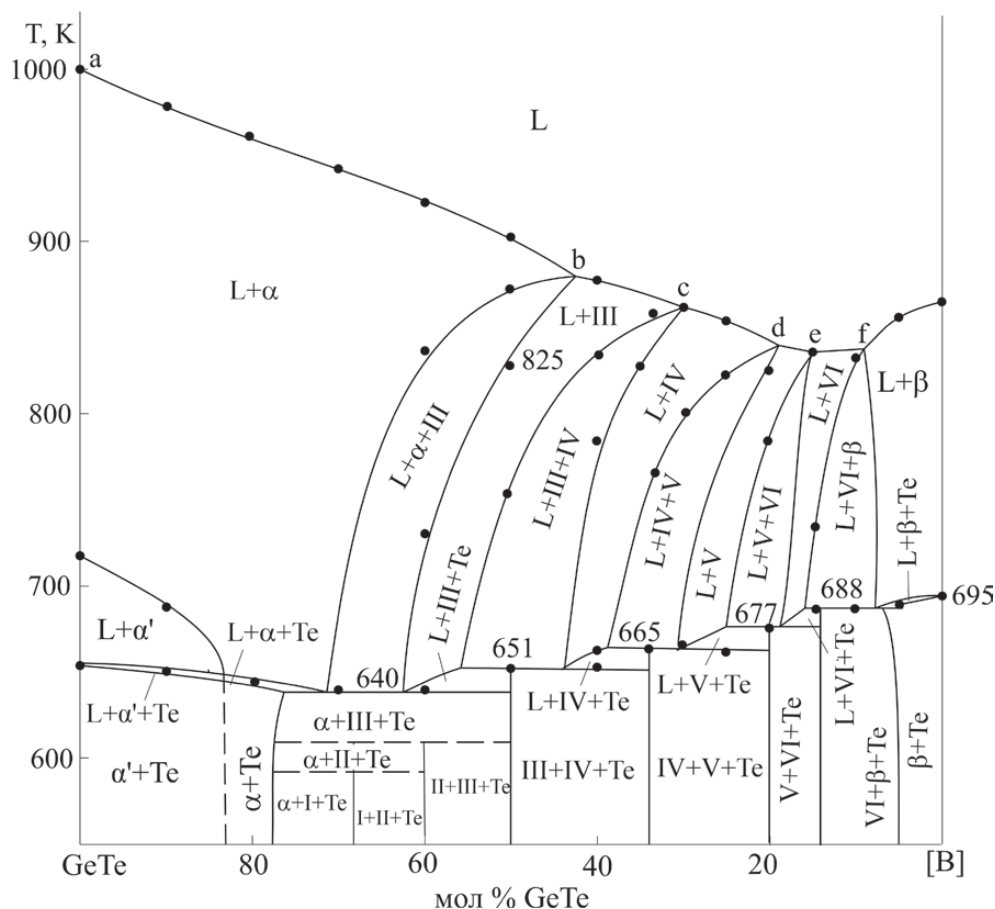
Разрез **Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>-Te** (рис. 6) проходит через поля первичной кристаллизации  $\alpha$ -фазы, соединений Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> и элементарного теллура. Ниже ликвидуса  $\alpha$ -фазы кристаллизация протекает по перитектической реакции  $L + \alpha \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (рис. 5, кривая P<sub>1</sub>K<sub>1</sub>), в результате которой образуется трехфазное поле  $L + \alpha + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . В этой реакции  $\alpha$ -фаза полностью расходуется, и при 825 К система переходит в двухфазное состояние  $L + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Начиная с 750 К кристаллизация продолжается по перитектической реакции  $L + \text{GeSb}_2\text{Te}_4 \leftrightarrow \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (рис. 5, кривая K<sub>2</sub>U<sub>4</sub>), в результате которой формируется трехфазная область  $L + \text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5 + \text{GeSb}_2\text{Te}_4$ .

Вблизи теллурического угла из расплава первично кристаллизуется теллур, затем начинается моновариантный эвтектический процесс  $L \leftrightarrow \text{GeSb}_2\text{Te}_4 + \text{Te}$  (рис. 5, кривая U<sub>3</sub>U<sub>4</sub>). Полная кристаллизация сплавов данного разреза происходит при 651 К по невариантной переходной реакции U<sub>4</sub> и образуется двухфазная смесь GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> + Te.

За процессами кристаллизации по трем другим разрезам, соединяющим составы тройных соединений с элементарным теллуром (рис. 6),

можно проследить, сопоставив их с рис. 2 и 5. Как видно из Т-х диаграмм, несмотря на стабильность этих разрезов ниже солидуса, процессы кристаллизации в них сложны и многоступенчатые.

Разрез **GeTe-[B]** (рис. 7) проходит через поля первичной кристаллизации всех фаз, кроме элементарного теллура (рис. 5). В субсолидусе он пересекает все фазовые области системы (рис. 2). На данной диаграмме кривые ликвидуса различных фаз отмечены с учетом рис. 5. Пары сопряженных кривых, исходящих из точек пересечения линий ликвидуса, отражают начало и конец моновариантных равновесий по кривым P<sub>1</sub>K<sub>1</sub>E (b), P<sub>2</sub>K<sub>2</sub>U<sub>4</sub> (c), P<sub>3</sub>K<sub>3</sub>U<sub>3</sub> (d), P<sub>4</sub>K<sub>4</sub>U<sub>2</sub> (e), P<sub>1</sub>K<sub>5</sub>U<sub>1</sub> (f). Поля между указанными парами кривых отвечают двухфазным состояниям  $L + \text{III}$  (IV, V, VI) и  $L + \beta$ . Эти пары кривых в интервале температур 640–688 К достигают кривые моновариантных равновесий, исходящие из эвтектических точек e<sub>2</sub> и e<sub>3</sub> боковых систем, и образуют серию точек переходных (U<sub>1</sub>, U<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>, U<sub>4</sub>) и эвтектического (E) равновесий (рис. 5). Горизонталы при 688, 677, 665, 651 и 640 К на рис. 7 отражают эти невариантные равновесия.



**Рис. 7.** Политермический разрез GeTe-[B] фазовой диаграммы системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te

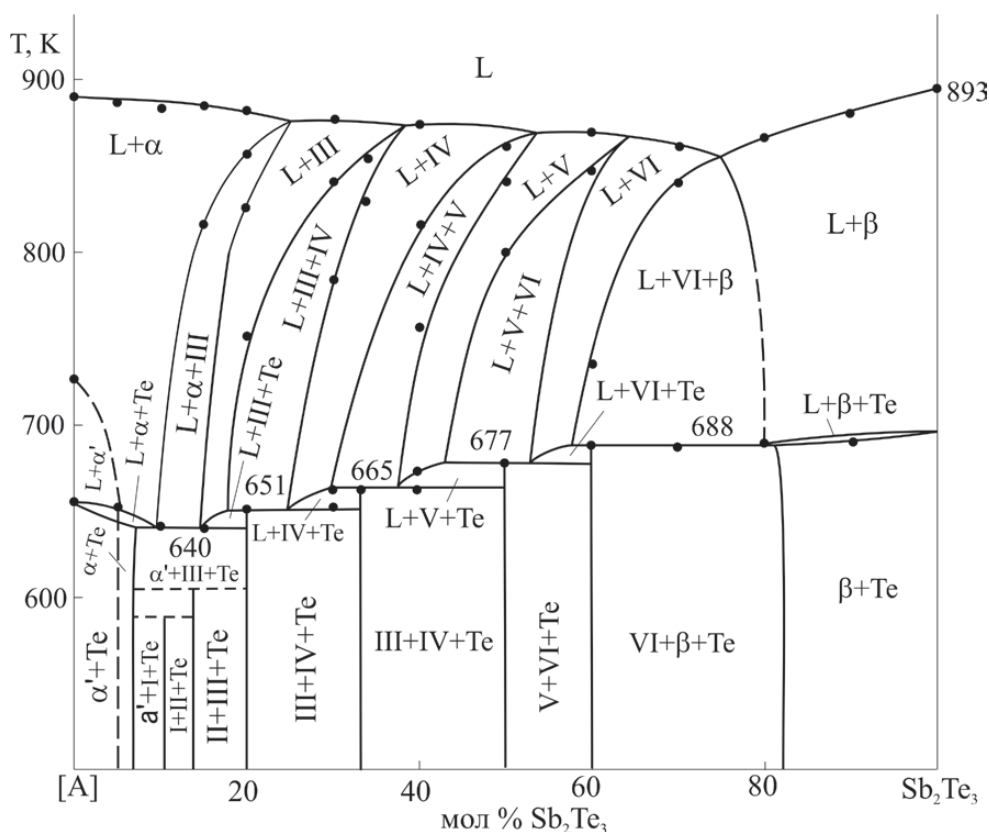


Рис. 8. Политермический разрез [A]-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> фазовой диаграммы системы GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te

Разрез [A]-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (рис. 8). Фазовые равновесия по этому разрезу качественно аналогичны, таковым на рис. 7, и отличаются от них только по температурно-концентрационным интервалам.

#### 4. Заключение

На основании экспериментальных данных, полученных изучением тщательно гомогенизированных равновесных сплавов методами ДТА, РФА и СЭМ, получена новая уточненная картина фазовых равновесий в системе GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te, значительно отличающаяся от ранее известной. Построены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К и проекция поверхности ликвидуса, а также ряд политермических сечений фазовой диаграммы. Определены поля первичной кристаллизации семи фаз, в том числе, тройных соединений Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, GeSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, GeSb<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> и GeSb<sub>6</sub>Te<sub>10</sub>, установлены нон- и моновариантные равновесия. Показано, что моновариантные равновесия на кривых моновариантных равновесий претерпевают трансформации в определенных точках перехода. Взаимодействие указанных кривых с эвтектическими кривыми, исходящими от боковых систем GeTe-Te и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te, приводит к каскаду нонвариантных

переходных реакций, характеризующих совместную кристаллизацию двухфазных смесей III(IV, V, VI) + Te.

Полученные в работе результаты могут быть использованы при получении поли- и монокристаллов вышеуказанных тройных соединений, являющихся перспективными в качестве топологических изоляторов, термоэлектриков и материалов с фазовой памятью.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Шевельков А. В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов. *Успехи химии*. 2008;77: 3–21. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9933182>
2. Sootsman J. R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie*

- International Edition*. 2009;48: 8616–8639. <https://doi.org/10.1002/anie.200900598>
3. Ma W., Record M., Tian J., Boulet P. Strain effects on the electronic and thermoelectric properties of  $n(\text{PbTe})-m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$  system compounds. *Materials*. 2021;14(15): 4086–4095. <https://doi.org/10.3390/ma14154086>
  4. Xu B., Feng T., Li Z., Zhou L., Pantelides S. T., Wu Y. Creating zipper-like van Der Waals gap discontinuity in low-temperature-processed nanostructured  $\text{PbSb}_{2n}\text{Te}_{1+3n}$ -enhanced phonon scattering and improved thermoelectric performance. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018;57: 10938–10943. <https://doi.org/10.1002/anie.201805890>
  5. Xiao Y., Xianli S., Yonggao Y., Xinfeng T. Structures and thermoelectric properties of  $(\text{GeTe})_n\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Journal of Inorganic Materials*. 2021;36(1): 75–80. <https://doi.org/10.15541/jim20200252>
  6. Kihoi S. K., Shenoy U. S., Kahiu J. N., Kim H., Bhat D. K., Lee H. S. Tailoring the thermoelectric performance of the layered topological insulator  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  through Sb positional doping at the Sn and Sb cation sites. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023;5(8): 4504–4513. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00685>
  7. Kane C. L., Moore J. E. Topological insulators. *Physics World*. 2011;24(2): 32–36. <https://doi.org/10.1088/2058-7058/24/02/36>
  8. Moore J. E., The birth of topological insulator. *Nature*. 2010;464: 194–198. <https://doi.org/10.1038/nature08916>
  9. Heremans J. P., Cava R. J., Samarth N. Tetradymites as thermoelectrics and topological insulators. *Nature Reviews Materials*. 2017;2: 17049. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.49>
  10. Politano A., Caputo M., Nappini S., ... Chulkov E. Exploring the surface chemical reactivity of single crystals of binary and ternary bismuth chalcogenides. *Journal of Physical Chemistry C*. 2014;118: 21517–21522. <https://doi.org/10.1021/jp506444f>
  11. Shvets I. A., Klimovskikh I. I., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Impact of stoichiometry and disorder on the electronic structure of the  $\text{PbSb}_2\text{Te}_{4-x}\text{Se}_x$  topological insulator. *Physical Review B*. 2017;96: 235124–235127. <https://doi.org/10.1103/physrevb.96.235124>
  12. Pacilè D., Ereemeev S. V., Caputo M., ... Papagno M. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: a comparative study of  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  and  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ . *Physica Status Solidi. Rapid Research Letters*. 2018; 1800341–1800348. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
  13. Shvets I. A., Klimovskikh I. I., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Surface electronic structure of the wide band gap topological insulator  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ . *Physical Review B*. 2019;100(19): 195127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.100.195127>
  14. Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. 2019;37: 062910. <https://doi.org/10.1116/1.5122702>
  15. Wu Z., Liang G., Pang W. ... Guo Z. Coupling topological insulator  $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  nanodots with highly doped graphene for high-rate energy storage. *Advanced Material*. 2019;32(2): 1905632. <https://doi.org/10.1002/adma.201905632>
  16. Klimovskikh I., Otrokov M. M., Estyunin D. Tunable 3D/2D magnetism in the  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$  topological insulators family. *npj Quantum Mater*. 2020;5: 54. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00255-9>
  17. Hattori Y., Tokumoto Y., Kimoto K. Evidences of inner Se ordering in topological insulator  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4\text{-PbBi}_2\text{Se}_4\text{-PbSb}_2\text{Se}_4$  solid solutions. *Science Reports*. 2020;10: 7957. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64742-6>
  18. Tominaga J. Topological memory using phase-change materials. *MRS Bulletin*. 2018;43(5): 347–351. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.94>
  19. Jones R. O. Phase change memory materials: rationalizing the dominance of Ge/Sb/Te alloys. *Physical Review B*. 2020;101(2): 024103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.024103>
  20. Cao T., Wang R., Simpson R. E., Li G. Photonic Ge-Sb-Te phase change metamaterials and their applications. *Progress in Quantum Electronics*. 2020;74: 100299. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2020.100299>
  21. Wang D., Zhao L., Yu S., ... Zhang W. Non-volatile tunable optics by design: from chalcogenide phase-change materials to device structures. *Materials Today*. 2023;68: 334–355. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2023.08.001>
  22. Sun C. W., Youm M. S., Kim Y. T. Crystallization behavior of non-stoichiometric Ge–Bi–Te ternary phase change materials for PRAM application. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007;19: 446004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/44/446004>
  23. Cui Y., Zhang Y., Cheng Z. Nonvolatile displays based on phase change materials. *Advanced Optical Materials*. 2023;11(21): 2300481. <https://doi.org/10.1002/adom.202300481>
  24. Gavdush A. A., Komandin G. A., Bukin V. V., ... Shi Q. Terahertz-infrared spectroscopy of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films on sapphire: evolution of broadband electrodynamic response upon phase transitions. *Journal of Applied Physics*. 2023;134: 085103. <https://doi.org/10.1063/5.0160772>
  25. West D. R. F. *Ternary phase diagrams in materials science*. 3rd edn. London: CRC Press; 2020. 240 p. <https://doi.org/10.1201/9781003077213>
  26. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amirasanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
  27. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
  28. Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсубов Ю. А. Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

29. Cantor B. Exploring multicomponent phase space to discover new materials. *Journal Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 188–218. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01131-w>
30. Seidzade A. E., Orujlu E. N., Doert T., Babanly M. B. An updated phase diagram of the  $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$  system and the crystal structure of the new compound  $\text{SnSb}_4\text{Te}_7$ . *Journal Phase Equilibria and Diffusion*. 2021;42: 373–378. <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00888-8>
31. Gojayeve I. M., Babanly V. I., Aghazade A. I., Orujlu E. N. Experimental reinvestigation of the  $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$  pseudo-binary system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;2: 47–53. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-2-47-53>
32. Orujlu E. N., Seidzade A. E., Babanly D. M., Amirasanov I. R., Babanly M. B. New insights into phase equilibria of the  $\text{SnTe-Sb}_2\text{Te}_3$  pseudo-binary system: synthesis and crystal structure of new tetradymite-type compound  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2024;330: 124494. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2023.124494>
33. Alakbarova T. M., Meyer H.-J., Orujlu E. N., Amirasanov I. R., Babanly M. B. Phase equilibria of the  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  quasi-binary system in the range 0–50 mol %  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . *Phase Transitions*. 2021;94(5): 366–375. <https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1937625>
34. Алекперова Т. М., Мейер Х.-Ю., Оруджлу Э. Н., Бабанлы М. Б. Уточнение фазовой диаграммы системы  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 11–18. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9050>
35. Alakbarova T. M., Orujlu E. N., Babanly D. M. Solid-phase equilibria in the  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  system and thermodynamic properties of compounds of the  $\text{GeTe-mSb}_2\text{Te}_3$  homologous series. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022;23(1): 25–33. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.25-33>
36. Orujlu E. N., Babanly D. M., Alakbarova T. M., Orujov N. I., Babanly M. B. Study of the solid-phase equilibria in the  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$  system and thermodynamic properties of  $\text{GeTe}$ -rich germanium bismuth tellurides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2024;196: 107323. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2024.107323>
37. Orujlu E. N., Alakbarova T. M., Babanly M. B. Система  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ . *Журнал неорганической химии*. 2024;68(8): 1144–1154. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24080079>
38. Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Исследование фазовой диаграммы  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ . *Известия Академии наук СССР, Неорганические материалы*. 1965;2: 204–207.
39. Legendre B., Hancheng C., Bordas S., Clavaguera-Mora M. T. Phase diagram of the ternary system  $\text{Ge-Sb-Te}$ . I. The subternary  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ . *Thermochimica Acta*. 1984;78: 141–157. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)87142-7](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87142-7)
40. Абрикосов Н. Х., Данилова-Добрякова Г. Т. Система  $\text{Ge-Sb-Te}$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1970;6(3): 475–481.
41. Bordas S., Clavaguera-Mora M. T., Legendre B., Hancheng C. Phase diagram of the ternary system  $\text{Ge-Sb-Te}$ . II. The subternary  $\text{Ge-GeTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}$ . *Thermochimica Acta*. 1986;107: 239–265. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)85051-1](https://doi.org/10.1016/0040-6031(86)85051-1)
42. Skoropanov A. S., Valevsky B. L., Skums V. F., Samal G. I., Vecher A. A. Physico-chemical study of  $\text{Ge(Pb)Te-Sb}_2(\text{Sb}_2)\text{Te}_3$  system ternary compounds. *Thermochimica Acta*. 1985;90: 331–334. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(85\)87110-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)87110-0)
43. Шелимова Л. Е., Томашик В. Н., Грыцив В. И. *Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении: системы на основе Si, Ge, Sn, Pb*. М.: Наука; 1991. 368 с.
44. Shelimova L. E., Karpinski O. G., Zemskov V. S., Konstantinov P. P. Structural and electrical properties of layered tetradymite-like compounds in the  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  systems. *Inorganic Materials*. 2000;36(3): 235–242. <https://doi.org/10.1007/BF02757928>
45. Shelimova L. E., Karpinski O. G., Konstantinov P. P., Avilov, E. S., Kretova M. A., Zemskov V. S. Crystal structures and thermoelectric properties of layered Compounds in the  $\text{ATe-Bi}_2\text{Te}_3$  (A = Ge, Sn, Pb) Systems. *Inorganic Materials*. 2004;40: 451–460. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000027590.43038.a8>
46. Orujlu E. N., Izzatli S. B., Jafarov Y. I., Babanly M. B. Reinvestigation of the  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  pseudobinary phase diagram. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2025;2: 95–103. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2025-2-95-103>
47. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the  $\text{Bi-Te}$  system and the thermodynamic properties of lower bismuth tellurides. *JOM*. 2021;73(5): 1511–1521. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04621-1>
48. Hasanova G. S., Aghazade A. I., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of  $\text{Bi-Se}$  system. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*. 2021;147: 6403–6414. <https://doi.org/10.1007/s10973-021-10975-0>
49. Bletskan D. I. Phase equilibrium in the systems  $\text{A}^{\text{IV}}\text{-B}^{\text{VI}}$ . *Journal of Ovonic Research*. 2005;1(5): 53–60. Режим доступа: <https://www.chalcogen.ro/Bletskan1.pdf>
50. *Binary alloy phase diagrams*. T. B. Massalski (ed.). second edition. ASM International. Ohio: Materials Park; 1990. 3589 p.
51. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P., Shodorova S. Ya. Determining the conditions for changes of the three-phase reaction type in a  $\text{V-Zr-Cr}$  system. *Russian Journal Physical Chemistry A*. 2015;89: 2331. <https://doi.org/10.1134/S0036024415130245>
52. Lutsyk V. I., Vorob'eva V. P. 3D computer models of  $\text{T-x-y}$  diagrams, forming the  $\text{Fe-Ni-Co-FeS-NiS-CoS}$  subsystem. *Russian Journal Physical Chemistry A*. 2017;91(13): 2593–2599. <https://doi.org/10.1134/s0036024417130131>

**Информация об авторах**

*Эльнур Р. Набиев*, аспирант, Гянджинский государственный университет (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0006-1907-3957>

[azechemist@gmail.com](mailto:azechemist@gmail.com)

*Эльнур Н. Оруджлу*, к. х. н., заведующий научно-исследовательской лабораторией «Наноматериалы и нанотехнологии», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8955-7910>

[elnur.oruclu@yahoo.com](mailto:elnur.oruclu@yahoo.com)

*Алекбер А. Гасанов*, д. т. н., профессор, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности (Баку, Азербайджан).

[elekber.hasanov@asoiu.edu.az](mailto:elekber.hasanov@asoiu.edu.az)

*Айтан И. Агазаде*, аспирант, исследователь Института катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-6072-1075>

[aytenagazade94@gmail.com](mailto:aytenagazade94@gmail.com)

*Севда Г. Алиева*, аспирант, Нахчиванский государственный университет (Нахчивань, Азербайджан).

<https://orcid.org/0009-0007-7737-0578>

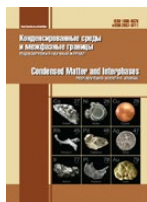
[sevdaeliyeva@gdu.edu.az](mailto:sevdaeliyeva@gdu.edu.az)

*Юсиф А. Юсубов*, д. х. н., профессор, ректор Гянджинского государственного университета (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-4081-6170>

[yusifyusibov1951@gmail.com](mailto:yusifyusibov1951@gmail.com)

*Поступила в редакцию 29.05.2025; одобрена после рецензирования 16.06.2025; принята к публикации 15.07.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.*



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.653

Научная специальность ВАК - 1.4.6 Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13329>

## Изучение влияния микроструктуры Pt/C материалов на электрохимические характеристики полученных на их основе PtCo/C электрокатализаторов

А. К. Невельская<sup>1,2✉</sup>, С. В. Беленов<sup>1</sup>, А. А. Гаврилова<sup>1</sup>, К. О. Паперж<sup>1</sup>, Н. В. Лянгузов<sup>3</sup>,  
И. В. Панков<sup>4</sup>, А. А. Коханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Химический факультет,  
ул. Зорге, 7, Ростов-на-Дону 344090, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБНУ «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» (ЮНЦ РАН),  
пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону 344006, Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Физический факультет,  
ул. Зорге, 5, Ростов-на-Дону 344090, Российская Федерация

<sup>4</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Научно-исследовательский институт физической  
и органической химии,  
пр. Стачки, 194/2, Ростов-на-Дону 344090, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** В работе проведено исследование влияния равномерности пространственного распределения наночастиц Pt по поверхности носителя в Pt/C материалах на микроструктуру и электрохимическое поведение полученных на их основе PtCo/C катализаторов.

**Экспериментальная часть:** Для синтеза PtCo/C катализаторов используется метод пропитки Pt/C с последующей термической обработкой в атмосфере Ar/H<sub>2</sub>.

**Выводы:** Применение Pt/C материала с массовой долей платины около 20 % и равномерным распределением наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя позволяет получить PtCo/C катализатор, активность которого в реакции восстановления кислорода при 0.90 В составляет 1215 А/г (Pt), что превышает аналогичный показатель для коммерческого Pt/C катализатора в 4.8 раза. При этом использование Pt/C материала с неравномерным распределением наночастиц приводит к получению PtCo/C катализатора с крупным размером частиц и низкой величиной активной площади поверхности, что значительно ухудшает его активность в реакции восстановления кислорода.

**Ключевые слова:** платиносодержащие электрокатализаторы, биметаллические наночастицы, высокотемпературный синтез, термическая обработка, реакция электровосстановления кислорода

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 24-79-00279. Место реализации проекта Южный федеральный университет.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Высокоразрешенная электронная микроскопия» (ЦКП «ВЭМ», ЮФУ) за проведение исследований с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

**Для цитирования:** Невельская А. К., Беленов С. В., Гаврилова А. А., Паперж К. О., Лянгузов Н. В., Панков И. В., Коханов А. А. Изучение влияния микроструктуры Pt/C материалов на электрохимические характеристики полученных на их основе PtCo/C электрокатализаторов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 651–660. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13329>

✉ Невельская Алина Кирилловна, e-mail: [alina\\_nevelskaya@mail.ru](mailto:alina_nevelskaya@mail.ru)

© Невельская А. К., Беленов С. В., Гаврилова А. А., Паперж К. О., Лянгузов Н. В., Панков И. В., Коханов А. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**For citation:** Nevelskaya A. K., Belenov S. V., Gavrilova A. A., Paperzh K. O., Lyanguzov N. V., Pankov I. V., Kokhanov A. A. Study of the influence of the microstructure of Pt/C materials on the electrochemical characteristics of PtCo/C electrocatalysts based on them. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 651–660. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13329>

## 1. Введение

Поиск путей повышения активности и стабильности платиносодержащих электрокатализаторов является важной задачей для развития разных областей водородной энергетики, например, таких как низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) [1–4]. Так, легирование благородного металла различными *d*-металлами (Co, Ni, Fe, Cu и т. д.) [5–7], варьируя состав и структуру наночастиц, позволяет повысить функциональные характеристики катализатора [8–14], а также снизить его себестоимость.

Известно, что морфология катализатора, а именно: распределение металлических наночастиц по поверхности катализатора, а также форма, состав металлической компоненты, структура, средний размер и размерное распределение биметаллических наночастиц (НЧ) в значительной степени определяет его активность и стабильность [15–18]. Кроме того, катализатор, содержащий биметаллические наночастицы, может обладать повышенной стабильностью за счет более прочной связи НЧ с носителем. Таким образом, для биметаллических катализаторов все эти факторы оказывают существенное влияние на его функциональные характеристики и должны учитываться при выборе оптимальной стратегии синтеза таких материалов.

На сегодняшний день PtCo/C катализаторы считаются наиболее перспективными материалами для использования в НТЭ за счет сочетания высокой активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК) и выдающейся стабильности данных материалов [4, 19, 20]. Высокую прикладную ценность исследований в области получения и модификации PtCo/C катализаторов также определяет использование таких систем компанией Toyota для автомобилей Mirai [21].

Химический состав и структура наночастиц биметаллических катализаторов, а также характер их распределения по поверхности углеродного носителя, определяют их функциональные характеристики. Так, например, повышение степени сплавления металлических компонентов наночастиц катализаторов является важной задачей для получения эффективных PtCo/C катализаторов, поскольку атомы кобальта, вошедшие в состав наночастиц, растворяются в процес-

се функционирования катализаторов и отравляют полимерную мембрану, что снижает характеристики НТЭ [22]. При этом важно отметить, что в процессе синтеза трудно добиться вхождения атомов Co в состав НЧ, в ряде случаев требуется дополнительная термическая обработка, которая, однако, может приводить к укрупнению частиц и снижению площади поверхности, а значит и активности катализатора. Важно отметить, что получение биметаллических PtCo наночастиц со структурой упорядоченного твердого раствора (интерметаллид) позволяет значительно повысить стабильность материалов по сравнению с материалами со структурой неупорядоченного твердого раствора [22, 24].

Высокотемпературный синтез платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов в восстановительной атмосфере обладает целым рядом преимуществ, включая возможность масштабирования технологии синтеза и получения материалов с высокими функциональными характеристиками. Существует несколько подходов к высокотемпературному синтезу биметаллических платиносодержащих катализаторов.

Первый подход заключается в пропитке высокодисперсного углеродного материала прекурсорами платины и легирующего *d*-металла в необходимом соотношении и последующее карботермическое восстановление этих прекурсоров в инертной атмосфере с добавкой водорода [25–27]. Равномерность получаемого материала в таком случае в значительной степени зависит от свойств углеродного носителя и условий высокотемпературного восстановления.

Другой подход основан на использовании ранее полученного Pt/C катализатора (как правило коммерчески доступного) для его пропитки прекурсором *d*-металла и осаждением этого металла в виде оксида/гидроксида с последующей термической обработкой в инертной атмосфере с небольшой добавкой водорода, в процессе чего происходит “сплавление” платины и легирующего *d*-металла [28, 29]. Очевидно, что в данном случае свойства получаемых биметаллических платиносодержащих катализаторов зависят не только от температуры и условий проведения обработки, но и от микроструктуры исходного Pt/C катализатора.

В литературе представлен ряд исследований влияния температуры обработки и состава атмосферы на свойства Pt/C катализаторов, полученных таким методом. В то же время отсутствуют систематические исследования влияния микроструктуры (под микроструктурой понимается средний размер и размерное распределение наночастиц платины, а также равномерность распределения наночастиц платины по поверхности углеродного носителя) Pt/C материалов, используемых в качестве промежуточного компонента для получения биметаллических катализаторов, на структурные характеристики и электрохимическое поведение катализаторов.

Таким образом, целью данной работы было получение ряда PtCo/C катализаторов методом высокотемпературной обработки в восстановительной атмосфере на основе пропитки прекурсорами различных по микроструктуре Pt/C катализаторов, а также сравнительное исследование состава, структуры и каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода полученных PtCo/C катализаторов.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Осаждение $\text{Co}(\text{OH})_2$ на Pt/C катализатор

Поиск путей получения высокоэффективных катализаторов, содержащих неблагородный компонент, является важной и перспективной областью водородной энергетики. Предложенный метод синтеза позволяет получить катализаторы, обладающие высокой активностью в РВК и стабильностью.

Навеску Pt/C катализатора (содержание Pt около 20 мас. %) помещали в химический стакан и добавляли 60 мл этиленгликоля (чда, АО «ЭКОС-1», Москва, РФ), отмеренные цилиндром. В полученную суспензию помещали магнитный якорь и ставили перемешиваться на магнитную мешалку на 2–3 минуты, после чего данную смесь диспергировали ультразвуком 2 раза в течение 2 мин (Ultrasonic Processor FS-1200N) и возвращали на магнитную мешалку. Рассчитанный объем прекурсора кобальта  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в виде водного раствора с концентрацией 0.071 М добавляли с помощью дозатора и оставляли при перемешивании на 1 час [30]. После этого вносили рассчитанное количество NaOH, растворенное в 20 мл бидистиллированной воды, для получения гидроксида кобальта. Смесь снова оставляли при перемешивании на магнитной мешалке на 1 час. Суспензию катализатора фильтро-

вали через воронку Бюхнера с использованием фильтровальной бумаги «синяя лента» и последовательно промывали водой, этиловым спиртом и водой не менее трех раз. Затем полученный катализатор на фильтре сушили при 80 °С в вакуумном сушильном шкафу. После сушки катализатор отделяли от фильтра и полученный порошок подвергали термической обработке в трубчатой печи при температуре 700 °С в течение 1 часа в токе инертного газа с содержанием водорода 5 %. Для получения биметаллических катализаторов использовали два типа Pt/C катализаторов: (1) с равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя Vulcan XC-72 (рис. 1а), обозначенный как Pt/C-р, который характеризуется высокой величиной активной площади 80 м<sup>2</sup>/г (Pt), и (2) неравномерным распределением наночастиц, с высокой долей агломератов (рис. 1б) и величиной площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) 25 м<sup>2</sup>/г (Pt), обозначенный как Pt/C-н. После термической обработки при 700 °С образцы маркировали соответственно как PtCo/C-р и PtCo/C-н в зависимости от типа используемого Pt/C материала.

### 2.2. Исследование состава и структуры PtCo/C катализаторов

Фазовый состав полученных материалов изучали на дифрактометре ARL X'TRA ( $\text{CuK}\alpha$ ), в интервале углов 2 $\theta$  от 15° до 55° с шагом 0.04° и скоростью регистрации 2° в минуту. Элементный состав материалов изучали методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре РФС-001 с полным внутренним отражением. Средний размер, форма и пространственное распределение наночастиц по поверхности углеродного носителя были изучены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM-F200 (JEOL). Для измерений в ПЭМ использовался держатель образцов из бериллия JEOL EM-01361RSTNB с двойным наклоном. Изображения в ПЭМ были получены при увеличении от 30000× до 600000×.

### 2.3. Изучение электрохимических характеристик

Электрохимическое поведение электрокатализаторов исследовали с использованием трехэлектродной ячейки и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в электролите 0.1 М  $\text{HClO}_4$  [31]. Катализатор наносили на торец стеклографитового электрода с использованием каталитических чернил. Для приготовления чер-

нил к 0.006 г исследуемого материала добавляли 40 мкл 5%-ного раствора Nafion и 2000 мкл изопропилового спирта. Полученную суспензию диспергировали с помощью ультразвуковой обработки в течение 30 минут для достижения однородной дисперсии. На торец стеклографитового дискового электрода наносили аликвоту рассчитанного объема, обеспечивая загрузку Pt на электроде в диапазоне 19–21 мкг/см<sup>2</sup>.

Стандартизацию поверхности электрода и регистрацию циклических вольтамперограмм (ЦВА) для определения площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) проводили в соответствии с методикой, описанной в [31]. Активность синтезированных катализаторов в реакции электровосстановления кислорода (РВК) оценивали методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов на вращающемся дисковом электроде. Кинетический ток рассчитывали при потенциале 0.90 В с использованием уравнения Коутецкого–Левича [31]. Все потенциалы в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

### 3. Результаты и обсуждение

Для легирования кобальтом Pt/C катализаторов были выбраны два материала с различ-

ной микроструктурой: (1) Pt/C-р с равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя (рис. 1) и средним размером кристаллитов около 2.3 нм (табл. 1); (2) Pt/C-н материал с неравномерным распределением наночастиц, выраженной агломерацией и несколько большим средним размером кристаллитов по данным рентгенофазового анализа (РФА) – 3.0 нм.

Отметим, что несмотря на одинаковое количество прекурсоров кобальта (из расчета атомного соотношения Pt-Co – 1:1), осажденных на Pt/C материалы, состав полученных PtCo/C материалов различается в зависимости от методики синтеза. При осаждении прекурсоров кобальта на Pt/C-р материал с использованием щелочи состав полученного катализатора составляет Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub>, что соответствует атомному соотношению закладываемых в процессе синтеза прекурсоров. С другой стороны, для PtCo/C-н катализатора, полученного на основе Pt/C-н материала, состав соответствует формуле PtCo<sub>1.6</sub>. Данный факт означает, что катализатор содержит меньшую долю Pt, по сравнению с материалом PtCo/C-р, что может быть связано с особенностями синтеза и потерями металлов в процессе синтеза. Отметим, что массовая доля платины

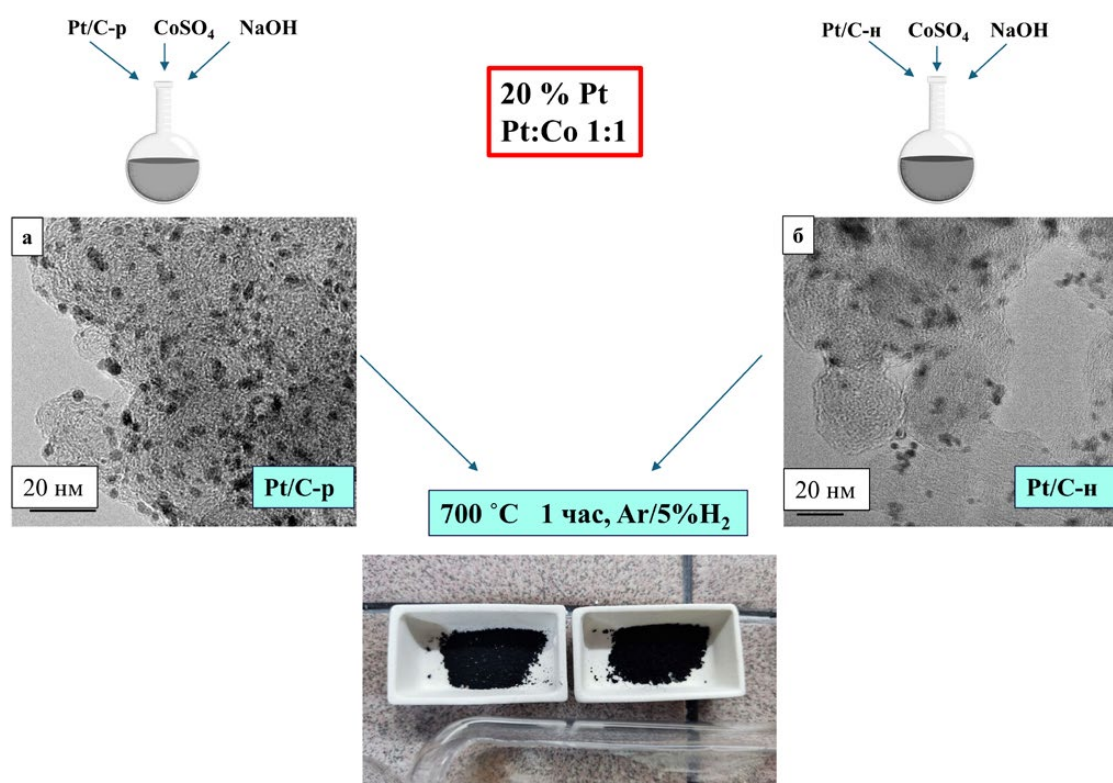


Рис. 1. Схема синтеза PtCo/C катализаторов на различных Pt/C

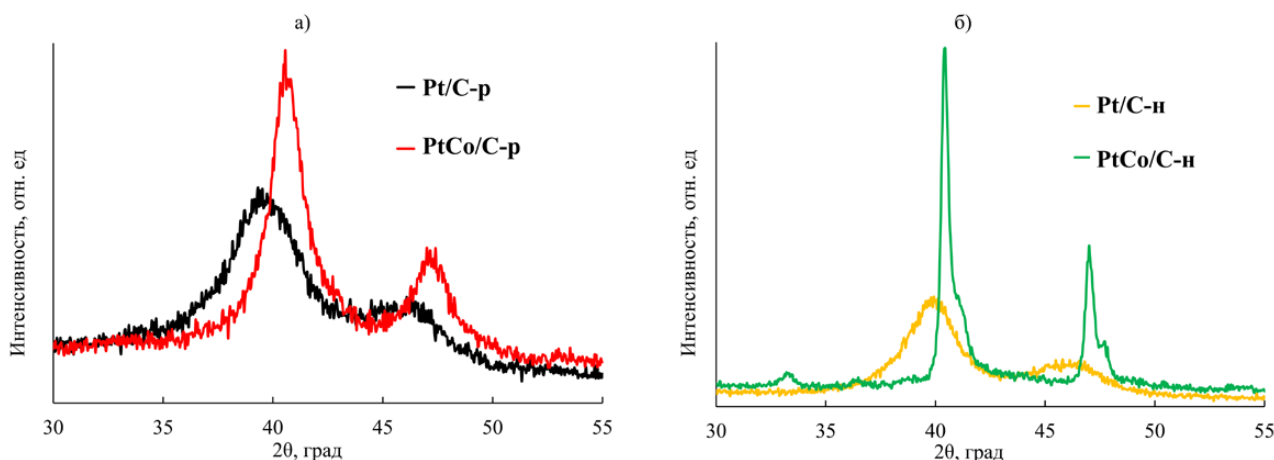
**Таблица 1.** Структурные характеристики PtCo/C катализаторов, полученных на основе различных Pt/C материалов

Материал	$\omega(\text{Pt})$ , %	Состав РФЛА	Параметр кристаллической решетки, Å	Состав РФА	Средний размер кристаллитов, нм
Pt/C-р	21±1	Pt	3.94(6)	–	2.3±0.2
Pt/C-н	18±1	Pt	3.93(3)	–	3.0±0.2
PtCo/C-р	18±1	PtCo <sub>1.0</sub>	3.85(3)	PtCo <sub>0.23</sub>	4.5±0.2
PtCo/C-н	14±1	PtCo <sub>1.6</sub>	3.86(6) 3.81(1)	PtCo <sub>0.18</sub> PtCo <sub>0.44</sub>	30±3 10±1

для материала PtCo/C-н составила 14 % (табл. 1), что ниже ожидаемого из загрузки прекурсоров и подтверждает предположение о потерях металлов в процессе синтеза.

При осаждении кобальта на Pt/C основу с последующей термической обработкой материала в инертной атмосфере могут происходить как процессы формирования биметаллических PtCo наночастиц за счет диффузии атомов, так и процесс укрупнения металлических наночастиц за счет агломерации. Показано, что после осаждения прекурсоров кобальта на Pt/C материалы с последующей термической обработкой формируются биметаллические наночастицы, поскольку по данным РФА происходит сдвиг отражений, соответствующих гранецентрированной структуре платины, в область больших значений углов  $2\theta$  (рис. 2а). Данный факт свидетельствует об уменьшении параметра кристаллической решетки (табл. 1) за счет формирования твердого раствора платины с кобальтом. При этом величина сдвига максимума отражения и особенности фазового состава получаемых PtCo/C катализаторов зависят от типа используемо-

го Pt/C материала. Для PtCo/C-р катализатора, полученного осаждением прекурсора кобальта на Pt/C материале с равномерным распределением наночастиц, наблюдается формирование фазы PtCo с параметром решетки 3.853 Å. Для PtCo/C-н катализатора по данным РФА можно выделить две отдельные металлические фазы (табл. 1). По величине параметра кристаллической решетки можно оценить состав твердого раствора Pt-Co (закон Вегарда), который для материала PtCo/C-н составил PtCo<sub>0.23</sub>, а для материала PtCo/C-н составляет PtCo<sub>0.18</sub> и PtCo<sub>0.44</sub> соответственно для фаз с меньшим и большим содержанием кобальта. Отметим расхождение в составе твердых растворов для биметаллических фаз в полученных PtCo/C материалах и составам катализаторов по данным элементного анализа, что может быть связано с неполным вхождением кобальта в состав твердого раствора с платиной. Кобальт, не вошедший в состав PtCo, может находиться в материале в виде отдельной фазы, которая предположительно представляет собой рентгеноаморфный оксид или гидроксид кобальта. Анализ среднего размера кристал-

**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы Pt/C материалов и PtCo/C катализаторов, полученных на их основе с равномерным (а) и неравномерным (б) распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя

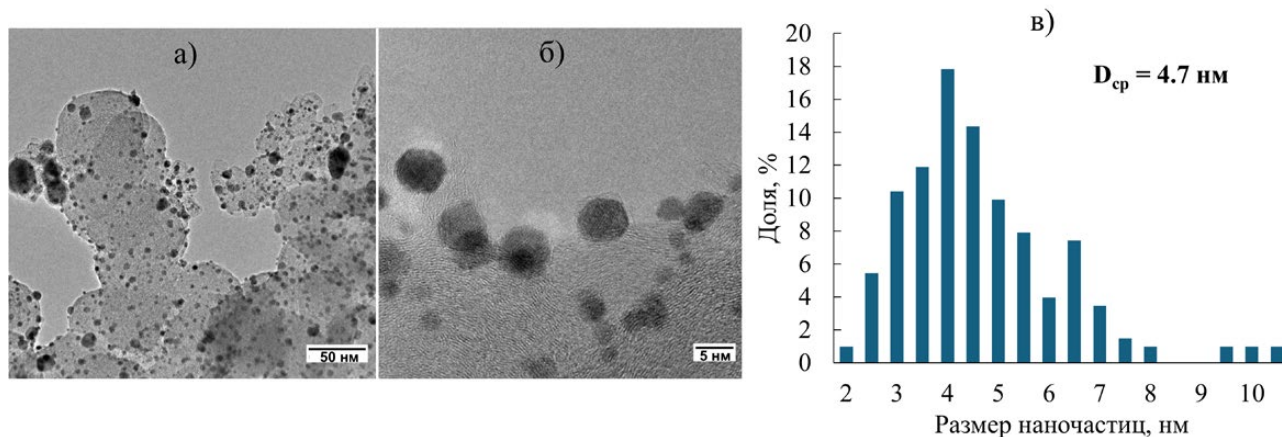
литов полученных биметаллических катализаторов, выполненный по формуле Шеррера [31], показал, что термическая обработка приводит к различным изменениям в структуре материалов. Для материала PtCo/C-р, синтезированного на основе равномерного Pt/C-р, наблюдается незначительное увеличение размера наночастиц до 4.5 нм. В то же время для материала PtCo/C-н характерно более существенное укрупнение наночастиц, размер которых достигает 10–30 нм.

Кроме того, после термической обработки на рентгенограмме материала PtCo/C-н появляются дополнительные отражения. Наличие таких отражений может свидетельствовать о формировании интерметаллических соединений Pt-Co. Однако из-за низкой интенсивности этих отражений их точная идентификация затруднена.

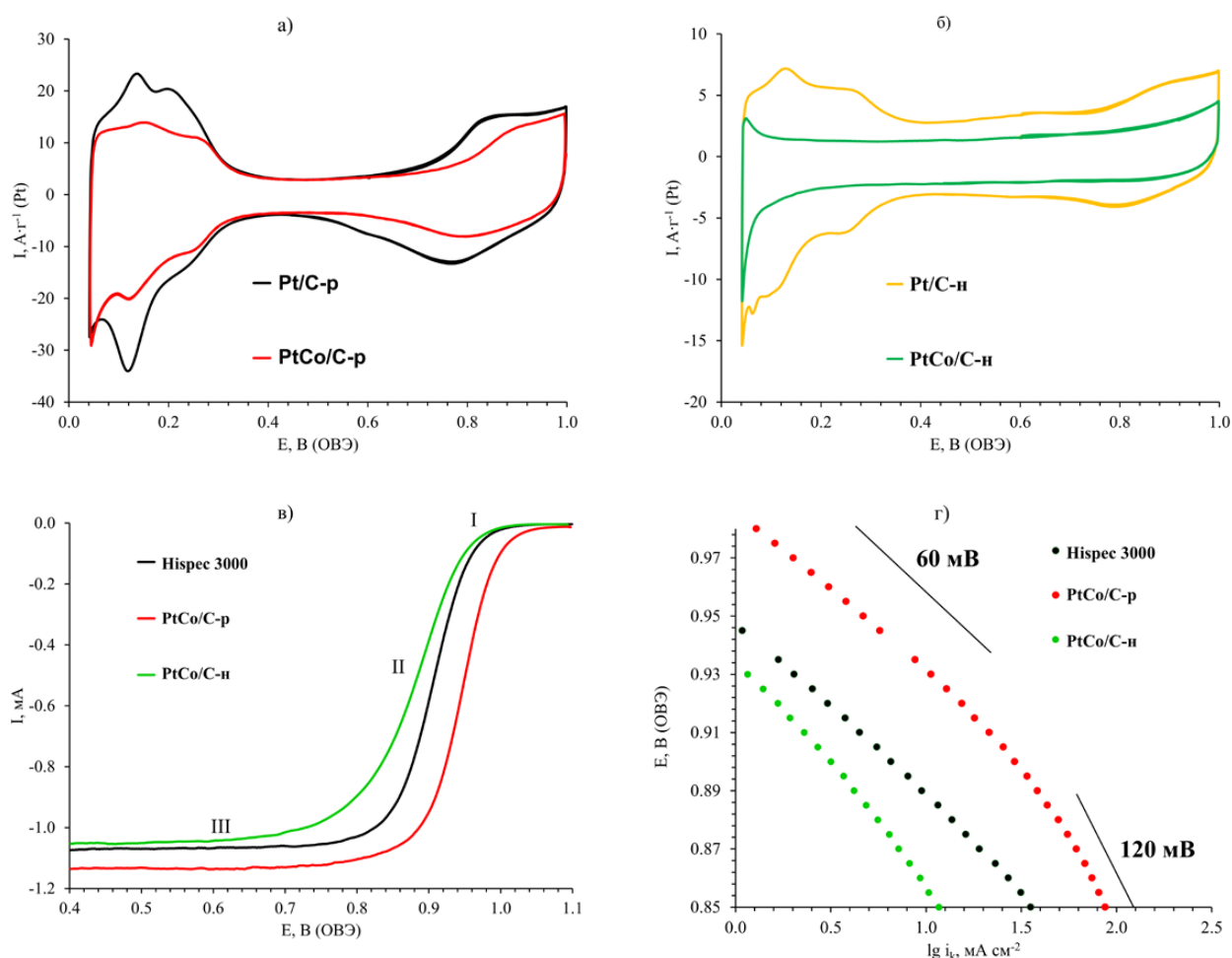
По данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3) катализатор PtCo/C-р характеризуется равномерным распределением металлических наночастиц по поверхности углеродного носителя. При этом по результатам ПЭМ установлено, что в состав полученного материала входят наночастицы различного размера от 2 до 8 нм (рис. 3б), а также крупные агломераты наночастиц размером до 30 нм (рис. 3а). На основе анализа изображений просвечивающей электронной микроскопии была построена гистограмма размерного распределения наночастиц (рис. 3в) и рассчитан средний размер металлических наночастиц, который составил 4.7 нм. Гистограмма размерного распределения наночастиц характеризуется широкой дисперсией, что показывает наличие как мелких (около 2 нм), так и крупных наночастиц более 8 нм. Важно отметить, что крупные агломераты наночастиц не

были учтены при расчетах среднего размера наночастиц и построении гистограммы вследствие методических сложностей такого учета. Установлено, что для материала PtCo/C-р средний размер наночастиц по данным ПЭМ практически совпадает со средним размером кристаллитов PtCo, рассчитанного с использованием формулы Шеррера (табл. 1). Таким образом, биметаллический катализатор, полученный на основе равномерного Pt/C материала, с одной стороны, характеризуется равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя, с другой стороны, характеризуется очень широким размерным распределением наночастиц и наличием агломератов, что является негативным фактором при получении высокоэффективного катализатора. По-видимому, для получения катализатора с более узким размерным распределением, особенности нанесения прекурсоров кобальта и условия термической обработки требуют дальнейшей оптимизации.

Оценка величины ЭХАП по данным циклической вольтамперометрии (рис. 4) показала значительные различия для PtCo/C материалов, полученных на основе Pt/C материалов с разной равномерностью. Величина ЭХАП для материала PtCo/C-р составила около 50 м<sup>2</sup>/г (Pt) (табл. 2), что несколько ниже по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом с величиной ЭХАП 84 м<sup>2</sup>/г (Pt), и, возможно, может быть связано с более крупным размером и широким размерным распределением наночастиц для полученного биметаллического материала. Отметим, что при осаждении кобальта с последующей термической обработкой величина ЭХАП для материала PtCo/C-р снизилась по сравнению с Pt/C-р (табл. 2), что мо-



**Рис. 3.** ПЭМ-изображения (а, б) и гистограмма размерного распределения наночастиц (в) PtCo/C-р катализатора, полученного на основе Pt/C катализатора с равномерным распределением наночастиц



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы PtCo/C катализаторов, полученных с использованием различных Pt/C катализаторов (а, б); вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов (в), и зависимость Тафеля для полученных PtCo/C катализаторов, а также коммерческого Pt/C катализатора Hispec 3000 (г)

**Таблица 2.** Электрохимические характеристики полученных PtCo/C катализаторов, а также коммерческого Pt/C катализатора Hispec 3000

Материал	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г (Pt)	$I_k$ , mA	$I_m$ , A/г (Pt) (при 0.90 В)	$I_s$ , A/м <sup>2</sup> (Pt) (при 0.90 В)	$E_{1/2}$ , В
PtCo/C-p	50±5	5.0±0.5	1215±122	24.3±2.4	0.94±0.01
PtCo/C-н	< 3	0.6±0.1	192±19	–	0.88±0.01
Hispec 3000	84±8	1.2±0.1	254±25	3.0±0.3	0.91±0.01

жет быть связано с увеличением размера частиц в процессе термической обработки при синтезе биметаллического катализатора. Величина ЭХАП для материала PtCo/C-н, полученного на основе неравномерного Pt/C материала, значительно ниже по сравнению с материалом PtCo/C-p, что может быть связано как с меньшей величиной ЭХАП Pt/C-н материала, на основе которого он был получен, так и с большим размером металлических частиц для материала PtCo/C-н (табл. 1).

Кривые на рис. 4 имеют типичный вид для платиносодержащих катализаторов. От потенциала 1.10 В до потенциала выхода около 0.98 В для материалов PtCo/C-н и Pt/C и около 1.00 В для материала PtCo/C-p соответственно (рис. 4в область I, 4г) наблюдается нулевой ток – реакция электровосстановления кислорода не протекает. При достижении потенциала выхода наблюдается увеличение катодного тока при уменьшении потенциала. Данная область не зависит от ско-

рости вращения электрода, и скорость реакции определяется только замедленной кинетикой РВК. При дальнейшем уменьшении потенциала начинает вносить свой вклад диффузия кислорода к поверхности электрода, и данная область (рис. 4в область II) характеризуется смешанным диффузионно-кинетическим контролем. При дальнейшем уменьшении потенциала величина катодного тока не зависит от значения потенциала, поскольку лимитируется только скоростью подвода кислорода к поверхности электрода – область предельного диффузионного тока (рис. 4в область III). Каталитическая активность при потенциале 0.90 В, нормированная как на массу Pt ( $I_m$ ), так и на величину ЭХАП ( $I_s$ ), материала PtCo/C-р, равная 1215 А/г (Pt) и 24.3 А/м<sup>2</sup> (Pt) соответственно, намного превосходит коммерческий Pt/C аналог с активностью 254 А/г (Pt) несмотря на меньшую величину ЭХАП (табл. 2). При этом показано, что материал PtCo/C-н обладает значительно меньшей величиной активности по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом, что может быть связано с крайне низкой величиной ЭХАП для данного неравномерного материала. По величине потенциала полувольты  $E_{1/2}$  изученные образцы можно расположить в ряду по увеличению активности следующим образом: PtCo/C-н – Pt/C – PtCo/C-р. Величина потенциала полувольты является показателем активности наравне со значением кинетических токов. Таким образом, еще раз подтверждается, что катализатор PtCo/C-р, обладающий наибольшим потенциалом полувольты 0.94 В из всех приведенных, проявляет наибольшую активность в РВК.

#### 4. Выводы

По результатам проведенного исследования на модельных Pt/C образцах с равномерным и неравномерным распределением наночастиц платины по поверхности углеродного носителя было показано определяющее влияние этого фактора на характеристики получаемых на их основе биметаллических PtCo/C катализаторов. Установлено, что PtCo/C катализатор, полученный на основе Pt/C материала с равномерным распределением наночастиц платины, характеризуется большей величиной площади электрохимически активной поверхности, а также более чем в 6 раз превышает массовую активность катализатора, полученного на основе Pt/C материала с неравномерным распределением наночастиц. Кроме того, величина массовой активности наиболее активного PtCo/C катализатора превы-

шает аналогичный показатель для коммерческого Pt/C катализатора в 4.8 раза.

Таким образом, данный метод высокотемпературного синтеза PtCo/C электрокатализаторов продемонстрировал свою перспективность и масштабируемость для получения высокоэффективных биметаллических катализаторов. В рамках дальнейшего развития данного подхода планируется синтез материалов с различным содержанием металлов на углеродном носителе и тестирование полученных материалов в составе мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов.

#### Заявленный вклад авторов

Невельская А. К. – проведение исследования, проведение литературного обзора, интерпретация полученных данных, написание текста. Беленов С. В. – научное руководство, концепция исследования, написание текста, итоговые выводы. Гаврилова А. А. – проведение исследования. Паперж К. О. – проведение исследования. Лянгузов Н. В. – проведение исследования. Панков И. В. – исследование материалов методом просвечивающей электронной микроскопии. Коханов А. А. – проведение исследования.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Stamenkovic V. R., Mun B. S., Arenz M., ... Markovic, N. M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nature Materials*. 2007;6: 241–247. <https://doi.org/10.1038/nmat1840>
2. Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А., Шаглаева Н. С., Фролова Л. А., Герасимова Е. В., Сангинов Е. А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов. *Успехи химии*. 2012;81: 191–220. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17392021>
3. Peng Z, Yang H. Designer platinum nanoparticles: control of shape, composition in alloy, nanostructure and electrocatalytic property. *Nano Today*. 2009;4: 143–164. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2008.10.010>
4. Xu G., Yang L., Li J., Liu C., Xing W., Zhu J. Strategies for improving stability of Pt-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Advanced Sensor and Energy Materials*. 2023;2: 100058. <https://doi.org/10.1016/j.asems.2023.100058>
5. Xiao F., Wang Y., Wu Z., ...Shao M. Recent advances in electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells and alkaline membrane fuel cells. *Advanced Materials*. 2021;33: 2006292. <https://doi.org/10.1002/adma.202006292>

6. Wu D., Shen X., Pan Y., Yao L., Peng Z. Platinum alloy catalysts for oxygen reduction reaction: advances, challenges and perspectives. *ChemNanoMat*. 2020;6: 32–41. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900319>
7. Wang X. X., Swihart M. T., Wu G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. *Nature Catalysis*. 2019;2: 578–589. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0304-9>
8. Glösen A., Dionigi F., Paciok P., ... Stolten D. Dealloyed PtNi-core-shell nanocatalysts enable significant lowering of Pt electrode content in direct methanol fuel cells. *ACS Catalysis*. 2019;9: 3764–3772. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04883>
9. Jeyabharathi C., Hodnik N., Baldizzone C., ... Mayrhofer K. J. J. Time evolution of the stability and oxygen reduction reaction activity of PtCu/C nanoparticles. *ChemCatChem*. 2013;5: 2627–2635. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300287>
10. Koh S., Strasser P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129: 12624–12625. <https://doi.org/10.1021/ja0742784>
11. Lopez-Haro M., Dubau L., Guétaz L., ... Maillard F. Atomic-scale structure and composition of Pt<sub>3</sub>Co/C nanocrystallites during real PEMFC operation: a STEM–EELS study. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;152–153: 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.034>
12. Gan L., Heggen M., O'Malley R., Theobald B., Strasser P. Understanding and controlling nanoporosity formation for improving the stability of bimetallic fuel cell catalysts. *Nano Letters*. 2013;13: 1131–1138. <https://doi.org/10.1021/nl304488q>
13. Lyu X., Jia Y., Mao X., ... Yao X. Gradient-concentration design of stable core-shell nanostructure for acidic oxygen reduction electrocatalysis. *Advanced Materials*. 2020;32: 2003493. <https://doi.org/10.1002/adma.202003493>
14. Gan L., Yu R., Luo J., Cheng Z., Zhu J. Lattice strain distributions in individual dealloyed Pt–Fe catalyst nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2012;3: 934–938. <https://doi.org/10.1021/jz300192b>
15. Paperzh K. O., Alekseenko A. A., Safronenko O. A., Volochaev V. A., Pankov I. V., Guterman V. E. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or ordering of primary importance? 2021: 593–606. <https://doi.org/10.3762/bxiv.2021.27.v1>
16. Paperzh K. O., Pavlets A. S., Alekseenko A. A., Pankov I. V., Guterman V. E. The integrated study of the morphology and the electrochemical behavior of Pt-based ORR electrocatalysts during the stress testing. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023;48: 22401–22414. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.079>
17. Paperzh K., Moguchikh E., Pankov I., Belenov S., Alekseenko A. Effect of AST atmosphere on Pt/C electrocatalyst degradation. *Inorganics (Basel)*. 2023;11: 237. <https://doi.org/10.3390/inorganics11060237>
18. Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M., Pankov I., Guterman V. E. Advanced methods of controlling the morphology, activity, and durability of Pt/C electrocatalysts. *ACS Applied Energy Materials*. 2022;5: 9530–9541. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c01151>
19. Wen Y.-H., Zhang L.-H., Wang J.-B., Huang R. Atomic-scale insights into thermal stability of Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles: a comparison between disordered alloy and ordered intermetallics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;776: 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.274>
20. Jung W. S., Popov B. N. Effect of pretreatment on durability of fct-structured Pt-based alloy catalyst for the oxygen reduction reaction under operating conditions in polymer electrolyte membrane fuel cells. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2017;5: 9809–9817. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01728>
21. Konno N., Mizuno S., Nakaji H., Ishikawa Y. Development of compact and high-performance fuel cell stack. *SAE International Journal of Alternative Powertrains*. 2015;4: 2015-01–1175. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1175>
22. Yan W., Sun P., Luo C., ... Du F. PtCo-based nanocatalyst for oxygen reduction reaction: Recent highlights on synthesis strategy and catalytic mechanism. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2023;53: 101–123. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.03.024>
23. Tong L., Fan L., Liang H.-W. Platinum intermetallic nanoparticle cathode catalysts for proton-exchange-membrane fuel cells: Synthesis and ordering effect. *Current Opinion in Electrochemistry*. 2023;39: 101281. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101281>
24. Liu X., Liang J., Li Q. Design principle and synthetic approach of intermetallic Pt–M alloy oxygen reduction catalysts for fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*. 2023;45: 17–26. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(22\)64165-2](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(22)64165-2)
25. Yang B., Yu X., Hou J., Xiang Z. Secondary reduction strategy synthesis of Pt–Co nanoparticle catalysts towards boosting the activity of proton exchange membrane fuel cells. *Particuology*. 2023;79: 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.11.010>
26. Wan K., Wang J., Zhang J., ... Zhang C. Ligand carbonization in-situ derived ultrathin carbon shells enable high-temperature confinement synthesis of PtCo alloy catalysts for high-efficiency fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 2024;482: 149060. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149060>
27. Lima F. H. B., de Castro J. F. R., Santos L. G. R. A., Ticianelli E. A. Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon-supported Pt–Co nanoparticles with low Pt content. *Journal of Power Sources*. 2009;190: 293–300. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.128>
28. Mai Y., XIE X., Wang Z., Yan C., Liu G. Effect of heat treatment temperature on the Pt<sub>3</sub>Co binary metal catalysts for oxygen reduced reaction and DFT calculations. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2022;50: 114–121. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60099-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60099-3)
29. Koh S., Hahn N., Yu C., Strasser P. Effects of composition and annealing conditions on catalytic activities of dealloyed Pt–Cu nanoparticle electrocatalysts for PEMFC. *Journal of The Electrochemical Society*. 2008;155: B1281. <https://doi.org/10.1149/1.2988741>
30. Belenov S., Mauer D., Moguchikh E., Alekseenko A. New approach to synthesizing cathode PtCo/C catalysts for low-temperature fuel cells. *Nanomaterials*. 2024;14: 856. <https://doi.org/10.3390/nano14100856>

31. Belenov S., Nevelskaya A., Nikulin A., Tolstunov M. The effect of pretreatment on a PtCu/C catalyst's structure and functional characteristics. *International Journal of Molecula*. 2023;24: 2177. <https://doi.org/10.3390/ijms24032177>

### Информация об авторах

*Невельская Алина Кирилловна*, к. х. н., н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация); м. н. с. Федерального исследовательского центра Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН) (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5799-9925>

[alina\\_nevelskaya@mail.ru](mailto:alina_nevelskaya@mail.ru)

*Беленов Сергей Валерьевич*, к. х. н., в. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2980-7089>

[serg1986chem@mail.ru](mailto:serg1986chem@mail.ru)

*Гаврилова Анна Александровна*, студентка, стажер-исследователь, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0006-7596-6821>

[ganna2800@mail.ru](mailto:ganna2800@mail.ru)

*Паперж Кирилл Олегович*, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4878-9728>

[paperzh@sfedu.ru](mailto:paperzh@sfedu.ru)

*Лянгузов Николай Владимирович*, к. х. н., доцент кафедры «Нанотехнология», Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9802-9335>

[nvlyanguzov@sfedu.ru](mailto:nvlyanguzov@sfedu.ru)

*Панков Илья Владимирович*, к. х. н., ведущий инженер центра коллективного пользования «Высокоразрешенная электронная микроскопия».

<https://orcid.org/0000-0001-5302-4792>

[ipankov@sfedu.ru](mailto:ipankov@sfedu.ru)

*Коханов Андрей Александрович*, студент, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0003-6546-0710>

[akokhanov@sfedu.ru](mailto:akokhanov@sfedu.ru)

*Поступила в редакцию 06.02.2025; одобрена после рецензирования 11.03.2025; принята к публикации 17.03.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.*



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138.2

Научная специальность ВАК - 1.4.6. Электрохимия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13325>

**Формирование оксидных плёнок на силицидо-германидах марганца различного состава при анодной поляризации в водном растворе сульфата натрия**

И. Л. Ракитянская<sup>1✉</sup>, Д. А. Мясников<sup>1</sup>

1ФГАОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,  
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация

**Аннотация**

**Цель статьи:** Силицидо-германиды марганца, общего формульного состава  $Mn_5(Si,Ge)_3$ , отличающиеся количественным соотношением кремния и германия и имеющие формулы  $Mn_5Si_{2.40}Ge_{0.60}$ ,  $Mn_5Si_{0.60}Ge_{2.40}$  и  $Mn_5Si_{0.15}Ge_{2.85}$ , подвергались анодной поляризации в водном растворе сульфата натрия. Основной целью исследования было определение продуктов их анодного превращения в неокислительной нейтральной среде и выявление закономерностей формирования на их поверхности оксидных плёнок.

**Экспериментальная часть:** Метод циклической вольтамперометрии показал, что процесс анодного окисления не является обратимым. Поляризационные измерения сопровождались последующим контролем изменения состояния поверхности методом электронной микроскопии. Соотношение элементов на поверхности до поляризации образца и в продуктах коррозии определялось методом микрорентгеноспектрального анализа.

**Выводы:** Было установлено, что в процессе анодного превращения для всех материалов доля марганца в образцах уменьшается, доля германия увеличивается, а доля кремния изменяется незначительно. Сделан вывод, что растворение компонентов материала происходит селективно: марганец преимущественно ионизируется из твёрдой фазы германида марганца в раствор, и его содержание на поверхности снижается до незначительных количеств. Кремний же и германий образуют довольно рыхлые оксидные слои, не обладающие хорошей адгезией к твёрдой, обеднённой марганцем поверхности, и не имеющие серьёзного защитного эффекта. Основными продуктами анодного окисления, остающимися на поверхности, являются оксид германия (II) и частично гидратированный оксид германия (IV)  $GeO_2 \cdot xH_2O$ . Оксид кремния также присутствует в продуктах анодного окисления, но в гораздо меньшем количестве, и его недостаточно для защитного эффекта материал

**Ключевые слова:** силицидо-германид, марганец, германий, оксидные пленки, анодное окисление, сульфат натрия

**Для цитирования:** Ракитянская И., Мясников Д. А. Формирование оксидных плёнок на силицидо-германидах марганца различного состава при анодной поляризации в водном растворе сульфата натрия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 661–668. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13325>

**For citation:** Rakityanskaya I. L., Myasnikov D. A. Formation of oxide films on manganese silicide-germanides of various compositions during anodic polarization in an aqueous sodium sulfate solution. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 661–668. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13325>

✉ Ракитянская Ирина Леонидовна, e-mail: [irisa@yandex.ru](mailto:irisa@yandex.ru)

© Ракитянская И. Л., Мясников Д. А., 2025



## 1. Введение

Быстрые темпы развития современных технологий неизбежно диктуют необходимость создания и изучения свойств новых материалов, зачастую представляющих собой сложную композицию компонентов, сильно различающихся по свойствам. В то же время моделирование электрохимического поведения многокомпонентных и многофазных систем – сложная и нетривиальная задача, требующая для её решения комплексного подхода и широкого спектра методов, которые позволяли бы оценивать не только конечное изменение поверхности материала под действием агрессивной среды, но давали бы информацию о кинетике протекания катодных и анодных процессов. Сочетание метода циклической вольтамперометрии, позволяющего судить о скорости и обратимости электродных процессов, с методом электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, дающими возможность наглядно оценить изменения структуры, качественного и количественного состава поверхности материала дают возможность рассмотреть процесс растворения материала с разных точек зрения и составить целостное представление о происходящих на его поверхности изменениях. Силицидо-германиды марганца, имеющие различные соотношения кремния и германия в своём составе, оказываются подходящими объектами для таких исследований, так как их индивидуальные компоненты, марганец, кремний и германий, сильно отличаются друг от друга по своему электрохимическому поведению [1].

Известно, что все составляющие силицидо-германиды марганца индивидуальные компоненты способны к окислению как в кислой, так и в щелочной средах, и при этом они образуют на поверхности образца продукты различной степени термодинамической устойчивости. Так, при окислении марганца возможно образование соединений в различных степенях окисления, ни одно из которых не способно образовать прочную плёнку, обладающую выраженными протекторными свойствами: в кислой среде образуются растворимые соли двухвалентного марганца, а в щелочной среде марганец находится в пассивном состоянии благодаря образованию на поверхности  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  и, при более высоких потенциалах,  $\text{MnO}_2$  [2–5]. Кремний же, благодаря образованию малорастворимого  $\text{SiO}_2$ , хорошо защищает поверхность от растворения в кислых средах, в то время как в щелочах его защитные

свойства не столь значительны [2, 6–8]. Германий, несмотря на схожие с кремнием структуру и некоторые химические свойства, не способен к образованию защитных поверхностных соединений ни в одной из изученных ранее сред [2, 10].

Силицидо-германиды марганца представляют собой двухфазные структуры, состоящие из фаз силицида, силицидо-германида и германида марганца, причем количество той или иной фазы варьируется в зависимости от содержания кремния или германия в материале [11].

Известно, что «предельные» по отношению к силицидо-германидам фазы  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  при анодировании образуют слои продуктов окисления, которые в случае силицида марганца хорошо защищают поверхность образца от дальнейшего разрушения [9, 12]. В случае же германида марганца образуется дефектный слой продуктов анодного превращения, не способный защитить образец [10, 12]. На сегодняшний день отсутствуют систематические данные о качественном и количественном составе продуктов анодного окисления силицидо-германидов марганца с различным соотношением германия и кремния в нейтральных средах. Тем не менее, данные о влиянии соотношения элементарных кремния и германия, а также образованных в материале фаз, на формирование поверхностных соединений могут быть применены как для моделирования поведения подобных трёхкомпонентных систем металл + два неметалла, так и для практического использования при создании полупроводниковых конструкций.

Целью данной работы является сравнение анодного поведения силицидо-германидов марганца с различным соотношением кремния и германия в образце и анализ изменения микроструктуры поверхности материалов и продуктов их анодного окисления.

## 2. Экспериментальная часть

Силицидо-германиды марганца составов  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$ ,  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-0.60}\text{Ge}_{0.60}$ , полученные по методике, описанной в работе [13], подвергались многократной циклической анодной поляризации от потенциала открытой цепи до потенциала термодинамически возможного выделения кислорода с последующим возвратом к исходному потенциалу. Далее поверхность образца исследовалась микроскопически с использованием микрорентгеноспектрального анализа. Методика подготовки образцов и их исследования подробно описаны в работе [13],

15]. Фазовый состав образцов был подтверждён методом рентгеноструктурного анализа [11]. С увеличением доли атомов германия в образце фазовый состав материала изменяется от преимущественного содержания фазы силицида марганца  $Mn_5Si_3$  к преимущественному содержанию фазы германида марганца  $Mn_5Ge_3$ .

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Поляризационные измерения и данные микроскопического и микрорентгеноспектрального исследований силицидо-германидов марганца

Анодные ЦВА-кривые для  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  приведены на рис. 1. Начиная от  $E = +0.2$  В, плотность тока начинает заметно увеличиваться, что свидетельствует об активном растворении материала. Однако выделить отдельный максимум на кривой невозможно, пики не разделены, процессы окисления компонентов протекают при близких потенциалах. При потенциале + 1.6 В наступает состояние пассивности, процесс активного растворения приостанавливается. Процесс анодного окисления является необратимым, поскольку на кривой обратной развёртки также фиксируются пики окисления, сопровождающиеся осцилляциями тока, а пики восстановления отсутствуют. Осцилляции тока обнаруживаются при потенциалах термодинамической возможности выделения кислорода. Можно предположить, что выделяющийся газ способствует отслоению сформировавшегося при прямой развёртке оксидного слоя, обладающего слабой адгезией к поверхности материала.

После анодной поляризации на поверхности электрода  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  видимый слой продуктов превращения отсутствует (рис. 2). При увеличении в 370 и 1000 раз становится заметно, что

наиболее развитыми участками поверхности являются трещины, в которых содержание марганца заметно меньше, чем на гладких участках, а процент германия и кислорода больше. Это позволяет предполагать, что фаза силицида марганца в данной среде устойчива и не подвергается анодному разрушению, в то время как в трещинах происходит превращение германида марганца с ионизацией марганца в раствор и накоплением нерастворимых оксидов германия (табл. 1).

Материал  $Mn_5Si_{3-2.40}Ge_{2.40}$ , содержащий большее количество германия в образце, подвергается разрушению при значительно большей величине анодного тока в области активного растворения по сравнению с  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  (рис. 3). Процесс также является необратимым, кривые обратного хода для всех циклов лежат выше кривых прямого хода, так как при обратной развёртке происходит доокисление компонентов на более развитой поверхности.

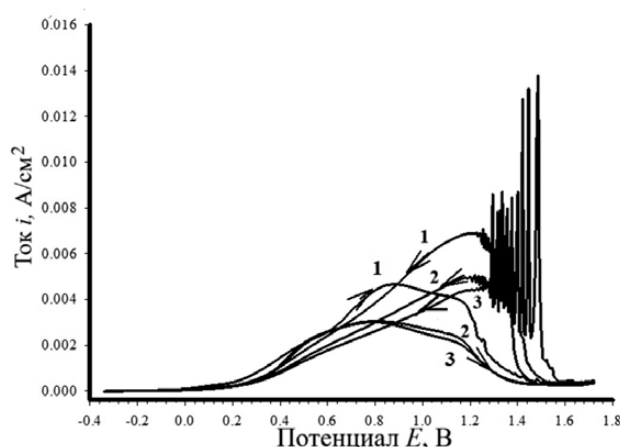


Рис. 1. Анодные ЦВА-кривые для  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  в растворе 0.5 М  $Na_2SO_4$ , скорость развёртки 5 мВ/с; номер у кривой соответствует номеру цикла

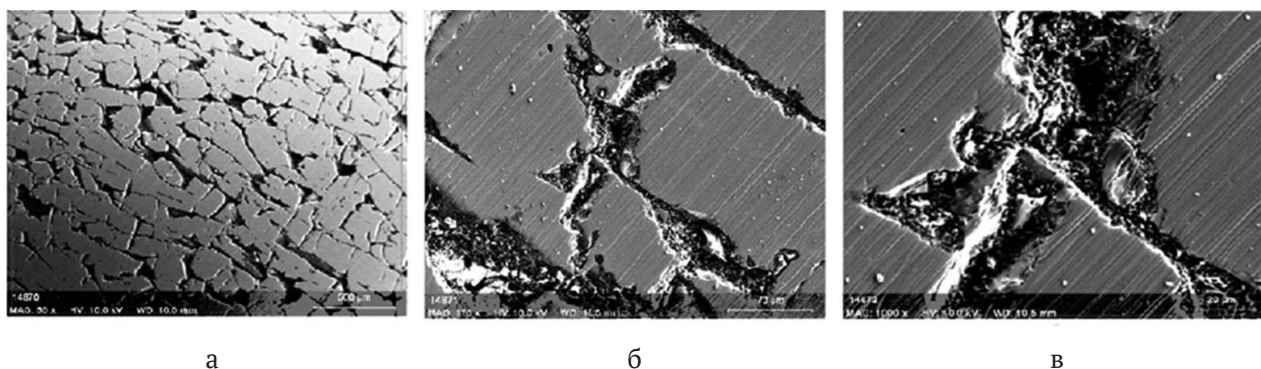


Рис. 2. Микрофотографии поверхности  $Mn_5Si_{3-0.60}Ge_{0.60}$  после трёх циклов анодной поляризации в 0.5 М растворе  $Na_2SO_4$  при увеличениях (а) в 50, (б) в 370 и (в) в 1000 раз

**Таблица 1.** Содержание элементов на поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-0.60}\text{Ge}_{0.60}$  до и после анодной поляризации

	$\omega_{\text{ат. Mn, \%}}$	$\omega_{\text{ат. Si, \%}}$	$\omega_{\text{ат. Ge, \%}}$	$\omega_{\text{ат. O, \%}}$
Поверхность до поляризации	$60.25 \pm 2.55$	$31.24 \pm 1.87$	$6.16 \pm 0.83$	$2.35 \pm 0.51$
На поверхности	$56.85 \pm 2.15$	$34.93 \pm 1.88$	$2.81 \pm 0.54$	$5.41 \pm 0.64$
В трещинах	$15.78 \pm 1.23$	$31.28 \pm 1.87$	$12.83 \pm 1.12$	$40.11 \pm 1.85$

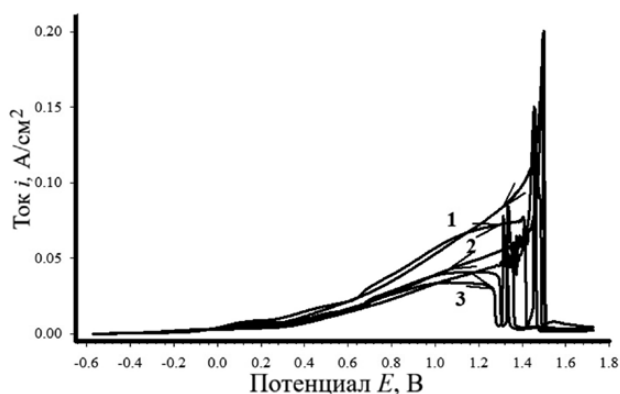
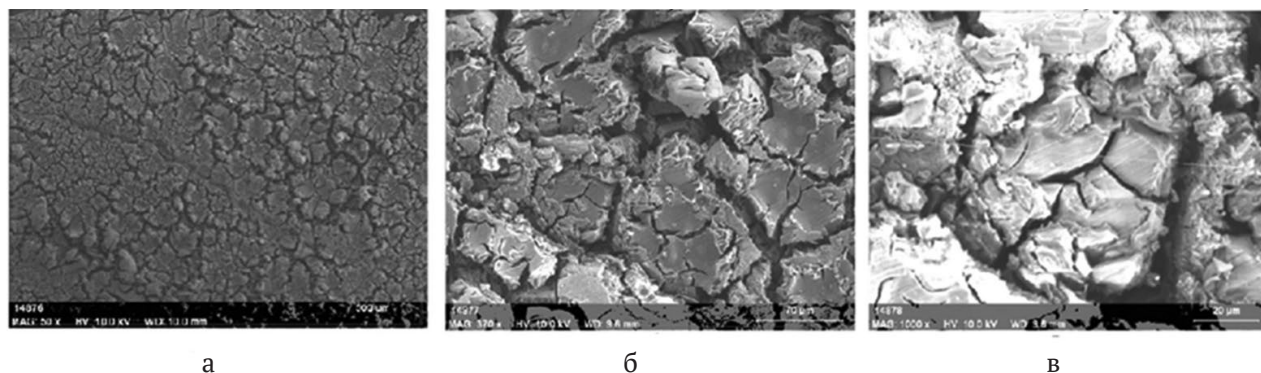
Желто-коричневый оксидный слой, образующийся на силицидо-германиде марганца  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  в ходе анодной поляризации, хорошо заметен невооруженным глазом. Микроскопическое исследование также показывает наличие хорошо развитого слоя продуктов анодного превращения (рис. 4). Слой не сплошной, рыхлый, легко отделяется от поверхности материала. Неравномерное формирование плёнки приводит к осцилляциям тока на ЦВА-кривых (рис. 3): при отслаивании ток резко возрастает, а затем уменьшается по мере накопления новой порции продукта на поверхности.

Микрорентгеноспектральный анализ поверхности показывает, что после анодной по-

ляризации содержание кремния уменьшается незначительно, процент марганцевого компонента уменьшается, а германиевого увеличивается. Это говорит в пользу того, что фаза силицида марганца по-прежнему устойчива к анодному разрушению, марганец активно выводится в раствор из фазы германида марганца, а германий при этом остаётся на поверхности в виде оксида германия жёлтого цвета сложного состава  $\text{GeO}_x$ . В трещинах состав продуктов анодного растворения несколько отличается от такового на поверхности образца в сторону ещё большего обеднения марганцем и обогащением германиевым компонентом.

Образец  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  на 91 % состоит из фазы германида марганца  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , менее термодинамически устойчивой при анодном окислении в растворах электролитов [11, 14]. В связи с этим, токи в области активного растворения оказываются ещё выше, чем для образцов  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-0.60}\text{Ge}_{0.60}$  и  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  (рис. 5). Осцилляции, связанные с отслоением продуктов анодного окисления, выражены слабее, на кривой обратного хода фиксируется резкий рост тока при потенциалах возможности активного растворения с последующим снижением. Процесс так же, как и на предыдущих образцах, не является обратимым, симметричный пик восстановления отсутствует.

После анодной поляризации в 0.5 М растворе сульфата натрия на поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  так же, как и на поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$ , хо-

**Рис. 3.** Анодные ЦВА-кривые для  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  в растворе 0.5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , скорость развертки 5 мВ/с; номер у кривой соответствует номеру цикла**Рис. 4.** Микрофотографии поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  после трёх циклов анодной циклической поляризации в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при увеличениях (а) в 50, (б) в 370 и (в) в 1000 раз

рошо заметен желто-коричневый оксидный слой. Микроскопия поверхности показывает, что этот слой оказывается ещё более рыхлым. При увеличении в 2000 раз становятся видны наиболее мелкие части слоя, представляющие собой закрученные в трубки структуры. Размер частиц, из которых состоит оксидный слой, не превышает нескольких десятков микрон (рис. 6).

Микрорентгеноспектральный анализ показывает значительное уменьшение содержания марганца и кремния в слое продуктов анодного окисления и одновременное увеличение доли германия и кислорода (табл. 3). Очевидно, менее термодинамически стойкая фаза германида марганца разрушается с переходом марганца в раствор, оставляя на поверхности оксид германия, характеризующийся плохой адгезией к поверхности и, следовательно, низким защитным эффектом.

Высушенный слой продуктов анодного превращения легко отделялся от образца при лёгком постукивании электрода о любую твердую поверхность. Микрофотографии очищенной поверхности представлены на рис. 7. Рельеф поверхности образца  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  достаточно

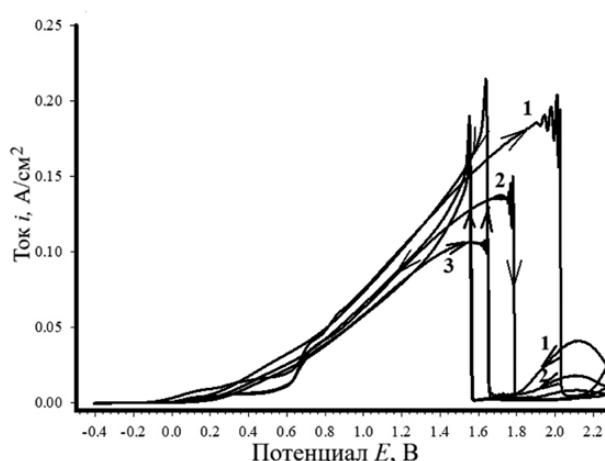


Рис. 5. ЦВА-кривые для  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  в растворе  $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ , скорость развертки  $5\text{ мВ/с}$ ; номер у кривой соответствует номеру цикла

развит, хорошо заметны места, пораженные коррозией, где происходило селективное вытравливание марганца и образование оксидов, преимущественно оксидов германия. Микрорентгеноспектральный анализ освобожденной от продуктов окисления поверхности показывает её состав, как количественно очень близкий к составу

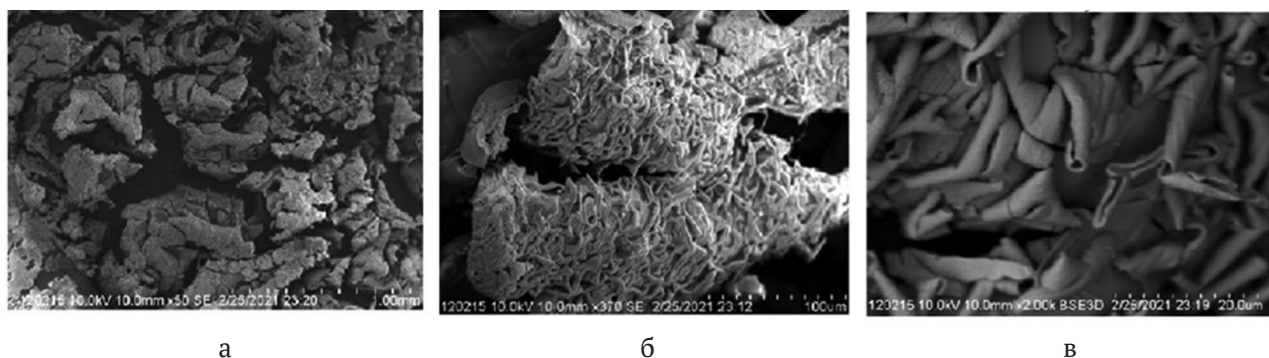


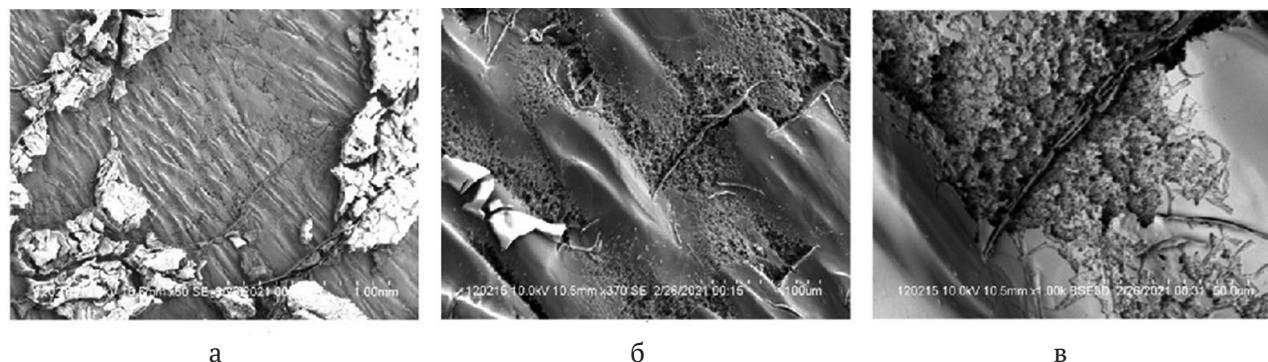
Рис. 6. Микрофотографии поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  после трёх циклов анодной циклической поляризации в  $0.5\text{ M}$  растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при увеличениях (а) в 50, (б) в 370 и (в) в 2000 раз

Таблица. 2. Содержание элементов на поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  до и после анодной поляризации

	$\omega_{\text{ат.}} \text{ Mn, \%}$	$\omega_{\text{ат.}} \text{ Si, \%}$	$\omega_{\text{ат.}} \text{ Ge, \%}$	$\omega_{\text{ат.}} \text{ O, \%}$
Поверхность до поляризации	$57.78 \pm 2.14$	$6.16 \pm 0.81$	$30.34 \pm 2.03$	$5.72 \pm 0.66$
На поверхности продуктов	$20.13 \pm 1.93$	$5.97 \pm 0.79$	$47.07 \pm 2.12$	$26.83 \pm 1.64$
В трещинах	$11.79 \pm 2.25$	$5.65 \pm 1.79$	$53.49 \pm 3.34$	$29.07 \pm 2.73$

Таблица 3. Содержание элементов на поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$

	$\omega_{\text{ат.}} \% \text{ Mn}$	$\omega_{\text{ат.}} \% \text{ Si}$	$\omega_{\text{ат.}} \% \text{ Ge}$	$\omega_{\text{ат.}} \% \text{ O}$
Поверхность до поляризации	$61.34 \pm 2.15$	$3.27 \pm 0.08$	$30.51 \pm 1.75$	$4.88 \pm 0.53$
Слой продуктов коррозии	$10.17 \pm 1.24$	$2.18 \pm 0.12$	$40.30 \pm 2.05$	$47.35 \pm 4.36$
Очищенная поверхность	$58.53 \pm 2.08$	$4.69 \pm 0.12$	$36.77 \pm 2.64$	0



**Рис. 7.** Микрофотографии поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  после трёх циклов анодной циклической поляризации в 0.5 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , очищенной от продуктов анодного окисления при увеличениях (а) в 50, (б) в 370 и (в) в 2000 раз

поверхности  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  до анодной поляризации в растворе сульфата натрия (табл. 3.). Небольшое увеличение доли кремния может косвенно свидетельствовать о некотором обогащении поверхности фазой силицида марганца  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , в то время как верхний поверхностный слой фазы германида марганца  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  полностью подвергся превращению и удалению.

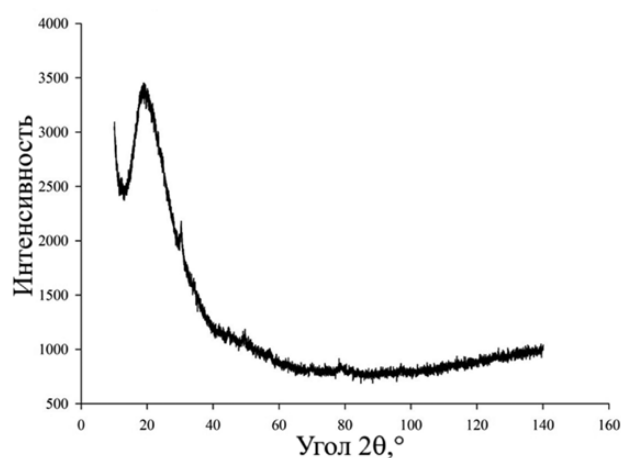
### 3.2. Рентгенофазовый и термический анализ продуктов анодного окисления

Для более точного определения состава продуктов коррозии германийсодержащих фаз были использованы рентгенофазовый и термический методы анализа. В качестве объекта был выбран порошок, отслоившийся с образца  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  с наивысшим числом атомов германия среди всех исследуемых материалов.

Дифрактограмма удаленных с поверхности образца продуктов анодного окисления приведена на рис. 8. Отсутствие пиков и большое гало на малых углах характерно для наличия большого количества аморфной фазы и отсутствия кристаллитов. Это говорит об аморфности образованного в процессе коррозии оксидного слоя.

Результаты термического анализа продуктов анодного окисления, термогравиметрическая (ТГ) и дифференциально-сканирующая (ДСК) кривые представлены на рис. 9.

На ТГ кривой хорошо заметны два процесса потери массы в интервале 100–600 °С и 650–1000 °С и начало процесса плавления при 1137 °С. Масс-спектрометрический анализ показал наличие одной молекулы воды в соединении, которая улетучивается при первом процессе потери массы. Второй процесс потери массы отвечает фазовому переходу монооксида германия  $\text{GeO}$  в диоксид германия  $\text{GeO}_2$ . На ДСК кривой хоро-



**Рис. 8.** Дифрактограмма продуктов анодного окисления  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$

шо заметен пик окисления  $\text{GeO}$  до  $\text{GeO}_2$  вещества при 1056 °С. Процесс идет с поглощением кислорода, чему соответствуют показания масс-спектрометра. Начало плавления вещества регистрируется при 1137 °С. Учитывая, что плавление диоксида германия – это относительно высокотемпературный процесс, идущий при температурах выше 1137 °С, одновременно с ним может происходить возгонка оксида на поверхность тигля с последующим образованием тугоплавких соединений [16]. После проведения анализа было замечено, что крышка платинового тигля плотно пристала к телу тигля. При отделении крышки на ней можно было заметить тонкую пленку продуктов реакции. Вес тигля также изменялся после проведения термического анализа. Таким образом, продукты коррозии образцов представляют собой преимущественно кислородосодержащие соединения германия. Возможные формулы продуктов анодного окисления:  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$  и  $\text{Ge}(\text{OH})_x$ .

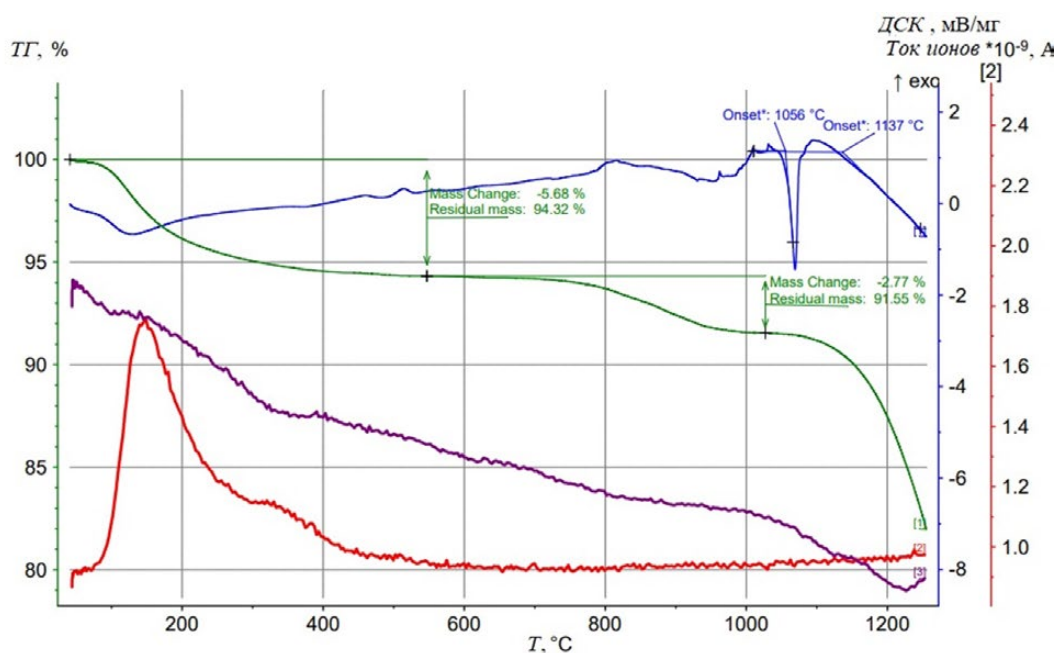


Рис. 9. Кривые термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии для продуктов анодного окисления  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$

#### 4. Заключение

Анализ ЦВА-кривых, микроструктуры поверхности образцов и их элементного состава после анодного окисления показал, что анодное разрушение происходит селективно и преимущественно затрагивает фазу германида марганца. При этом марганец ионизируясь, переходит в раствор, а германий образует на поверхности оксидный слой, содержащий  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$  и их гидратированную форму  $\text{Ge}(\text{OH})_x$ .

Сравнение изменений состава поверхности показывает, что с увеличением доли германия в силицидо-германидах марганца снижается способность материала сопротивляться анодному окислению. Так, в образце  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-0.60}\text{Ge}_{0.60}$  с высоким содержанием кремния и низким содержанием германия после поляризации доля марганцевого компонента на поверхности уменьшается на 6 %, при этом содержание германия уменьшается вдвое, а доля кремния увеличивается на 12 %. Продукты коррозии, большей частью представляющие собой оксиды германия, скапливаются в трещинах. Видимого невооружённым глазом оксидного слоя на поверхности не обнаруживается. Данный образец содержит преимущественно фазу  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , устойчивую к анодному окислению в широком спектре агрессивных сред, и его поведение, в том числе отсутствие обильного слоя продуктов, определяется ею.

При снижении доли кремния в образце и увеличении доли германия до состава  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$  суммарное количество продуктов коррозии увеличивается, и они образуют развитый слой структур, напоминающий микротрубки, богатый оксидом германия, который легко удаляется с поверхности. Поскольку этот материал содержит преимущественно фазу  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ , не демонстрирующую высокую стойкость к анодному разрушению, его поведение близко к поведению индивидуального вещества  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . В продуктах коррозии доля марганца снижается более чем на 80 %, кремния на 33 %, а доля германия возрастает на 32 %. Сама поверхность под слоем продуктов при этом также претерпевает изменения: из неё селективно вытравливается марганец, доля которого снижается на 5 %, при этом доля германия увеличивается на 20 %, а кремния на 43 %.

Изменение содержания компонентов в образце промежуточного состава  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.40}\text{Ge}_{2.40}$  обусловлено поведением обеих фаз: и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , и  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$ . Слой продуктов оказывается достаточно сформированным, но связан с поверхностью прочнее, чем в случае с  $\text{Mn}_5\text{Si}_{3-2.85}\text{Ge}_{2.85}$ . Содержание марганца в продуктах ниже, чем в исходном материале на 65 %, а содержание германия повышается на 55 %. Доля кремния изменяется незначительно. Большая часть продуктов окисления содержится в трещинах, где доля германия оказывается на 76 % выше, чем на исходной поверхности.

Таким образом, активный переход в раствор фазы германида марганца обогащает поверхность образца фазой силицида, более стойкой к анодному окислению.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Княжева В. М., Бабич С. Г., Колотыркин В. И., Кожевников В. Б. Металлоподобные соединения переходных металлов – новый класс коррозионно-стойких материалов и защитных покрытий. *Защита металлов*. 1991;27(4): 603–616.
2. Takeno N. “Atlas of Eh-pH diagrams,” Geological survey of Japan open file report. 2005. Режим доступа: <https://www.nrc.gov/docs/ML1808/ML18089A638.pdf>
3. Hurlen, T., Våland, T., Electrochemical behaviour of manganese: dissolution, deposition, hydrogen evolution. *Electrochimica Acta*. 1964.9;8: 1077–1085. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)80077-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(64)80077-3)
4. Messaoudy B. Anodic behavior of manganese in alkaline medium. *Electrochimica Acta*. 2001;46: 2487–2498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00449-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00449-2)
5. Полковников И. С., Шайдуллина А. Р., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Анодные процессы на моносилициде марганца в растворах гидроксида натрия. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2018;8(3): 325–341. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2018-3-325-341>
6. Ефимов Е. А. Об особенностях электрохимического растворения кремния n-типа. *Доклады АН СССР*. 1960;130(2): 353–355.
7. Дубровский Л. А., Мельник В. Г., Одынец Л. Л. Анодное окисление кремния в чистой воде. *Журнал физической химии*. 1962;36(10): 2199–2204.
8. Lehmann, V., *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH; 2003. 283 p. <https://doi.org/10.1002/3527600272>
9. Zhang X., *Electrochemistry of silicon and its oxide*. Boston: Springer, MA; 2001. 510 p.
10. Zhang, L., Zhang, B., Pan, B., Wang, C. Germanium electrochemical study and its CMP application, *Applied Surface Science*. 2017;422: 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.220>
11. Rakityanskaya I. L., Myasnikov D.A. The anodic behavior of manganese silicide-germanides in aqueous sodium sulfate solutions: the effect of the germanium content. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2024;60: 623–632. <https://doi.org/10.1134/S1023193524700228>
12. Попов Ю. А. *Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой*. М.: Наука, 1995. 200 с.
13. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь: Изд-во Пермского гос. ун., 2009. 269 с.
14. Ракитянская И. Л., Мясников Д. А., Шеин А. Б., Анодное поведение германида марганца  $Mn_5Ge_3$  в водном растворе сульфата натрия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(4): 535–542. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3672>
15. Шеин А. Б. Коррозионно-электрохимическое поведение  $Mn_5Si_3$ ,  $Mn_5Ge_3$  и  $Mn_5(Ge_{1-x}Si_x)_3$  в сернокислом электролите. *Ползуновский вестник*. 2009;3: 247–252. Режим доступа: [https://journal.altstu.ru/media/f/old2/pv2009\\_03/pdf/247shein.pdf](https://journal.altstu.ru/media/f/old2/pv2009_03/pdf/247shein.pdf)
16. Атабаев И.Г., Хажиев М.В., Матчанов Н.А., Салиев Т.М., Бобожинов К.А. Влияние поверхностных химических обработок на свойства контактов  $Ti-p-Si_{1-x}Ge_x$  и  $Ni-p-Si_{1-x}Ge_x$ . *Физика и техника полупроводников*. 2010;44(12): 1655–1660. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/7301>

### Информация об авторах

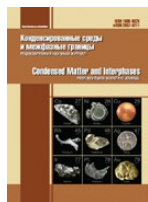
Ракитянская Ирина Леонидовна, к. х. н., доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9963-2937>  
irisa@yandex.ru

Мясников Данил Александрович, ассистент кафедры неорганической химии, химической технологии и техносферной безопасности, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8889-9580>  
bzhendzhishchchakevich@mail.ru

Поступила в редакцию 14.01.2025; одобрена после рецензирования 25.09.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



Оригинальные статьи

Научная статья  
УДК 548.1

Научная специальность ВАК – 1.4.15. Химия твердого тела  
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

**Фазовый состав и текстура тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$**

А. М. Самойлов<sup>1</sup>, А. И. Донцов<sup>1</sup>, А. С. Прижимов<sup>1✉</sup>, С. Ю. Вахмин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>2</sup>ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»,  
ул. Старых Большевиков, д. 54 а, Воронеж 394064, Российская Федерация

**Аннотация**

Объект исследования – наноструктуры на основе оксида палладия (II).

Цель работы – установление влияния условий синтеза на фазовый состав и текстуру тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных посредством оксидирования в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия различной толщины на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ .

Выводы: Установлено, что оксидирование исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной ~ 95, ~ 190 и ~ 290 нм в атмосфере кислорода в интервале температур  $T_{\text{ок}} = 873\text{--}1123\text{ К}$  приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ . Показано, что поверхностные слои пленок  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  имеют выраженную текстуру (001), степень которой возрастает с ростом температуры оксидирования

**Ключевые слова:** оксид палладия (II), фазовый состав, рентгенофазовый анализ, дифракция быстрых электронов, газовые сенсоры

**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы (проект №FZGU-2023-006).

**Благодарности:** Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

**Для цитирования:** Самойлов А. М., Донцов А. И., Прижимов А. С., Вахмин С. Ю. Фазовый состав и текстура тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 669–675. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

**For citation:** Samoylov A. M., Dontsov A. I., Prizhimov A. S., Vakhmin S. Yu. Phase composition and texture of palladium (II) oxide thin films on  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 669–675. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

✉ Прижимов Андрей Сергеевич, e-mail: [prizhimov@chem.vsu.ru](mailto:prizhimov@chem.vsu.ru)

© Самойлов А. М., Донцов А. И., Прижимов А. С., Вахмин С. Ю., 2025



## 1. Введение

В настоящее время различные типы бинарных, тройных и более сложных металлоксидных полупроводников интенсивно изучают в качестве материалов, пригодных для обнаружения газов с окислительными свойствами. В большинстве случаев для этой цели традиционно используют полупроводники *n*-типа проводимости, такие как SnO<sub>2</sub> [1–3], ZnO [4, 5], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] и TiO<sub>2</sub> [7]. Однако в последнее десятилетие началось изучение сенсорных свойств широкозонных металлоксидных полупроводников с *p*-типом проводимости и композитов на их основе [8]. Были синтезированы сенсорные материалы на основе наноструктур Cu<sub>2</sub>O [9], NiO [10], пористых микросфер NiO [11] и наноструктур на основе оксида меди (II) [12]. Наиболее перспективными для обнаружения окисляющих газов считаются нанокompозиты с *p-n*-гетеропереходом [13]. Исследования ученых Воронежского государственного университета в целом ряде публикаций доказали эффективность использования нанокристаллических и тонких пленок оксида палладия (II), характеризующихся *p*-типом проводимости [14].

Исследования физико-химических свойств металлоксидных полупроводников *n*-типа проводимости привели к созданию достаточно эффективных газовых сенсоров на их основе [15]. Огромный успех при использовании газовых сенсоров на основе диоксида олова SnO<sub>2</sub> не в последнюю очередь обязан точной информации о природе точечных дефектов (кислородных вакансиях), а также о химических и физических процессах с участием адсорбированных молекул кислорода и анализирующих газов.

К настоящему моменту газовые сенсоры резистивного типа получают двумя способами: толсто пленочной и тонко пленочной технологиями. При этом необходимо подчеркнуть, что толсто пленочные газовые сенсоры формируют различными методами из заранее синтезированных нанокристаллических порошков. Вследствие этого толсто пленочные поликристаллические структуры в первом приближении можно считать изотропными. Поэтому критическими физико-химическими параметрами, которые определяют функциональные свойства сенсоров, являются нестехиометрия, размеры кристаллитов и удельная площадь поверхности. Для газовых сенсоров на основе тонких пленок еще одним важным критерием является морфология и ориентация поверхностных слоев, которые играют важнейшую роль в процессе детектирования токсичных или взрывоопасных газов [15].

Несмотря на широкое применение оксида палладия (II) в различных областях науки и техники, многие фундаментальные свойства этого материала изучены недостаточно, в том числе процессы формирования тонких и нанокристаллических пленок. Поэтому цель настоящей работы – установление влияния условий синтеза на фазовый состав и текстуру тонких пленок оксида палладия (II), синтезированных посредством оксидирования в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия различной толщины на подложках SiO<sub>2</sub>/Si(100).

## 2. Методика эксперимента

Для синтеза тонких пленок оксида палладия (II) использовали процесс, состоящий из двух стадий. На первой стадии методом открытого испарения в вакууме были сформированы тонкие пленки металлического палладия. Метод открытого испарения в вакууме является самым простым способом получения пленок различных материалов. В тигель из графита или тугоплавкого металла помещают свежеприготовленный порошок распыляемого вещества, подложку закрепляют в подогреваемом держателе, и всю систему вакуумируют. Подложку нагревают до тех пор, пока ее температура не будет равна необходимой, а затем повышают температуру испарителя. Когда время процесса напыления достигает необходимого, заслонку, разделяющую испаритель и подложку закрывают, после чего подложка с пленкой остывает в вакууме. Кроме того, часто применяется модернизированная технология получения пленок, в которой используются дополнительные испарители. В настоящей работе для получения тонких пленок металлического Pd методом термического испарения в высоком вакууме использовали вольфрамовые нагреватели, с помощью которых нагревали палладиевую фольгу с содержанием основного компонента 99.99 ат. %. Высокий вакуум на уровне остаточного давления ~ 10<sup>-8</sup> мм рт. ст. в рабочей камере создавали при помощи турбомолекулярного насоса.

Для установления режимов процесса формирования пленок палладия давление его паров рассчитывали по уравнению:

$$\lg P(\text{Pd}^s, \text{Па}) = -\frac{20150}{T} + 13,670 - 0,419 \lg T - 0,302 \cdot 10^{-3} T, \quad (1)$$

где  $T$  – абсолютная температура, К.

Пленки металлического палладия формировали на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100). Толщина бу-

ферного слоя SiO<sub>2</sub> составляла ~ 300 нм. Буферный слой SiO<sub>2</sub> необходим для того, чтобы предотвратить непосредственное взаимодействие металлического палладия с материалом подложки. Оксидирование пленок металлического палладия в интервале температуры  $T = 970\text{--}1070$  К, выращенных на подложках Si (100) без буферного слоя SiO<sub>2</sub>, приводило к образованию силицида палладия Pd<sub>2</sub>Si [14].

Пленки металлического Pd выращивали на подложке SiO<sub>2</sub>/Si (100) без нагревания для того, чтобы получить ультрадисперсные слои с размерами кристаллитов Pd от 2 до 6 нм. Такие размеры кристаллитов обеспечивают равномерное оксидирование с образованием оксида палладия (II). Толщина исходных пленок металлического палладия, установленная при исследовании сколов гетероструктур Pd/SiO<sub>2</sub>/Si (100) методом растровой электронной микроскопии, составляла от 95±8 нм до 300±15 нм. При выборе режимов оксидирования ультрадисперсных слоев палладия ориентировались по тем условиям, при которых проводили оксидирование в атмосфере кислорода пленок меньшей толщины. Режимы процесса оксидирования исходных пленок металлического палладия на воздухе представлены в табл. 1.

Гетероструктуры Pd/SiO<sub>2</sub>/Si (100) помещали в трубчатую печь при комнатной температу-

ре и далее производили нагрев печи со скоростью ~ 250 градусов в час до нужной температуры. После достижения необходимой температуры проводили изотермическую выдержку в течение 360 и 480 минут. Как показано в табл. 1, в нескольких случаях, в частности, при температуре оксидирования  $T_{\text{ок}} = 773$  и  $T_{\text{ок}} = 973$  К, продолжительность оксидирования на воздухе составляла 360 и 480 минут.

### 3. Результаты и обсуждение

Тонкие пленки PdO на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100), полученные термооксидированием в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной от 95±5 нм до 290±15 нм, исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). С целью повышения точности расчетов параметров тетрагональной решетки тонких пленок PdO при проведении РФА исследований использовали CoK $\alpha$ -излучение. Кроме того, с той же целью были синтезированы тонкие пленки PdO на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) толщиной от 95±5 до 290±15 нм (табл. 1). Повышение толщины тонких пленок PdO на подложках SiO<sub>2</sub>/Si (100) должно привести к изменению соотношения интенсивностей рефлексов оксида палладия (II) и крем-

**Таблица 1.** Режимы термооксидирования в атмосфере кислорода ультрадисперсных пленок металлического Pd различной толщины и фазовый состав образцов (по данным РФА) после термообработки

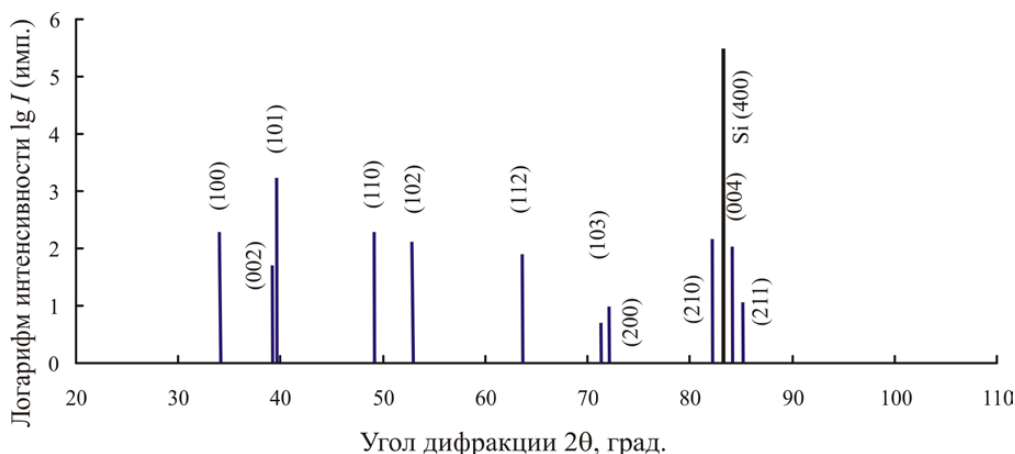
Толщина исходных пленок Pd $d_{\text{pd}}$ , нм	Продолжительность отжига $t$ , мин	Температура отжига		Фазовый состав образцов
		$T_{\text{ок}}$ , °C	$T_{\text{ок}}$ , К	
95 ± 5	480	400	673	PdO + Pd*
95 ± 5	480	500	773	PdO
95 ± 5	480	600	873	PdO
95 ± 5	480	700	973	PdO
95 ± 5	480	800	1073	PdO
95 ± 5	480	850	1123	PdO
190 ± 10	480	400	673	Pd + PdO**
190 ± 10	480	500	773	PdO + Pd*
190 ± 10	480	600	873	PdO
190 ± 10	480	700	973	PdO
190 ± 10	480	800	1073	PdO
190 ± 10	480	850	1123	PdO
290 ± 15	480	400	673	Pd + PdO**
290 ± 15	480	500	773	PdO + Pd*
290 ± 15	480	600	873	PdO
290 ± 15	480	700	973	PdO
290 ± 15	480	800	1073	PdO
290 ± 15	480	850	1123	PdO

\* Интенсивные рефлексы PdO и слабые рефлексы Pd.

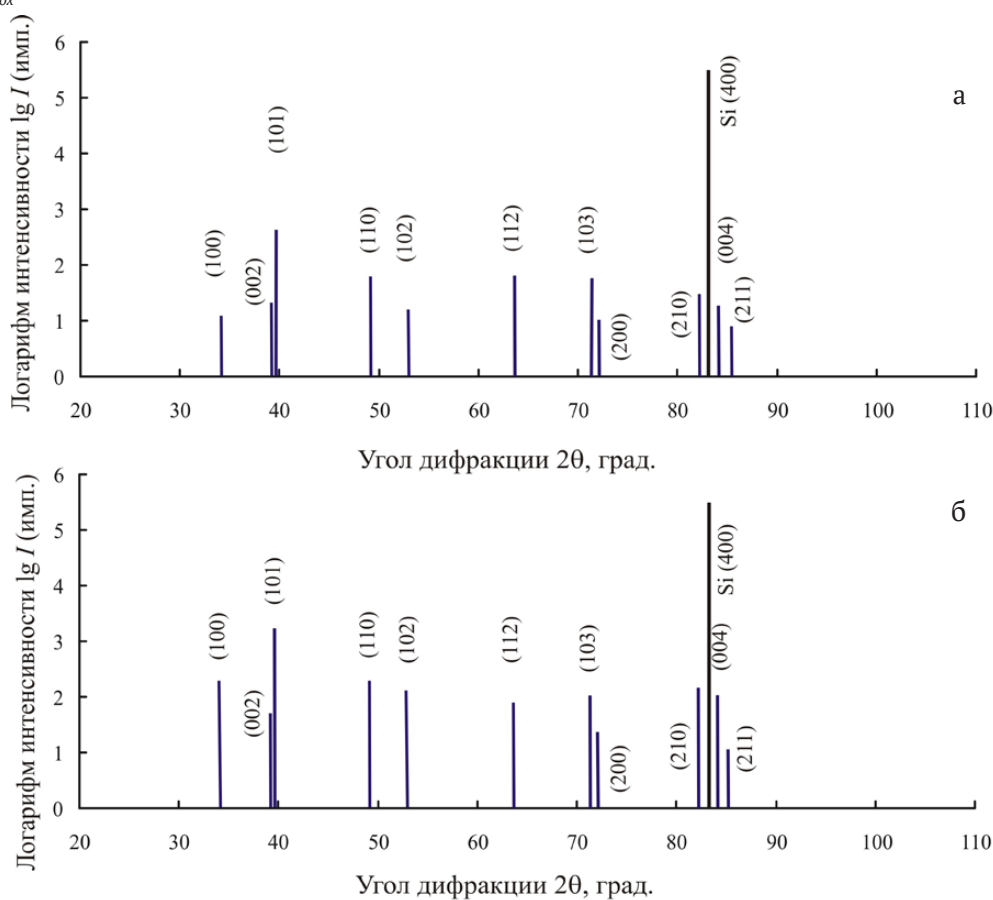
\*\* Интенсивные рефлексы Pd и несколько слабых рефлексов PdO.

Для проведения рентгенографических исследований были отобраны гетероструктуры  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), термоокисленные при условиях, которые позволяли синтезировать однородные поликристаллические пленки оксида палладия (II). Полученные эксперименталь-

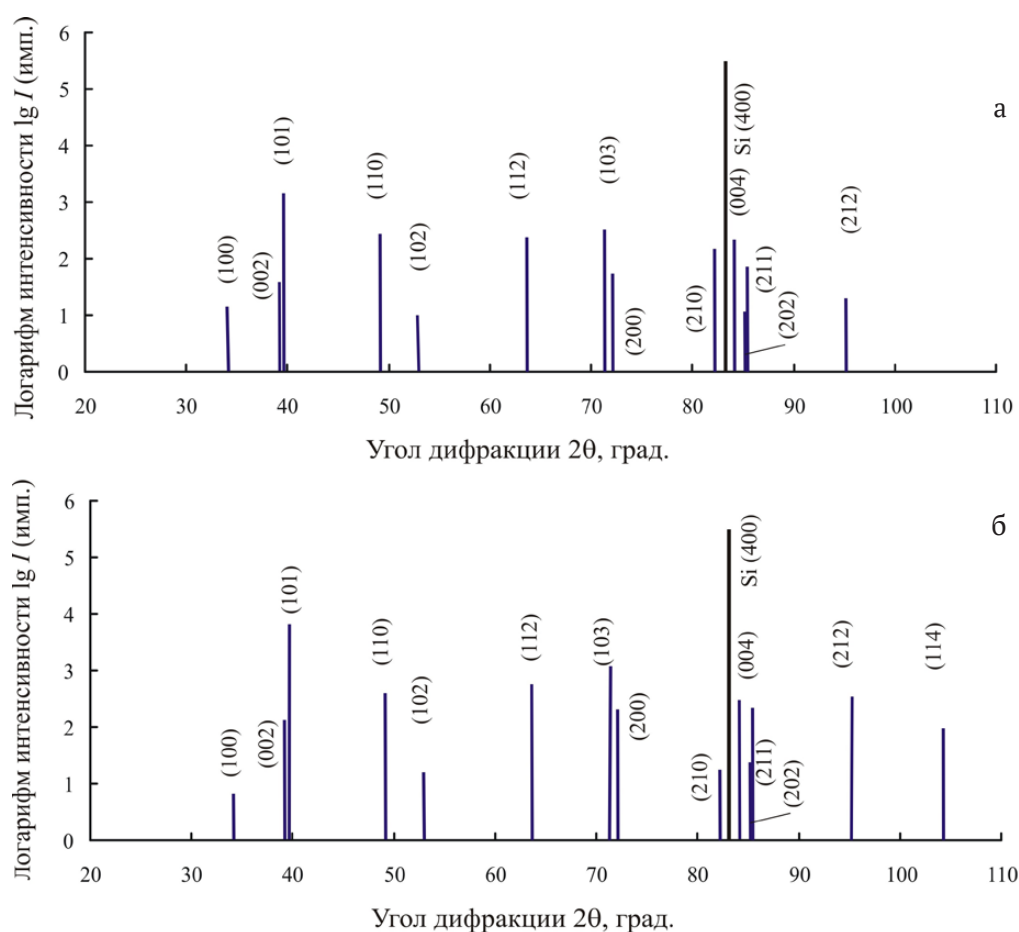
ные данные в виде штрих-диаграмм образцов  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных окислением в кислороде исходных слоев металлического палладия различной толщины, представлены на рис. 1–3. Поскольку интенсивность рефлекса Si (400) от подложки кремния в некоторых случаях



**Рис. 1.** Рентгеновская штрих-диаграмма нанокристаллической пленки PdO на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученной термоокислением в кислороде исходного слоя палладия толщиной ~ 35 нм при температуре  $T_{\text{ок}} = 1073$  K



**Рис. 2.** Рентгеновские штрих-диаграммы тонких пленок PdO на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных термоокислением в кислороде исходного слоя палладия толщиной ~ 190±10 нм: а) при температуре  $T_{\text{ок}} = 873$  K; б) при температуре  $T_{\text{ок}} = 973$  K



**Рис. 3.** Рентгеновские штрих-диаграммы тонких пленок PdO на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных термоокислением в кислороде исходного слоя палладия толщиной  $\sim 190 \pm 10$  нм: а) при температуре  $T_{\text{ox}} = 1073$  К; б) при температуре  $T_{\text{ox}} = 1123$  К

превышает интенсивность самых сильных рефлексов пленки оксида палладия (II) на два или три порядка величины, интенсивность рентгеновских рефлексов представлена в логарифмических координатах.

При сопоставлении рис. 1 и 2 становится очевидным тот факт, что с ростом толщины исходных ультрадисперсных слоев палладия интенсивность рентгеновских рефлексов пленок оксида палладия (II) на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) увеличивается. Кроме того, как видно при сравнении рис. 1 и рис. 3, для пленок оксида палладия (II), полученных термоокислением исходных слоев палладия толщиной  $\sim 190$  нм при  $T_{\text{ox}} = 1073$  К фиксируются рентгеновские рефлексы на дальних углах дифракции, например, (202) и (212), которые не проявлялись на дифрактограммах пленок, синтезированных термоокислением исходных слоев палладия толщиной  $\sim 35$  нм. На дифрактограммах образцов  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), син-

тезированных при  $T_{\text{ox}} = 1123$  К, обнаруживается еще один дальний рефлекс (114).

Общий анализ рентгеновских дифракционных картин гетероструктур  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), полученных термоокислением исходных слоев палладия толщиной  $\sim 190$  нм в интервале температур  $T_{\text{ox}} = 873$ – $1123$  К позволяет сделать вывод о том, что синтезированные пленки оксида палладия (II) являются однофазными и поликристаллическими без признаков какой-либо текстуры. Об этом свидетельствует соотношение интенсивностей рентгеновских рефлексов, которые в большинстве случаев соответствуют аналогичным характеристикам эталона ASTM для порошкообразного образца оксида палладия (II) [42].

Тем не менее, необходимо отметить, что повышение температуры окисления приводит к повышению степени структурного совершенства пленок оксида палладия (II). Этот факт подтверждается не только повышением ин-

тенсивности соответствующих рентгеновских пиков, но появлением дополнительных рефлексов на дальних углах дифракции с большими значениями индексов Миллера, например, пиков (212) и (114).

С целью установления ориентации поверхностных слоев образцы  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) были изучены методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ), который позволяет получить информацию от слоев в несколько нанометров. Электронограммы, полученные при исследовании некоторых гетероструктур  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100), представлены на рис. 4.

Сопоставление экспериментальных РФА данных о кристаллической структуре по всему объему тонких пленок  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) и результатов, полученных методом ДБЭ от приповерхностных слоев, позволяет сделать следующие выводы. Метод РФА фиксирует все рефлексы, в то же время, метод ДБЭ не регистрирует целый ряд смешанных рефлексов ( $hkl$ ), характерных для гомогенной поликристаллической пленки оксида палладия (II). Кроме того, с ростом температуры оксидирования от  $T_{\text{ок}} = 873$  К и  $T_{\text{ок}} = 1073$  К наряду с исчезновением смешанных рефлексов ( $hkl$ ), на электронограммах наиболее интенсивными становятся рефлексы (002) и (004). Все это свидетельствует о том, что в отличие от всего объема тонких поликристаллических пленок оксида палладия (II) поверхностные слои толщиной в несколько нанометров приобретают ярко выраженную ориентацию (001).

Кристаллографические плоскости (001) и (002) в элементарной ячейке оксида палладия

(II) сформированы исключительно атомами палладия, что позволяет сделать вывод о наличии преимущественной ориентации (001) поверхностных слоев тонких пленок  $\text{PdO}$  с ростом температуры оксидирования и может оказать важное значение для формирования газовых сенсоров с повышенной селективностью.

#### 4. Заключение

1. Методом РФА установлено, что оксидирование исходных ультрадисперсных слоев металлического палладия толщиной  $\sim 95$ ,  $\sim 190$  и  $\sim 290$  нм в атмосфере кислорода в интервале температур  $T_{\text{ок}} = 873$ – $1123$  К приводит к формированию гомогенных поликристаллических пленок оксида палладия (II) на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100).

2. Методом ДБЭ установлено, что поверхностные слои пленок  $\text{PdO}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  (100) имеют выраженную текстуру (001), степень которой возрастает с ростом температуры оксидирования.

#### Заявленный вклад авторов

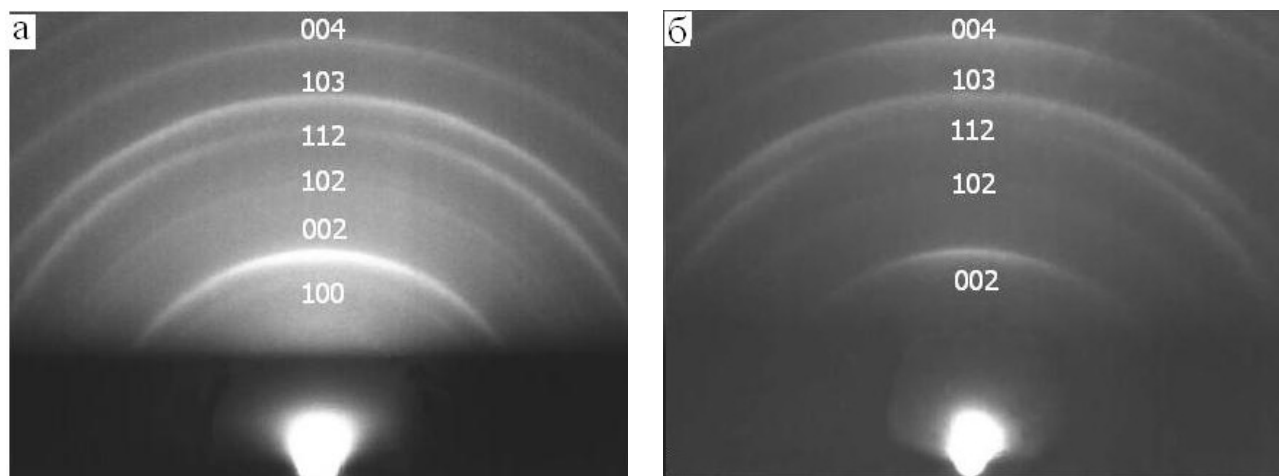
Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Korotcenkov G., Brinzar, V., Cho B. K.  $\text{In}_2\text{O}_3$ - and  $\text{SnO}_2$ -based thin film ozone sensors: fundamentals. *Journal of*



**Рис. 4. Электронограммы**, полученные методом ДБЭ на отражение, пленок оксида палладия (II), синтезированных оксидированием в атмосфере кислорода исходных ультрадисперсных слоев металлического Pd толщиной  $\sim 190 \pm 10$  нм: а) температура  $T_{\text{ок}} = 873$  К; б)  $T_{\text{ок}} = 1073$  К

*Sensors*. 2016;2016: 1–31. <https://doi.org/10.1155/2016/3816094>

2. Oros C., Horprathumb M., Wisitsoraat A., ... Chindaudom P. Ultra-sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on vertically aligned SnO<sub>2</sub> nanorods deposited by DC reactive magnetron sputtering with glancing angle deposition technique. *Sensors and Actuators B*. 2016;223: 936–945. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.104>

3. Stanoi A., Somacescu S., Calderon-Moreno J. M., ... Simion C. E. Low level NO<sub>2</sub> detection under humid background and associated sensing mechanism for mesoporous SnO<sub>2</sub>. *Sensors and Actuators B*. 2016;231: 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.02.137>

4. Jiao M., Chien N. V., Duy N. V., ... Nguyen H. On-chip hydrothermal growth of ZnO nanorods at low temperature for highly selective NO<sub>2</sub> gas sensor. *Materials Letters*. 2016;169: 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.123>

5. Katoch A., Sun G.-J., Choi S., Byun J., Kim S. S. Competitive influence of grain size and crystallinity on gas sensing performances of ZnO nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2013;185: 411–416. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.05.030>

6. Ilin A., Martyshov M., Forsh E., ... Kashkarov P. UV effect on NO<sub>2</sub> sensing properties of nanocrystalline In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;231: 491–496. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.051>

7. Navale S. T., Tehare K. K., Shaikh S. F., ... Mane R. S. Hexamethylenetetramine-mediated TiO<sub>2</sub> films: facile chemical synthesis strategy and their use in nitrogen dioxide detection. *Materials Letters*. 2016;173: 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.140>

8. Kim H.-J., Lee J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014;192: 607–627. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005>

9. Cao S., Chen H., Han T., Zhao C., Peng L. Cu<sub>2</sub>O nanoflowers via hydrothermal synthesis and their gas sensing properties. *Materials Letters*. 2016;180: 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.105>

10. Choia J.-M., Byun J.-H., Kim S. S. Influence of grain size on gas-sensing properties of chemiresistive p-type NiO nanofibers. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;227: 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.014>

11. Tian K., Wang X. X., Li H. Y., Nadimicherla R., Guo X. Lotus pollen derived 3-dimensional hierarchically porous NiO microspheres for NO<sub>2</sub> gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;227: 554–560. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.104>

12. Kneer J., Wöllenstein J., Palzer S. Manipulating the gas-surface interaction between copper (II) oxide and mono-nitrogen oxides using temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016;229: 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.104>

13. Srivastava V., Jain K. At room temperature graphene/SnO<sub>2</sub> is better than MWCNT/SnO<sub>2</sub> as NO<sub>2</sub> gas sensor. *Materials Letters*. 2016;169: 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.115>

14. Ryabtsev S. V., Ievlev V. M., Samoylov A. M., Kuschew S. B., Soldatenko S. A. Microstructure and electrical properties of palladium oxide thin films for oxidizing gases detection. *Thin Solid Films*. 2017;636: 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>

15. Marikutsa A. V., Rumyantseva M. N., Gaskov A. M., Samoylov A. M. Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena. Part II. Active centers and sensor behavior. *Inorganic Materials*. 2016;52:1311–1338. <https://doi.org/10.1134/s002016851513004x>

## Информация об авторах

Самойлов Александр Михайлович, д. х. н., с. н. с. кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-4224-2203>  
rnileme@mail.ru

Донцов Алексей Игоревич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3645-1626>  
dontalex@mail.ru

Прижимов Андрей Сергеевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-0052-0826>  
rnileme@mail.ru

Вахмин Сергей Юрьевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики и химии, Военно-воздушная академия им. профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина (Воронеж, Российская Федерация).

vax\_serg@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2025; одобрена после рецензирования 10.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.67 : [544.032.2 : (549.67 + 54-384)]

Научная специальность ВАК - 1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

## Состав – структура – электрофизические свойства природных цеолитов клиноптилолитов, подвергнутых механической активации с гидросульфатом калия

Т. П. Солобоева<sup>1</sup>, О. Н. Дабижа<sup>1,2✉</sup>, А. Г. Батухтин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Забайкальский государственный университет,  
ул. Александро-Заводская, 30, Чита 672039, Российская Федерация

<sup>2</sup>НИЦ КИ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова,  
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург 199034, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Механохимическая модификация цеолитов с добавками кислых солей приводит к увеличению дефектности их структуры, изменению дисперсности порошка и проводимости таблетированных образцов. Цель работы заключалась в получении минеральных образцов с улучшенной проводимостью механохимическим методом из воздушно-сухих смесей клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород и гидросульфата калия в разных соотношениях.

**Экспериментальная часть:** Форма и размеры частиц, химический, фазовый состав порошков, их физические свойства исследованы методами электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии, ситового анализа, гравиметрии, воздухопроницаемости. Электропроводность таблетированных образцов измеряли по трёхэлектродной схеме в диапазоне температур от 25 до 100 °С.

**Выводы:** Найдено, что механическое воздействие на смеси цеолитов с кислой солью приводят к аморфизации стильбита и полевого шпата, полиморфным превращениям кварца в кристобалит и тридимит, повышению дефектности структуры. Найдено, что компоненты взаимодействуют посредством силанольных групп клиноптилолита и гидросульфатных групп через водородные связи с участием молекул воды. Также установлено, что электрическая проводимость минерального таблетированного образца на основе клиноптилолитовой породы и гидросульфата калия в эквивалентном соотношении, подвергнутого ударно-сдвиговому воздействию с дозой механической энергии в 2.16 кДж/г, составляет  $4.26 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>-1</sup> при 100 °С. Значения электропроводности такого же порядка получены ранее при механохимической активации природных цеолитов с гидрофосфатами калия. Следовательно, гидросульфатный анион не вносит по сравнению с гидрофосфатным анионом значительного вклада в проводимость цеолитных образцов.

**Ключевые слова:** природные цеолиты, клиноптилолит, стильбит, механохимическая активация, электропроводность, гидросульфат калия

**Источник финансирования:** Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ - тема № 123102000012-2. Определение электрических свойств образцов проведено в соответствии с темой ГЗ в филиале НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3.

**Для цитирования:** Солобоева Т. П., Дабижа О. Н., Батухтин А. Г. Состав – структура – электрофизические свойства природных цеолитов клиноптилолитов, подвергнутых механической активации с гидросульфатом калия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 676–688. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

**For citation:** Soloboeva T. P., Dabizha O. N., Batukhtin A. G. Composition, structure, and electrophysical properties of natural zeolite clinoptilolites subjected to mechanical activation with potassium hydrosulfate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 676–688. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

✉ Дабижа Ольга Николаевна, e-mail: [dabiga75@mail.ru](mailto:dabiga75@mail.ru)

© Солобоева Т. П., Дабижа О. Н., Батухтин А. Г., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Уникальная микропористая структура и ионообменные свойства обуславливают применение цеолитов в качестве адсорбентов, катализаторов, ионообменников [1–4], в электрохимических устройствах, например, для литий-ионных аккумуляторов [5–7]. Низкая ионная проводимость ограничивает применение природных цеолитов в качестве твердых электролитов [8, 9]. Повысить их ионную проводимость можно с помощью химической модификации, термической обработки и механоактивации в высокоэнергетических аппаратах [10–13]. Механическое воздействие на твердое вещество приводит к уменьшению и деформации частиц без использования высоких температур и агрессивных химических реагентов [14–16]. Образующиеся дефекты и нарушения кристаллической решетки создают дополнительные вакансии и междоузлия, способствуют увеличению концентрации и подвижности ионов-носителей заряда [8, 10]. При этом образование аморфной фазы может обеспечить более высокую ионную проводимость по сравнению с кристаллической фазой [10, 17, 18].

Механическая обработка цеолитов в присутствии кислых солей щелочных металлов приводит к сложным структурным изменениям [11]. Интенсивное механическое воздействие вызывает уменьшение размеров кристаллитов, увеличение удельной поверхности, внедрение ионов щелочного металла из кислой соли в структуру цеолита [19]. Электрические свойства механоактивированных цеолитов, содержащих кислые соли щелочных металлов, существенно отличаются от свойств исходных материалов [11, 19]. Ионная проводимость увеличивается на несколько порядков в зависимости от типа цеолита, кислой соли, условий механоактивации и температуры [19]. В механоактивированных цеолитах увеличение концентрации ионов щелочного металла и дефектообразование способствуют повышению ионной проводимости [8, 12]. Контроль количества дефектов в цеолитах имеет решающее значение для применения в накопителях энергии [20]. Обнаружено [19], что электропроводность спрессованных образцов, полученных посредством совместной механохимической активацией клиноптилолит-стильбитовой или клиноптилолитовой пород с гидрофосфатом калия, составляет  $\sim 10^{-5}$ – $10^{-6}$  См·м<sup>-1</sup> при 25 °С. Гидросульфат калия является хорошим ионным проводником (рис. 1) с возможностью стабилизации в этом соединении аморфного со-

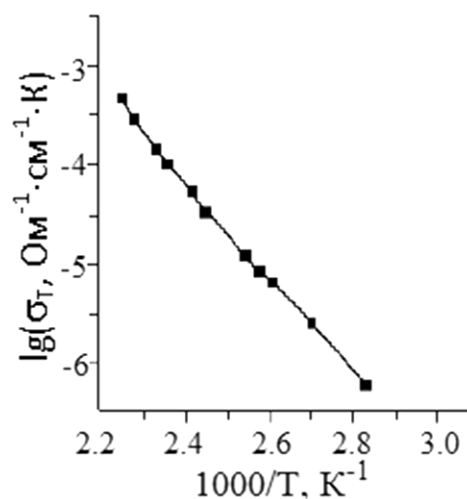
стояния [21], но при этом хрупким и химически недостаточно устойчивым. Свойства гидросульфата калия в нанокompозитных твердых электролитах  $(1-x)\text{KHSO}_4\text{-}x\text{SiO}_2$  зависят от размера частиц и пор диоксида кремния [21]. Высоко- и микропористые цеолиты механически и термически стабильны, также являются подходящей матрицей для инкапсулирования проводящих компонентов [5, 6]. Ионы-гости могут влиять на протонную проводимость благодаря синергетическому эффекту характеристик пор и концентрации ионов [7]. Совместная механическая активация природного цеолита с гидросульфатом калия окажет влияние на структуру, дисперсность, морфологию, физические и электрофизические свойства полученного композита.

Цель настоящего исследования заключается в получении минеральных порошков с улучшенными электрофизическими свойствами посредством кратковременной механической активации смесей в разных соотношениях природных цеолитов клиноптилолитов с гидросульфатом калия.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Материалы

Природные цеолитовые породы [22] клиноптилолит-стильбитовая (I) и клиноптилолитовая (II) (Холинское и Шивыртуйской месторождения, Россия) предварительно измельчали с помощью дробилки, а гидросульфат калия (d) (квалификация «чда», ГОСТ 4223) использовали без какой-либо обработки.



**Рис. 1.** Температурные зависимости проводимости гидросульфата калия (метод комплексного импеданса, импедансметр ВМ-507,  $n = 5$  Гц – 500 кГц, серебряные электроды, режим охлаждения, воздух, 2 К/мин) [21]

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре  $\text{KHSO}_4$ ,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2978; 2884; 2834; 2484; 2417 ( $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{OH}$  в  $\text{HSO}_4$ ); 1767; 1701; ( $\text{OH}$  связ. с  $\text{HSO}_4$ ); 1651; 1620 ( $\text{H}_2\text{O}$ ); 1454; 1317; 1284; 1175 ( $\text{S-O-H}$ ); 1071; 1007; 883; 853 ( $\text{SO}_4$ ); 665; 614; 577 ( $\text{SO}_4$ ); 453. Проводимость таблетированных механоактивированных образцов клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород при 25 °С принимает значения  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-9}$   $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$  [23].

Модифицированные минеральные образцы получали смешиванием порошков клиноптилолитов с размером частиц не более 0.5 мм с 25, 33, 50 мас. % гидросульфата калия и последующей механоактивацией их в течение 3, 5, 7 мин в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 по методике, подробно описанной в работе [19].

## 2.2. Методы исследования

Формы и размеры частиц исследовали методом электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп JSM-6510LV JEOL, Япония). Элементный состав определяли рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания).

Состав фаз изучали с использованием порошковой дифракции (дифрактометр ДРОН-3,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $U = 25$  кВ,  $I = 20$  мА,  $2\theta = 3$ – $55^\circ$ ,  $1^\circ/\text{мин}$ ). Полуколичественный анализ проводили методом корундовых чисел. Способом, описанным в работе [19], вычисляли относительную степень кристалличности клиноптилолита ( $k_{\text{отн}}$ ).

Изменения массы  $\sim 20$  мг минеральных образцов при нагревании в платиновых тиглях в области от 30 до 850 °С изучали в динамической атмосфере аргона при скорости нагрева 10 °С/мин (синхронный термоанализатор STA 449F1, NETZSCH, Германия). Кажущуюся энергию активации дегидратации ( $E_a$ ) в области температур от 50 до 150 °С рассчитывали по уравнению Аррениуса, как в работе [24].

Удельную площадь определяли с помощью прибора Т-3 (Товарова) [14]. Гранулометрический состав порошков изучали с помощью ситового анализа, а их насыпную плотность ( $\rho_n$ ) измеряли методом гравиметрии. Истинную плотность ( $\rho_{\text{и}}$ ) находили пикнометрическим методом с керосином ТС-1 в качестве рабочей жидкости. Пористость слоя ( $\varepsilon_{\text{сл}}$ ) вычисляли по уравнению [19]:

$$\varepsilon_{\text{сл}} = [1 - (1/\rho_n \cdot \rho_{\text{и}})] \cdot 100 \%, \quad (1)$$

Структуру минералов анализировали с применением инфракрасного Фурье-спектрометра

SHIMADZU FTIR-8400S в интервале частот 4000–400  $\text{см}^{-1}$  в таблетках с KBr.

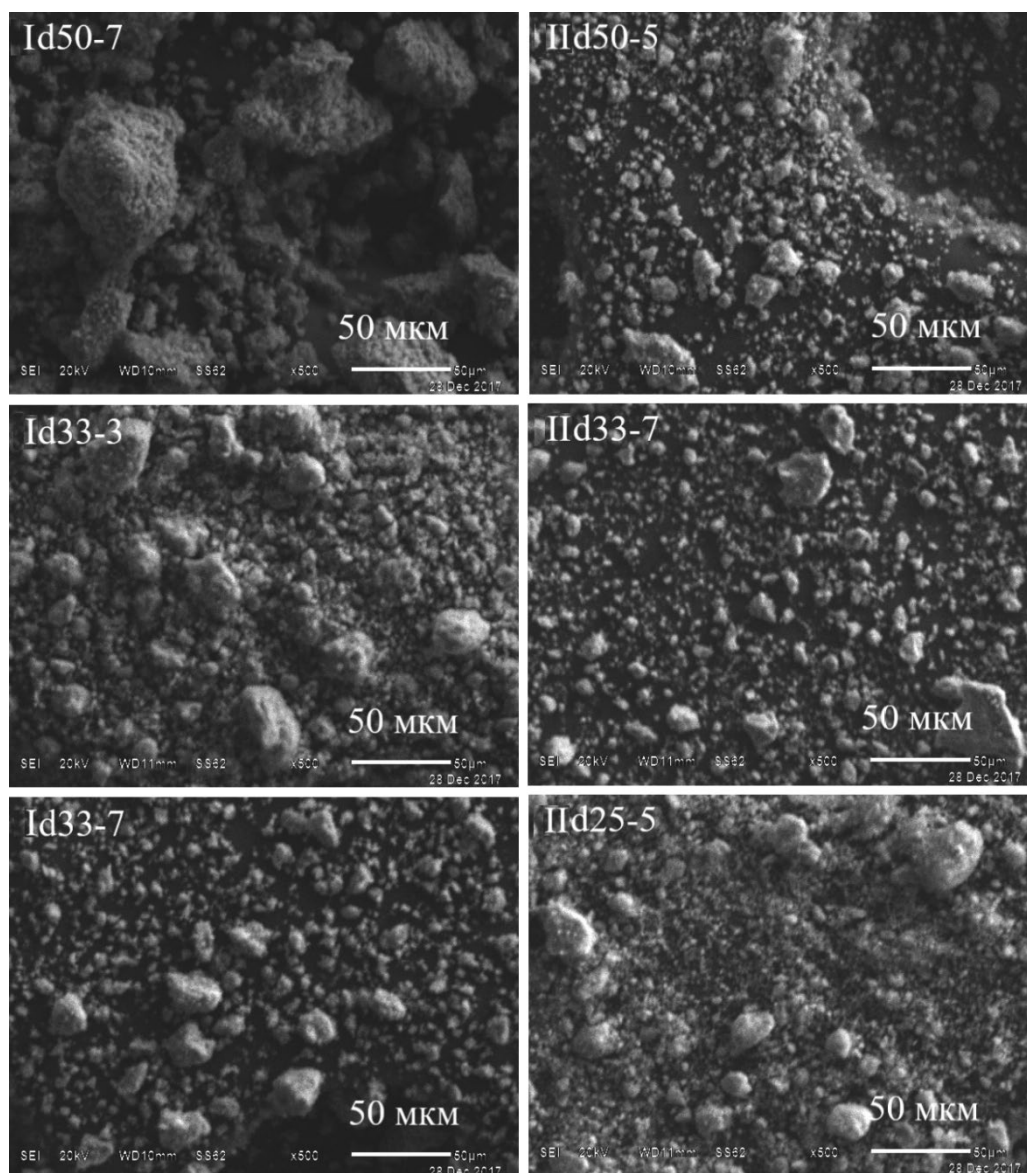
Образцам придавали таблетированную форму (диаметр 10 мм и толщина 3–4 мм) на прессе ИП-1А-1000. Объемную проводимость измеряли с помощью тераомметра Е6-13А (влажность воздуха 26 %,  $U = 100$  В, трехэлектродная схема,  $t = 25 \div 100$  °С погрешность 5 %) [19]. Энергию активации проводимости ( $E_{\text{акт}}$ ) рассчитывали графически по линейной зависимости натурального логарифма электропроводности от обратной температуры.

Параметры и свойства модифицированных гидросульфатом калия цеолитов клиноптилолитов, подвергнутых механоактивации, сопоставляли с аналогичными характеристиками природных цеолитов, обработанных в идентичных условиях без добавок и с гидрофосфатом калия [19]. Маркировка образцов состоит из типа породы (I, II), содержания соли ( $dx$ , где  $x = 25, 33, 50$ ) и, через тире, времени воздействия в минутах 3, 5, 7 (соответствуют дозам энергии равным 2.16, 3.60, 5.04 кДж/г).

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Исследование морфологии и химического состава

Модифицированные гидросульфатом калия клиноптилолит-стильбитовые породы характеризуются сложным рельефом поверхности, сформированной полидисперсными агрегатами частиц неправильной формы (рис. 2). После трехминутной механической обработки на СЭМ-изображении поверхности порошка наблюдаются микронные агрегаты размерами  $46 \times 23$ ;  $44 \times 21$ ;  $42 \times 33$  (Id33-3), а после семи минут –  $29 \times 23$ ;  $25 \times 21$ ;  $24 \times 30$  (Id33-7). Замена в составе клиноптилолит-стильбитовой на клиноптилолитовую породу не оказывает существенного влияния на морфологию поверхности, однако увеличивается размер наибольших агрегатов  $41 \times 53$ ;  $30 \times 27$ ;  $26 \times 17$  (IId33-7). Повышение содержания соли в два раза практически не влияет на размеры агрегатов частиц –  $40 \times 44$ ;  $21 \times 25$ ;  $17 \times 23$  (IId25-5)  $45 \times 25$ ;  $25 \times 14$ ;  $16 \times 22$  (IId50-5), не исключая возможности образования квазисферических агломератов в случае содержания гидросульфата калия 25 мас. %. Значимое отличие имеет изображение поверхности порошка Id50-7 с крупными окатанными агломерационными образованиями частиц размерами  $60 \times 95$ ;  $57 \times 81$ ;  $54 \times 42$  мкм. Данные электронной микроскопии показали, что механическое ударно-сдвиговое воздействие в среде воз-



**Рис. 2.** СЭМ-изображения отдельных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия ( $d$ ), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

духа способствует как диспергированию, так и формированию агрегативно-агломерационных структур минеральных частиц. Чтобы получить качественный для прессования порошок, длительность механической обработки должна составлять 7 мин, этому времени соответствует доза энергии 5.04 кДж/г.

Среднее содержания оксидов в массовых процентах и вычисленный силикатный модуль указывают на принадлежность природных цеолитов к высококремнистым (табл. 1). Силикатный модуль образцов из клиноптилолит-стильбитовой породы составляет 10–11, в то время как для образцов из клиноптилолитовой породы –

8–9. В результате увеличения дозы энергии с 2.16 до 5.04 кДж/г (Id33-3 и Id33-7) незначительно повышается силикатный модуль, а значит снижается сила и число кислотных центров. Увеличение содержания гидросульфата калия в составах образцов ожидаемо приводит к увеличению концентрации  $K_2O$  и  $SO_3$ , а также уменьшению концентрации  $Na_2O$ . Повышение дозы механической энергии будет приводить к увеличению подвижности внекаркасных гидратированных катионов в системе алюмокремнекислородного каркаса. Это возможно не только благодаря увеличению концентрации катионов  $K^+$ , но и за счет изменения степени их гидратации, благо-

**Таблица 1.** Среднее содержание оксидов и силикатный модуль для отдельных образцов

Образцы	Среднее содержание основных компонентов в минеральных образцах, мас. %										$M_c = \text{Si/Al}$
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_3$	$\text{MgO}$	$\text{CuO}$	$\text{ZnO}$	
Id33-3	52.2±7.4	8.8±0.9	1.3±0.2	1.2±0.2	0.7±0.2	15.6±2.1	18.4±1.8	0	1.1±0.5	0.8±0.3	10.1
Id33-7	47.1±7.6	7.6±0.4	1.1±0.3	1.0±0.3	0.8±0.5	19.4±5.2	19.6±2.5	0	2.1±1.4	1.2±0.6	10.5
Id50-7	34.3±1.6	6.0±0.4	0.9±0.2	0	0.5±0.1	25.3±2.9	31.5±3.4	0	0.9±0.6	0.6±0.5	9.7
IId25-5	63.8±2.9	13.2±0.7	1.6±0.2	2.2±0.2	2.0±0.4	6.8±1.9	7.6±2.9	1.0±0.1	1.0±0.2	0.7±0.1	8.2
IId33-7	47.9±4.6	9.6±0.7	1.2±0.1	2.1±0.3	1.9±0.2	14.3±1.6	19.5±1.8	0.8±0.1	1.6±0.7	1.1±0.5	8.4
IId50-5	37.3±4.0	7.3±0.6	0.8±0.1	1.7±0.2	1.9±1.1	20.3±2.0	26.1±2.1	0.8±0.1	2.3±2.3	1.5±1.5	8.7

I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

даря преобразованию механической энергии в тепловую вследствие локального разогрева при механохимической активации.

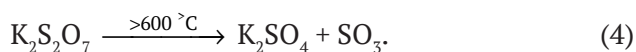
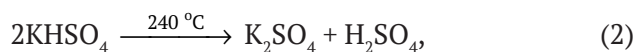
### 3.2. Изучение фазового состава

Рентгеновские дифрактограммы, механоактивированных (I5, I7, II5, II7) и механохимически модифицированных гидросульфатом калия клиноптилолитовых пород (Id50-7, Id33-7, IId50-5, IId33-7, IId25-7) представлены на рис. 3. Изменения интенсивностей и положения дифракционных пиков отражают трансформации в кристаллической структуре клиноптилолита после механической обработки. На рентгенограммах механоактивированных с кислой солью клиноптилолитов по сравнению с механоактивированными без добавок наблюдается повышение интенсивности рефлексов в 1.3–1.9 раз. Аморфное гало в области  $2\theta = 10\text{--}35^\circ$  (Id33-7, IId33-7) свидетельствует о разупорядочении кристаллической структуры. Механохимическая обработка природных цеолитов совместно с солью приводит к изменению их фазового состава (рис. 3). Так, на дифрактограммах образцов Id50-7, Id33-7 и IId50-5 регистрируются рефлексы высокотемпературных фаз кристобаллита и тридимита вместо ожидаемого примесного кварца (табл. 2). Это указывает на полиморфный переход кварца в кристобаллит и согласуется с данными о продуктах механоактивации кварцевого сырья [25]. Относительная степень кристалличности клиноптилолита возрастает у образцов Id33-7 и IId25-5 и снижается у образцов Id50-7, IId50-5 и IId33-7. Выявлено, что соль присутствует после механоактивации совместно с стильбит-клиноптилолитовой и клиноптилолитовой породами в виде  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{KHSO}_4$  соответственно. Известно, что особенностью первой из указанных солей является разупорядочение системы водородных связей при фазовых переходах и высокая протонная проводимость [26]. Помимо этого, на дифрактограм-

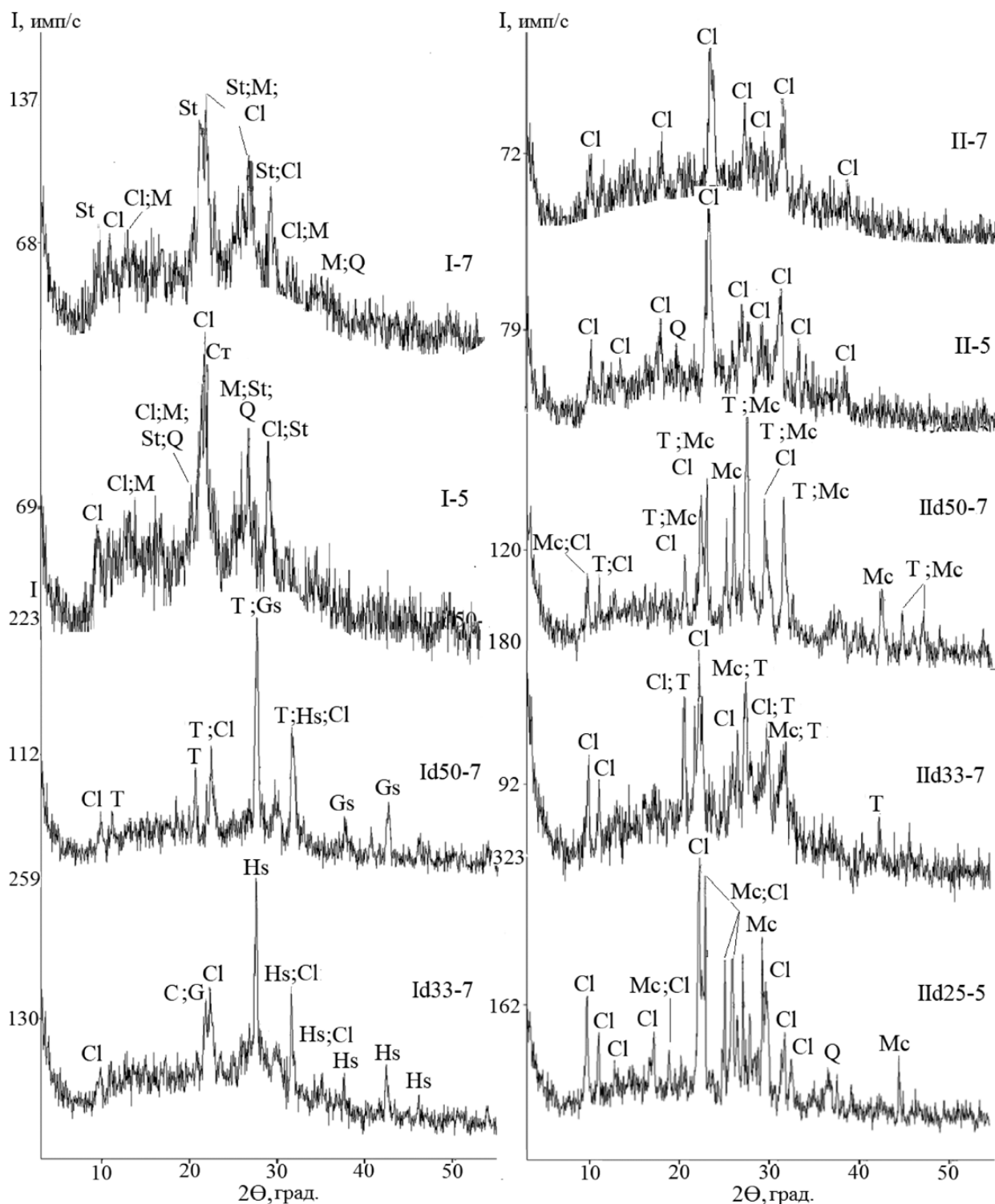
мах модифицированных гидросульфатом калия клиноптилолит-стильбитовых образцов нет кристаллических фаз стильбита и микроклина. Повышение электрической проводимости связано с аморфизацией, которая подтвердилась понижением относительной степени кристалличности клиноптилолита (образцы Id50-7, IId33-7, IId50-7). В то же время кристаллическая нанопористая структура клиноптилолита предоставляет каналы для эффективной диффузии катионов металлов и необходимую механическую прочность. Очевидно здесь важными будут не максимальные, а оптимальные значения степени кристалличности клиноптилолита в образцах.

### 3.3. Исследование термической устойчивости

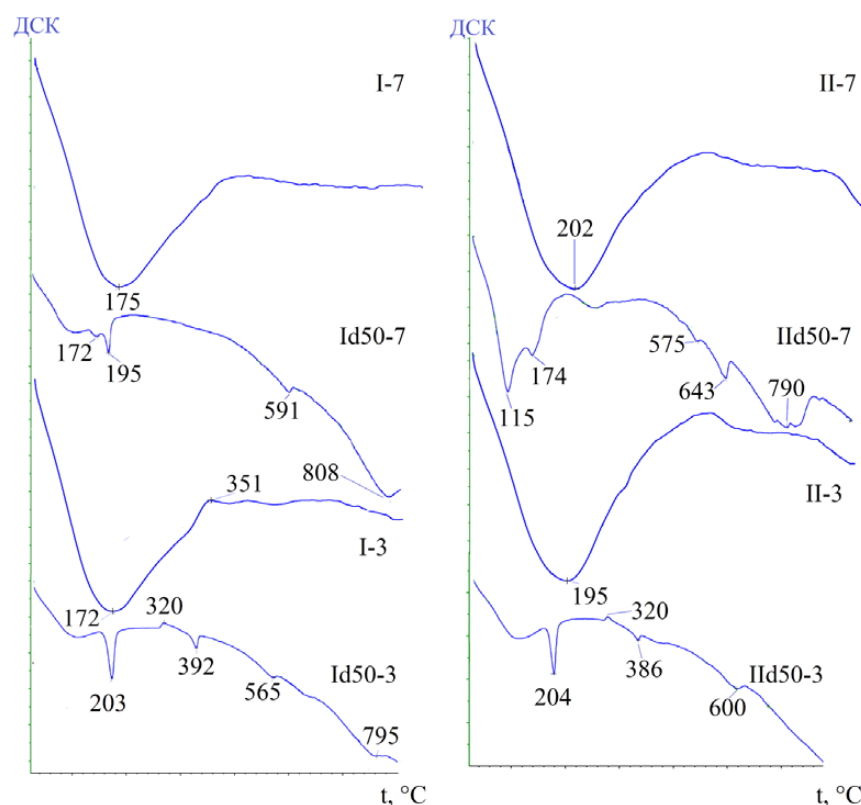
На ДСК-кривых механоактивированных цеолитов наблюдаются эндоэффекты в температурной области 172–202 °C [22], которые объясняются удалением сорбционной воды. Аналогичные кривые механоактивированных совместно с гидросульфатом калия цеолитов в эквивалентных соотношениях содержат ряд эндоэффектов (рис. 4). При термическом разложении гидросульфата калия возможно протекание реакций (2) – (4).



Согласно результатам рентгенофазового анализа, в составах образцов регистрируются кристаллы соли  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (табл. 2). Тогда эндоэффекты при 386 и 392 °C (IId50-3, Id50-3) можно отнести к фазовому переходу соли  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  в высокотемпературную тетрагональную фазу [26]. Эндотермические эффекты при 195–204 °C с четкой формой обусловлены структурным фа-



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы цеолитных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия ( $d$ ), мас. %; 3, 5; 7 – длительность механической обработки, мин; Cl – клиноптилолит; G – гейландит; St – стильбит; М – микроклин; Q – кварц; С – кристобалит; Т – тридимит; Mc – меркаллит; Hs – гидросульфат калия



**Рис. 4.** Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии отдельных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 50 – содержание гидросульфата калия (*d*), мас. %; 3, 7 – длительность механической обработки, мин

**Таблица 2.** Состав фаз, межплоскостные расстояния в области  $2\theta = 20\text{--}25^\circ$ , относительные интенсивности дифракционных рефлексов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности

Образцы	Фазовый состав	<i>d</i> , Å			<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>			<i>k</i> <sub>отн</sub> , %
I-7	St; Cl; M; Q	3.975	3.786	3.427	253	137	171	100
Id33-7	Hs; Cl; G; C	3.974	–	3.320	402	0	268	119
Id50-7	Hs; T; Cl	3.981	3.869	3.426	209	90	49	62
II-5	Cl	3.971	3.780	3.419	1000	297	484	100
IId25-5	Cl; Mc; Q	3.979	3.862	3.417	1000	465	427	106
II-7	Cl	3.982	–	3.434	1000	0	579	100
IId33-7	Mc; T; Cl	3.962	3.787	3.411	941	202	334	94
IId50-7	Mc; Cl; T	3.972	3.863	3.342	369	169	74	39

Cl: [00-025-1349] (Na,K,Ca)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>36</sub>O<sub>72</sub>·20H<sub>2</sub>O; G: [00-019-0211] CaAl<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>·7.5H<sub>2</sub>O;

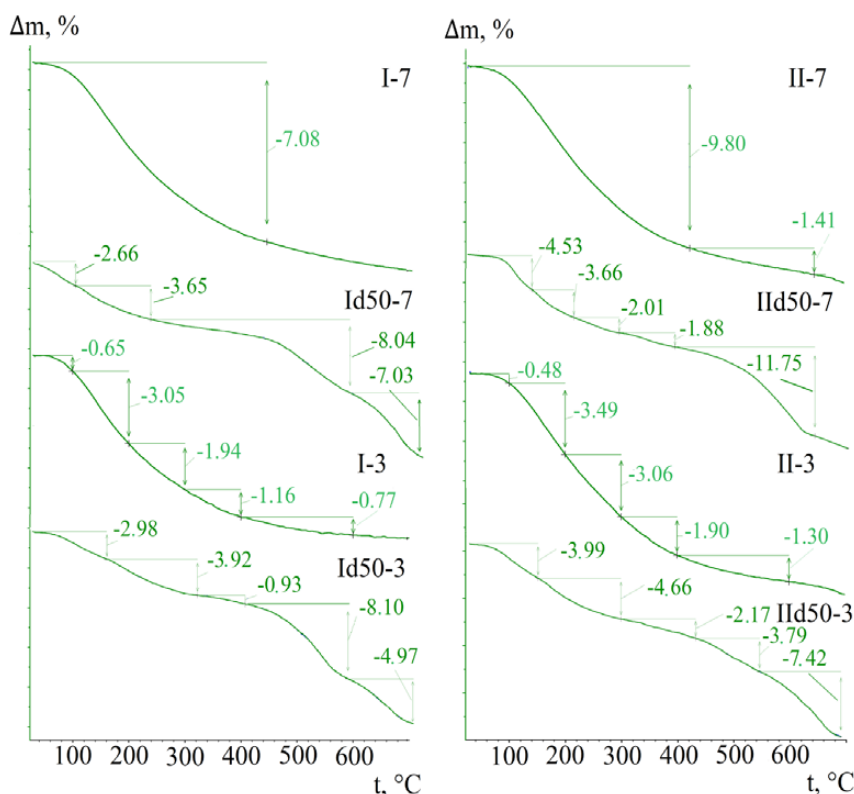
St: [00-022-0518] Ca<sub>4</sub>Al<sub>9</sub>Si<sub>27</sub>O<sub>72</sub>·32H<sub>2</sub>O; M: [00-019-0932] KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>; Q: [01-085-0794] SiO<sub>2</sub>; C: [01-082-0512] SiO<sub>2</sub>; T: [01-083-1339], [00-016-0152] SiO<sub>2</sub>; Mc: [01-072-1247] KHSO<sub>4</sub>; Hs: [00-052-0406] K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25; 33; 50 – содержание гидросульфата калия (*d*), мас. %; 5, 7 – длительность механической обработки, мин

зовым переходом и беспорядком в кристаллической решетке KHSO<sub>4</sub> [27]. Их можно отнести к процессу плавления соли в механоактивированной цеолитной матрице. После семиминутной механической обработки наблюдается очевидное включение гидросульфатного аниона в систему водородных связей, и указанный эндо-

эффект в области 381–390 °C уже не регистрируется. Более того, наблюдаются уменьшенные в 2–3 раза эндотермические эффекты при 195 °C (Id50-7) и 174 °C (IId50-7). Следует отметить сохранение эндоэффектов в температурном интервале от 560 до 650 °C во всех образцах цеолитов с добавками гидросульфата калия.

Плавный ход термогравиметрических кривых механоактивированных цеолитов характерен для минерала клиноптилолита [19]. ТГ-кривые модифицированных гидросульфатом калия цеолитов, как и в случае модификации тригидратом гидрофосфата калия [19], имеют две –

три ступени потери веса (рис. 5). Выявлено, что остаточная масса механоактивированных эквивалентных составов клиноптилолитов с добавками кислой соли при 850 °С достигает 76–79 % (табл. 3). Процесс испарения сорбционной воды из исследуемых порошков с высокими ко-



**Рис. 5.** Термогравиметрические кривые отдельных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 7 – длительность механической обработки, мин

**Таблица 3.** Минимумы ДТГ-кривых, потери массы при 850 °С, кажущаяся энергия активации дегидратации в уравнении Аррениуса в соответствии с отдельными моделями формальной кинетики: одномерной диффузии (D1), Гинстлинга–Броунштейна (D4), Бройдо

Образцы	ДТГ <sub>min</sub> , °С	$\Delta m_{850}$ , %	Модель D1		Модель D4		Бройдо*	
			$R^2$	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$R^2$	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$R^2$	$E_a$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
Ic50-3	93; 144; 307	9.95*	0.9688	34.19	0.9774	36.58	0.9883	30.74
Id50-3	119; 218	21.04	0.9936	43.20	0.9932	43.59	0.9994	32.17
Ic50-7	110; 142; 309	8.39*	0.9971	49.49	0.9955	51.27	0.9976	37.42
Id50-7	117; 169	21.40	0.9962	51.12	0.9960	51.60	0.9999	36.25
IIc50-3	140; 303	9.31	0.9983	45.48	0.9971	47.05	0.9978	35.10
IID50-3	121; 207	22.03	0.9760	42.20	0.9751	42.71	0.9938	31.84
IIc50-7	140; 293	10.00	0.9998	43.08	0.9994	44.94	0.9983	34.35
IID50-7	115; 174	23.57	0.9908	55.04	0.9902	55.79	0.9980	38.62

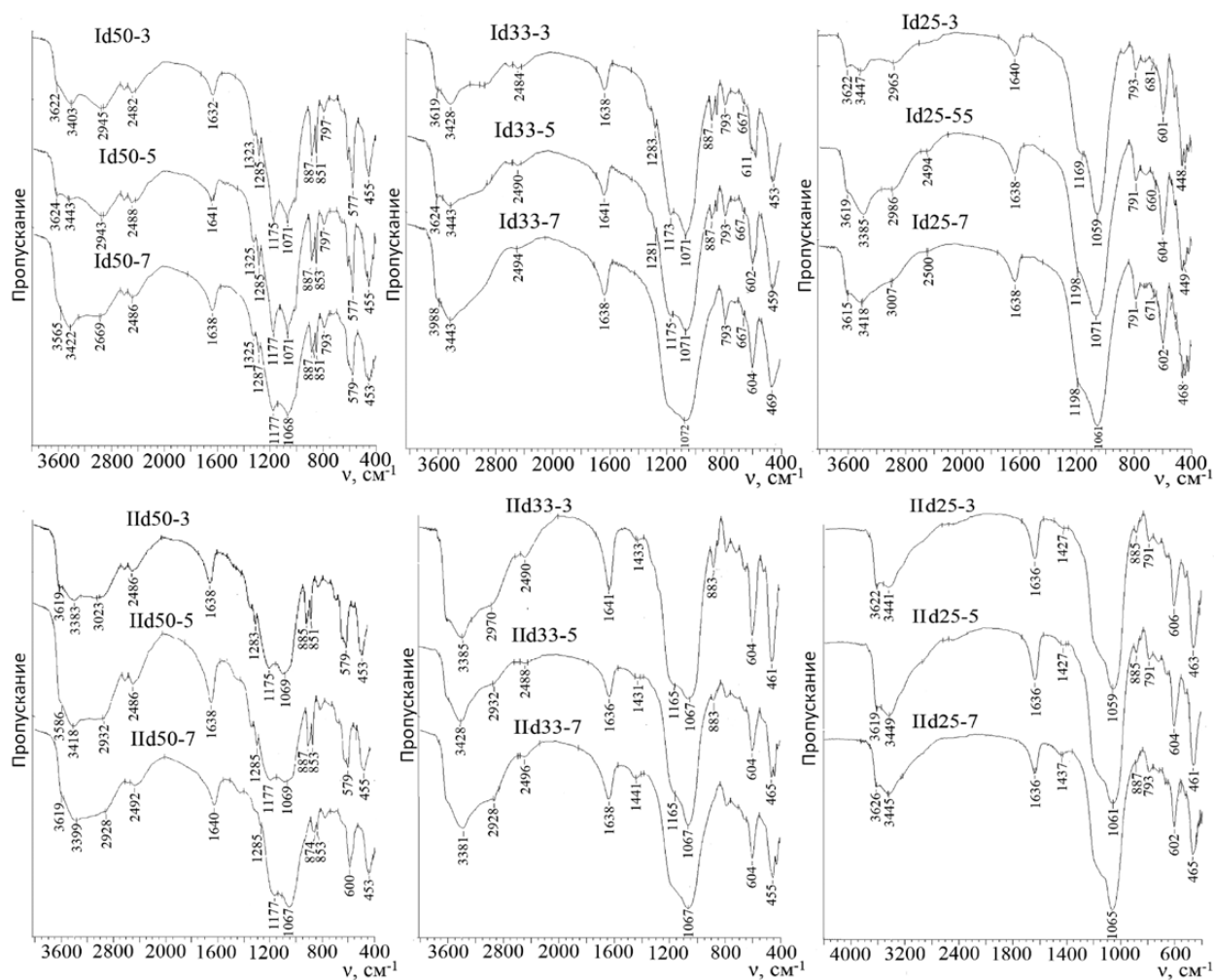
\* – потери массы приведены при 700 °С [19], энергия активации дегидратации образцов с тригидратом гидрофосфата калия (с) рассчитана нами ранее [19]; I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 7 – длительность механической обработки, мин

эффицентами детерминации ( $R^2 \geq 0.94$ ) можно описать формально-кинетическими уравнениями Бройдо и диффузионных моделей (табл. 3). Кажущаяся энергия активации дегидратации в температурной области 30–150 °C для образцов механоактивированных совместно с гидросульфатом калия в течение 3 и 7 минут сопоставимы с аналогичными показателями для цеолитов, модифицированных тригидратом гидрофосфата калия [19]. Кроме того, значения  $E_a$  на ~ 50 и на ~ 10–17 % ниже по сравнению с такими же показателями для контрольных образцов (I3, I7, II3, II7).

### 3.4. Анализ структуры

ИК-спектры исследуемых образцов (рис. 6) имеют характерные полосы поглощения, связанные с колебаниями связей Si-O-Si, Si-O-Al, O-H,

а также с наличием молекул воды в цеолитных каналах [22]. Полосы поглощения с максимумами в областях 1283–1287 и ~ 850; 885  $\text{см}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям S-O и S-O-H групп [27, 28], а при 577–579  $\text{см}^{-1}$  – деформационным колебаниям O-S-O и ножничным колебаниям S-O-H групп [27]. Увеличение содержания кислой соли в составах минеральных образцов сопровождается увеличением числа полос поглощения в области 3050–2450  $\text{см}^{-1}$ , связанных с сульфатными группами, а также увеличением интенсивности полос поглощения, принадлежащих OH-группам, связанным водородными связями. В ИК-спектрах образцов из клиноптилолит-стильбитовых пород, содержащих 25 мас. % гидросульфата калия, повышение дозы механической энергии сопровождается смещением ряда полос поглощения. Наблюдается смещение



**Рис. 6.** Инфракрасные спектры цеолитных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

в коротковолновую область полос, принадлежащих валентным колебаниям ОН-групп, и в длинноволновую область полос поглощения асимметричных валентных колебаний  $\text{SO}_4$  при  $1169 \text{ см}^{-1}$  (Id25-х, где  $x = 3, 5, 7$ ), а также в длинноволновую область полос поглощения валентных колебаний Si-O-Si (IId25-х, где  $x = 3, 5, 7$ ). В ИК-спектрах образцов из клиноптилолитовой породы (II) появляются гидросульфатные полосы поглощения с максимумом при  $885\text{--}887 \text{ см}^{-1}$ , и наблюдаются небольшие смещения полос поглощения в длинноволновую область. Увеличение содержания кислой соли в цеолитной матрице приводит к значимым изменениям прежде всего в инфракрасной области колебаний ОН-групп. Водородные связи полимерной цепи  $\text{HSO}_4^-$  играют существенную роль в процессе проводимости и в полиморфном поведении  $\text{KHSO}_4$  [29]. Дозы механической энергии 2.16 и 3.60 кДж/г вызывают близкие друг к другу структурные изменения, а уже семиминутная механическая обработка ( $D = 5.04 \text{ кДж/г}$ ) приводит к более значимым смещениям полос поглощения. Больше всего водородносвязанных ОН-групп имеется в ИК-спектрах порошков с эквимассовым составом гидросульфата калия и цеолита (Id50-х, IId50-х, где  $x = 3, 5, 7$ ). В этих случаях, наблюдаются преобразование полосы поглощения при  $883\text{--}887 \text{ см}^{-1}$  в дублеты, например,  $887$  и  $851 \text{ см}^{-1}$  (Id50-3). Полосы поглощения, принадлежащие клиноптилолиту при  $604\text{--}601 \text{ см}^{-1}$ , уступают место полосам поглощения соли при  $579\text{--}577 \text{ см}^{-1}$  (Id50-х, где  $x = 3, 5, 7$ ; IId50-х, где  $x = 3, 5$ ). Учитывая протонную проводимость гидросульфата калия и важную роль в формировании каналов проводимости водородных связей, можно ожидать улучшенных электрофизических свойств у минеральных образцов с эквимассовым составом.

### 3.5. Исследование физических свойств

Известно, что присутствие молекул воды в природных цеолитах способствует увеличению проводимости [30]. При ударно-сдвиговом механическом воздействии на воздушно-сухие клиноптилолитовые породы наблюдается локальный нагрев, который активизирует процесс десорбции воды из внутренних пор цеолитов [19]. Это объясняет снижение влажности на  $\sim 9\%$  для механоактивированных природных цеолитов (I3, I7, II3, II7) (табл. 4). Повышение дозы механической энергии с 2.16 до 3.60 кДж/г вызывает изменение кристаллической структуры клиноптилолита, при котором конституционная вода из силанольных групп и выделяемая при взаимодействии их с гидросульфатом калия преобразуется в сорбционную. Вследствие этого повышается влагосодержание ( $W, \%$ ) во всех модифицированных кислой солью цеолитных образцах, кроме Id50-5. При дальнейшем повышении дозы энергии до 5.04 кДж/г наблюдается снижение гигроскопической влаги, за исключением IId50-7. Снижение концентрации соли с 50 до 25 мас.% в модифицированных цеолитах имеет результатом увеличение гигроскопичности, за исключением IId25-7. Это можно объяснить формированием новой системы Н-связывания анионов соли и силанольных групп с участием молекул воды, а именно:  $\text{S-O-H...H-O-H...H-O-Si}$ .

Увеличение дозы подведенной удельной механической энергии на 2.88 кДж/г способствует возрастанию насыпной плотности образцов на  $\sim 6\%$  (IId33-7) и 13–14 % (Id50-7, IId50-7, IId25-7). Истинная плотность порошков изменяется или практически не изменяется (Id25-7, IId50-7, IId25-7), или увеличивается на 5–6 % (Id50-7, Id33-7), уменьшается на 12 % (IId33-7). При этом пористость слоя составляет от 40 %

**Таблица 4.** Физические характеристики модифицированных цеолитных образцов

Образцы	$\rho_n, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{н}}, \text{г/см}^3$	$\varepsilon_{\text{сп}}, \%$	$W, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{см}^2/\text{г}$	Образцы	$\rho_n, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{н}}, \text{г/см}^3$	$\varepsilon_{\text{сп}}, \%$	$W, \%$	$S_{\text{уд}}, \text{см}^2/\text{г}$
Id50-3	1.16	2.06	44	3.3	4870	IId50-3	1.10	2.18	58	3.4	5410
Id50-5	1.28	2.16	41	3.0	5950	IId50-5	1.19	2.11	60	4.3	3950
Id50-7	1.33	2.17	39	3.0	2630	IId50-7	1.25	2.22	64	4.5	3840
Id33-3	1.15	2.10	45	3.7	4710	IId33-3	0.88	2.37	52	4.8	10140
Id33-5	1.15	1.96	41	4.5	3480	IId33-5	0.98	2.04	50	5.0	6480
Id33-7	1.09	2.23	44	3.7	6200	IId33-7	0.93	2.08	48	5.0	7140
Id25-3	1.05	2.05	49	4.6	6950	IId25-3	0.78	2.14	40	4.7	13300
Id25-5	1.08	2.09	48	5.5	7120	IId25-5	0.81	2.14	42	4.9	13800
Id25-7	1.03	2.09	51	4.2	8500	IId25-7	0.88	2.15	47	4.3	11650

I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 25, 33, 50 – содержание гидросульфата калия ( $d$ ), мас. %; 3, 5, 7 – длительность механической обработки, мин

(IId25-3) до 64–65 % (IId50-7, Id50-5, Id50-7). Подобные изменения объясняются процессами диспергирования-агломерации, образованием аморфной фазы, дегидратацией, перестройкой системы пор в результате механохимической активации. Удельная площадь поверхности модифицированных солью клиноптилолитовых пород после 7 минут механоактивации уменьшается в 1.4 раза по сравнению с 3 минутами такого воздействия (IIdx-3 и IIdx-7, где  $x = 25, 33, 50$ , табл. 4). Эта же характеристика клиноптилолит-стильбитовых пород, напротив, увеличивается в 1.2–1.3 раза (Id25-7, Id33-7), за исключением образца Id50-7, удельная поверхность которого в сравнении с Id50-3 уменьшилась в 1.9 раз.

Гранулометрический состав и электрофизические характеристики отдельных механически

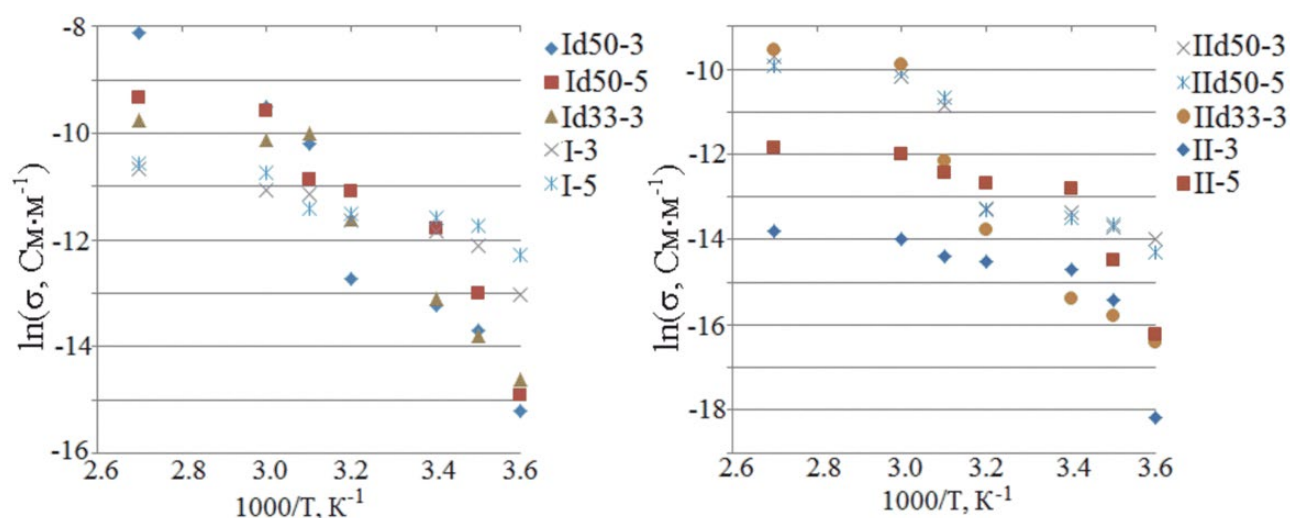
прочных модифицированных гидросульфатом калия и механоактивированных цеолитных образцов представлены в табл. 5. Увеличение времени механоактивационного воздействия ожидаемо приводит к повышению массовой доли частиц размерами 71; 80 (Id50-5) и 140; 320 мкм (IId50-5).

На рис. 7 приведена зависимость электропроводности таблетированных образцов от температуры в аррениусовских координатах. Наивысшее значение электропроводности среди исследуемых образцов при 25 и 100 °C имеет IId50-3 (табл. 5). Энергии активации проводимости для механоактивированных без добавок и с гидросульфатом калия клиноптилолит-стильбитовых пород составили 0.17–0.18 [19] и 0.70–0.75 эВ. Для аналогичных образцов из клиноптилолитовой породы такие же характеристики равны 0.60–0.63 [19]

**Таблица 5.** Гранулометрический состав, удельная электропроводность при 25 и 100 °C, энергии активации проводимости, коэффициент детерминации зависимости  $\ln(\sigma) = f(1/T)$

Образцы	Содержание фракций микронных частиц, мас. %					Электропроводность при разных температурах (°C): $\sigma \cdot 10^6, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$		$E_a, \text{эВ}$	$R^2$
	$\geq 630$	320	140	80	$\leq 71$	25	100		
Id50-3	0.4	5.0	44.3	47.4	2.9	0.25	74.34	0.74	0.9379
Id50-5	1.9	7.9	29.7	50.4	10.1	0.34	88.84	0.75	0.9785
Id33-3	6.1	5.0	25.5	54.7	8.8	0.45	57.94	0.70	0.9280
IId50-3	0.5	4.9	54.6	35.6	4.3	0.85	426.47	0.73	0.8925
IId50-5	0.4	7.1	70.1	21.1	1.3	0.62	145.66	0.66	0.9063
IId33-3	1.1	4.9	81.0	10.3	2.8	0.08	71.48	0.91	0.9027

$E_a$  – энергия активации проводимости в температурном интервале 25 – 100 °C;  $R^2$  – коэффициент детерминации линейной зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$ ; I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5 – длительность механической обработки, мин



**Рис. 7.** Зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры для прессованных образцов: I – клиноптилолит-стильбитовая порода; II – клиноптилолитовая порода; 33, 50 – содержание гидросульфата калия (d), мас. %; 3, 5 – длительность механической обработки, мин

и 0.66–0.91 эВ. Коэффициенты детерминации линейных зависимостей  $\ln \sigma = f(1/T)$  при этом имеют значения от 0.90 до 0.98. У клиноптилолитовой породы, модифицированной гидросульфатом калия в эквивалентном соотношении после механоактивации с дозой энергии 2.16 кДж/г, регистрируется наивысшее значение удельной электропроводности  $\sigma = 4.26 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ . Это соизмеримо с проводимостью для подобного образца, модифицированного тригидратом гидрофосфата калия [19]. Однако энергия активации проводимости в случае гидросульфата калия у образцов выше почти в 2 раза.

#### 4. Заключение

Из воздушно-сухой смеси клиноптилолит-стильбитовой (клиноптилолитовой) пород и гидросульфата калия в соотношениях 3:1, 2:1, 1:1 получены минеральные порошки в виброистрателе ИВЧ-3 с ударно-сдвиговым воздействием и дозой энергии 2.16, 3.60, 5.04 кДж/г. Прессованные образцы при 25 °С имели значения удельной электропроводности порядка  $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ . Кратковременное механическое воздействие в течение 3–7 мин на клиноптилолитовые породы совместно с солью привело к аморфизации стильбита и микроклина, полиморфному переходу кварца в кристобаллит и тридимит, а также к разному фазовому состоянию соли ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ). При эквивалентном соотношения компонентов в составах и дозе механической энергии 5.04 кДж/г сформировалась система соединенных водородными связями силанольных групп и протонсодержащих гидросульфатных анионов, представляющих возможные каналы проводимости. При 25 и 100 °С электропроводность образца эквивалентного состава на основе клиноптилолитовой породы и гидросульфата калия с дозой энергии 2.16 кДж/г<sup>-1</sup> составляет  $\sim 8.5 \cdot 10^{-7}$  и  $4.3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  соответственно. Ранее полученные результаты указывают, что ионы  $\text{HPO}_4^{2-}$  лучше встраиваются в структуру цеолита и эффективнее переносят заряд, чем  $\text{HSO}_4^-$ . Цеолиты с добавкой гидросульфата калия из-за наличия взаимодействия и высокой гигроскопичности менее перспективны для практического использования в электрохимических устройствах в сравнении с цеолитами с добавкой тригидрата гидрофосфата калия.

#### Заявленный вклад авторов

Солобоева Т. П. – концепция исследования, проведение исследования, написание и редактирование текста, итоговые выводы. Дабижа О. Н. – концепция исследования, развитие методоло-

гии, редактирование текста, итоговые выводы, научное руководство. Батухтин А. Г. – концепция исследования, ресурсное обеспечение исследования, участие в обсуждении результатов, оценка перспектив исследований.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Lesiak P. Zeolites as catalysts: a review of the recent developments. *Jntes*. 2023;2: 065–073. <https://doi.org/10.53412/jntes-2023-2-4>
2. Лузанова В. Д., Рожманова Н. Б., Ланин С. Н., Нестеренко П. Н. Применение цеолитов в высокоэффективной жидкостной хроматографии. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023;23 (4): 691–704. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11576>
3. Stocker K., Ellersdorfer M., Lehner M., Raith J. G. Characterization and utilization of natural zeolites in technical applications. *BHM Berg- Und Hüttenmännische Monatshefte*. 2017;162 (4): 142–147. <https://doi.org/10.1007/s00501-017-0596-5>
4. Grifasi N., Ziantoni B., Fino D., Piumetti M. Fundamental properties and sustainable applications of the natural zeolite clinoptilolite. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024; 32: 27805–27840. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33656-5>
5. Barbosa J. C., Gonçalves R., Costa C. M., ... Lanceros-Méndez S. Metal-organic frameworks and zeolite materials as active fillers for lithium-ion battery solid polymer electrolytes. *Materials Advances*. 2021;2(12): 3790–3805. <https://doi.org/10.1039/d1ma00244a>
6. Li M., Chi X., Yu J. Zeolite-based electrolytes: a promising choice for solid-state batteries. *PRX Energy*. 2022;1(3): 1–16. <https://doi.org/10.1103/prxenergy.1.031001>
7. Shi H., Zhang J., Li J. The effect of guest cations on proton conduction of LTA zeolite. *RSC Advances*. 2021;11(10): 5393–5398. <https://doi.org/10.1039/d0ra09917a>
8. Kalogeris J. M., Vassilikou-Dova A. Molecular mobility in microporous architectures: conductivity and dielectric relaxation phenomena in natural and synthetic zeolites. *Crystal Research and Technology*. 1996;31(6): 693–726. <https://doi.org/10.1002/crat.2170310602>
9. Болотин О. А., Гончарук В. П., Болога М. К., Митина Т. Ф., Поликарпов А. А., Кострюкова Н. В. Активация цеолита в магнитоожигненном слое. *Электрические свойства материалов*. 2024;60:050–055. <https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.3.50>
10. Buzimov A. Y., Kulkov S. N., Gömze L. A., Géber R., Kocserha, I. Effect of mechanical treatment on the structure and properties of natural zeolite. *Perspektivnye Materialy*. 2018;9(5):031–039. <https://doi.org/10.30791/1028-978x-2018-4-31-39>
11. Dabizha, O. N., Soloboeva T. P., Khamova T. V., Shilova O. A. Mechanical activation of clinoptilolites with sodium and ammonium hydrophosphates to improve their electrophysical properties. *Glass Physics and Chemistry*.

2023;49(3): 293–305. <https://doi.org/10.1134/S1087659623600059>

12. Астапова Е. С., Павлов С. С., Астапов И. А. Определение структурных характеристик и удельной проводимости Na-BK-цеолита, содержащего нанопорошки Mo, W, Ni. *Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 4: Естественно-математические и технические науки*. 2012;2(4): 31–39. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18055827>

13. Rainer D. N., Morris R. E. New avenues for mechanochemistry in zeolite science. *Dalton Transactions*. 2021;50(26): 8995–9009. <https://doi.org/10.1039/d1dt01440d>

14. Никашина В. А., Стрелецкий А. Н., Колбанев И. В., ... Шумская Л. Г. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов. *Неорганические материалы*. 2011;47(12): 1470. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17237980>

15. Бебия А. Г., Гуляев П. Ю., Милукова И. В. Изменение физико-химических свойств клиноптилолита после механической активации. *Вестник Югорского государственного университета*. 2015;2(37): 058–061. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24989138>

16. Величкина Л. М., Зайковский В. И., Барбашин Я. Е., Рябова Н. В., Перевезенцев С. А., Восмерилов А. В. Изменение физико-химических свойств никельсодержащего цеолита ZSM-5 при механической обработке. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020;28(4): 378–386. <https://doi.org/10.15372/khur2020242>

17. Овсяк Н. Н., Горайнов С. В. Аморфно-аморфный фазовый переход в цеолитах. *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2006;83(3): 138–142. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9185638>

18. Buzimov A. Y., Eckl W., Gömze L. A., Kocserha I., Kurovics E., Kulkov A. S., Kulkov S. N. Effect of mechanical treatment on properties of Si-Al-O zeolites. *Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2018;70(1): 023–026. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.5>

19. Dabizha O. N., Soloboeva T. P., Kalinina M. V., Shilova O. A. Structure formation and electrophysical properties of natural zeolites mechanically activated with potassium hydrophosphate to produce solid electrolytes. *Glass Physics and Chemistry*. 2024;50(4): 428–443. <https://doi.org/10.1134/S1087659624600996>

20. de Izarra A., Coudert F. X., Fuchs A. H., Boutin A. Molecular simulation of the impact of defects on electrolyte intrusion in zeolites. *Langmuir*. 2023;39(51): 19056–19063. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03306>

21. Ponomareva V. G., Lavrova G. The investigation of disordered phases in nanocomposite proton electrolytes based on MeHSO<sub>4</sub> (Me = Rb, Cs, K). *Solid State Ionics*. 2001;145: 197–204. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00957-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00957-2)

22. Дабижа О. Н., Дербенева Т. В., Хамова Т. В., Шилова О. А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности. *Неорганические материалы*. 2021;57(4): 419–428. <https://doi.org/10.31857/s0002337x21040035>

23. Soloboeva T. P., Dabizha O. N. Investigation of electrical conductivity of mechanically activated clinoptilolite rocks. In: *Fundamental Bases of Mechanochemical*

*Technologies: VI International conference, 21-24 November 2022, Novosibirsk*. Novosibirsk: ISSCM SB RAS, 2022. p. 46.

24. Ратько А. И., Иванец А. И., Кулак А. И., Морозов Е. А., Сахар И. О. Термическое разложение природного доломита. *Неорганические материалы*. 2011;12(47): 1502–1507. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17237985>

25. Косенко Н. Ф., Смирнова М. А. Механостимулированные полиморфные переходы кварца. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2012;7-8: 7–13. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17889319>

26. Selezneva E. V., Makarova I. P., Grebenev V. V., ... Choudhury R. R. The changes of thermal, dielectric, and optical properties at insertion of small concentrations of ammonium to K<sub>2</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystals. *Crystallography Reports*. 2018;63: 553–562. <https://doi.org/10.1134/s1063774518040247>

27. Swain D., Bhadrani V. S., Pradhan G. K., Bhat S. V., Narayana C., Rao C. B. H. Superionic phase transition in KHSO<sub>4</sub>: a temperature-dependent raman investigation. *Journal of Physical Chemistry A*. 2010;114(37): 10040–10044. <https://doi.org/10.1021/jp103005g>

28. Periasamy A., Muruganand S., Palaniswamy M. Vibrational studies of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub> and KHSO<sub>4</sub> crystals. *RASAYAN Journal of Chemistry*. 2009;2(4): 981–989. Режим доступа: <https://rasayanjournal.co.in/vol-2/issue-4/34.pdf>

29. Payan F., Haser R. On the hydrogen bonding in potassium hydrogensulphate. Comparison with a previous crystal structure determination. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1976;32(6): 1875–1879. <https://doi.org/10.1107/s0567740876006572>

30. Cura Ö., Ajjaq A., Çağırtekin A., Cavdar S., Acar S. Low-energy ball milling effect on the dielectric response and electrical transport mechanisms of natural clinoptilolite zeolites in a wide temperature range. *Materials Today Communications*. 2021;29: 102964. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102964>

## Информация об авторах

Солобоева Татьяна Петровна, соискатель ученой степени, Забайкальский государственный университет, (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5461-2668>  
laperdina.lapi@yandex.ru

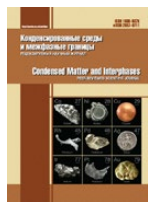
Дабижа Ольга Николаевна, к. х. н., доцент, доцент кафедры химии, Забайкальский государственный университет (Чита, Российская Федерация); с. н. с. лаборатории неорганического синтеза, Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (Санкт-Петербург, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8633-8082>  
dabiga75@mail.ru

Батухтин Андрей Геннадьевич, д. т. н., доцент, декан энергетического факультета, Забайкальский государственный университет (Чита, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-9134-0873>  
batuhtina\_ir@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.2025; одобрена после рецензирования 18.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.12.2025



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 543.061:547.281.1

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13328>

## Биотемплатный синтез $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd для низкотемпературного сенсора водорода

А. В. Шапошник<sup>1✉</sup>, О. А. Арефьева<sup>1</sup>, А. А. Звягин<sup>1</sup>, Н. Ю. Брежнев<sup>1</sup>, Е. А. Высоцкая<sup>1</sup>,  
А. А. Васильев<sup>2</sup>, С. В. Рябцев<sup>3</sup>, С. Ю. Турищев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет»,  
ул. Мичурина, 1, Воронеж 394087, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Университет «Дубна»»,  
ул. Университетская, 19, Дубна 141982, Московская обл., Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Решение актуальной задачи создания компактных газоанализаторов, способных к длительной автономной работе в труднодоступных местах, связано с разработкой сенсоров, имеющих сниженное энергопотребление. Целью данной работы явилось создание низкотемпературного сенсора водорода, поскольку именно нагрев сенсора вносит определяющий вклад в энергопотребление всего прибора.

**Экспериментальная часть:** Для решения поставленной задачи была разработана новая методика синтеза наноматериала на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$  с добавкой 3 % палладия, существенно отличающаяся от распространенных методов – золь-гель синтеза и гидротермального синтеза. Это было связано с тем, что при низких температурах сенсора важнейшее значение приобретает минимизация влияния влажности. Проведение синтеза в водной среде приводит к появлению на поверхности большого количества гидроксильных групп, притягивающих воду. В нашей работе наноматериал был изготовлен прокаливанием целлюлозного волокна, предварительно пропитанного раствором нитрата индия (+3) и нитрата тетраамминпалладия (+2). По данным рентгеновского фазового анализа, порошок, прокаленный при температуре 500 °С, состоит преимущественно из триклинной фазы оксида индия (+3). По данным сканирующей электронной микроскопии, образцы во многом сохранили воспроизводимую характерную макроструктуру целлюлозного темплата. Электрофизические характеристики наноматериала, полученные при комнатной температуре, показали возможность определения водорода в воздухе. Предел обнаружения – менее 10 ppm.

**Выводы:** Чувствительность полученного нами сенсора водорода при комнатной температуре больше чувствительности сенсоров, описанными в других публикациях. Влияние влажности на показания сенсора сведено к минимуму.

**Ключевые слова:** металлоксидные сенсоры, биотемплатный синтез, водород, комнатная температура, оксид индия, палладий

**Благодарности:** СВР и СЮТ благодарят за поддержку грант Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект No FZGU-2023-0006) в части характеристики материала.

**Для цитирования:** Шапошник А. В., Арефьева О. А., Звягин А. А., Брежнев Н. Ю., Высоцкая Е. А., Васильев А. А., Рябцев С. В., Турищев С. Ю. Биотемплатный синтез  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd для низкотемпературного сенсора водорода. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 689–695. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13328>

**For citation:** Shaposhnik A. V., Arefieva O. A., Zviagin A. A., Brezhnev N. Ya., Vysotskaya E. A., Vasiliev A. A., Ryabtsev S. V., Turishchev S. Ya. Biotemplate synthesis of  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd for room temperature sensor of hydrogen. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 689–695. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13328>

✉ Шапошник Алексей Владимирович, e-mail: [a.v.shaposhnik@gmail.com](mailto:a.v.shaposhnik@gmail.com)

© Шапошник А. В., Арефьева О. А., Звягин А. А., Брежнев Н. Ю., Высоцкая Е. А., Васильев А. А., Рябцев С. В., Турищев С. В., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Определение водорода и других горючих взрывоопасных газов в труднодоступных местах является важной практической задачей. Для решения этой задачи обычно используются газовые сенсоры – в первую очередь, термокаталитические, электрохимические и полупроводниковые. Преимуществом термокаталитических сенсоров является их простота и дешевизна, однако они не обладают высокой чувствительностью и селективностью. Преимущество электрохимических сенсоров, напоминающих по своему устройству топливные элементы, достаточно высокая чувствительность и селективность, однако они имеют и недостаток – ограниченность ресурса, связанную с расходом реагента. С помощью полупроводниковых сенсоров может быть достигнута и высокая чувствительность, и высокая селективность, однако их применение обычно связано с необходимостью поддержания рабочей температуры около 300 °С. Значительный расход электроэнергии затрудняет изготовление на основе полупроводниковых сенсоров автономных газоанализаторов, способных работать в труднодоступных местах длительное время.

Существует несколько подходов к решению проблемы снижения энергопотребления полупроводниковыми сенсорами. Один из них – миниатюризация сенсора, изготовление специальных диэлектрических подложек, имеющих низкую теплоемкость [1]. Второй подход – импульсный нагрев, позволяющий не только снизить энергопотребление, но и повысить в некоторых случаях чувствительность и селективность анализа [2]. Однако в последние годы появилось множество публикаций, авторы которых предлагают третий подход к решению проблемы – синтез газочувствительных материалов, способных проводить газовый анализ без нагрева сенсора. В англоязычной литературе в этом случае используется термин “room temperature sensor”. Подобные сенсоры могут применяться для определения в воздухе различных газов, как восстановителей, например, аммиака [3, 4, 5] и сероводорода [6, 7, 8], так и окислителей, таких, как  $\text{NO}_2$  [9, 10, 11].

Были синтезированы газочувствительные материалы для низкотемпературных сенсоров водорода. Наночастицы PdO с добавкой палладия позволяют определять очень высокие концентрации водорода, более 1000 ppm при комнатной температуре [12]. Наноматериал на осно-

ве  $\text{WO}_3$ , графена и палладия позволил получить отклик величиной в несколько процентов при концентрации водорода 10000 ppm и температуре 50 °С [13]. Отклик максенов состава  $\text{Ti}_2\text{CTx}$  по отношению к 1000 ppm водорода составил несколько процентов [14]. Материал на основе наносфер  $\text{TiO}_2$  с добавками палладия позволил определять водород при концентрации 500 ppm [15]. Материал на основе наноиголок  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  с добавкой палладия позволил уверенно определять водород при концентрации 100 ppm [16]. Наноматериал на основе  $\text{WO}_3$  позволил получить сенсорный отклик 12 % при концентрации водорода 100 ppm [17]. Примерно такая же величина отклика у наноматериала на основе смешанных оксидов марганца и кобальта с добавкой восстановленного графена [18]. Значительно больший отклик к водороду у наноматериала на основе оксида вольфрама (VI) с добавкой палладия [19]. Довольно значительные отклики к водороду при комнатной температуре удалось получить при использовании наноматериалов на основе  $\text{TiO}_2$ , однако для этого необходимо было использовать УФ-излучение для активации чувствительного материала и измерение импеданса [20].

Наноматериалы на основе оксида индия (III) находят широкое применение [21, 22]. Например, модифицированные серебром наноленты  $\text{In}_2\text{O}_3$  при УФ-излучении были использованы для определения бутанола-1 [23]. Тонкопленочный оксид индия, полученный термическим напылением, позволил при комнатной температуре определять  $\text{NO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  [24].

Важной проблемой при определении газов низкотемпературными (“room temperature”) полупроводниковыми сенсорами является миниатюризация влияния влажности среды. Наличие на поверхности металлоксидных полупроводников гидроксильных групп, образующихся при синтезе, делает их уязвимыми к сорбции воды, которая приводит к существенному повышению вклада ионной проводимости. Электрокондуктивный отклик полупроводниковых сенсоров основан на изменении концентрации электронов и изменении их подвижности, поэтому увеличение вклада ионной проводимости мешает проведению газового анализа. Таким образом, для получения газочувствительных материалов низкотемпературных сенсоров имеет смысл выбирать методы, в которых взаимодействие реагентов протекает не в водной среде. В большинстве работ, посвященных “room temperature

sensors”, не используется ни золь-гель синтез, ни гидротермальный синтез.

В данной работе синтез наноматериала  $\text{In}_2\text{O}_3$  был проведен биотемплатным методом, который в последние годы находит самое разнообразное применение, например, для производства биокатализаторов, антибиотиков и антиканцерогенных медицинских препаратов [25]. Применяется биотемплатный синтез и для получения газочувствительных материалов. Например, материал на основе  $\text{CeO}_2$ -ZnO пустотелых нитей был успешно использован для получения сенсора этанола [26]. Нанотрубки на основе  $\text{SnO}_2$  позволили создать сенсор ацетона [27].

Цель нашей работы состояла не только в исследовании газовой чувствительности полученного материала по отношению к водороду, но также и в исследовании влияния влажности на фоновое сопротивление, поскольку эта проблема в публикациях, посвященных “room temperature sensors”, по непонятным причинам не рассматривается.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Изготовление материала

Навеску нитрата индия (CAS: 207398-97-8  $\text{InN}_3\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  MW: 300.83 g/mol form: powder and chunks product of USA Sigma-Aldrich), соответствующую 0.05 моль(экв)/л, смешали с водным раствором уксусной кислоты (pH = 5). Смесь выдержали при комнатной температуре до полного растворения нитрата индия.

Листы беззольных целлюлозных фильтров (красная лента) промыли элюентом, смесью «бутанол – уксусная кислота» в объемном соотношении 1:4. В стакан 0.5 л налили 50 мл элюента, в раствор на глубину 1–2 см погрузили листы целлюлозы. Стакан закрыли стеклом и выдержали 5 часов. Далее листы извлекли из стакана, высушили, после сушки отрезали и удалили 2 см верхний части листов и далее нагревали 3 часа в сушильном шкафу при 105 °C.

В стакан налили 50 мл рабочего раствора нитрата индия, погрузили в него на глубину 1 см листы промытой, просушенной фильтровальной бумаги, закрыли и выдержали 2 часа. После пропитки целлюлозу извлекли из камеры и высушили при 105 °C в течение 3 часов, далее материал прокалили при 500 °C в течение 6 часов для выгорания целлюлозы и образования оксида индия:



### 2.2. Изготовление сенсора

Газочувствительный слой на основе  $\text{In}_2\text{O}_3$ +Pd (массовая доля палладия 3 %) был создан путем обработки материала  $\text{In}_2\text{O}_3$  раствором нитрата тетраамминпалладия (II). После сушки материал смешивали с терпениеолом, используемым в качестве вяжущего компонента, до образования пасты. На диэлектрическую подложку, выполненную из оксида алюминия, с платиновыми электродами и нагревателем наносили полученную пасту и прокаливали до температуры 750 °C, в результате чего терпениеол выгорал и на подложке образовывался полупроводниковый слой хрупкого геля оксида индия.

### 2.3. Характеризация материала

Характеризация структуры образца  $\text{In}_2\text{O}_3$  была проведена методом рентгенофазного анализа (РФА) с помощью прибора ДРОН-4 с кобальтовым анодом. Последующая расшифровка полученных дифрактограмм выполнялась с использованием базы данных ICSD Database 2010-2).

Материал был исследован на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6380LV в режиме регистрации вторичных электронов.

### 2.4. Исследование сенсорных характеристик

Были использованы поверочные газовые смеси «водород в синтетическом воздухе» с концентрациями 10 ppm и 200 ppm. Для достижения нужной концентрации водорода поверочные газовые смеси разбавляли синтетическим воздухом. Часть потока синтетического воздуха пропускали через дистиллированную воду для увлажнения. После смешивания трех потоков – сухого воздуха, увлажненного воздуха и поверочной газовой смеси, влажность и температуру измеряли датчиком Honeywell HIH-4602-A. В камеру из нержавеющей стали помещали находящийся в металлическом корпусе ТО-8 сенсор.

С помощью специально разработанного устройства измеряли электрическое сопротивление газочувствительного слоя сенсора с частотой дискретизации 40 Гц и записывали в виде компьютерного файла.

Отклик сенсора  $S$  определяли как относительную разность электрической проводимости в газовой среде  $\sigma$  и в синтетическом воздухе  $\sigma_0$ , что равнозначно относительной разности электрического сопротивления в газовой среде  $R$  и в синтетическом воздухе  $R_0$ :

$$S = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} = \frac{R_0 - R}{R}. \quad (2)$$

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Морфология и структура материала

На рис. 1 показаны снимки образца оксида индия, полученные на сканирующем электронном микроскопе. Образцы во многом сохранили воспроизводимую характерную макроструктуру целлюлозного темплата. По своей морфологии изученный материал представляет агломерации волоконобразных объектов, каждый из которых изогнут или «закручен», иногда многократно, вдоль своей длины, составившей от единиц микрометра до нескольких десятков микрометров. При этом толщина достаточно плоских волокон может составлять и субмикронные значения при ширине в микрометры, образуя протяженные «листы». В отдельных областях агло-

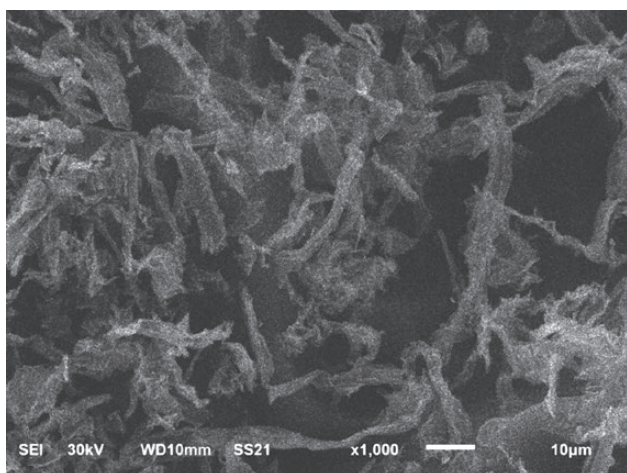


Рис. 1. СЭМ изображение материала  $\text{In}_2\text{O}_3$ , полученного биотемплатным методом

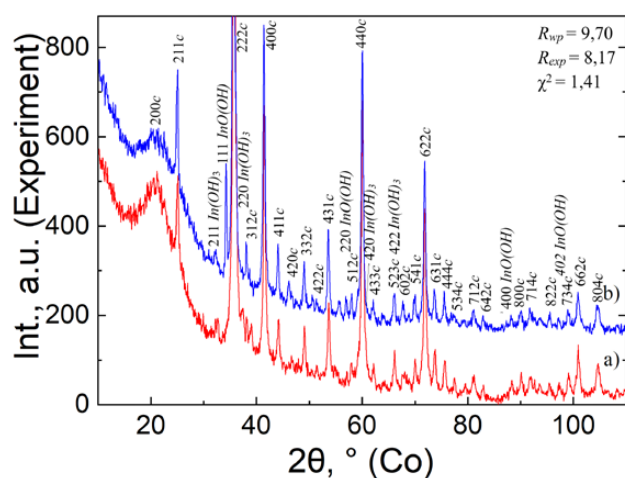


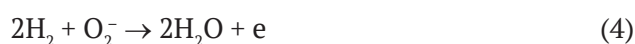
Рис. 2. Рентгенограмма нанопорошка, прокаленного при температуре 500 °С. Присутствующие соединения: с –  $\text{In}_2\text{O}_3$  (кубическая, ПГ Ia);  $\text{InO}(\text{OH})$  (кубическая, ПГ P2<sub>1</sub>3);  $\text{In}(\text{OH})_3$  (кубическая, ПГ Im)

мераций волокон отмечаются объекты малой толщины (размера) ~ 100 нм.

В результате расшифровки дифрактограмм установлено, что исследуемый образец практически полностью (более 95 %) представлен основной модификаций кристаллического оксида индия (III), которая является кубической (ПГ Ia). Кроме того, в малых количествах обнаружено присутствие смешанного оксид-гидроксида индия  $\text{InO}(\text{OH})$  (кубическая, ПГ P2<sub>1</sub>3, до 3 %), а также гидроксида индия  $\text{In}(\text{OH})_3$  (кубическая, ПГ Im, менее 1 %), что может быть объяснено недостаточностью термической обработки по времени или температуре. Данные об R-факторах и добротности дифрактограммы также приведены на рис. 2.

#### 3.2. Исследование сенсорных свойств

На рис. 3 показано электрическое сопротивление сенсора при добавлении в воздух водорода с концентрацией 10 ppm. Как и следовало ожидать, характер отклика донорный, приводящий к увеличению электрической проводимости сенсора. Это связано с тем, что оксид индия – полупроводник *n*-типа, а водород является восстановителем. Добавление водорода увеличивает концентрацию электронов в полупроводнике:



На рис. 4 показана градуировочная зависимость сенсора  $\text{In}_2\text{O}_3$ +Pd при температуре 25 °С. Чувствительность сенсора в нашей работе выше, чем работах [12–18].

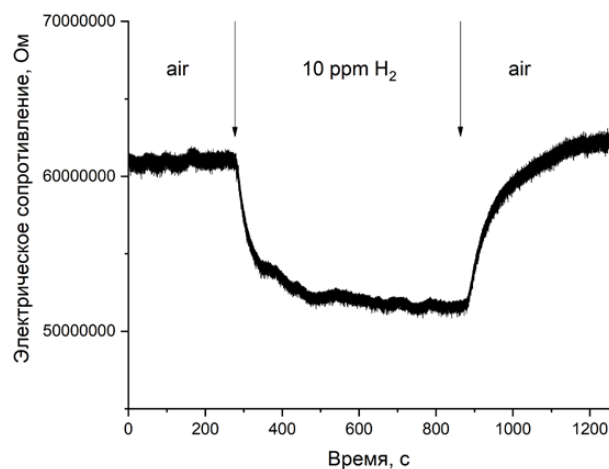


Рис. 3. Электрическое сопротивление сенсора  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd при добавлении водорода. Температура сенсора 25 °С, влажность воздуха 25 %

### 3.3. Исследование влияния влажности среды

Как уже было отмечено, важной проблемой низкотемпературных сенсоров является минимизация влияния влажности. На рис. 5 показана зависимость электрического сопротивления сенсора  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd от влажности при температуре 25 °C.

Как и следовало ожидать, повышение влажности приводит к существенному снижению электрического сопротивления, которое связано с появлением дополнительного (ионного) механизма проводимости, вызванного сорбцией воды на поверхности металлоксидного полупроводника [28]. Этот механизм вызван диссоциацией воды и появлением на поверхности значительного количества катионов водорода. Кроме того, перенос заряда может быть связан и транспортом гидроксид-анионов.

## 4. Заключение

Синтезированные биотемплатным методом образцы наноматериалов  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd показали возможность определения довольно низких концентраций водорода при комнатной температуре, поэтому они могут быть использованы для создания сенсоров, не требующих энергопотребления для нагрева.

Несмотря на выбор неводного метода синтеза и минимальное количество гидроксильных групп в составе металлоксидного полупроводника, сопротивление полученного сенсора существенно зависит от влажности, поэтому практическое применение соответствующего газоаналитического прибора возможно только с комбинации с датчиком влажности.

## Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Kul O., Vasiliev A., Shaposhnik A. ... Simonenko E. Novel screen-printed ceramic MEMS microhotplate for MOS sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2024;379(8): 115907. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2024.115907>
2. Shaposhnik A. V., Moskalev P. V., Zviagin A. A. ... Vasiliev A. A. Selective determination of hydrogen sulfide using  $\text{SnO}_2$ -Ag sensor working in non-stationary temperature

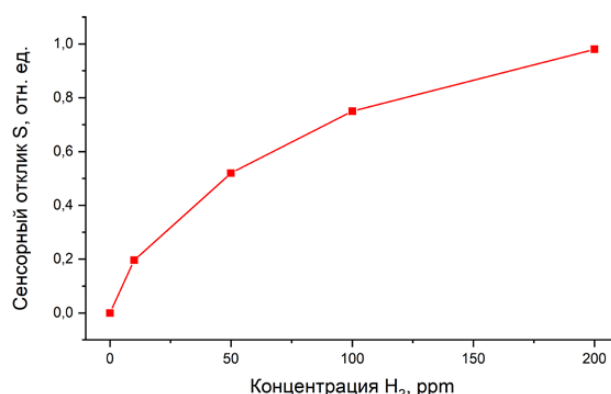


Рис. 4. Зависимость отклика сенсора  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd от концентрации водорода при температуре 25 °C

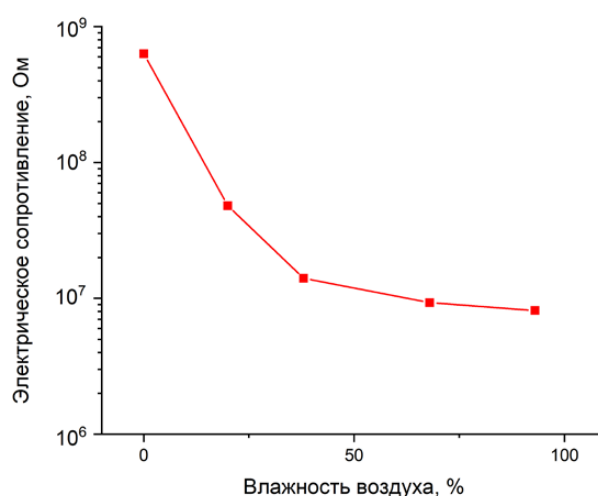


Рис. 5. Зависимость электрического сопротивления сенсора  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd от влажности воздуха при температуре 25 °C

regime. *Chemosensors*. 2021;9(8): 203. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9080203>

3. Cai S., Huang X., Luo M. ... Gao Z. High-performance ammonia sensor at room temperature based on 2D conductive MOF  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ . *Talanta*. 2025;285(11): 127226 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.127226>

4. Xue L., Zhang F., Dang J. ... Wang Q. Room-temperature  $\text{NH}_3$  sensor with ppb detection via AACVD of nanosphere  $\text{WO}_3$  on IO  $\text{SnO}_2$ . *Ceramics International*. 2024;50(8): 47991–47999. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.09.146>

5. Tripathi S., Singh S. P., Tripathi S., Kumar A., Chauhan P.  $\gamma$ - $\text{WO}_3$  decorated MXene: an advanced nanomaterial for room temperature operable enhanced ammonia sensor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2025;705(P1): 135538. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.135538>

6. Zhao W., Yao G., Wu H. ... Yu J. Chemiresistive room temperature  $\text{H}_2\text{S}$  sensor based on  $\text{Cu}_n\text{O}$  nanoflowers fabricated by laser ablation. *Sensors and Actuators B:*

*Chemical*. 2025;423: 136732. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136732>

7. Huang C.-W., Wu C.-Y., Hsueh T.-J. Materials science in semiconductor processing a room temperature ZnO : Ga NWs & NSs / MEMS  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensor. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2025;187(11): 109149. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.109149>

8. Bai H., Feng C., Chen Y.... Guo F. Chemiresistive room temperature  $\text{H}_2\text{S}$  gas sensor based on  $\text{MoO}_3$  nanobelts decorated with  $\text{MnO}_2$  nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2024;420(8): 136468. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136468>

9. Hao X., Xing R. Fabrication of  $\text{MoS}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  heterostructure as an ultrafast and high-sensitivity  $\text{NO}_2$  gas sensor at room temperature. *Materials Letters*. 2024;377(8): 4–7. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2024.137387>

10. Ge C., Ni M., Liu S.,... Liu J. A room-temperature  $\text{NO}_2$  gas sensor based on  $\text{Zn}^{2+}$  doped  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  composites with ultra-high response. *Ceramics International*. 2025;51 (2): 2194–2203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.197>

11. Guo Y.-Y., Zheng X.-H., Bo L.-B., Gu Z.-Q., Zhang C., Liu Y.-F. UV-activated gas sensor based on ordered mesoporous ZnO –  $\text{TiO}_2$  heterogeneous composites for trace  $\text{NO}_2$  detection at room temperature. *Talanta*. 2025;285(10): 127415. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.127415>

12. Yang S., Chen G., Zheng F.... Zhang X. Pd-decorated PdO nanoparticle nanonetworks: a low-cost eye-readable  $\text{H}_2$  indicator with reactivation ability. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022;368(5): 132242. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132242>

13. Wang L., An F., Liu X., Zhang D., Yang Z. Preparation and hydrogen-sensitive property of  $\text{WO}_3$ /graphene/Pd ternary composite. *Chemosensors*. 2023;11(7). <https://doi.org/10.3390/chemosensors11070410>

14. Mokrushin A. S., Nagornov I. A., Gorobtsov P. Y. ... Kuznetsov N. T. Effect of  $\text{Ti}_2\text{CT} \times \text{MXene}$  oxidation on its gas-sensitive properties. *Chemosensors*. 2023;11(1): 13. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11010013>

15. Thathsara T, Harrison C. J., Hocking R. K., Shafiei M. Pd- and PdO-decorated  $\text{TiO}_2$  nanospheres: hydrogen sensing properties under visible light conditions at room temperature. *Chemosensors*. 2023;11(7): 409. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11070409>

16. Kim S.-H., Yun K.-S. Room-temperature hydrogen gas sensor composed of palladium thin film deposited on  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  nanoneedle forest. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2023;376(PA): 132958. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132958>

17. Shrisha Wu, C.-M., Motora K. G., Chen G.-Y., Kuo D.-H., Gultom N. S. Highly efficient reduced tungsten oxide-based hydrogen gas sensor at room temperature. *Materials Science and Engineering: B*. 2023;289: 116285. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116285>

18. Maji B., Barik B., Sahoo S. J.,... Dash P. Shape selective comprehensive gas sensing study of different morphological manganese-cobalt oxide based nanocomposite as potential room temperature hydrogen gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2023;380: 133348. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.133348>

19. Lee J., Kim S. Y., Yoo H. S., Lee W. Pd- $\text{WO}_3$  chemiresistive sensor with reinforced self-assembly for hydrogen detection at room temperature. *Sensors and*

*Actuators B: Chemical*. 2022;368: 132236. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132236>

20. Peng X., Wang Z., Huang P., Chen X., Fu X., Dai W. Comparative study of two different  $\text{TiO}_2$  film sensors on response to  $\text{H}_2$  under UV light and room temperature. *Sensors*. 2016;16(8): 1249. <https://doi.org/10.3390/s16081249>

21. Артамонова О. В., Альмяшева О. В., Миттова И. Ю., Гусаров В. В. Нанокристаллы на основе циркония в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ . Неорганические материалы. 2006;42(10): 1178–1181. <https://doi.org/10.1134/s0020168506100049> Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9274047>

22. Артамонова О. В., Альмяшева О. В., Миттова И. Я., Гусаров В. В. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$ . Перспективные материалы. 2009;1: 91–94. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11779849>

23. Meng F., Li M., Zhang R., Yuan Z. Room temperature n-butanol detection by Ag-modified  $\text{In}_2\text{O}_3$  gas sensor with UV excitation. *Ceramics International*. 2025;51(2): 1764–1773. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.152>

24. Roopa, Kumar Pradhan B., Kumar Mauraya A., Chatterjee K., Pal P., Kumar Muthusamy S. High-sensitive and fast-responsive  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin film sensors for dual detection of  $\text{NO}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  gases at room temperature. *Applied Surface Science*. 2024;678: 161111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161111>

25. Kahandal A., Chaudhary S., Methe S., Nagwade P., Sivaram A., Tagad C. K. Galactomannan polysaccharide as a biotemplate for the synthesis of zinc oxide nanoparticles with photocatalytic, antimicrobial and anticancer applications. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023;253(P3): 126787. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126787>

26. Yan S., Ma S., Xu X.,... Yang H. Synthesis and gas sensing application of porous  $\text{CeO}_2$ -ZnO hollow fibers using cotton as biotemplates. *Materials Letters*. 2016;165: 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.095>

27. Song B. Y., Huang J., Cui Z. Q.... Gao S. Temperature-controlled dual-selectivity nitric oxide/acetone sensor constructed from mesoporous  $\text{SnO}_2$  tubes doped by biomass-derived graphitic carbon. *Applied Surface Science*. 2023;623(3): 157009. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157009>

28. Shaposhnik A. V., Moskalev P. V., Arefieva O. A., Zvyagin A. A., Kul O. V., Vasiliev A. A. Selective determination of hydrogen in a mixture with methane using a single metal oxide sensor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2024;82: 523–530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.07.379>

## Информация об авторах

Шапошник Алексей Владимирович, д. х. н., профессор кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1214-2730>

[a.v.shaposhnik@gmail.com](mailto:a.v.shaposhnik@gmail.com)

Арефьева Олеся Анатольевна, аспирант кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0000-9629-2615>

[behappy.89@mail.ru](mailto:behappy.89@mail.ru)

А. В. Шапошник и др.

Биотемплатный синтез  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd для низкотемпературного сенсора водорода

*Звягин Алексей Алексеевич*, к. х. н., доцент кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-9299-6639>

[a.a.zviagin@rambler.ru](mailto:a.a.zviagin@rambler.ru)

*Брежнев Николай Юрьевич*, к. х. н., старший преподаватель кафедры химии, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3287-8614>

[brezhnevnick@gmail.com](mailto:brezhnevnick@gmail.com)

*Высоцкая Елена Анатольевна*, д. б. н., профессор кафедры процессов и аппаратов перерабатывающих производств, Воронежский государственный аграрный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0009-0005-5992-7139>

[Murka1979@mail.ru](mailto:Murka1979@mail.ru)

*Васильев Алексей Андреевич*, д. т. н., заведующий лабораторией сенсорных систем Государственного университета «Дубна» (Дубна, Московская обл., Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-7416-1638>

[A-A-Vasiliev@yandex.ru](mailto:A-A-Vasiliev@yandex.ru)

*Рябцев Станислав Викторович*, д. ф.-м. н., директор института физики, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7635-8162>

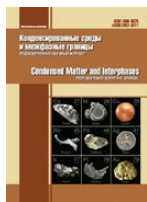
[ryabtsev@phys.vsu.ru](mailto:ryabtsev@phys.vsu.ru)

*Турищев Сергей Юрьевич*, д. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой общей физики и физического материалообразования, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3320-1979>

[tsu@phys.vsu.ru](mailto:tsu@phys.vsu.ru)

*Поступила в редакцию 03.04.2025; одобрена после рецензирования 21.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.12.2025*



## Юбилей

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13343>

## Поздравления профессору А. Г. Сыркову

В. И. Марголин✉

ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
ул. Профессора Попова, д. 5, лит. Ф, Санкт-Петербург 197022, Российская Федерация

### Аннотация

В канун 250-летия первого выпуска инженеров в Санкт-Петербургском горном университете императрицы Екатерины II, 165-летия со дня рождения академика Н. С. Курнакова и 120-летия открытия закона П. П. Веймарна важно не забывать тех, кто сегодня заботится о сохранении исторической памяти об этих знаковых событиях. Профессор А. Г. Сырков, отмечающий семидесятилетие, с его научным коллективом идет своим особым путем. Проводя международные семинары и симпозиумы по актуальной научной тематике «Нанозифика и Наноматериалы» (НН), организаторы обязательно посвящают часть докладов деятельности выдающихся ученых, которые стояли у истоков отечественных научных школ в области материаловедения, нанотехнологии и металлургии.

**Для цитирования:** Марголин В. И. Поздравления профессору А. Г. Сыркову. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(4): 696–702. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13343>

**For citation:** Margolin V. I. Congratulations to professor A. G. Syrkov. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 696–702. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13343>



Профессору Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II, действительному члену РАЕН, организатору и научному руководителю международного симпозиума «Нанозифика и Наноматериалы» Сыркову Андрею Гордиановичу в конце января 2026 г. исполняется 70 лет. Поздравляем его с этой замечательной круглой датой и желаем крепкого здоровья, новых творческих проектов, благополучия, успеха и удачи в научно-образовательной деятельности и в его подвижнических трудах и начинаниях!

Родился 29 января 1956 г. в Ленинграде. В 1979 г. с отличием окончил Ленинградский технологический институт им. Ленсовета (технический университет) и был распределен на должность ассистента кафедры химии твердого тела ЛГУ им. А. А. Жданова. Участь в заочной аспирантуре, досрочно подготовил и защитил кандидатскую диссертацию по специальности «Физическая химия», посвященную поверхностным реакциям химической металлизации кремнезема и гидридполисилоксана (1984). Работа выполнялась под руководством ректора ЛГУ, члена-корреспондента АН СССР В. Б. Алесковского – основателя всемирно известной научной школы в области нанотехнологии методом моле-

✉ Владимир Игоревич Марголин, e-mail: [v.margolin@mail.ru](mailto:v.margolin@mail.ru)

©Марголин В.И., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

кулярного наслаивания и химической сборки твердых веществ, автора «остовой» гипотезы и концепций информационного и квантового синтеза высокоорганизованных веществ и материалов [1, 2]. В 1988 г. Сырков А. Г. возглавил направление ФПК ЛГУ “Научные основы и методы твердотельной технологии”. С 1989 г. – доцент; в 1990 г. получил ученое звание доцента.

В 1996 г. переходит на работу в ЗАО “Металл-Полимер”, где завершает внедрение результатов докторской работы в ЦНИИ КМ “Прометей” и НИИ “Энергосталь”. В 1999 г. в СПбГТИ (ТУ) защищает докторскую диссертацию “Гидридный твердотельный синтез металлических веществ и его основные закономерности” по специальности “Химия и физика поверхности”. В этой работе Сырковым А. Г. сформулировано новое научное направление – влияние восстановителя на строение и реакционную способность дисперсных металлических материалов.

В 1996–2001 г.г. работает заместителем директора по научной работе ЗАО “Металл-Полимер” и по совместительству – директором по науке и развитию ООО “Пимтек” (Санкт-Петербург). Здесь он начинает разрабатывать составы промышленных смазочных материалов, которые прошли многократную апробацию на конвейерах ведущих пивоваренных компаний России. Одновременно возглавляет переподготовку специалистов на ФПК СПбГУ по направлению “Научные основы и методы получения современных детергентов”. В 2001 г. по приглашению профессора Э. И. Богуславского начинает преподавать на кафедре общей и технической физики Санкт-Петербургского государственного горного института (технического университета). На кафедре продолжает исследования и создание новых смазочных и коррозионно-стойких материалов, развивая и дополняя соответствующие разделы физики, физической химии, а также металлургии и материаловедения [3–5].

С 2001 г. А. Г. Сырков активно публикуется в научном журнале “Конденсированные среды и межфазные границы” [6–8]; с 2004 г. – в научно-техническом и производственном журнале “Цветные металлы” [9]. Оба журнала входят в издания ВАК РФ и в международную цитатно-аналитическую базу Scopus. В 2005 г. по инициативе профессора И. Н. Белоглазова (1950–2011) и руководства Издательского дома “Руда и Металлы” становится членом редсовета специального тематического выпуска “Наноструктурированные металлы и материалы”, издаваемого на базе

журналов “Цветные металлы” и “Non-ferrous Metals” (Москва) [10, 11]. В 2012–2021 г.г. – член редколлегии научного журнала “Записки Горного института” (издание ВАК и журнал 1-го квартала в базе Scopus). В 2013–2017 г.г. – член редколлегии научного журнала “Smart Nanocomposites”; с 2018 г. – член редколлегии журнала “Smart Nanocomposites Letters” (США). Сырков А. Г. является рецензентом статей в следующих журналах: Записки Горного института (Journal of Mining Institute); Цветные металлы (Tsvetnye Metally); Конденсированные среды и межфазные границы (Condensed Matter and Interphases); Известия вузов (Izvestiya VUZ); Физика и химия стекла (Glass Physics and Chemistry); Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования (Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques).

В 2003 г. Сырков А. Г. переходит по конкурсу с должности доцента на должность профессора; в 2006 г. получает ученое звание профессора по кафедре общей и технической физики (ОТФ). В 2003 г. организует научный семинар “Нанопизика и Наноматериалы” и становится его научным руководителем. С 2013 г. по распоряжению ректора Горного университета (СПГУ) семинар официально получает статус международного семинара (симпозиума) [12–14].

На проводимом ежегодно симпозиуме “Нанопизика и Наноматериалы” (НиН) не только происходят традиционные обмен научно-технической информацией, дискуссии по докладам, а также апробация материалов будущих кандидатских и докторских диссертаций. За 22 года работы симпозиума на его пленарных, секционных заседаниях и круглых столах доложили результаты своих исследований сотни соискателей ученой степени из МГУ, СПбГУ, ВГУ, Петрозаводского госуниверситета, ЛГТУ, ВГТУ, СПбПУ, СПбГТИ (ТУ), СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, РГПУ им. А. И. Герцена, БГТУ (Беларусь), из университетов Китая, Египта, Вьетнама, из академических институтов России, Беларуси, Азербайджана (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ИМЕТ УрО РАН, ИХС РАН, ИВС РАН, ИГ КарНЦ РАН, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Институт металлополимерных систем НАН Беларуси и др.) Среди организаций, представлявших свои доклады на симпозиуме НиН, следует отметить также Принстонский университет, Университет Западной Вирджинии (США), Университет Кампинас (Бразилия), компанию IMC Montan (Великобритания), компанию Boreq (Финляндия).

Самой главной и отличительной особенностью симпозиума НиН, проводимого под руководством А. Г. Сыркова, является то, что часть докладов на заседаниях всегда посвящается памятным датам и великим ученым, которые внесли решающий вклад в формирование знаменитых отечественных научных школ в области металлургии, материаловедения, нанотехнологии, а также физики, химии и технологии низкоразмерных структур и материалов. В представленных на эту тему докладах обязательно анализируются не только биографические данные ученых, но и связь с современными исследованиями, реальные направления развития трудов этих ученых в XXI веке [14–16]. Состав авторов цитируемых работ ясно показывает, что в их создании активно участвуют студенты и аспиранты Горного университета. Ведущий профессор кафедры ОТФ А. Г. Сырков каждый семестр читает курсы лекций по физике и нанотехноло-

гии примерно двум сотням студентов. В результате эти студенты знают, кто такие Н. С. Курнаков, П. П. Веймарн, В. Б. Алесковский, Л. А. Сена, И. Н. Белоглазов и что названные ученые сделали для приоритета российской науки. Эта миссия симпозиума НиН и лекций профессора Сыркова крайне важна сегодня для патриотического воспитания молодого поколения.

В 2008 г. А. Г. Сыркова избирают членом-корреспондентом РАЕН, в 2012 г. – действительным членом РАЕН по горно-металлургической секции. В настоящее время Сырков Андрей Гордианович – научный руководитель по направлению “Нанотехнологии” Горного университета, эксперт ЮНЕСКО, НИЦ “Курчатовский институт” (Москва), лондонского Института материалов, минералов и горного дела (ИОМЗ). В 2024 г. стал членом секции Наук о материалах Санкт-Петербургского отделения РАН (по приглашению академика В. Я. Шевченко). А. Г. Сырков – признан-



Профессор Сырков А. Г. со своим научным коллективом-командой, которая организует и проводит Международный симпозиум “Нанофизика и Наноматериалы” (с 2003 г.)

ный специалист в области физики, химии и технологии поверхности металлов [17–19]. Разработал теорию и запатентованные методы твердотельного гидридного синтеза наноструктурированных металлических материалов и наслаивания разноразмерных молекул четвертичных аммониевых соединений на металлах [8, 20, 21]. Имеет оригинальные работы в области нелинейных свойств поверхностно-модифицированных металлов [3, 14, 28]. Разработки Сыркова А. Г. и его учеников внедрены на десяти предприятиях минерально-сырьевого сектора России и Беларуси с суммарным экономическим эффектом более 100 млн. руб/год [3, 5, 14].

Помимо активной научно-организационной работы, Сырков А. Г. ведет интенсивную научную деятельность вместе со своими аспирантами, студентами и преподавателями – молодыми кандидатами наук [3, 15, 16] (см. также фото коллектива). Профессор Сырков А. Г. возглавляет научное направление Горного университета мирового уровня “Наноструктурированные высокогидрофобные металлы и твердотельные методы их получения” [14, 17, 23]. Под его руководством в последние годы выполнялись проекты № 5279 и № 8635 по тематическому плану фундаментальных исследований в рамках госзаданий Минобрнауки России, хоздоговор № 18017 с компанией GMS (Москва); научный коллектив участвовал в исполнении ряда госконтрактов (2012–2020 г.г.) и в исследованиях по гранту Фонда содействия инновациям по договору № 16679ГУ/2021 в 2021–2023 г.г. [23, 24]. А. Г. Сырков – соавтор более 220 научных работ, 8 монографий, 15 учебных пособий и 17 изобретений. Возглавленный им творческий коллектив был признан победителем конкурса и обладателем двух премий от Международного фонда “Поколение” в номинации “Лучший научный коллектив в области изучения наноматериалов и нанотехнологий”. А. Г. Сырков подготовил к защите 3 докторов и 15 кандидатов наук, включая двух иностранцев.

Успешная деятельность по руководству аспирантами в 2021–2024 г.г. неоднократно отмечена благодарностями и премией от руководства Санкт-Петербургского горного университета. По книгам и учебным пособиям по нанотехнологии, написанным Сырковым, учатся студенты и аспиранты не только в СПбГУ, но и в СПбГТИ (ТУ) и СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. В 2019 г. университет “ЛЭТИ” закупил в издательстве СПбПУ дополнительный тираж книги Сырков А. Г. [25], посвященной фи-

зике поверхности и законам П. П. Веймарна. Сейчас по этой книге обучаются студенты “ЛЭТИ” из 11 групп, в том числе, которые специализируются по кафедре Микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры. Руководство СПбГУ и автор книги получили благодарность на официальном бланке от проректора “ЛЭТИ”.

На Международном симпозиуме НиН, организованном А. Г. Сырковым, где он является сопредседателем оргкомитета, помимо сообщений молодых ученых, прозвучало немало содержательных пленарных докладов: профессора Наканиши Й. (Университет Шизуока, Япония); Кагановича И. (Принстонский университет, США); Бржезинской М. (Гельмгольц Центр, Германия); члена-корреспондента НАН Беларуси Прокопчука Н. Р.; Салтыкова С. Н. (НЛМК); Рожковой Н. Н. (ИГ КарНЦ РАН); Пака В. Н.; Барбина Н. М. (ИМЕТ УрО РАН) и др. Особо следует отметить апробацию материалов научного открытия (диплом № 509), проведенную на НиН профессором А. С. Мустафаевым [17, 23].

Научный уровень докладов на НиН таков, что статьи и главы по их материалам публикуются в изданиях, входящих в базу Scopus [18, 26, 27], включая высококвартильные журналы [28–30]. Эти материалы находятся в мировом тренде передовых исследований в области нанотехнологии, нанoeлектроники [31–33] и соответствующих фундаментальных исследований [34–36]. Посвящая доклады и статьи юбилеям со дня рождения Н. С. Курнакова, П. П. Веймарна, В. Б. Алесковского, К. Ф. Белоглазова, И. Н. Белоглазова [14, 16, 23], участники симпозиума НиН вносят неоценимый вклад в сохранение исторической памяти о представителях лучших отечественных научных школ в области металлургии, нанотехнологии и материаловедения [37]. По инициативе членов Оргкомитета НиН из СПбГТИ (ТУ) с 2021 г. на ежегодных заседаниях симпозиума вручается специальный приз имени профессора П. П. Веймарна для выдающихся ученых в области нанотехнологий. Надо подчеркнуть объективность отбора лауреатов Оргкомитетом НиН под руководством Сыркова А. Г. В год вручения приза его обладатели, как правило, независимо получали подтверждение своих заслуг от других (научных или государственных) структур. Так, Сычев М. М. в 2022 г., помимо приза, получил премию имени академика Гребенщикова от Президиума РАН; Прокопчук Н. Р. в 2023 г. получил орден Трудовой славы от Президента Беларуси; Рожкова Н. Н. (лауреат НиН в

2024 г.) в 2025 г. получила почетное звание “Заслуженный деятель науки Республики Карелия”.

Особо надо отметить достижения нашего юбиляра профессора Сыркова А. Г. в изучении историографии наноматериалов и в доказательстве приоритета российской науки (в лице профессора П. П. Веймарна) в области нанотехнологии. Редакция Большой российской энциклопедии (БРЭ) в 2023 г. обратилось к нам с Андреем Гордиановичем с просьбой написать статью про научную деятельность профессора Горного института (СПГИ) Петра Веймарна. Мы предоставили столько материала, что получилось в финале 3 статьи. Одну из них, наиболее подробную по заданной теме, представил лично А. Г. Сырков [38]. Эта статья получила высочайшую оценку Редакции химических наук БРЭ. Учитывая и другие труды юбиляра в этом направлении [15, 23, 25] (всего у него о П. П. Веймарне 20 работ), можно сказать следующее. К концу 2025 г. А. Г. Сырков сформировался как уникальный специалист, возможно, единственный в мире, который так владеет пониманием сущности научного наследия П. П. Веймарна, включая физико-химический смысл работ Веймарна и вопросы историографии. Сырков А. Г. сегодня, по-видимому, наиболее точно знает детали деятельности Веймарна на трех этапах жизни последнего (в Санкт-Петербурге, в Екатеринбурге и в Японии), а также связь и преемственность с работами Н. С. Курнакова, И. Ф. Шредера, Вольфганга Оствальда (Германия), В. Б. Алесковского и других известных ученых. Сказывается высокий профессионализм в области физикохимии получения наноматериалов и то, что юбиляр как следует из сказанного выше, остается действующим ученым в той теме, которой занимался Веймарн [15]. Это выгодно отличает труды Сыркова А. Г. от работ историографов, которые, в основном, отслеживают хронологию событий в жизни того или иного ученого.

В своей статье на 60-летие профессора Сыркова А. Г. [19] мы писали о некоторых увлечениях юбиляра и о традициях празднования им дня рождения. Хотим подтвердить, что Андрей Гордианович по-прежнему интересуется вместе с братом историей своего рода. Род очень интересный: предки Иван, Федор, Дмитрий Сырковы в XVI веке построили по повелению царя (или сами выступили меценатами строительства) более 20 знаменитых церквей в Великом Новгороде, Тихвине и других городах [24]. Сырков Афанасий Константинович, ученый-кора-

блестроитель и дядя Сыркова А. Г., по данным биографического справочника, выпущенного к 300-летию Санкт-Петербурга [39], вошел в тысячу самых популярных петербуржцев (ленинградцев) XX века. Сырков А. К. – кавалер ордена Ленина, лауреат Государственной премии в области науки и техники, автор книг и учебников по строительству судов и верфей, всегда служил для Сыркова А. Г. примером отношения к делу. Другой пример для Андрея Гордиановича – отец, Гордиан Константинович, морской офицер, который за безупречную службу на кораблях Балтийского и Северного флотов получил 18 государственных наград (медали и нагрудные знаки). Сырков А. Г. по-прежнему, если позволяет погода, в день рождения совершает лыжный пробег по парку Александрино. Из-за локдауна в 2021/22 годах петля стал меньше, чем раньше [24], но делает это с удовольствием. К наступившей его круглой дате относится не без иронии, как к счету 7:0 в пользу юбиляра и его семьи. Поскольку автор этой статьи вплотную приближается к отметке “8:0”, то имеет права сказать юбиляру, что плодотворное время для написания книг и интересной работы еще не кончилось. Остается пожелать Андрею Гордиановичу крепкого Здоровья и чтобы его сыновья радовали папу больше, чем раньше!

В качестве основных выводов по статье можно отметить следующее. Профессор Сырков А. Г. подошел к своей очередной круглой дате с хорошими результатами и достижениями в научной и образовательной деятельности. Особый вклад в науку о нанотехнологиях и наноструктурированных металлических материалах связан с созданием теории, разработкой технологии и внедрением высокогидрофобных, коррозионно-стойких дисперсных материалов с антифрикционным эффектом поверхности. Научно-организационная, общественная и преподавательская деятельность характеризуется успешной подготовкой кандидатов и докторов наук для минерально-сырьевого комплекса Союзного государства, высокопрофессиональным доказательством приоритета российской науки в нанотехнологии, что дает молодому поколению возможность лучше знать свои “корни” и эффективнее развивать наработки великих ученых-предшественников.

*Редакция журнала «Конденсированное состояние и межфазные границы» присоединяется к поздравлениям и пожеланиям успехов во всех начинаниях.*

нениях нашего большого друга и искренне уважаемого профессора Андрея Гордиановича Сыркова

### Список литературы

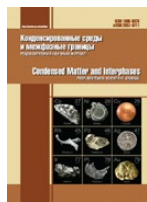
1. Алесковский В. Б. *Химия надмолекулярных соединений*. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ, 1996. 256 с.
2. Алесковский В. Б. Квантовый синтез. *Журнал прикладной химии*. 2007;80(1): 1761–1767. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9916550>
3. Сырков А. Г., Фадеев Д. В., Тарабан В. В., Силиванов М. О. Количественная оценка нелинейных эффектов в зависимости интегрального показателя трения трибо-системы от водоотталкивающих свойств металла-наполнителя. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(2): 215–219. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21785803>
4. Syrkov A. G., Silivanov M. O., Sychev M. M., Rozhkova N. N. Alteration of the acid-base properties of the oxidized surface of disperse aluminum during the adsorption of ammonium compounds and the antifriction effect. *Glass Physics and Chemistry*. 2018;44(5): 474–479. <https://doi.org/10.1134/s1087659618050206>
5. Syrkov A. G., Prokopchuk N. R. Dispersed iron obtaining by the method of solid state hydride synthesis and the problem of hydrophobicity of metal. *CIS Iron and Steel Review*. 2021;21(1): 16–22. <https://doi.org/10.17580/cis-ir.2021.01.03>
6. Сырков А. Г., Махова Л. В., Корсаков В. Г. Влияние восстановителя на состояние атомов в поверхностном слое и химическую устойчивость образующегося металла. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2001;3(4): 323–326.
7. Сырков А. Г., Плескунов И. В., Кавун В. С., Тарабан В. В., Кущенко А. Н. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при взаимодействии с парами воды. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 146–154. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/725>
8. Сырков А. Г., Кабиров В. Р., Помогайбин А. П., Нго К. К. Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств металлов, поверхностно-модифицированных аммониевыми и кремнийорганическими соединениями. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 282–290. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3478>
9. Сырков А. Г. Новые пути и фундаментальные основы нанотехнологии металлов. *Цветные металлы*. 2004;4: 67–71. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=19019087>
10. Сырков А. Г. Методы физики и химии — в получении наноструктурированных металлов и в нанотрибологии. *Цветные металлы*. 2005;9: 12–18. Режим доступа: <https://www.rudmet.ru/journal/1073/article/17492/>
11. Beloglazov I. N., Syrkov A. G. Nano-structured metals and materials: urgency of problems and availability of investigations. *Non-ferrous Metals*. 2006;4: 3–4.
12. Сырков А. Г. Всероссийский семинар с международным участием «Нанозифика и Наноматериалы». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014;16(1): 103–110. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?edn=schkst>
13. Сырков А. Г. Международный семинар-симпозиум «Нанозифика и наноматериалы». *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 159–165. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946639>
14. Сырков А. Г., Маховиков А. Б., Томаев В. В., Тарабан В. В. Приоритет в области нанотехнологий Горного университета в Санкт-Петербурге – современного центра разработки новых наноструктурированных металлических материалов. *Цветные металлы*. 2023;8: 5–13. <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.08.01>
15. Syrkov A. G., Kushchenko A. N., Maslennikov A. A., Professor P. P. Weimarn, founder of the science of nanotechnology: development of works in the field of nanodispersed metals production. *Non-ferrous Metals*. 2024;1: 63–71. <https://doi.org/10.17580/nfm.2024.01.10>
16. Syrkov A. G., Kushchenko A. N., Yachmenova L. A., Bogopriimtseva M. A. Metallurgists K. F. Beloglazov I. N. Beloglazov and nanotechnologies. *Non-ferrous Metals*. 2025;1: 99–108. <https://doi.org/10.17580/nfm.2025.01.13>
17. Попова А. Н., Клименков Б. Д., Грабовский А. Ю. Научная школа плазменных нанотехнологий и энергетики Горного университета. *Известия вузов. ПНД*. 2021;29(2): 317–336. <https://doi.org/10.18500/0869-6632-2021-29-2-317-336>
18. Сохович Е. В., Томаев В. В., Тарабан В. В., Плескунов И. В. Совершенствование золь-гель синтеза гидрогеля WO<sub>3</sub> для получения электрохромных пленок. *Цветные металлы*. 2023;8: 39–43. <https://doi.org/10.17580/tsm.2023.08.07>
19. Марголин В. И., Томаев В. В. Поздравляем профессора А. Г. Сыркова. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 166–168. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=25946640>
20. Сырков А. Г., Кущенко А. Н., Силиванов М. О., Тарабан В. В. Наноструктурное регулирование гидрофобности и поверхностных свойств никеля и железа методами твердотельного восстановления и модифицирования. *Цветные металлы*. 2022;5: 54–59. <https://doi.org/10.17580/tsm.2022.05.07>
21. Белоглазов И. Н., Сырков А. Г. *Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов*. СПб: СПбГУ; 2011. 72 с.
22. Сырков А. Г. *Нанотехнология и нелинейность свойств наноматериалов*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та; 2015. 188 с.
23. Сырков А. Г., Кущенко А. Н., Силиванов М. О. *Нанотехнология и наноматериалы. Значение и развитие трудов Курнакова и Веймарна*. СПб.: Политех-Пресс; 2022. 240 с.
24. Петров Д. А., Сырков П. Г. *Строительство и служение Сырковых*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2016. 256 с.
25. Сырков А. Г. *Элементы физики поверхности и нанотехнология. Учение и законы Веймарна*. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2018. 207 с.
26. *New Materials: Preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2020. 249 p.
27. *Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. New York: Nova Science Publishers, Inc.; 2019. 308 p.

28. Пак В. Н., Лапатин Н. А., Пронин В. П. Ячменова Л. А. Получение и электронная эмиссия планарных структур металлической меди на пористой керамической подложке. *Цветные металлы*. 2021;5: 55–58. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.05.06>
29. Тупик В. А., Потапов А. А., Марголин В. И., Кострин Д. К. Применение дугового разряда для нанесения металлических наноразмерных пленок. *Цветные металлы*. 2021;6: 55–59. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.06.08>
30. Mustafaev A. S., Grabovskiy A. Y., Sukhomlinov V. S., Shtoda D. V. Technology for monitoring the surface emission inhomogeneity in plasma electronics devices. *Journal of Applied Physics*. 2024;20: 1–12. <https://doi.org/10.1063/5.0233459>
31. Latif W. A., Al-Owaidi M. N. Review article: sol-gel method, “synthesis and applications”. *World Journal of Advanced Engineering Technology and Science*. 2023;8(2): 160–166. <https://doi.org/10.30574/wjaets.2023.8.2.0071>
32. Trandsekaran P., Su C.-H., Liu Y.-H., Lu K.-L. Hydrophobic metal-organic frameworks and derived composites for microelectronic applications. *Chemistry – A European Journal*. 2021;23: 16543–16563. <https://doi.org/10.1002/chem.202100241>
33. Wei. T., Dang S. X. Direct laser texturing technique for metal surfaces to achieve superhydrophobicity. *Materials Today Physics*. 2022;3: 100651. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100651>
34. Cai Y., Michiels R., De Luca F., ... Gerritis N. Improving molecule-metal surface reaction networks using the meta-generalized gradient approximation: CO<sub>2</sub>, hydrogenation. *Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterial Interfaces*. 2024;128: 8611–8620. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c01110>
35. Sergeev V. V., Cheremisina O. V., Fedorov A. T., Gorbacheva A. A., Balandinsky D. A. Interaction features of sodium oleate and oxyethylated phosphoric acid esters with the apatite surface. *ACS Omega*. 2022;7(3): 3016–3023. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06047>
36. Cheremisina O. V., Gorbacheva A. A., Balandinsky D. A., Luo Yunizhou, Ponomareva M. A. Synergetic effect of a mixture of ethoxyphosphoric esters and sodium oleate in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024;685: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133314>
37. Борзенков В. Т., Бричкин В. Н. Международный Центр компетенций в горнотехническом образовании под эгидой ЮНЕСКО и его миссия в сфере образования, науки и культуры. *Горный журнал*. 2025;8: 4–13. <https://doi.org/10.17580/gzh.2025.08.01>
38. Веймарн Пётр Петрович фон. *Большая российская энциклопедия*. Режим доступа: <https://bigenc.ru/c/veimarn-piotr-petrovich-fon-b63837>
39. Доценко В. Д., Миронов В. Ф. *Знаменитые люди Санкт-Петербурга: Биографический словарь*. СПб: Изд-во «Д.А.Р.К.»; 2003. 368 с.

### Информация об авторе

Марголин Владимир Игоревич, д.т.н., профессор, профессор кафедры микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры, академик Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” (Санкт-Петербург, Российская Федерация).  
<https://orcid.org/0000-0002-6322-0727>  
[v.margolin@mail.ru](mailto:v.margolin@mail.ru)

Поступила в редакцию 01.12.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.



## Аннотации на английском языке

### Review

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13252>

#### **The role of polymeric surfactants in enhanced oil recovery: a review**

G. A. Ahmadova<sup>1</sup>, R. A. Rahimov<sup>1,2,3</sup>, A. Z. Abilova<sup>1</sup>, Sh. M. Nasibova<sup>1</sup>, Kh. A. Mammadova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, 30 Hojaly ave., AZ 1025, Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Baku Engineering University, 120 Hasan Aliyev st., Baku, Absheron AZ0101, Azerbaijan

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, School of Engineering and Applied Science, Khazar University, 41 Mahsati st., Baku AZ 1096, Azerbaijan

#### **Abstract**

**Objective of the article:** The continuously increasing demand for oil and petroleum products necessitates the further development of enhanced oil recovery (EOR) methods, including physicochemical techniques such as polymer flooding. Currently, billions of tons of oil remain dispersed and scattered within water-flooded reservoirs. This article provides a review of the literature on the synthesis and application of surfactant solutions and their mixtures with various components (polymers, salts, acids, etc.) in EOR processes.

**Experimental section:** The use of surfactants contributes to reducing interfacial tension and increasing wettability. Polymeric surfactants represent a promising alternative to modern systems employed in chemical EOR. They can combine the necessary rheological and interfacial properties in a single component, whereas typically, this requires mixtures of several chemical substances. Improved flooding properties using polymeric surfactants are essential for recovering residual oil. In addition to their unique characteristics, it is important to ensure synergy between the surfactant or polymer and other components that meet strict technical requirements. Furthermore, EOR based on polymeric surfactant systems is technologically compatible with conventional water flooding and does not require significant capital investment.

**Conclusions:** It should be noted that numerous studies have been devoted to the processes of EOR. The presented article emphasizes the efficiency and feasibility of using surfactants based on the results of tests studying the physicochem.

**Keywords:** Enhanced oil recovery; Polymer surfactant; Ionic liquid; Surface tension; Wettability

**For citation:** Ahmadova G. A., Rahimov R. A., Abilova A. Z., Nasibova Sh. M., Mammadova Kh. A. The role of polymeric surfactants in enhanced oil recovery: a review. *Condensed*

Review article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

#### **Azeotropism of clathrate hydrates: a brief overview**

N. A. Shostak

Kuban State Technological University, 2 Moskovskaya st., Krasnodar 350072, Russian Federation

Kuban State University, 149 Stavropolskaya st., Krasnodar 350040, Russian Federation

Kuban State Medical University, 4 Mitrofana Sedina st., Krasnodar 350063, Russian Federation

#### **Abstract**

**Objectives:** The objective of this work was to provide a review of the specific features of azeotropism manifestation in hydrate-forming mixtures. The physical basis of azeotropic behavior in clathrate hydrates and its relation to molecular structures and intermolecular forces are analyzed. The influence of hydrate system stability on azeotropic properties is considered, along with the effects of individual component characteristics such as molecular size and structure on azeotropy.

**Experimental:** Experimental methods for identifying azeotropy in clathrate hydrates are reviewed. Computational approaches to determining the azeotropic point are analyzed, and theoretical predictions are compared with experimental data for known azeotropic hydrates. A concise overview of hydrate-forming mixtures exhibiting azeotropic behavior is also presented.

**Conclusions:** Possible applications of azeotropic behavior in hydrate systems are discussed, highlighting its significant potential in practical and industrial contexts.

**Keywords:** Azeotropism, Azeotropic behavior, Azeotropic mixture, Clathrate hydrates, Hydrate-forming

**For citation:** Shostak N. A. Shostak N. A. Azeotropism of clathrate hydrates: a brief overview. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 547–554. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13253>

## Original articles

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13254>

### Structural, optical and magnetic properties of $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$ nanoparticles prepared by simple co-precipitation route

Le Ngoc Khanh Nhu<sup>1</sup>, Nguyen Thi Thu Trang<sup>1</sup>, Nguyen Hoang Huy<sup>1</sup>, Tran Dinh Trinh<sup>2</sup>, Ngoc Anh Vu Thi<sup>3,4</sup>, Nguyen Anh Tien<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Ho Chi Minh City University of Education, No. 280 An Duong Vuong st., Ho Chi Minh City 700000, Vietnam

<sup>2</sup>VNU Key Laboratory of Advanced Materials for Green Growth, University of Science, Vietnam National University, No. 19 Le Thanh Tong st., Hoan Kiem, Hanoi 120000, Viet Nam

<sup>3</sup>Laboratory of Advanced Materials Chemistry, Institute for Advanced Study in Technology, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>4</sup>Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam

#### Abstract

**Objectives:** Nanoparticles of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ , and  $0.1$ ) were successfully synthesized by simple co-precipitation method.

**Experimental:** Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) images revealed europium-doped cobalt spinel ferrite nanoparticles formed after calcination of the precursor at  $900^\circ\text{C}$  for 1 h, with sizes of approximately 20–40 nm. Energy dispersive X-ray spectra (EDXS) confirmed the presence of Co, Fe, Eu, and O elements with no evident of impurities. Results calculated from powder X-ray diffraction (PXRD) data show that the average crystallite size and lattice parameters decrease with increasing europium content.

**Conclusions:** The doping of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the cobalt ferrite structure affects the optical and magnetic properties of the substrate material. In this case, the values of band gap energy ( $E_g$ ), coercivity ( $H_c$ ) and remanent magnetization ( $M_r$ ) increase with increasing concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  ion, while optical absorption and saturation magnetization exhibit an opposite trend. The excellent optical and magnetic properties of un-doped and Eu-doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles suggest great potential for applications related to optics and magnetism.

**Keywords:** Co-spinel, nanoparticles, Eu-doping, Co-precipitation, Optical property, Magnetic parameters

**For citation:** Le N. K. N., Nguyen T. T. T., Nguyen H. H., Tran D. T., Vu T. N. A., Nguyen A. T. Structural, optical and magnetic properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_4$  nanoparticles prepared by simple co-precipitation route. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 555–564. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13254>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13293>

### Phase equilibria and some properties of solid solutions of $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$ and $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$ systems

O. M. Aliev<sup>1</sup>, D. S. Azhdarova<sup>1</sup>, R. M. Agayeva<sup>2</sup>, V. M. Ragimova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, 113 H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan,

<sup>2</sup>Azerbaijan State Pedagogical University, 68 U. Hajibeyli st., Baku AZ-1000, Azerbaijan

#### Abstract

**Objectives:** In connection with the transition to green energy, the search for, synthesis of, and investigation into alternative energy sources and the materials required for them are of great importance. One of the methods for obtaining such promising materials is the study of phase diagrams between isostructural compounds. In this regard, phase equilibria in the  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  systems were investigated using physicochemical analysis methods (DTA, XRD, measurements of microhardness and density), and their phase diagrams were constructed.

**Conclusions:** It has been established that the specified systems are quasi-binary and are characterized by the formation of continuous substitution-type solid-solution areas. The solid solutions  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  and  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$  crystallize in the orthorhombic crystal system and belong to the  $\text{EuGa}_2\text{S}_4$  structural type. Their unit-cell parameters vary within the following ranges:  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$   $a = 20.745$ – $20.706$  Å;  $b = 20.464$ – $20.380$  Å;  $c = 12.236$ – $12.156$  Å;  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$   $a = 21.722$ – $21.782$  Å;  $b = 21.202$ – $21.350$  Å;  $c = 12.3047$ – $12.390$  Å; Space group:  $Fddd$ ,  $Z = 32$ . Several physicochemical properties of the  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  and  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ga}_2\text{Se}_4$  solid solutions have been investigated.

**Keywords:** System, Solid solution, Unit cell, Lattice parameter, Phase diagram

**For citation:** Aliev O. M., Azhdarova D. S., Agayeva R. M., Ragimova V. M. Phase equilibria and some properties of solid solutions of  $\text{PbGa}_2\text{S}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{S}_4$  and  $\text{PbGa}_2\text{Se}_4$ – $\text{SmGa}_2\text{Se}_4$  systems. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 565–572. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13293>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13294>

### Study of the influence of the nature and concentration of the solubilizer on the process of formation of solid dispersions of chloronitrophenol

A. S. Belenova<sup>1</sup>, Yu. A. Polkovnikova<sup>1</sup>, A. I. Slivkin<sup>1</sup>, V. N. Semenov<sup>1</sup>, S. I. Vasilieva<sup>1</sup>, A. A. Golovina<sup>1</sup>, I. A. Saranov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State University of Engineering Technologies, 19 Revolution Avenue, Voronezh 394036, Russian Federation

#### Abstract

**Objectives:** The aim of the work was to study the influence of surfactants on the release and solubility of chloronitrophenol (CNP) from solid dispersions in water. The object of study was a solid dispersion of chloronitrophenol with PEG 1500.

**Experimental:** The concentration of the pharmaceutical substance in solutions was determined spectrophotometrically at a wavelength of 410 nm. The study of the solubility and dissolution rate of pharmaceutical substances (PS) in the form of powder and in the composition of solid dispersed systems (SDS) was carried out according to the method proposed by I. I. Krasnyuk. The study of the optical properties of solutions of the initial compounds and solid dispersions was carried out using the method described in the study of V. V. Grikh. IR spectroscopy, differential scanning calorimetry, and electron microscopy were used for investigation of SDS.

**Conclusions:** The influence of solubilizers on the process of formation of solid dispersions of chloronitrophenol was studied. It has been shown that the presence of solubilizers allows the use of lower concentrations for the carrier when obtaining solid dispersed systems of chloronitrophenol. The conducted complex of physicochemical methods of analysis allows us to more accurately explain the phenomenon of increasing the solubility and dissolution rate of PS from solid dispersions in the presence of a solubilizer. Based on the conducted studies, it can be concluded that the production of solid dispersions based on a carrier polymer in the presence of a solubilizer allows to reduce or

completely eliminate the crystallinity of the pharmaceutical substance, converting it into an amorphous state. The presence of the phenomenon of light scattering and the opalescent Faraday-Tyndall cone in solutions containing solid dispersions of CNP confirmed the assumption about a colloidal-dispersed state of the pharmaceutical substance in water when dissolving CNP from solid dispersions.

**Keywords:** Chloronitrophenol, Solid dispersions, Solubility, Crystallinity

**Funding:** The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 24-25-20015, <https://rscf.ru/project/24-25-20015/>

**Acknowledgements:** IR spectroscopy studies were conducted at the Voronezh State University Center for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University. Differential scanning calorimetry were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use “Experiential Center” of Voronezh State University of Engineering Technologies.

**For citation:** Belenova A. S., Polkovnikova Yu. A., Slivkin A. I., Semenov V. N., Vasilieva S. I., Golovina A. A., Saranov I. A. Study of the influence of the nature and concentration of the solubilizer on the process of formation of solid dispersions of chloronitrophenol. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 573–580. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13294>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

### Redox sorption of oxygen by Pd- and Cu-containing nanocomposites in the over-limiting current mode of electrochemical polarization

D. D. Vakhnin<sup>1</sup>, T. E. Fertikova<sup>2</sup>, N. A. Zheltoukhova<sup>1</sup>, T. A. Kravchenko<sup>1</sup>, O. A. Kozaderov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Voronezh State Medical University named after N. N. Burdenko, 12 Studencheskaya st., Voronezh 394036, Russian Federation

#### Abstract

**Objectives:** Palladium- and copper-containing nanocomposites have been synthesized with different capacities for a metal component chemically deposited in a macroporous sulfocation exchange matrix.

**Experimental:** It has been revealed that in the over-limiting mode of electrochemical polarization, the reduction of oxygen dissolved in water on a palladium-containing nanocomposite proceeds by a catalytic mechanism. In addition to the targeted O<sub>2</sub> cathodic reduction process, adsorbed hydrogen is formed, which reacts catalytically with oxygen, which contributes to an additional decrease in O<sub>2</sub> concentration. It was found that in the over-limiting polarization mode of the Pd-containing nanocomposite, the oxygen concentration decreases significantly compared to the limiting mode.

**Conclusions:** The specific amount of absorbed oxygen increases with a decrease in the content of the deposited metal, which is associated with the high adsorption capacity of atomic hydrogen by weakly associated palladium nanoparticles. When using copper instead of palladium, the effectiveness of water deoxygenation decreases.

**Keywords:** Nanocomposite metal-ion exchange materials, Redox sorption, Deoxygenation of water

**Funding:** The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2025–2027, project No. FZGU-2025-0001.

**For citation:** Vakhnin D. D., Fertikova T. E., Zheltoukhova N. A., Kravchenko T. A., Kozaderov O. A. Redox sorption of oxygen by Pd- and Cu-containing nanocomposites in the over-limiting current mode of electrochemical polarization. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 581–591. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13296>

Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

### Simulation of a non-stationary electrochemical process on rough electrodes under mixed kinetic-diffusion control

F. A. Vdovenkov, A. N. Kolosov, G. A. Kuzmenko, O. A. Kozaderov

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

#### Abstract

**Objectives:** In this work, the effect of electrode surface roughness on the rate of a transient electrochemical process under mixed transport-kinetic control is established. A mathematical model of the electrochemical process occurring on an electrode with a rough surface and characterized by a different ratio of the rate constant of the charge transfer stage and the coefficient of non-stationary bulk diffusion is constructed.

**Experimental:** Using the numerical method of finite element modeling, chronoamperograms of a transient electrochemical process were obtained under conditions of mixed transport and kinetic control on electrodes with different surface profiles defined by harmonic and fractal functions. The transient “roughness function - time” curves are calculated and the boundaries of the transition region are determined, within which it varies from the roughness factor to unity. It is found that the shape of the chronoamperogram depends in a complex way both on the geometric characteristics of the rough surface and on the ratio of the diffusion-kinetic parameters of the process. With relatively short durations, the gross process rate is equal to the charge transfer rate at a given potential and is proportional to the roughness factor. With relatively long durations, the chronoamperogram transforms into a current decay curve of the diffusion-controlled process, while the effect of roughness is nonlinear in this case and manifests itself only with relatively short process durations. Under these conditions, the thickness of the diffusion layer is much smaller than the size of the irregularities, and the rate of the process on the rough electrode is proportional to the true surface area and roughness factor.

**Conclusions:** The position of the transition region depends on the value of the rate constant of the charge transfer: in the case of a slow kinetic stage, the transition manifests itself over increasingly long periods and gradually widens, while depending on the geometric shape of the irregularity.

**Keywords:** Electrode process, Mixed kinetics, Roughness factor, Chronoamperogram, Finite element method, Roughness function, Harmonic profile, Fractal function

**Funding:** The study received financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of State Contract with universities regarding scientific research in 2025–2027, project No. FZGU-2025-0001.

**For citation:** Vdovenkov F. A., Kolosov A. N., Kuzmenko G. A., Kozaderov O. A. Simulation of a non-stationary electrochemical process on rough electrodes under mixed kinetic-diffusion control *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 592–605. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13297>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13298>

**Experimental study of phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se ternary system**

E. N. Ismayilova<sup>1</sup>, L. F. Mashadiyeva<sup>1</sup>, I. B. Bakhtiyarly<sup>1</sup>, V. A. Gasymov<sup>1</sup>, I. F. Huseynova<sup>1</sup>, Y. I. Jafarov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry n.a. M. Nagiyev, 113 H. Javid av., Baku Az1143, Azerbaijan*

<sup>2</sup>*Baku State University, 33 Zahida Khalilova av., Baku Az1148, Azerbaijan*

**Abstract**

**Objectives:** Copper-tin and copper-antimony chalcogenides are highly desirable for the creation of novel, affordable, and ecologically friendly thermoelectric materials. Due to the potential for improving their thermoelectric performance through different cationic and anionic substitutions, these compounds have recently attracted increased attention. The aim of the work was to establish the nature of the physicochemical interaction in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se compositions region of the Cu-Sn-Sb-Se quaternary system by experimentally studying phase equilibria.

**Experimental:** Elemental components of high purity ( $\geq 99.999\%$ ) from EVOCHEM Advanced Materials GmbH (Germany) were used for the synthesis of the ternary compounds. The synthesis was carried out in evacuated ( $\sim 10^{-2}$  Pa) quartz ampoules at temperatures  $50^\circ\text{C}$  above the melting points of the ternary compounds. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se system were experimentally studied using differential thermal analysis (NETZSCH 404 F1 Pegasus system) and X-ray diffraction (diffractometer Bruker D2 PHASER). This paper presents the  $T$ - $x$  diagram of the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  boundary system, the isothermal section at 300 K, the liquidus surface projection, as well as three polythermal sections of the phase diagram. The primary crystallization fields of the phases and the types and coordinates of non- and monovariant equilibria are also determined.

**Conclusions:** The  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  system has been established to be a quasi-binary eutectic system. Eutectic equilibrium is established at 68 mol %  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  and 727 K. The liquidus surface of the studied system consists of two wide regions of primary crystallization of the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  and  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  phases and one degenerate region near the selenium corner of the concentration triangle. A wide immiscibility area of two liquid phases is observed in the system, which has the form of a continuous solid solutions between the corresponding regions of the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -Se and  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se boundary systems.

**Keywords:** Copper-antimony-tin selenides, Phase diagram, Immiscibility region, Solid solutions

**For citation:** Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Gasymov V. A., Huseynova I. F., Jafarov Y. I. Experimental study of phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ -Se ternary system. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;25(4): 606–614. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13298>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

**Hydration properties of heterogeneous ion exchange membranes after their long-term use in the electrodialysis treatment of wastewater from the production of mineral fertilizers**

O. A. Kozaderova, I. A. Saranov

*Voronezh State University of Engineering Technologies Revolution ave., 19, Voronezh 394036, Russian Federation*

**Abstract**

**Objectives:** In this paper, the evolution of the hydration characteristics of heterogeneous cation- and anion-exchange membranes during the electrodialysis treatment of multicomponent salt solutions is studied.

**Experimental:** The objects of research are heterogeneous RalexCMH-Pes (sulfocation exchange) and RalexAMH-Pes (anion exchange with quaternary ammonium groups) membranes, which have been used with different durations in an industrial electrodialyzer for the concentration/desalination of liquid waste from the production of complex mineral fertilizers. The hydration characteristics of the membranes were determined using synchronous thermal analysis. The morphology of the surface of the studied membranes was investigated by scanning electron microscopy. X-ray phase analysis of the ash residue after annealing of the membranes was carried out using the diffractometric method.

**Conclusions:** The moisture content and specific heat of dehydration of the studied membranes increase during long-term electrodialysis processing of liquid waste from the production of complex mineral fertilizers. For cation-exchange and anion-exchange membranes, the moisture content increases by 74 and 68 %, respectively. The predominant type of kinetically unequal water in membranes is weakly and moderately bound water. Strongly bound water molecules involved in ion-dipole interactions with active functional groups are least represented in membranes, and during operation in an electrodialyzer, their proportion increases by 1.35 times in the case of cation-exchange membranes and decreases by 1.3 times in anion-exchange membranes. The increase in moisture content and the redistribution of water fractions of different degrees of binding can be explained by the degradation of membranes caused by their morphological changes (an increase in the number of defects and the size of macropores filled with solution or water), as well as the stretching of the membrane matrix due to the presence of large and highly hydrated ions in the processed liquid waste. In addition, hydrophilic inorganic precipitates accumulate in the nanopores of anion-exchange membranes.

**Keywords:** Heterogeneous ion exchange membranes, Degradation, Electrodialysis, Hydration characteristics, Synchronous thermal analysis

**Funding:** The study was supported by the Russian Science Foundation (RSF), project No. 25-29-00557, <https://rscf.ru/en/project/25-29-00557/>

**Acknowledgements:** Synchronous thermal analysis was performed on the equipment of the Test Center of the Voronezh State University of Engineering Technologies. The studies using scanning electron microscopy and X-ray diffractometry were performed on the equipment of the Center for Collective Use of Scientific Equipment of the Voronezh State University

**For citation:** Kozaderova O. A., Saranov I. A. Hydration properties of heterogeneous ion exchange membranes after their long-term use in the electrodialysis treatment of wastewater from the production of mineral fertilizers. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 615–629. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13300>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13320>

**Synthesis and anticorrosive properties of 2-alkyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ols**

A. A. Kruzhilin, D. S. Shevtsov, I. A. Dmitriev, M. A. Potapov, Kh. S. Shikhaliev

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

**Abstract**

**Objectives:** The aim of the study is to synthesize a series of 2-alkyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ols, to investigate their inhibitory properties and the regularities of their interaction with a steel surface, in order to create a new generation of efficient and environmentally friendly acid corrosion inhibitors.

**Experimental:** The paper presents the results of synthesis and investigation of the anticorrosion properties of new 2-alkyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol derivatives obtained from individual fatty acids and vegetable oils. The reaction of aminotriazoles with crotonaldehyde in an amphoteric surfactant medium made it possible to develop a method for producing the target compounds with high yield and purity. The anticorrosion properties of the synthesized triazolopyrimidinol derivatives were studied with respect to St3 steel in 24% HCl using both direct methods (GOST 9.905-82, 9.907-83) and electrochemical techniques (potentiodynamic polarization and polarization resistance method according to Mansfeld). Electrochemical tests by potentiodynamic polarization and direct corrosion measurements in 24% HCl showed that all investigated compounds exhibited a pronounced inhibiting effect on St3 steel.

**Conclusions:** It has been established that all investigated compounds act as mixed-type inhibitors. The most effective ones were the derivatives obtained from coconut oil, providing protection efficiencies up to 98.5% at concentrations of 1–2 g/L. Comparison of gravimetric and polarization data revealed that the high instantaneous protection efficiencies determined by electrochemical methods correspond to intensive physical adsorption of inhibitor molecules immediately after their introduction. However, during prolonged exposure in direct gravimetric tests, a decrease in protection efficiency was observed for compounds with alkyl substituents of C13 and longer, which is attributed to the partial instability and desorption of the protective films under extended acid exposure. This leads to localized corrosion on certain surface areas and a reduction in the overall protection efficiency. The results confirm the promise of synthesizing 4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ols from renewable plant-based feedstocks for the development of biodegradable acid corrosion inhibitors.

**Keywords:** Corrosion, Steel, Hydrochloric acid, Corrosion inhibitors, Heterocyclic compounds, Vegetable oils, Aminotriazoles, Tetrahydrotriazolopyrimidinols, Physicochemical research methods

**Funding:** The study was supported by Russian Science Foundation (project No. 24-23-00457, <https://rscf.ru/project/24-23-00457/>).

**For citation:** Kruzhilin A. A., Shevtsov D. S., Dmitriev I. A., Potapov M. A., Shikhaliev Kh. S. Synthesis and anticorrosive properties of 2-alkyl-5-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ols. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 630–638. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13320>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13322>

**Phase equilibria in the GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te system**

E. R. Nabiye<sup>1</sup>, E. N. Orujlu<sup>2</sup>, A. A. Hasanov<sup>2</sup>, A. I. Aghazade<sup>3</sup>, S. H. Aliyeva<sup>4</sup>, Yu. A. Yusibov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ganja State University, 429 H. Aliyev ave., Ganja AZ-2001, Azerbaijan

<sup>2</sup>Azerbaijan State Oil and Industry University, 16/21 Azadliq ave., Baku AZ-1010, Azerbaijan

<sup>3</sup>Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, 113 H. Javid ave., Baku AZ-1143, Azerbaijan

<sup>4</sup>Nakhchivan State University, 1 H. Aliyev ave., Nakhchivan AZ-7000, Azerbaijan

**Abstract**

**Objectives:** Germanium-antimony tellurides are of considerable practical interest as thermoelectrics with low thermal conductivity, topological insulators and phase memory materials. In this paper, the results of a study of phase equilibria in the region of GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te compositions of the Ge-Sb-Te system using the DTA, X-ray diffraction and SEM methods are presented.

**Experimental:** The studied samples were synthesized using a special technique that allows them to be obtained in a state as close to equilibrium as possible.

**Conclusions:** A diagram of solid-phase equilibria at 300 K, a projection of the liquidus surface and some polythermal sections of the phase diagram are constructed. The fields of primary crystallization of phases are outlined, non- and monovariant equilibria are determined. According to the obtained picture of phase equilibria, the curves of monovariant equilibria originating from the peritectic and eutectic points of the boundary system GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> undergo transformations at certain transition points. In the region of compositions rich in tellurium, a number of invariant transition reactions occur, corresponding to the joint crystallization of two-phase mixtures of telluride phases and elemental tellurium.

**Keywords:** Layered germanium-antimony tellurides, Phase memory materials, Topological insulator, Phase diagram

**Funding:** The work was partially supported by the Azerbaijan Science Foundation - Grant No AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

**For citation:** Nabiye E. R., Orujlu E. N., Hasanov A. A., Aghazade A. I., Aliyeva S. G., Yusibov Yu. A. Phase equilibria in the GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te system. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 639–650. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13322>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13329>

### Study of the influence of the microstructure of Pt/C materials on the electrochemical characteristics of PtCo/C electrocatalysts based on them

A. K. Nevelskaya<sup>1,2</sup>, S. V. Belenov<sup>1</sup>, A. A. Gavrilova<sup>1</sup>, K. O. Paperzh<sup>1</sup>, N. V. Lyanguzov<sup>3</sup>, I. V. Pankov<sup>4</sup>, A. A. Kokhanov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Southern Federal University, Faculty of Chemistry, 7 ul. Sorge, Rostov-on-Don 344090, Russian Federation

<sup>2</sup>Federal Research Center Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (SSC RAS), 41 pr. Chekhov, Rostov-on-Don 344006, Russian Federation

<sup>3</sup>Southern Federal University, Faculty of Physics, 5 ul. Sorge, Rostov-on-Don 344090, Russian Federation

<sup>4</sup>Southern Federal University, Research Institute of Physical and Organic Chemistry, 194/2 pr. Stachki, Rostov-on-Don 344090, Russian Federation

#### Abstract

**Objectives:** The paper studies the effect of the uniformity of spatial distribution of Pt nanoparticles over the support surface in Pt/C materials on the microstructure and electrochemical behavior of PtCo/C catalysts obtained on their basis. PtCo/C catalysts are synthesized by the impregnation of Pt/C followed by heat treatment in an Ar/H<sub>2</sub> atmosphere. The use of a Pt/C material with a platinum mass fraction of about 20% and a uniform distribution of Pt nanoparticles over the surface of the carbon support makes it possible to obtain a PtCo/C catalyst, the activity of which in the oxygen reduction reaction at 0.90 V is 1215 A/g (Pt), which is 4.8 times higher than a similar figure for a commercial Pt/C catalyst. In this case, the use of a Pt/C material with an ununiform distribution of nanoparticles leads to the production of a PtCo/C catalyst with large particle size and low active surface area, which significantly worsens its activity in oxygen reduction reactions. The purpose of this article is to study the effect of the uniformity of the spatial distribution of Pt nanoparticles over the support surface in Pt/C materials on the microstructure and electrochemical behavior of the PtCo/C catalysts obtained from them.

**Experimental:** PtCo/C catalysts were synthesized by impregnation with Pt/C followed by heat treatment in an Ar/H<sub>2</sub> atmosphere.

**Conclusions:** The use of a Pt/C material with a platinum content of approximately 20% and a uniform distribution of Pt nanoparticles over the carbon support surface allows the production of a PtCo/C catalyst with an oxygen reduction reaction (ORR) activity of 1215 A/g (Pt) at 0.90 V, which is 4.8 times higher than that of a commercial Pt/C catalyst. The use of a Pt/C material with a non-uniform distribution of nanoparticles results in a PtCo/C catalyst with a large particle size and a low active surface area, which significantly reduces its ORR activity.

**Keywords:** Platinum-based electrocatalysts, Bimetallic nanoparticles, High-temperature synthesis, Heat treatment, Oxygen electroreduction reaction

**Funding:** This research conducted at the Southern Federal University was financially supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 24-79-00279).

**Acknowledgement:** The authors are also grateful to the Shared Use Center “High-Resolution Transmission Electron Microscopy” (SFedU) for conducting the TEM studies.

**For citation:** Nevelskaya A. K., Belenov S. V., Gavrilova A. A., Paperzh K. O., Lyanguzov N. V., Pankov I. V., Kokhanov A. A. Study of the influence of the microstructure of Pt/C materials on the electrochemical characteristics of PtCo/C electrocatalysts based on them. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 651–660. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13329>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13325>

### Formation of oxide films on manganese silicide-germanides of various compositions during anodic polarization in an aqueous sodium sulfate solution

L. Rakityanskaya<sup>1</sup>, D. A. Myasnikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Perm State University, Bukireva st., 15, Perm 614990, Russian Federation

#### Abstract

**Objectives:** Manganese silicide-germanides, with the general formula composition Mn<sub>5</sub>(Si,Ge)<sub>3</sub>, different in the quantitative ratio of silicon and germanium with the formula Mn<sub>5</sub>Si<sub>2.40</sub>Ge<sub>0.60</sub>, Mn<sub>5</sub>Si<sub>0.60</sub>Ge<sub>2.40</sub>, and Mn<sub>5</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>2.85</sub>, were subjected to anodic polarization in an aqueous sodium sulfate solution. The main objective of the study was the determination of the products of their anodic transformation in a non-oxidizing neutral medium and the identification of regularities of the formation of oxide films on their surface.

**Experimental:** The cyclic voltammetry method showed that the anodic oxidation process is not reversible. Polarization measurements were accompanied by subsequent monitoring of changes in the surface state using electron microscopy. The micro-X-ray spectral analysis was used for the determination of the ratio of elements on the surface before polarization of the sample and in the corrosion products.

**Conclusions:** The results of the study demonstrated that during the anodic transformation process for all materials, the fraction of manganese in the samples decreased, the fraction of germanium increased, and the fraction of silicon changed insignificantly. It was concluded that the dissolution of the material components occurs selectively: manganese was predominantly ionized from the solid phase of manganese germanide into the solution, and its content on the surface was reduced to insignificant amounts. Silicon and germanium formed loose oxide layers without good adhesion to a hard, manganese-depleted surface and did not provide a serious protective effect. Germanium (II) oxide and partially hydrated germanium (IV) oxide GeO<sub>2</sub> × H<sub>2</sub>O were the main products of anodic oxidation that remained on the surface. Silicon oxide was also present in anodic oxidation products, but in lower quantities, and was not sufficient for the provision of the protective effect of the material.

**Keywords:** Silicide-germanide, Manganese, Germanium, Oxide films, Anodic oxidation, Sodium sulfate

**For citation:** Rakityanskaya I. L., Myasnikov D. A. Formation of oxide films on manganese silicide-germanides of various compositions during anodic polarization in an aqueous sodium sulfate solution. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 661–668. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13325>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

**Phase composition and texture of palladium (II) oxide thin films on SiO<sub>2</sub>/Si**

A. M. Samoylov<sup>1</sup>, A. I. Dontsov<sup>1</sup>, A. S. Prizhimov<sup>1</sup>, S. Yu. Vakhmin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh 394018, Russian Federation

<sup>2</sup>Military Air Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin, 54a Starye Bolshevikov ul., Voronezh 394064, Russian Federation

**Abstract**

*The objects of the study* are nanostructures based on palladium (II) oxide of various elemental compositions and morphological organization. *The aim of the work* is to establish the influence of synthesis conditions on the phase composition and texture of thin films of palladium (II) oxide synthesized by oxidation in an oxygen atmosphere of initial ultrafine layers of metallic palladium of various thicknesses on SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrates.

*Conclusions:* It has been established that the oxidation of the initial ultrafine layers of metallic palladium with thicknesses of ~ 95, ~ 190, and ~ 290 nm in an oxygen atmosphere in the temperature range  $T_{\text{ox}} = 873 - 1123$  K leads to the formation of homogeneous polycrystalline films of palladium (II) oxide on SiO<sub>2</sub>/Si (100) substrates. It is shown that the surface layers of PdO/SiO<sub>2</sub>/Si (100) films have a pronounced texture (001), the degree of which increases with increasing oxidation temperature.

**Keywords:** Palladium (II) oxide, Phase composition, X-ray phase analysis, High-energy electron diffraction, Gas sensors

**Funding:** The work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state assignment for universities in the field of scientific activity for 2023–2025 (project no.FZGU-2023-006).

**Acknowledgments:** The research was carried out using the equipment of the VSU Center for Collective Use of Scientific Equipment

**For citation:** Samoylov A. M., Dontsov A. I., Prizhimov A. S., Vakhmin S. Yu. Phase composition and texture of palladium (II) oxide thin films on SiO<sub>2</sub>/Si. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 669–675. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13327>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

**Composition, structure, and electrophysical properties of natural zeolite clinoptilolites subjected to mechanical activation with potassium hydrosulfate**

T. P. Soloboeva<sup>1</sup>, O. N. Dabizha<sup>1,2</sup>, A. G. Batukhtin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Transbaikal State University, 30 ul. Aleksandro-Zavodskaya, Chita 672039, Russian Federation

<sup>2</sup>I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of NRC “Kurchatov Institute”, 2 emb. Makarova, Saint Petersburg 199034, Russian Federation

**Abstract**

*Objectives:* The mechanochemical modification of zeolites with the addition of acidic salts causes an increase in the defectiveness of their structure, a change in the dispersion of the powder, and the conductivity of tableted samples. The aim of the study was to obtain mineral samples with improved conductivity using a mechanochemical method from air-dry mixtures of clinoptilolite-stilbite and clinoptilolite rocks and potassium hydrosulfate in different ratios.

*Experimental:* The shape and size of particles, chemical and phase composition of powders, and their physical properties were studied using electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectrometry, X-ray phase analysis, differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, sieve analysis, gravimetry, and air permeability. The electrical conductivity of the tableted samples was measured using a three-electrode circuit in the temperature range from 25 to 100 °C.

*Conclusions:* The results of the study demonstrated that mechanical treatment of mixtures of zeolites with an acidic salt leads to the amorphization of stilbite and feldspar, polymorphic transformations of quartz into cristobalite and tridymite, and an increase in structural defects. The interaction of components occurs via silanol groups of clinoptilolite and the hydrosulfate groups through formation of hydrogen bonds and occurs with the involvement of water molecules. It was also established that the electrical conductivity of a mineral tablet sample based on clinoptilolite rock and potassium hydrosulfate in an equimass ratio, subjected to shock-shear action with a mechanical energy dose of 2.16 kJ/g, comprises  $4.26 \cdot 10^{-4}$  S·m<sup>-1</sup> at 100 °C. Electrical conductivity values of the same order were obtained earlier for the mechanochemical activation of natural zeolites with potassium hydrophosphates. Consequently, the hydrosulfate anion does not make a significant contribution to the conductivity of zeolite samples compared to the hydrophosphate anion.

**Keywords:** Natural zeolites, Clinoptilolite, Stilbite, Mechanochemical activation, Electrical conductivity, Potassium hydrosulfate

**Funding:** The study was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation – topic No. 123102000012-2. The electrical properties of the samples were determined in accordance with the state assignment at the branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” – B.P. Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute – I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences 1023033000122-7-1.4.3.

**For citation:** Soloboeva T. P., Dabizha O. N., Batukhtin A. G. Composition, structure, and electrophysical properties of natural zeolite clinoptilolites subjected to mechanical activation with potassium hydrosulfate. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 676–688. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13326>

## Research article

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13328>

**Bioteplate synthesis of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd for room temperature sensor of hydrogen**

A. V. Shaposhnik<sup>1</sup>, O. A. Arefieva<sup>1</sup>, A. A. Zviagin<sup>1</sup>, N. Yu. Brezhnev<sup>1</sup>, E. A. Vysotskaya<sup>1</sup>, A. A. Vasiliev<sup>2</sup>, S. V. Ryabtsev<sup>3</sup>, S. Yu. Turishchev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Voronezh State Agrarian University, 1 Michurina st., Voronezh 394087, Russian Federation

<sup>2</sup>Laboratory of Sensor Systems, University “Dubna”, 19 Universitetskaya st., Dubna 141980, Moscow region, Russian Federation

<sup>3</sup>Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., Voronezh 394018, Russian Federation

**Abstract**

*Objective:* The solution to the urgent task of creating compact gas analyzers capable of long-term autonomous operation in hard-to-reach places is related to the development of sensors with reduced energy consumption. The aim of this work was to create a room temperature hydrogen sensor, as it is the sensor's heating that contributes significantly to the energy consumption of the entire device.

**Experimental:** To solve this problem, a new method for the synthesis of a nanomaterial based on  $\text{In}_2\text{O}_3$  with a 3 % palladium additive was developed, which differs significantly from the common methods of sol-gel synthesis and hydrothermal synthesis. This was due to the fact that at low sensor temperatures, minimizing the effect of humidity is crucial. Performing the synthesis in an aqueous environment leads to the formation of a large number of hydroxyl groups on the surface, which attract water. In our work, the nanomaterial was prepared by sintering a cellulose fiber pre-impregnated with a solution of indium nitrate (+3) and tetraammine palladium nitrate (+2). According to X-ray phase analysis, the powder sintered at a temperature of 500 °C consists mainly of the triclinic phase of indium oxide (+3). According to scanning electron microscopy, the samples largely retained the reproducible characteristic macrostructure of the cellulose template. The electrophysical characteristics of the nanomaterial obtained at room temperature showed the possibility of determining hydrogen in the air. The detection limit is less than 10 ppm.

**Conclusions:** The sensitivity of our hydrogen sensor at room temperature is higher than that of sensors described in other publications. The effect of humidity on sensor readings is minimized.

**Keywords:** Metal oxide sensors, Biotemplated synthesis, Hydrogen, Room temperature, Indium oxide, Palladium

**Funding:** RSV and TSYu acknowledge the grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project FZGU-2023-0006) in part of material characterization.

**Acknowledgements:** The SEM studies and X-ray phase analysis were performed on the equipment of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

**For citation:** Shaposhnik A. V., Arefieva O. A., Zviagin A. A., Brezhnev N. Ya., Vysotskaya E. A., Vasiliev A. A., Ryabtsev S. V., Turishchev S. Ya. Biotemplate synthesis of  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Pd for room temperature sensor of hydrogen. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 689–695. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13328>

#### Anniversaries

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13343>

**Congratulations to Professor A. G. Syrkov**

**V. I. Margolin**

*Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI», 5 lit. F, Professor Popov st., Saint Petersburg 197022, Russian Federation*

#### Abstract

On the eve of the 250th anniversary of the first graduating class of engineers at the St. Petersburg Mining Institute of Empress Catherine II, the 165th anniversary of the birth of academician N. S. Kurnakov and the 120th anniversary of the discovery of Weimarn's law it is important to remember those who continue to preserve the memory of these significant events. Professor A.G. Syrkov, celebrating his seventieth birthday, and his research team have been following their own unique path. By arranging international seminars and symposiums on relevant scientific topic “Nanophysics and Nanomaterials” (N&N), the event planners always dedicate a portion of the presentations to the work of outstanding scientists who stood at the origins of Russian schools in the fields of materials science, nanotechnology and metallurgy.

**For citation:** Margolin V. I. Congratulations to professor A. G. Syrkov. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(4): 696–702. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13343>



# ВЕКТОН-ЦЕНТР

ВСЕ НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ

- ✓ лабораторное оборудование
- ✓ лабораторная мебель
- ✓ химические реактивы
- ✓ лабораторная посуда



## Вектон-Центр исполнит любой каприз для вашей лаборатории

Общество с ограниченной ответственностью «Вектон-Центр» было основано в 2007 году как представительство крупнейшей компании ЗАО «ВЕКТОН», г. Санкт-Петербург, которая уже более 20 лет занимается производством химических реактивов.

Первоначально основным направлением работы компании была поставка химических реактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий. Сейчас мы занимаемся комплексным оснащением лабораторий практически во всех отраслях Российской промышленности, образования и науки. Мы готовы предоставить широкий ассортимент лабораторной мебели и оборудования различного назначения для применения в пищевой, тяжелой и легкой промышленности, а так же в нефтегазовой отрасли.

Современные потребности лабораторий предъявляют высокие требования к качеству используемого оборудования, химических реактивов и расходных материалов. Компания «Вектон-Центр» готова предложить лучшую продукцию для осуществления поставленных задач. Мы предъявляем высокие требования не только к поставляемой продукции, но и к работающему персоналу.

Сотрудники компании могут оказать профессиональную консультацию при подборе лабораторного оборудования, лабораторной мебели, химреактивов, посуды и расходных материалов для лабораторий.

## 6 причин для сотрудничества с нами



**С нами надежно и спокойно**  
мы не исчезнем завтра с рынка - с 2007 года стабильно растем и развиваемся



**С нами удобно**  
это действительно удобно, когда можно купить все необходимое в одном месте



**Разные варианты оплаты**  
предоплата по договору в размере 100%, 50/50, 30/70 или отсрочка



**С нами выгодно**  
предлагаем оптимальные цены, работаем по прайсам производителей



**Любые варианты доставки**  
самовывоз, транспортная компания или с помощью наших машин



**Система скидок**  
и поощрений для наших постоянных клиентов

Для вас и за вас решим даже самые сложные задачи по комплексному оснащению лабораторий, созданию лабораторий под ключ, подбору оптимального оборудования под ваши цели с учетом технических требований.

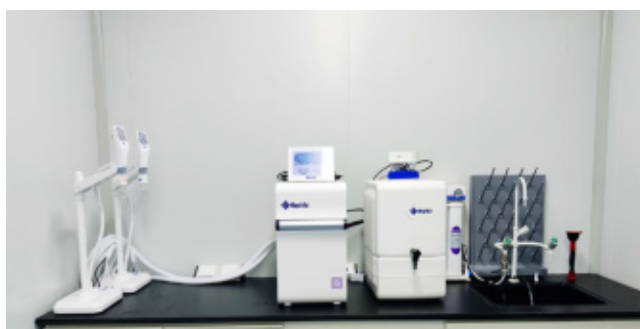
---



**Простые и сложные химические соединения, наборы**



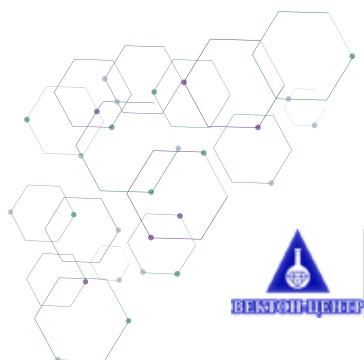
**Лабораторный пластик, стекло, принадлежности**



**Общелабораторное и аналитическое оборудование**



**Лабораторная мебель различных конфигураций и цветов**



**Если вы согласны с тем, что время - деньги, приходите к нам за решением своих задач по оснащению лаборатории!**

**Задать вопросы или оставить заявку вы можете любым удобным способом:**

по телефонам +7 (473) 260-20-54, +7 (473) 232-40-49  
или по электронной почте [vekonvm@list.ru](mailto:vekonvm@list.ru)

Подробную информацию о нас вы найдете на сайте [www.vekonvm.ru](http://www.vekonvm.ru)  
Адрес офиса: г. Воронеж, 394026, проспект Труда, 48/5, 2 этаж



комплексное оснащение и  
снабжение лабораторий

- оборудование
- мебель
- посуда
- расходные материалы

Компания “ПроЛаб-Трейд” с 2013 года помогает решать различные задачи по оснащению химических лабораторий на производствах, в образовательных учреждениях и науке. Найти оптимальное решение, сочетающее в себе приемлемую цену без потери качества, - главная цель нашей работы.



Больше 10 лет мы занимаемся как комплексным оснащением новых лабораторий, так и дооснащением существующих. Огромный опыт и знания, накопленные за все время работы, позволяют нам четко выполнять обязательства и экономить ваш бюджет.

Многолетнее партнерство с ведущими Российскими и зарубежными производителями дает возможность нашим заказчикам получать необходимое лабораторное оборудование, мебель, посуду и расходные материалы по ценам производителей, а также гарантирует качество поставляемых товаров, подтвержденное соответствующей документацией.

## Заказать в одном месте все, что нужно для вашей лаборатории, - это удобно!



грамотный подбор  
оборудования  
от специалистов с  
опытом работы  
10+ лет



доставка в любой  
регион России



собственное производство  
лабораторного  
оборудования и посуды  
OmnisLab



официальные дилеры и  
представители  
производителей (ЛОИП, Simple  
PRO, Смоленское СКТЬ СПУ,  
BIOSAN, Mettler Toledo, Unico,  
Минимед и др.)



постоянный  
участник  
Госзакупок



ПроЛаб-Трейд



## ПОДБЕРЕМ ДЛЯ ВАС



### Лабораторное оборудование

- весовое оборудование
- термостаты
- сушильные шкафы
- муфельные печи
- шейкеры
- мешалки магнитные
- оборудование для хроматографии
- анализаторы влажности
- спектрометры и спектрофотометры
- ламинарные боксы
- стерилизаторы и многое другое



### Лабораторная мебель

- вытяжные шкафы
- столы специализированные
- столы-мойки
- столы на опорных тумбах
- стеллажи к столам
- тумбы хранения
- шкафы хранения
- зонты вытяжные
- технологические стойки к лабораторным столам
- вспомогательное оборудование и многое другое



### Лабораторная посуда из стекла и пластика

- колбы конические, круглодонные, мерные и др.
- воронки лабораторные
- воронки делительные
- стаканы высокие и низкие
- банки из светлого и темного стекла с винтовыми и притертыми крышками
- пипетки
- чашки Петри и многое другое

**Поделитесь с нами своей задачей по оснащению лаборатории и мы обязательно поможем вам сэкономить время, деньги и нервы!**

Открыты для общения с Пн по Пт с 9.00 до 18.00 по мск времени.

#### Наш офис в Москве

г. Москва, ул. Кольская, д. 1

+7 (495) 210-34-35

info@plt-lab.ru



**ПроЛаб-Трейд**

www.plt-lab.ru

#### Наш офис в Краснодаре

г.Краснодар, ул. Уральская, д.126Б

+7 (861) 248-88-01

prolabtrejd.3@list.ru