

ВЕСТНИК

ISSN 0869–7698

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

6

2024



НАУКА
— 1727 —

ВЕСТНИК

Научный журнал

ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО
ОТДЕЛЕНИЯ

Учредители
РАН
ДВО РАН

РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ
НАУК

Журнал основан в 1932 г.
Издание прекращено в 1939 г.,
возобновлено в 1990 г.

6 (238). 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Биотехнология

- Ю.Н. КУЛЬЧИН, С.О. КОЖАНОВ, А.С. ХОЛИН, Е.П. СУББОТИН, Н.И. СУББОТИНА, А.С. ГОМОЛЬСКИЙ, О.О. СЛУГИНА. Влияние состава почвенных смесей на морфогенез и продуктивность руколы, культивируемой в условиях светодиодного освещения 5
- Ю.Н. КУЛЬЧИН, Г.А. ШАБАНОВ, А.А. РЫБЧЕНКО, С.О. КОЖАНОВ, Е.П. СУББОТИН. Низкочастотный акустический отклик растений на абиотический стресс 18

Химические науки

Функциональные покрытия

- К.В. НАДАРАИА, И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, Д.В. МАШТАЛЯР, Е.А. БЕЛОВ, М.А. ПЯТКОВА, А.И. ПЛЕШКОВА, М.С. ГЕРАСИМЕНКО, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ, В.И. СЕРГИЕНКО. Последние достижения в создании антибактериальных покрытий на титановых материалах на основе метода ПЭО 28
- А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, В.С. МАРЧЕНКО, А.Д. НОМЕРОВСКИЙ, Я.И. КОНОНЕНКО, В.И. СЕРГИЕНКО, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов 41
- У.В. ХАРЧЕНКО, В.С. ЕГОРКИН, И.Е. ВЯЛЫЙ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Противообрастающие покрытия на основе природоподобных технологий для применения в морских условиях 56
- В.С. ЕГОРКИН, У.В. ХАРЧЕНКО, И.Е. ВЯЛЫЙ, М.В. АДигамова, И.В. ЛУКИЯНЧУК, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Антиобledenительные покрытия: механизм формирования и физико-химические свойства 73
- М.В. АДигамова, И.В. ЛУКИЯНЧУК, В.П. МОРОЗОВА, И.В. МАЛЫШЕВ, В.С. ЕГОРКИН, И.А. ТКАЧЕНКО, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ. Внедрение магнитоактивных частиц из электролитов-суспензий в ПЭО-покрытия на титане 87

Сорбционные процессы и материалы

- О.Н. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. КСЕНИК, А.А. ЮДАКОВ, А.В. ПЕРФИЛЬЕВ. Неорганические сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов на основе минерального и техногенного сырья: получение, применение, регенерация 104
- А.П. ГОЛИКОВ, И.А. МАЛАХОВА, С.Ю. БРАТСКАЯ. Моделирование сорбционных равновесий: современное состояние и перспективы развития моделей сорбции на неоднородных сорбентах 127
- Л.А. ЗЕМСКОВА, А.М. ЕГОРИН. Композитные материалы на основе хитозана – сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов 144

Перспективные неорганические материалы

- А.Б. СЛОБОДЮК, Н.А. ДИДЕНКО. Строение, спектры ЯМР, ионная подвижность и фазовые переходы в комплексных фторидоцирконатах 159
- Л.Н. ИГНАТЬЕВА, Н.Н. САВЧЕНКО, Ю.В. МАРЧЕНКО, В.А. МАЩЕНКО, С.А. САРИН. Новые стекла в системах $MnNbO_5-BaF_2-InF_3$ (M–Mn, Cd, Zn) 187

- Авторский указатель статей, опубликованных в 2024 году 203

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

Заместитель главного редактора В.С. ЖЕРДЕВ

Ответственный секретарь Л.А. РУСОВА

Редакционная коллегия:

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

© Российская академия наук, 2024

© Дальневосточное отделение РАН, 2024

VESTNIK

Scientific journal

OF THE FAR EAST BRANCH

Founders
RAS
FEB RAS

OF THE RUSSIAN
ACADEMY
OF SCIENCES

The journal was found in 1932
The publication was discontinued in 1939,
was resumed in 1990

6 (238). 2024

CONTENTS

Biotechnology

- Yu.N. KULCHIN, S.O. KOZHANOV, A.S. KHOLIN, E.P. SUBBOTIN, N.I. SUBBOTINA, A.S. GOMOLSKY, O.O. SLUGINA. LED cultivated *Eruca sativa* morphogenesis and productivity in different soil mixtures..... 5
- Yu.N. KULCHIN, G.A. SHABANOV, A.A. RYBCHENKO, S.O. KOZHANOV, E.P. SUBBOTIN. Plants low-frequency acoustic response to abiotic stress..... 18

Chemical sciences

Functional coatings

- K.V. NADARAIA, I.M. IMSHINETSKIY, D.V. MASHTALYAR, E.A. BELOV, M.A. PIATKOVA, A.I. PLESHKOVA, M.S. GERASIMENKO, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV, V.I. SERGIENKO. Recent advances in the creation of antibacterial coatings on titanium materials based on the PEO method..... 28
- A.S. GNEDENKOV, S.L. SINEBRYUKHOV, V.S. MARCHENKO, A.D. NOMEROVSKII, Y.I. KONONENKO, V.I. SERGIENKO, S.V. GNEDENKOV. Hybrid coatings with a self-healing effect on the surface of functional materials..... 41
- U.V. KHARCHENKO, V.S. EGORKIN, I.E. VYALYI, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Antifouling coatings on the base of bioinspired technologies for marine applications..... 56
- V.S. EGORKIN, U.V. KHARCHENKO, I.E. VYALYI, M.V. ADIGAMOVA, I.V. LUKIYANCHUK, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Physico-chemical aspects and the mechanism of formation of anti-icing coatings for aircraft structures..... 73
- M.V. ADIGAMOVA, I.V. LUKIYANCHUK, V.P. MOROZOVA, I.V. MALYSHEV, V.S. EGORKIN, I.A. TKACHENKO, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV. Embedding of magnetoactive particles from slurry electrolytes into PEO coatings on titanium..... 87

Sorption processes and materials

- O.N. TSYBULSKAYA, T.V. KSENIK, A.A. YUDAKOV, A.V. PERFILEV. Inorganic sorbents for water purification from petroleum products based on mineral and technogenic raw materials: production, application, regeneration..... 104
- A.P. GOLIKOV, I.A. MALAKHOVA, S.Yu. BRATSKAYA. Modeling of sorption equilibria: state of the art and prospects of models development for heterogeneous sorbents..... 127
- L.A. ZEMSKOVA, A.M. EGORIN. Chitosan-based composite materials – sorbents for the purification of liquid radioactive waste..... 144

Advanced inorganic materials

- A.B. SLOBODYUK, N.A. DIDENKO. Structure, NMR spectra, ionic mobility and phase transitions in complex fluoride zirconates..... 159
- L.N. IGNATIEVA, N.N. SAVCHENKO, Yu.V. MARCHENKO, V.A. MASHCHENKO, S.A. SARIN. New glasses in the MnO_2 - BaF_2 - InF_3 (M – Mn, Cd, Zn) systems..... 187

- Author index of articles published in 2024..... 203

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

Deputy Chief Editor V.S. ZHERDEV

Executive Secretary L.A. RUSOVA

Editorial staff:

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

Научная статья

УДК 58.084.1

DOI: 10.31857/S0869769824060013

EDN: НТСУНА

Влияние состава почвенных смесей на морфогенез и продуктивность руколы, культивируемой в условиях светодиодного освещения

Ю. Н. Кульчин, С. О. Кожанов✉, А. С. Холин, Е. П. Субботин,
Н. И. Субботина, А. С. Гомольский, О. О. Слугина

Юрий Николаевич Кульчин

академик РАН, доктор физико-математических наук

Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

kulchin@iacp.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8750-4775>

Сергей Олегович Кожанов

младший научный сотрудник

Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

kozhanov_57@mail.ru

<https://orcid.org/0009-0001-2629-3521>

Александр Сергеевич Холин

научный сотрудник

Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

a_kholin@dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-9751-5136>

Евгений Петрович Субботин

кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник

Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

s.e.p@list.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8658-3504>

Наталья Ивановна Субботина

младший научный сотрудник

Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

sale789@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0945-3877>

Андрей Сергеевич Гомольский

аспирант

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

gomolskii.as@dvfu.ru

<https://orcid.org/0009-0003-5606-9648>

Ольга Олеговна Слугина

студентка

Передовая инженерная школа «Институт биотехнологий, биоинженерии и пищевых систем», Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

slugina.oo@dvfu.ru

<https://orcid.org/0009-0008-0805-4544>

Аннотация. Проведена оценка воздействия различных почвенных смесей на развитие растений руколы (*Eruca sativa* Mill.), культивируемой в условиях искусственного освещения. В исследованиях использовались смеси на основе почвогрунта, универсального для садово-огородных растений (почва), песка, сапропеля и универсального ионитного питательного субстрата «Цион» в различных пропорциях. Растения выращивались в закрытых фитобоксах со светодиодным освещением, при облучении белым светом (WW) с интенсивностью 300 мкмоль/с м² и фотопериодом свет/темнота 16/8 ч. В качестве контроля использовалась рукола, выращенная в почвогрунте без примесей. Соотношение спектров использованного света WW, в %, в диапазоне красный–зеленый–синий составляло R33:G41:B26. Проведенный анализ показал, что наибольшие значения сырой массы, общей площади листа и количества листьев растений были достигнуты в опыте Почва + Цион (ПВ) соответственно. В опытах Почва + Песок + Цион (ПП) и ПВ отмечено увеличение общей площади листьев, сырого веса и числа листьев в сравнении с контролем. Наивысшая продуктивность достигнута в опыте ПВ. Результаты показали, что применение универсального ионообменного питательного субстрата привело к улучшению характеристик в большинстве опытных смесей в сравнении с другими опытами и контролем. Результат применения сапропеля для руколы был отрицательным. Почвенные смеси ПВ и ПП были наилучшими для развития растений руколы и могут быть использованы для оптимизации качества и сроков выращивания растений.

Ключевые слова: почвенная смесь, песок, удобрение, морфометрические характеристики, содержание сухого вещества, рукола

Для цитирования: Кульчин Ю.Н., Кожанов С.О., Холин А.С., Субботин Е.П., Субботина Н.И., Гомольский А.С., Слугина О.О. Влияние состава почвенных смесей на морфогенез и продуктивность руколы, культивируемой в условиях светодиодного освещения // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 5–17. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060013>

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2022-1143 от 07 июля 2022 г.).

Original article

LED cultivated *Eruca sativa* morphogenesis and productivity in different soil mixtures

Yu. N. Kulchin, S. O. Kozhanov, A. S. Kholin, E. P. Subbotin,
N. I. Subbotina, A. S. Gomolsky, O. O. Slugina

Yuriy N. Kulchin

Academician of RAS, Doctor of Sciences in Physics and Mathematics

Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia

kulchin@iacp.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8750-4775>

Sergey O. Kozhanov

Junior Researcher

Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia

kozhanov_57@mail.ru

<https://orcid.org/0009-0001-2629-3521>

Aleksandr S. Kholin

Researcher

Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia
a_kholin@dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9751-5136>

Evgeniy P. Subbotin

Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, Leading Researcher

Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia
s.e.p@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8658-3504>

Natalia I. Subbotina

Junior Researcher

Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sale789@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-0945-3877>

Andrey S. Gomolsky

Graduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
gomolskii.as@dvfu.ru
<https://orcid.org/0009-0003-5606-9648>

Olga O. Slugina

Student

Advanced Engineering School “Institute of Biotechnology, Bioengineering and Food Systems” of the Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
slugina.oo@dvfu.ru
<https://orcid.org/0009-0008-0805-4544>

Abstract. The main purpose of work was to assess how different soil mixtures could affect the productivity of plants with other conditions being equal and find the most productive treatment. The other purpose was to show that the addition of fertilizer could be more efficient in comparison with hydroponics methods. The methods used in this work include LEDs light sources development, morphometric parameters estimation, and statistical analysis. In our research, we used mixtures based on universal soil, sand, sapropel and the Zion universal ion-exchange nutrient substrate in various proportions. 100% soil was used as a control. The plants were grown under white light (WW) with an intensity of 300 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ and RGB range percent ratio R33:G41:B26. Results. The highest values of fresh weight, total leaf area, and plant leaves number were achieved under the Soil + Zion conditions, respectively. Under the Soil + Sand + Zion and Soil + Zion conditions, the total leaf area, wet weight and leaves number were increased in comparison with the control. The highest productivity was reached in the Soil + Zion experiment. The results demonstrated that the use of a universal ion-exchange nutrient substrate resulted in improved performance in most of the experimental mixtures in comparison with other experiments and control. Soil mixtures with ion-exchange nutrient substrates has advantages to other soil mixtures and can be used to optimize the quality and timing of plant growth.

Keywords: ion-exchange nutrients, sand, fertilizer, morphometry, *Eruca sativa*, dry matter content

For citation: Kulchin Yu.N., Kozhanov S.O., Kholin A.S., Subbotin E.P., Subbotina N.I., Gomolsky A.S., Slugina O.O. LED cultivated *Eruca sativa* morphogenesis and productivity in different soil mixtures. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):5–17. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060013>

Funding. The work was carried out with the financial support of the Russian Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Agreement No. 075-15-2022-1143 dated July 7, 2022).

Введение

Почва и ее состав являются одним из наиболее значимых факторов [1, 2], влияющих на рост и развитие растений. Из почвы растения получают необходимые для роста и развития питательные вещества. Способность почвы отдавать корневой системе растений эти вещества определяется ее физическими и химическими свойствами. Грунт должен иметь определенную структуру, механический [2] и гранулометрический состав [3], чтобы обеспечить дренаж, водоудержание и аэрацию (оксигенацию). Гранулометрический состав определяет размер популяции микроорганизмов и, следовательно, биологическую и биохимическую функциональность почвы [4, 5]. Кроме того, содержание питательных элементов в грунте должно быть в определенных пределах для обеспечения нормального роста плодовых деревьев, овощных и зерновых культур.

Исследования воздействия почвенных смесей разных составов и добавок к ним демонстрируют различные результаты в зависимости от концентрации и типа добавок, вида растений и условий культивирования. В работе [6] установлено, что наилучшим (наиболее продуктивным) режимом для растений *Terminalia arjuna* является выращивание в почвенной смеси в соотношении песок : почва – 80:20 во время сезона дождей. Работа [7] демонстрирует, что при нехватке почвы саженцы деревьев какао целесообразно выращивать в почвенной смеси песок : почва в соотношении 1:1 при добавке листового органического удобрения, поскольку продуктивность и иные параметры были сопоставимы с контрольным опытом (100% почвы). В другой работе [1] по саженцам какао установлено, что комбинация почвы, доломита, фосфорита, органического компоста и песка привела к наилучшему результату среди иных почвенных комбинаций. В данном случае значимым компонентом оказался песок. Эффективность смеси почв разного типа (краснозем : чернозем), установлена в работе [8]. В ней показано, что данные смеси в различных пропорциях, %: 75:25, 50:50 – увеличивают продуктивность корневища *Boesenbergia rotunda* и способствуют здоровому росту стебля. Работа [9] показывает, что при разработке наилучшей почвенной смеси нет универсального решения для всех культур, но вариативность полученных результатов позволяет подобрать наилучшие режимы с учетом потребности каждой индивидуальной культуры.

Одним из наиболее перспективных направлений для увеличения продуктивности растений является разработка и применение ионообменных питательных субстратов. Наиболее легко усваиваемые растениями катионы находятся в ионообменном состоянии в виде подвижных ионов K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} [10], подвижные катионы содержатся в различных алюмосиликатах, в частности в глинистых минералах и цеолитах. Ионообменные субстраты производятся на основе полимерных цеолитов [10] и, следовательно, обладают наиболее легко усвояемыми растениями катионами в сравнении с натуральной почвой, где большая часть катионов входит в состав кристаллических решеток различных минералов и доступна растениям в меньшей степени.

Такие субстраты впервые были разработаны в Институте физико-органической химии НАН Беларуси (ИФОХ НАН) для выращивания растений в закрытых экологических системах [11] в специфических условиях (в космосе, на арктических станциях, атомных ледоколах и других объектах), где использование обычных почв невозможно. ИФОХ НАН производит их в ограниченном количестве под торговой маркой «Биона» [12]. Они являются смесью анионитов, ионитов и ионов питательных веществ растений. Поскольку иониты обладают высокой обменной способностью, содержание питательных веществ в субстратах может превышать аналогичное в лучших натуральных почвах [13]. Применение ионообменных субстратов в малых пропорциях оказывало положительный эффект на рост растений [11] и набор корневой массы [12]. Также в работе [14] установлено, что возможно использовать ионообменный субстрат для культивации пробирочной культуры картофеля. При выращивании картофеля на ионообменном субстрате в пробирках увеличилось количество проросших растений в сравнении с контролем.

Одним из наиболее важных свойств ионообменных субстратов является их способность восстанавливать либо увеличивать плодородие малоплодородных почв. Этот факт установлен в ряде работ [11–13, 15, 16]. Как отмечено в работе [11], добавка 1% субстрата к малоплодородной почве дает прибавку к сырой массе стебля кукурузы в среднем на 185%, а 5% добавка субстрата к малоплодородной почве позволила к 6-й неделе роста достичь той же продуктивности, что была на плодородной пахотной почве.

Возможность универсального применения ионообменного субстрата для разных растений, положительный эффект для продуктивности и факт недостаточной изученности применения субстрата для выращивания руколы обусловил выбор добавки питательного субстрата в почвенную смесь для настоящей работы. Нами был выбран патентованный¹ ионитный питательный субстрат «Цион» на основе субстрата торговой марки «Биона».

В последнее время широкое применение в сельском хозяйстве получили технологии гидропоники [17, 18] и аэропоники [19], которые позволяют ускорить созревание урожая и автоматизировать процесс выращивания в будущем. Но, несмотря на незначительный проигрыш в сроках созревания культур, почвенное культивирование растений [20] остается важной отраслью сельского хозяйства, так как биохимический состав растений, выращенных на почве, и состав вторичных метаболитов выгодно отличают эти растения от вариантов с беспочвенным культивированием [21].

В качестве культуры для исследования выбрана рукола (*Eruca sativa*), поскольку она обладает большой потребительской ценностью, характеризуется быстрым ростом, коротким жизненным циклом и компактностью [22]. Рукола (*Eruca sativa*) является произрастающим повсеместно растением, листья которого имеют пряный вкус и употребляются в необработанном виде [23]. В ней содержится большое количество микро- и макроэлементов [22].

Цель работы заключалась в совершенствовании состава почвенной смеси для выращивания монокультуры зелени в закрытых помещениях для промышленного производства на примере культивирования растения рода *Eruca sativa*, для которого ранее подбор почвенных смесей не проводился.

Материалы и методы

Условия роста и почвенные смеси. Эксперимент проводился в изолированных от внешнего светового воздействия фитобоксах, оборудованных светодиодными светильниками, в лаборатории Института автоматизации и процессов управления ДВО РАН (Владивосток, Российская Федерация). Экспериментальная система включала 2 фитобокса размерами 100 × 50 × 50 см, каждый фитобокс был разделен на 3 секции размерами 33 × 50 × 50 см, в каждой секции размещалось по 10 растений. Характеристики почвенных смесей приведены в табл. 1.

В каждой секции фитобокса размещались 3 одинаковых светодиодных светильника, излучающих белый свет. Светильники обеспечивали требуемый уровень PPFD, равный 300 мкмоль/с м². Интенсивность света в каждой секции фитобокса выравнивалась по-

Таблица 1

Характеристики почвенных смесей

	Состав почвенной смеси	Соотношение, %	Гранулометрический состав
1	Почва (К)	100	Средний суглинок
2	Почва + Цион (ПВ)	95:5	Средний суглинок
3	Песок + Цион (ПК)	95:5	Песок
4	Почва + Песок + Цион (ПП)	50:45:5	Легкий суглинок
5	Почва + Песок + Сапрпель + Цион (ПС1)	50:30:15:5	Легкий суглинок
6	Почва + Песок + Сапрпель + Цион (ПС2)	30:50:15:5	Супесь

¹ Пат. РФ № RU 2 662 772 C1, 2017.11.16. Питательный субстрат для выращивания растений / Д.А. Ефремов, Е.Г. Косандрович, И.О. Мельников и др. URL: https://yandex.ru/patents/doc/RU2662772C1_20180730 (дата обращения: 23.05.2024).

средством регулирования тока питания для каждого светильника. Спектры измерялись спектрофотометром PG200N UPRtek (Тайвань). Токи питания драйверов контролировались цифровым мультиметром UT61A фирмы Uni-T (КНР). Теплый белый свет имел доминирующую длину волны излучения 580 нм.

В качестве основы для почвенных смесей использован почвогрунт «Универсальный» с содержанием элементов: азот – 160–240 мг/л, фосфор – 145–215 мг/л, калий – 180–290 мг/л, магний – 135 мг/л, гуминовые вещества – 35 мг/л, pH водного раствора – 5,5–7,0 (ООО «Терра мастер», Новосибирск, Российская Федерация). В качестве второго компонента смеси использован универсальный кварцевый песок фракцией 0,8–2,0 мм (ООО «Копиа», Домодедово, Российская Федерация). В качестве добавок удобрений был взят универсальный сапропель Biogruadka с содержанием элементов N1:P1:K1 (в%): 1,0:0,1:0,1, органическое вещество (в%) не менее 40, pH не менее 5,0 (ООО «КемиПро», Москва, Российская Федерация, ООО «БелЭкоСан», Минск, Республика Беларусь). В качестве основной добавки удобрений использован универсальный ионитный питательный субстрат «Цион» с содержанием элементов N1:P1:K1 (в мг/кг) 4960:4730:11280, pH 6,9 (ООО «Экохимпром», Петровици, Республика Беларусь).

Растительный материал и характеристики. Для эксперимента были использованы семена руколы, сорт Инда Покер, производства 2019 г. ООО «Гавриш» (Москва, Российская Федерация). Экспериментальная система включала 6 опытов, в каждом опыте было 10 растений. Семена руколы замачивались в дистиллированной воде в течение 3 дней. После этого проросшие семена высаживались в горшки (Ш × В: 9 × 10 см, ООО «Сады Приморья», Уссурийск, Российская Федерация) заполненные почвенными смесями различных пропорций. Относительная влажность поддерживалась на уровне $70 \pm 10\%$, температура – $21 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. Полив осуществлялся один раз в три дня.

Оценка характеристик роста проводилась на 21-й день после высаживания проросших семян путем вычисления средних значений измерений 10 растений. Число, общая площадь листьев (в см^2), средняя площадь листьев (в см^2), средняя ширина, длина и периметр листьев (в см) определялись с использованием сканера Epson Perfection V850 Pro (Epson, Япония) и специализированного программного обеспечения Win Folia Pro 2020 (Regent Instruments, Великобритания). Содержание сухого вещества, % (C) определялось согласно формуле

$$C = \frac{Wd}{Wf} \times 100, \quad (1)$$

где Wd – вес сухого растения/корня, Wf – вес сырого растения/корня.

Сырой и сухой вес надземной части растения и корней получены с использованием электронных весов Ohaus EX225/AD (Ohaus Corporation, США) (0,0001 г). Продуктивность на лист (P) вычислялась согласно формуле

$$P = \left(\frac{Wf}{100} \times C \right) \div N, \quad (2)$$

где N – число листьев.

Продуктивность корней (P_k) вычислялась согласно формуле

$$P_k = \left(\frac{Wf}{100} \times C_k \right), \quad (3)$$

где C_k – содержание сухого вещества корней.

По завершении эксперимента у 10 растений из каждого варианта почвенной смеси были измерены: число листьев; длина, ширина, площадь, периметр всех листьев; сырая и сухая масса надземной части растений и корней; сухое вещество; продуктивность. Все полученные результаты обработаны статистически с использованием пакета MSOffice.

Результаты и обсуждение

Применение различных почвенных смесей и добавок оказало значительное влияние на морфометрические характеристики, вес и показатели продуктивности растений руколы. На рисунке приведены фотографии руколы, культивировавшейся на разных почвенных смесях. В опытах с добавкой сапропеля все растения не смогли развиваться, следовательно, значения их характеристик не могли быть оценены. Морфометрические характеристики руколы приведены в табл. 2. По всем характеристикам наилучший результат наблюдался в опыте ПВ в сравнении с контролем. Сопоставимый с опытом ПВ результат по всем характеристикам наблюдался в опыте ПП. Наименьший результат отмечен в опыте ПК.

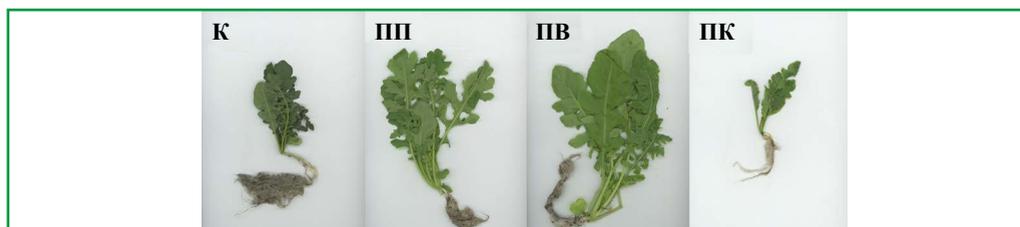
Также в опыте ПВ отмечено наибольшее среднее число листьев на растение и наибольшая общая площадь листьев. Опыт ПП обладал сопоставимыми с опытом ПВ характеристиками. Наименьшая общая площадь и число листьев отмечены в опыте ПК.

Характеристики веса и показатели продуктивности руколы приведены в табл. 3, 4.

Наибольшие вес растений и продуктивность на лист наблюдались в опыте ПВ, тогда как наибольшее содержание сухого вещества отмечено в контроле и опыте ПК. В контроле отмечена следующая наибольшая по величине за опытом ПВ продуктивность. Продуктивность опыта ПП была ниже продуктивности контрольного опыта, но на сопоставимом уровне (0,07 и 0,08 г на лист). В опыте ПК отмечено высокое содержание сухого вещества, но остальные показатели были наименьшими среди прочих опытов.

Наибольшие вес и продуктивность корней наблюдались в опыте, тогда как наибольшее содержание сухого вещества отмечено в контроле. В остальных опытах содержание сухого вещества в корнях было на сопоставимом уровне (8,14; 8,41; 9,22 %). В контроле отмечена следующая наибольшая по величине за опытом ПВ продуктивность. Продуктивность опыта ПП была ниже продуктивности контрольного опыта. Показатели опыта ПК были наименьшими среди прочих опытов, за исключением сухого вещества.

Применение почвенных смесей и добавок к ним в различных пропорциях для выращивания руколы при прочих равных условиях показало ожидаемые положительные результаты от добавки питательного субстрата и отрицательный результат применения сапропеля.



Растения руколы, выращенные при разных вариантах состава почвенной смеси, через 21 день после посадки

Таблица 2

Морфометрические характеристики руколы (через 21 день после посадки)

Опыт	Число листьев	Общая площадь листьев, см ²	Средние значения			
			Площадь листа, см ²	Ширина листа, см	Длина листа, см	Периметр листа, см
К	7,80 ± 0,68	85,56 ± 14,20	10,97 ± 1,45	2,97 ± 0,20	8,56 ± 0,81	27,76 ± 3,76
ПП	8,80 ± 1,00	197,30 ± 34,75	22,90 ± 4,96	4,21 ± 0,47	13,56 ± 1,24	47,71 ± 6,53
ПВ	9,60 ± 1,12	330,07 ± 29,52	34,84 ± 4,12	5,22 ± 0,41	16,86 ± 1,79	57,75 ± 7,13
ПК	5,30 ± 0,90	19,18 ± 6,79	3,40 ± 0,96	1,51 ± 0,22	5,29 ± 1,02	11,98 ± 1,86

Таблица 3

Весовые характеристики руколы (через 21 день после посадки)

Опыт	Вес сырого вещества, г		Сухой вес, г	
	Растения	Корни	Растения	Корни
К	3,92 ± 0,76	1,01 ± 0,55	0,60 ± 0,12	0,12 ± 0,05
ПП	9,49 ± 1,72	1,05 ± 0,28	0,59 ± 0,13	0,09 ± 0,03
ПВ	17,04 ± 1,46	1,71 ± 0,47	0,98 ± 0,09	0,14 ± 0,05
ПК	0,83 ± 0,30	0,40 ± 0,14	0,08 ± 0,02	0,04 ± 0,02

Таблица 4

Содержание сухого вещества и продуктивность руколы (через 21 день после посадки)

Опыт	Сухое вещество, растение,%	Продуктивность на лист, г	Влажность растения,%	Сухое вещество, корни,%	Продуктивность корней, г	Влажность корней,%
К	15,37 ± 2,42	0,08 ± 0,01	84,63 ± 2,42	13,38 ± 1,48	0,12 ± 0,05	86,62 ± 1,48
ПП	6,22 ± 0,44	0,07 ± 0,01	93,78 ± 0,44	8,14 ± 0,82	0,09 ± 0,03	91,86 ± 0,82
ПВ	5,75 ± 0,40	0,10 ± 0,02	94,25 ± 0,40	8,41 ± 0,72	0,14 ± 0,05	91,59 ± 0,72
ПК	11,32 ± 4,10	0,02 ± 0,003	88,68 ± 4,10	9,22 ± 2,36	0,04 ± 0,02	90,78 ± 2,36

Отсутствие развития растений в опытах с сапропелем, вероятно, возможно объяснить повышением кислотности почвы, поскольку использованный в работе тип сапропеля по показателю pH приближается к 5,0, что является показателем, близким к слабокислой среде. Кроме этого факта применение сапропеля для улучшения почвенных характеристик значительно влияет на микробиологический состав почвы [24, 25] и увеличивает присутствие в почве сахаромикетов и гифомицетов. Как было установлено в работе [26], между стимуляцией роста растений и микробиологическим составом отсутствовала корреляция, а корреляция между присутствием грибов и стимуляцией роста была отрицательной. Следовательно, изменение микробиологической и биологической среды почвы и тот факт, что воздействие сапропеля на рост растений является крайне видоспецифичным, могли обусловить отсутствие развития руколы на почвенных смесях с сапропелем.

Также установлено, что температура почвы более тесно связана со скоростью роста салата, чем температура воздуха, а уплотнение почвы может вызвать изменчивость роста салата, поскольку оно уменьшает количество корней и приток воды к корневой системе [27]. Согласно работе [28] введение в почвенную смесь добавок сапропеля 50% обусловило уменьшение объема корневой системы растений салата, но в смеси, содержащей 25% сапропеля, корневая система оказалась более развитой, чем на контроле. Тем не менее в данной работе [28] указано, что корневая система располагалась преимущественно на внешней части субстрата, что свидетельствовало о недостаточной аэрации почвы, а также подчеркивается высокая плотность сапропеля. Следовательно, в нашем опыте добавка сапропеля также могла обусловить недостаточную аэрацию почвы вследствие высокой плотности сапропеля и, соответственно, в совокупности с другими факторами, привести к отсутствию развития руколы. Согласно результатам ранее проведенных работ и нашей работы, возможно для дальнейших исследований и достижения положительных результатов рекомендовать более низкий процент добавки сапропеля.

Итоги по опытам ПП, ПВ и ПК – наилучшая продуктивность в опыте ПВ, сопоставимая с опытом ПВ продуктивность и морфометрические характеристики в опыте ПП и наименьшие результаты в опыте ПК – согласуются с результатами работы [7]. Песок обладает крайне

низкой водоудерживающей способностью, и при поливе питательный субстрат предположительно мог вымываться. Также результаты нашей работы, в которой применялся чистый кварцевый песок, согласуются с работой [24], где наилучшая продуктивность достигалась при применении песка, обогащенного микроэлементами, а применение чистого кварцевого песка в сочетании с сапропелем привело к отсутствию развития растений салата. Следовательно, указанные причины в совокупности с отсутствием элементов питания растений, представленных в почве опытов, привели к наименьшей результативности, и для дальнейших исследований возможно рекомендовать применение песка, обогащенного микроэлементами.

Применение смеси Почва + Песок + Питательный субстрат (50:45:5) (опыт ПП) продемонстрировало лучшую продуктивность и морфометрические характеристики в сравнении с контролем, что согласуется с результатами работы [1], где применение смеси Песок + Почва с добавкой определенного удобрения также приводило к лучшим результатам. Результат нашей работы согласуется с работой [11] по применению питательного субстрата, где отмечалось повышение продуктивности при применении добавки субстрата в пропорциях от 1 до 5%. Наши результаты согласуются также с работой [12], в которой отмечено повышение набора массы корней *Dactylis glomerata* при добавке 1–2% субстрата в песок, и работой [13], в которой установлено увеличение общей продуктивности *Dactylis glomerata* при добавке 2% субстрата. Добавка ионообменного субстрата в количестве 5%, использованная нами в качестве эталонной, приводила к наилучшим результатам, как и в работах [11, 16]. В данных работах [11, 16] установлено, что продуктивность истощенной почвы при добавке питательного субстрата может быть сопоставимой или превосходящей продуктивность пахотной почвы. Это согласуется с нашим результатом, в котором опыт ПП (Почва + Песок + Питательный субстрат) показал сопоставимую продуктивность с контролем и наилучшим опытом. Полученные нами результаты могут быть применены при разработке новых методологий производства питательных субстратов аналогично применению тест-растений райграса (*Lolium perenne L.*) в работе [29]. Помимо воздействия питательного субстрата к лучшей результативности мог привести улучшенный режим аэрации почвы в связи со сменой гранулометрического состава в сравнении с контролем.

Необходимость правильного подбора компонентов почвенной смеси и пропорций их смешивания, установленная в настоящей работе, согласуется с работой [8], где наилучшая результативность достигнута смешиванием определенных пропорций двух типов почв без добавок.

Согласно фактам, приведенным выше, возможно утверждать, что применение определенных добавок почвенной смеси и правильно подобранные пропорции компонентов смеси приводят к повышению продуктивности растений руколы. Применение конкретных добавок (сапропель) исключается в значимых пропорциях (15 %) и требует отдельного эксперимента при значительных меньших пропорциях. Наилучшие результаты опыта ПВ (Почва + Питательный субстрат) позволяют рекомендовать его как основной при научных исследованиях влияния иных факторов на рост и развитие руколы, но продемонстрировавший сопоставимые с опытом ПВ результаты опыт ПП (Почва + Песок + Питательный субстрат) может быть более выгоден экономически, а также в большей степени подходит под исследования конкретных факторов.

Заключение

В настоящей работе изучалось воздействие различных почвенных смесей и добавок к ним на характеристики роста и развития растений руколы. Результаты показали значительную вариативность, наилучшая продуктивность была достигнута в опыте ПВ – Почва + Питательный субстрат (95:5). Результаты показывают, что выращивание на песке без почвы, даже с учетом добавки питательного субстрата, приводит к пониженным показателям развития растений руколы в сравнении с контролем. Также было установлено, что почвенная смесь в соотношении Почва + Песок + Питательный субстрат 50:45:5 демонстрирует улучшение морфометрических характеристик в сравнении с контролем и сопоставимые показатели продуктивности, что дает возможность утверждать, что смесь почвы и песка в правильно подобранной пропорции может увеличить продуктив-

ность руколы. Также было установлено, что добавка сапропеля приводит к отсутствию развития растений руколы, что, предположительно, может быть связано с повышенной кислотностью почвенных смесей при данной добавке, ухудшением аэрации и изменением микробиологического состава почвы, а также видоспецифичностью отклика растений при применении сапропеля.

Учитывая полученные результаты, можно утверждать, что выращивание руколы на почвенных смесях с ионообменными питательными субстратами обладает рядом конкурентных преимуществ по сравнению с интенсивно развивающимися гидропонными и аэропонными системами. Результаты данной работы могут быть применены в агропромышленности для получения быстрой товарной продукции и научных исследованиях для сокращения сроков экспериментов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Nurafiza A. *Theobroma cacao* L. growth performance on organic compost media // *Malaysian Cocoa J.* 2022. Vol. 14. P. 112–116.
2. Чулкова В.В. Особенности использования почвенных смесей при возделывании декоративных растений // *Аграрное образование и наука.* 2021. № 1. С. 2.
3. Eyoung M.O., Ofem K.I. Soil Mechanical Composition and Texture as Indices for On-site and Field Precise Choice of Land Use Type to Adopt // *Asian Soil Res. J.* 2020. Vol. 4, N 3. P. 28–43. <https://doi.org/10.9734/asrj/2020/v4i330094>.
4. Устойчивость микробных комплексов почвы к антропогенным факторам среды / под ред. Л.И. Домрачевой, Т.Я. Ашихминой. Сыктывкар: ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 2019. 254 с. DOI: 10.31140/book-2018-05.
5. Добровольский Г.В., Чернов И.Ю. Роль почвы в формировании и сохранении биологического разнообразия. М.: КМК, 2011. 273 с.
6. Rajwar G.S., Kuniyal P.C. Effect of Different Sand and Soil Ratios on the Growth of *Terminalia arjuna* W. & A // *N. Y. Sci. J.* 2010. Vol. 3, N 11. P. 22–26.
7. Konlan S., Opoku-Agyeman M.O., Acheampong K., Opoku-Ameyaw K., Anim-Kwapong G.J., Addo G. Evaluation of River Sand as a Medium for Raising *Cocoa* (*Theobroma cacao* L.) Seedlings // *Am. J. Agric. For.* 2014. Vol. 2, N 4. P. 114–120. DOI: 10.11648/j.ajaf.20140204.13.
8. Rashid K.A., Daran A.B.M., Khalid N., Jalil M., Yusuf Y.M., Rozali S.E., Farzin R. Effects of different quality of soil mixture on growth development of an important medicinal plant, *Boesenbergia rotunda* // *Malays. Appl. Biol.* 2015. Vol. 44, N 3. P. 113–120. URL: <http://journalarticle.ukm.my/10354/> (date of access: 23.05.2024).
9. Jones S.C., Kossakowski J., Gruen S.V. Development of a Sustainable Potting Soil Mix for the NCC Nursery // *Journal of Sustainable Agriculture.* 2019. Vol 1, Issue 1. URL: https://www.mcgill.ca/bits/files/bits/development_of_a_sustainable_potting_soil_mix_final_report.pdf (date of access: 23.05.2024).
10. Косандрович С.Ю., Ионова О.В., Солдатов В.С. Композитные ионитные субстраты на основе полимерного ионита и природного клиноптилолита // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2017. Т. 4. С. 7–14.
11. Chomczyńska M., Zdeb M. The Effect of Z-ion Zeolite Substrate on Growth of *Zea mays* L. as Energy Crop Growing on Marginal Soil // *J. Ecol. Eng.* 2019. Vol. 20, N 9. P. 253–260. <https://doi.org/10.12911/22998993/112482>.
12. Chomczyńska M., Soldatov V., Wasąg H., Turski M. Effect of ion exchange substrate on grass root development and cohesion of sandy soil // *Int. Agrophys.* 2016. Vol. 30, N 3. P. 293–300. <https://doi.org/10.1515/intag-2015-0095>.
13. Chomczyńska M., Soldatov V., Wasąg H. Effect of different variants of the ion exchange substrate on vegetation of *Dactylis glomerata* L. on the degraded soil // *Proceedings of ECOpole.* 2010. Vol. 4, N 2.
14. Filippova S.V., Eliseeva L.V., Mefodev G.A., Makushev A.A., Shashkarov L.G. Ion-exchange substrates as the basis for growing seedlings of potato in tube culture // *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019. Vol. 346. 012056. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/346/1/012056>.
15. Soldatov V., Pawlowski L., Szymanska M., Chomczyńska M., Matusevich V., Wasąg H., Machon A., Kowalik H., Kobusinski P. Application of ion exchange substrates Biona for fertilization of depleted soils and bare sand // *Ecol. Eng.* 2001. Vol. 18. P. 227–232. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(01\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(01)00070-2).

16. Chomczyńska M., Rycko N. The Application of Z-Ion Substrate to Support Energy Crop Growth (*Dactylis glomerata* L.) on Degraded Soil // *J. Ecol. Eng.* 2021. Vol. 22. P. 106–113. <https://doi.org/10.12911/22998993/137070>.
17. Velazquez-Gonzalez R.S., Garcia-Garcia A.L., Ventura-Zapata E., Barceinas-Sanchez J.D.O., Sosa-Savedra J.C. A Review on Hydroponics and the Technologies Associated for Medium- and Small-Scale Operations // *Agriculture.* 2022. Vol. 12. P. 646. <https://doi.org/10.3390/agriculture12050646>.
18. Taha M.F., ElMasry G., Gouda M., Zhou L., Liang N., Abdalla A., Rousseau D., Qiu Z. Recent Advances of Smart Systems and Internet of Things (IoT) for Aquaponics Automation: A Comprehensive Overview // *Chemosensors.* 2022. Vol. 10. P. 303. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10080303>.
19. Lakhari I.A., Gao J., Syed T.N., Chandio F.A., Buttar N.A. Modern plant cultivation technologies in agriculture under controlled environment: a review on aeroponics // *J. Plant Interact.* 2018. Vol. 13. P. 338–352. <https://doi.org/10.1080/17429145.2018.1472308>.
20. Fussy A., Papenbrock J. An overview of soil and soilless cultivation techniques—chances, challenges and the neglected question of sustainability // *Plants.* 2022. Vol. 11, N 9. P. 1153.
21. Buitrago-Villanueva I., Barbosa-Cornelio R., Coy-Barrera E. Influence of the Culture System and Harvest Time on the Specialized Metabolite Composition of Rocket Salad (*Eruca sativa*) Leaves // *Horticulturae.* 2023. Vol. 9, N 2. P. 235.
22. Nakonechnaya O.V., Grishchenko O.V., Khrolenko Y.A., Bulgakov V.P., Burkovskaya E.V., Grigorukh V.P., Prokuda N.A., Kholin A.S., Gafitskaya I.V., Mikheeva A.V., Orlovskaya I.Y., Burdukovskii M.L., Subbotin E.P., Kul'chin Y.N. Effect of LED lighting on morphogenesis and content of ascorbic acid, P, K, and Ca in *Eruca sativa* plants // *Russ. J. Plant Physiol.* 2021. Vol. 68, N 2. P. 356–366. DOI: 10.1134/S1021443721020138.
23. Elmardy N.A., Yousef A.F., Lin K., Zhang X., Ali M.M., Lamlo S.F., Kalaji H.M., Kowalczyk K., Xu Y. Photosynthetic performance of rocket (*Eruca sativa* Mill.) grown under different regimes of light intensity, quality, and photoperiod // *PLoS ONE.* 2021. Vol. 16, N 9. P. e0257745. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0257745>.
24. Grantina-Ievina L., Karlsons A., Andersone-Ozola U., Ievinsh G. Effect of freshwater sapropel on plants in respect to its growth affecting activity and cultivable microorganism content // *Zemdirbyste-Agriculture.* 2014. Vol. 101. P. 355–366. DOI: 10.13080/z-a.2014.101.045.
25. Naumova N., Nechaeva T., Smimova N., Fotev Y., Belousova V. Effect of Sapropel Addition on Selected Soil Properties and Field Tomato Yield in South West Siberia // *Asian J. Soil Sci.* 2017. Vol 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.9734/AJSSPN/2017/35760>.
26. Bakšienė E., Janušienė V. The effects of calcareous sapropel application on the changes of Haplic Luvisols chemical properties and crop yield // *Plant Soil Environ.* 2005. Vol. 51. P. 539–544.
27. Brault D., Stewart K.A., Jenni S. Growth, development, and yield of head lettuce cultivated on paper and polyethylene mulch // *Hort. Sci.* 2002. Vol. 37, N 1. P. 92–94.
28. Козловская И.П. Влияние состава субстрата на рост и развитие листового салата при выращивании в зимних теплицах методом проточной гидропонии // Почвы и их эффективное использование: материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию со дня рождения доктора сельскохозяйственных наук, заслуженного деятеля науки Российской Федерации, профессора В.В. Тюлина, Киров, 06–07 февраля 2018 года / гл. ред. В.Г. Мохнаткин. Киров: Вятская государственная сельскохозяйственная академия, 2018. Ч. 1. С. 126–130.
29. Солдатов В.С., Косандрович С.Ю., Ионова О.В. Получение ионообменных субстратов для растений // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук.* 2017. № 1. С. 7–13.

REFERENCES

1. Nurafiza A. *Theobroma cacao* L. Growth Performance on Organic Compost Media. *Malaysian Cocoa Journal.* 2022;14:112–116.
2. Chulkova V.V. Osobennosti ispol'zovaniya pochvennykh smesei pri vozdeleyvaniy dekorativnykh rasteniy = [Features of the Use of Soil Mixtures the Cultivation of Ornamental Plants]. *Agrarnoe Obrazovanie i Nauka.* 2021;1:2. (In Russ.)
3. Eyong M.O., Ofem K.I. Soil Mechanical Composition and Texture as Indices for On-site and Field Precise Choice of Land Use Type to Adopt. *Asian Soil Resources Journal.* 2020;4(3):28–43. <https://doi.org/10.9734/asrj/2020/v4i330094>.

4. Domracheva L.I., Ashikhmina T.Y. (eds). Ustoichivost' mikrobykh kompleksov pochvy k antropogennym faktoram sredy = [Resistance of Soil Microbial Complexes to Anthropogenic Environmental Factors]. Syktyvkar: IB FRC Komi SC UB RAS; 2019. 254 s. (In Russ.). DOI: 10.31140/book-2018-05.
5. Dobrovolsky G.V., Chernov I.Y. Rol' pochvy v formirovani i sokhraneni biologicheskogo raznobraziya = [The Role of Soil in the Formation and Conservation of Biological Diversity]. Moscow: Tovarshestvo nauchnykh izdani KMK; 2011. 273 s. (In Russ.).
6. Rajwar G.S., Kuniyal P.C. Effect of Different Sand and Soil Ratios on the Growth of *Terminalia arjuna* W. & A. *New York Science Journal*. 2010;3(11):22–26.
7. Konlan S., Opoku-Agyeman M.O., Acheampong K., Opoku-Ameyaw K., Anim-Kwapong G.J., Addo G. Evaluation of River Sand as a Medium for Raising Cocoa (*Theobroma cacao* L.) Seedlings. *American Journal of Agricultural Economics*. 2014;2(4):114–120. DOI: 10.11648/j.ajaf.20140204.13.
8. Rashid K.A., Daran A.B.M., Khalid N., Jalil M., Yusuf Y.M., Rozali S.E., Farzin R. Effects of different quality of soil mixture on growth development of an important medicinal plant, *Boesenbergia rotunda*. *Malaysian Applied Biology*. 2015;44(3):113–120. URL: <http://journalarticle.ukm.my/10354/> (date of access: 23.05.2024).
9. Jones S.C., Kossakowski J., Gruen S.V. Development of a Sustainable Potting Soil Mix for the NCC Nursery. *Journal of Sustainable Agriculture*. 2019;1(1). URL: https://www.mcgill.ca/bits/files/bits/development_of_a_sustainable_potting_soil_mix_final_report.pdf (date of access: 23.05.2024).
10. Kasandrovich S.Y., Ionova O.V., Soldatov V.S. Kompozitnye ionitnye substraty na osnove polimernogo ionita i prirodnogo klinoptilolita = [Composite Ion Exchange Substrates Based on Polymeric Ion Exchanger and Natural Clinoptilolite]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*. 2017;4:7–14. (In Russ.). URL: https://vestichem.belnauka.by/jour/article/view/282?locale=en_US (date of access: 23.05.2024).
11. Chomczyńska M., Zdeb M. The Effect of Z-ion Zeolite Substrate on Growth of *Zea mays* L. as Energy Crop Growing on Marginal Soil. *Journal of Ecological Engineering*. 2019;20(9):253–260. <https://doi.org/10.12911/22998993/112482>.
12. Chomczyńska M., Soldatov V., Wasąg H., Turski M. Effect of ion exchange substrate on grass root development and cohesion of sandy soil. *International Agrophysics*. 2016;30(3):293–300. <https://doi.org/10.1515/intag-2015-0095>.
13. Chomczyńska M., Soldatov V., Wasąg H. Effect of different variants of the ion exchange substrate on vegetation of *Dactylis glomerata* L. on the degraded soil. *Proceedings of ECOPole*. 2010;4(2).
14. Filippova S.V., Eliseeva L.V., Mefodev G.A., Makushev A.A., Shashkarov L.G. Ion-exchange substrates as the basis for growing seedlings of potato in tube culture. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019;346. 012056. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/346/1/012056>.
15. Soldatov V., Pawlowski L., Szymanska M., Chomczyńska M., Matusевич V., Wasąg H., Machon A., Kowalik H., Kobusinski P. Application of ion exchange substrates Biona for fertilization of depleted soils and bare sand. *Ecological Engineering*. 2001;18:227–232. [https://doi.org/10.1016/S0925-8574\(01\)00070-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8574(01)00070-2).
16. Chomczyńska M., Ryccko N. The Application of Z-Ion Substrate to Support Energy Crop Growth (*Dactylis glomerata* L.) on Degraded Soil. *Journal of Ecological Engineering*. 2021;22:106–113. <https://doi.org/10.12911/22998993/137070>.
17. Velazquez-Gonzalez R.S., Garcia-Garcia A.L., Ventura-Zapata E., Barceinas-Sanchez J.D.O., Sosa-Savedra J.C. A Review on Hydroponics and the Technologies Associated for Medium- and Small-Scale Operations. *Agriculture*. 2022;12:646. <https://doi.org/10.3390/agriculture12050646>.
18. Taha M.F., ElMasry G., Gouda M., Zhou L., Liang N., Abdalla A., Rousseau D., Qiu Z. Recent Advances of Smart Systems and Internet of Things (IoT) for Aquaponics Automation: A Comprehensive Overview. *Chemosensors*. 2022;10:303. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10080303>.
19. Lakhari I.A., Gao J., Syed T.N., Chandio F.A., Buttar N.A. Modern plant cultivation technologies in agriculture under controlled environment: a review on aeroponics. *Journal of Plant Interactions*. 2018;13:338–352. <https://doi.org/10.1080/17429145.2018.1472308>.
20. Fussy A., Papenbrock J. An overview of soil and soilless cultivation techniques-chances, challenges and the neglected question of sustainability. *Plants*. 2022;11(9):1153.
21. Buitrago-Villanueva I., Barbosa-Cornelio R., Coy-Barrera E. Influence of the Culture System and Harvest Time on the Specialized Metabolite Composition of Rocket Salad (*Eruca sativa*) Leaves. *Horticulturae*. 2023;9(2):235.
22. Nakonechnaya O.V., Grishchenko O.V., Khrolenko Y.A., Bulgakov V.P., Burkovskaya E.V., Grigor-chuk V.P., Prokuda N.A., Kholin A.S., Gafitskaya I.V., Mikheeva A.V., Orlovskaya I.Y., Burdukovskii M.L.,

Subbotin E.P., Kul'chin Y.N. Effect of LED lighting on morphogenesis and content of ascorbic acid, P, K, and Ca in *Eruca sativa* plants. *Russian Journal of Plant Physiology*. 2021;68(2):356–366.

DOI: 10.1134/S1021443721020138.

23. Elmardy N.A., Yousef A.F., Lin K., Zhang X., Ali M.M., Lamlo S.F., Kalaji H.M., Kowalczyk K., Xu Y. Photosynthetic performance of rocket (*Eruca sativa* Mill.) grown under different regimes of light intensity, quality, and photoperiod. *PLoS ONE*. 2021;16(9):e0257745.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0257745>.

24. Grantina-Ievina L., Karlsons A., Andersone-Ozola U., Ievinsh G. Effect of freshwater sapropel on plants in respect to its growth affecting activity and cultivable microorganism content. *Zemdirbyste-Agriculture*. 2014;101:355–366. DOI: 10.13080/z-a.2014.101.045.

25. Naumova N., Nechaeva T., Smirnova N., Fotev Y., Belousova V. Effect of Sapropel Addition on Selected Soil Properties and Field Tomato Yield in South West Siberia. *Asian Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2017;1:1–11. <https://doi.org/10.9734/AJSSPN/2017/35760>.

26. Bakšienė E., Janušienė V. The effects of calcareous sapropel application on the changes of Haplic Luvisols chemical properties and crop yield. *Plant, Soil and Environment*. 2005;51:539–544.

27. Brault D., Stewart K.A., Jenni S. Growth, development, and yield of head lettuce cultivated on paper and polyethylene mulch. *Hort Science*. 2002;37(1):92–94.

28. Kozlovskaya I.P. Vliyaniye sostava substrata na rost i razvitiye listovogo salata pri vyrashchivanii v zimnikh teplitsakh metodom protochnoi gidroponiki = [The influence of the composition of the substrate on the growth and development of lettuce when grown in winter greenhouses using flow hydroponics]. In: *Pochvy i ikh ehffektivnoe ispol'zovanie: Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi 90-letiyu so dnya rozhdeniya doktora sel'skokhozyaistvennykh nauk, zasluzhennogo deyatelya nauki Rossiiskoi Federatsii, professora V.V. Tyulina, Kirov, 06–07 fevralya 2018 goda. Chast' 1*. Kirov: Vyatskaya Gosudarstvennaya Sel'skokhozyaistvennaya Akademiya; 2018. S. 126–130. (In Russ.).

29. Soldatov V.S., Kosandrovich S.Y., Ionova O.V. Poluchenie ionoobmennyykh substratov dlya rastenii = [Preparation of Ion Exchange Substrates for Plants]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*. 2017;1:7–13. (In Russ.). URL: https://vestichem.belnauka.by/jour/article/view/232?locale=en_US. (date of access: 23.05.2024).

Научная статья
УДК 574.58
DOI: 10.31857/S0869769824060029
EDN: HTBZYA

Низкочастотный акустический отклик растений на абиотический стресс

Ю. Н. Кульчин, Г. А. Шабанов, А. А. Рыбченко, С. О. Кожанов✉,
Е. П. Субботин

Юрий Николаевич Кульчин
академик РАН, доктор физико-математических наук
Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия
kulchin@iacp.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8750-4775>

Геннадий Анатольевич Шабанов
кандидат биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник
НИЦ «Арктика» ДВО РАН, Магадан, Россия
neurokib@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7349-5724>

Александр Алексеевич Рыбченко
доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник
НИЦ «Арктика» ДВО РАН, Магадан, Россия
neurokib@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4688-1491>

Сергей Олегович Кожанов
младший научный сотрудник
Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия
kozhanov_57@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0001-2629-3521>

Евгений Петрович Субботин
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник
Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия
s.e.p@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8658-3504>

Аннотация. В работе исследуются акустические микровибрации в диапазоне от 0,1 до 27 Гц, возникающие в листьях и корневой системе растения розы китайской *Hibiscus rosa-sinensis* L. в ответ на облучение светом. Показано, что при облучении растения светом в листе возникают микровибрации с частотой 5,77198 Гц. При воздействии света были также зарегистрированы микровибрации в корневой системе с частотами 23,61 и 16,35 Гц. Похожий эффект наблюдали при повреждении листьев от нанесения на них раздражающей мази «Линкас». Нанесение на четыре разных листа растения мази «Линкас» приводило также к появлению характерных микровибраций в корневой системе, при этом каждому из листьев соответствовала своя частота колебаний. По-видимому, в корневище поступает

информация о каждом листе. Таким образом, с помощью микровибраций растение может взаимодействовать с внешней средой.

Ключевые слова: микровибрации, корневая система, звуковые колебания, листья растений

Для цитирования: Кульчин Ю.Н., Шабанов Г.А., Рыбченко А.А., Кожанов С.О., Субботин Е.П. Низкочастотный акустический отклик растений на абиотический стресс // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 18–27. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060029>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИАПУ ДВО РАН (тема N FFW-2024-0004).

Original article

Plants low-frequency acoustic response to abiotic stress

Yu. N. Kulchin, G. A. Shabanov, A. A. Rybchenko, S. O. Kozhanov, E. P. Subbotin

Yuriy N. Kulchin

Academician of RAS, Doctor of Sciences in Physics and Mathematics
Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kulchin@iacp.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8750-4775>

Gennadiy A. Shabanov

Candidate of Sciences in Biology, Associate Professor, Leading Researcher
«Arctica» Scientific and Research Center, FEB RAS, Magadan, Russia
neurokib@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7349-5724>

Aleksandr A. Rybchenko

Doctor of Sciences in Technique, Professor, Chief Researcher
«Arctica» Scientific and Research Center, FEB RAS, Magadan, Russia
neurokib@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4688-1491>

Sergey O. Kozhanov

Junior Researcher
Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kozhanov_57@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0001-2629-3521>

Evgeniy P. Subbotin

Candidate of Sciences in Physics and Mathematics, Leading Researcher
Institute of Automation and Control Processes, FEB RAS, Vladivostok, Russia
s.e.p@list.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8658-3504>

Abstract. In the paper acoustic microvibrations in the range from 0.1 to 27 Hz that occur in the leaves and root system of the Chinese rose plant in response to light irradiation, as well as damage to the leaves in the form of applying the irritating ointment “Linkus” to them. It has been shown that when a plant is irradiated with light, microvibrations arise in the leaf with a frequency of 5.77198 Hz, which presumably can be associated with the process of photosynthesis. When exposed to light, microvibrations were also recorded in the root system with frequencies of 23.61 and 16.35 Hz. Applying irritating ointment “Linkus” to four spatially spaced rose leaves

also led to the appearance of characteristic microvibrations in the root system, with each leaf corresponding to its own vibration frequency, which apparently indicates that the rhizome receives information about each leaf and thus, using low-frequency microvibrations, the plant can interact with the external environment.

Keywords: microvibrations, root system, acoustics, plant leaves

For citation: Kulchin Yu.N., Shabanov G.A., Rybchenko A.A., Kozhanov S.O., Subbotin E.P. Plants low-frequency acoustic response to abiotic stress. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):18–27. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060029>

Funding. The research was carried out within the state assignment of IACP FEB RAS (Theme FFWF-2024-0004).

Введение

На сегодняшний день тот факт, что растения в процессах своей жизнедеятельности используют звуковые сигналы, не является таким же очевидным, как, например, использование ими световых, температурных и прочих сигналов [1]. У них нет ярко выраженных органов восприятия акустических колебаний, в результате чего считается, что важность их не велика. Тем не менее существует большое число работ, в которых говорится о значительном влиянии звука на рост и развитие растений. Например, известно, что растения арабидопсиса (*Arabidopsis thaliana*) реагируют на вибрации, генерируемые травоядными животными [2]. «Услышав» звук жевания листьев гусеницей *Pieris rapae*, растения производят более высокие уровни антоцианов и глюкозинолатов [2]. В результате же предварительного воздействия на листья арабидопсиса такого звука (жевания листьев гусеницей *Pieris rapae*) в них отмечается повышенное содержание данных веществ [2]. При изучении растений табака *Nicotiana tabacum* были получены аналогичные результаты. После обработки звуком жевания гусеницы *Phthorimaea operculella* в листьях табака концентрация никотина была повышена и аналогична уровням при непосредственном заражении [3].

Помимо реакции на жевание листьев гусеницами и животными также известно о восприятии растениями звуков жужжания опылителей. Они способны различать звук от разных пчел, характеристики жужжания которых различаются по частоте и интенсивности, в результате чего растения контролируют выделение пыльцы, отталкиваясь от того, является насекомое настоящим опылителем или нет [4]. В работе [5] было показано, что при воздействии звука летящей пчелы или же синтетических звуковых сигналов на аналогичных частотах цветы пляжной примулы *Oenothera Drummondii* вырабатывают нектар со значительно повышенной концентрацией сахара, по сравнению с необлученными цветками, таким образом способствуя увеличению вероятности перекрестного опыления. Известно также, что растения *Nepenthes hemsleyana* способны отражать ультразвуковые сигналы летучих мышей, что привлекает последних, те ночуют в его листьях, а их помет увеличивает потребление растениями азота [6].

Помимо биотических звуков растения реагируют также и на абиотические звуковые колебания, например на звуки воды. В частности, было показано, что корни арабидопсиса растут в сторону сигнала 200 Гц, который считается звуком проточной воды [7]. В работе [8] корни кукурузы также росли в направлении источника звука частотой 220 Гц. Аналогичный эффект наблюдался в [9] с корнями *Pisum sativum*. Предполагается, что растения могут воспринимать и звук грома и таким образом готовиться к выпадению предстоящих осадков, например закрывая цветки во избежание повреждения цветочных структур и пыльцы [10]. Определенные звуки могут также мешать нормальному развитию растений. К примеру, шум от промышленной деятельности и дорог может затруднять восприятие звука воды [9]. В работе [11] авторы показали, что воздействие шума дорожного движения длительностью 16 ч на протяжении 15 дней на растения *Tagetes patula* и *Salvia splendens* оказало значительное влияние на их рост, накопление H_2O_2 , антиоксидантных ферментов и фитогормонов.

Воспринимать звуки способны и растения, обитающие под водой. В ряде работ, где изучались различные водоросли, показано, что их рост значительно улучшался при воз-

действии одночастотного звука. В [12] улучшенный рост микроводорослей *C. pyrenoidosa* наблюдался при воздействии звуковых волн частотой 0,4 кГц. В [13] авторы показали, что использование звуковой обработки с частотой 2,2 кГц приводит к увеличению биомассы микроводорослей *Picochromum oklahomensis* на 27,5%. В другом эксперименте отмечается стимулирующее действие звука целого набора частот. Результаты свидетельствовали, что микроводоросли *H. pluvialis* при обработке музыкой увеличивали темпы роста на 58% по сравнению с микроводорослями, развивавшимися без обработки [14].

Эффект стимуляции роста при воздействии звуковых колебаний встречается также и у наземных растений [15]. Обработка звуковыми волнами частотой 0,1–1 кГц привела к повышению урожайности сладкого перца, огурцов и помидоров на 30,1, 37,1 и 13,2% соответственно [15]. Урожайность салата, шпината, хлопка, риса и пшеницы увеличилась на 19,6, 22,7, 11,4, 5,7 и 17,0% соответственно. В [16] сообщается о положительном влиянии звуковой обработки на рост клубники, ее цветение и плодоношение, цвет листьев, а также на устойчивость ее к болезням и насекомым-вредителям. В [17] отмечается, что воздействие на растения арабидопсиса звука с частотой 1000 Гц способствует лучшей устойчивости к инфекции, вызванной некротрофным грибом *Botrytis cinerea*, а в [18] говорится об иммунной активации арабидопсиса против корневого патогена *Ralstonia solanacearum* вследствие воздействия звуковых колебаний с частотой 10 кГц.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что растения способны использовать звуковые колебания в процессах своей жизнедеятельности. В таком случае они вполне могли бы и сами издавать определенные звуковые сигналы и «общаться» между собой. В работе [19] авторы показали, что присутствие соседнего растения оказывает существенное влияние на прорастание семян перца, даже при условии, что все известные источники коммуникационных сигналов заблокированы. Авторы сделали вывод о существовании новых неизученных каналов связи между растениями. Одним из таких способов, хотя он и не является произвольным, может быть процесс кавитации. В недавнем исследовании авторы зафиксировали ультразвуковые колебания, издаваемые растениями табака и помидоров в ответ на стресс вследствие повреждения и недостатка воды [20]. При этом на разный раздражитель растения отвечали звуками, различающимися по своим характеристикам. Было сделано предположение, что другие виды растений, живущие поблизости, могут различать разные звуки, чтобы соответствующим образом подстраиваться и реагировать.

Как растения воспринимают звуковые сигналы, остается неясным. Наиболее вероятными кандидатами на роль сенсоров звуков являются ионные механочувствительные каналы, представляющие собой трансмембранные белки, которые облегчают поток ионов при механической стимуляции. Также воспринимать изменения во внеклеточном матриксе, вызванные звуковыми вибрациями, могут белки-рецепторы [21].

В представленных выше работах исследовалась чувствительность растений к частотам выше 200 Гц, в то время как об эффектах, связанных с вибрациями на более низких частотах, не сообщалось. Целью данной работы было исследовать акустический отклик растения розы в диапазоне волн 0,1–27 Гц в ответ на облучение его светом и повреждение листьев.

Материалы и методы

Для изучения звукового отклика растений на внешние воздействия было выбрано растение роза китайская (*Rosa chinensis*) (рис. 1), имеющее листья достаточно крупного размера, что важно для плотного контакта с датчиками. Растение выращивалось в цветочном горшке в почве при дневном солнечном освещении и комнатной температуре, полив осуществлялся 2 раза в неделю.

Работа состояла из двух этапов. На первом исследовалась вибрационная реакция листьев розы на воздействие света, в том числе ответ со стороны корневой системы розы на включение света; на втором – раздражение, вызываемое нанесением мази «Линкас» на его листья.



Рис. 1. Китайская роза



Рис. 2. Пьезокерамические датчики, используемые в исследовании

Для регистрации акустических вибраций использовались пьезокерамические датчики (рис. 2), залитые в силиконовую оболочку, диаметром 60 мм, весом 95 г. Диапазон частот микровибраций, регистрируемых датчиками, 0,1–27,0 Гц. Датчики были адаптированы (химически нейтральны по материалам и электрически защищены) для работы с биологическими объектами. Металлический промышленный аналог такого датчика для технических целей – низкочастотный пьезокерамический акселерометр СА-YD-109.

Регистрация спектра микровибраций происходила в затемненной удаленной от посторонних шумов комнате по стандартной методике, разработанной для спектрального анализатора акустоэнцефалограммы человека РС-АЭГ-01 [22, 23]. Зарегистрированный датчиками электрический сигнал механических микровибраций листа подвергался спектральному анализу в частотном диапазоне от 0,1 до 27 Гц. В результате на выходе анализатора спектра получали 8400 спектральных гармоник. Для выделения длительно текущих ритмических процессов было выбрано оптимальное время интегрирования 160 с, что составляло 1 кадр анализируемого спектрального массива информации. Точность определения спектральных гармоник до пятого знака после запятой обеспечивал рубидиевый стандарт частоты Ч1-1013. Большое время интегрирования позволяло уменьшить влияние паразитных спектральных гармоник и повысить точность, надежность и воспроизводимость результатов исследований.

Эксперимент с листьями

Лист розы помещался на столик и прижимался первым датчиком. Второй датчик располагался рядом на столике для измерения фоновых вибраций. При этом датчики имели одинаковые усилители и были условно помечены как левый канал (L) и правый канал (R).

Одно измерение состояло из 3 кадров по 160 с последовательной непрерывной записи микровибраций. Сначала проводились контрольные измерения при выключенном свете. Перед этим в данных условиях растение розы находилось не менее 30 мин. Далее после 3 кадров записи включался свет. Через 15 мин после этого проводились аналогичные измерения уже с включенным светом. Источником освещения была фитолампа типа «Фотосинтез-54» мощностью 18 Вт, со светоотдачей 1080 лм и с пиковыми длинами волн в красной 630–650 нм и в синей 450–460 нм областях спектра. После этого датчики менялись местами, и весь эксперимент повторялся.

Данный эксперимент был проведен 9 раз с одним и тем же листом, но в разные дни в промежутки времени с 10 до 11 ч дня. Каждый эксперимент состоял из регистрации 3 контрольных кадров в затемненном помещении и 3 кадров после засветки фитолампой.

Эксперимент с корнями растения

Для измерения микровибраций, создаваемых корневой системой растения розы, один датчик устанавливался на поверхности земли горшка в области корневища, а второй – на столе, на котором находилось растение. Далее проводилась запись микровибраций сначала в темноте, а затем при включенной фитолампе. Условия эксперимента соответствовали описанным выше.

В экспериментах также изучалась реакция корневой системы на абиотическое раздражение листьев посредством нанесения на их поверхность мази вида «Линкас», которая представляет собой местнораздражающее средство природного происхождения (в состав мази входят: левоментол, эвкалиптовое масло, камфора, гвоздичное масло, терпентинное масло). Нанесенная мазь выдерживалась 10 мин, после чего все ее излишки и следы убирались. Исследовались четыре листа растения, разнесенные в пространстве по четырем образующим растение крупным веткам.

Результаты и обсуждение

Эксперимент с листьями. График вычитания кадров информации показан на рис. 3.

В результате вычитания контрольных кадров из кадров, полученных при освещении розы, была найдена спектральная гармоника, которая максимально отражала отклик на световой стресс, обусловленный скачкообразным изменением освещения от темноты к свету. Данная спектральная гармоника с частотой 5,77198 Гц регистрировалась после 15-минутного воздействия светом, когда фотосинтетический аппарат растения был адаптирован к световому облучению. Вероятно, данная частота акустических колебаний связана с функцией процесса фотосинтеза листьев растения. Разностная амплитуда реакции на освещение растения составила $1,77 \pm 0,89$ усл. ед., что высоким значением не является, однако на фоне прочих акустических вибраций данный сигнал особенно выделялся.

Эксперимент с корнями растения. Реакция со стороны корневой системы растения розы на стрессовое воздействие света была более сильной. При этом были выделены две значительные спектральные гармоники с частотами 23,61 и 16,35 Гц с амплитудами $233,4 \pm 67,7$ и $139,7 \pm 86,6$ усл. ед. соответственно. Результаты измерений амплитуд акустических микровибраций для пяти кадров записи сигналов показаны на рис. 4.

Видно, что вибрационные сигналы на частотах 23,61 и 16,35 Гц стабильно сохраняются в результате многократных повторений измерений.

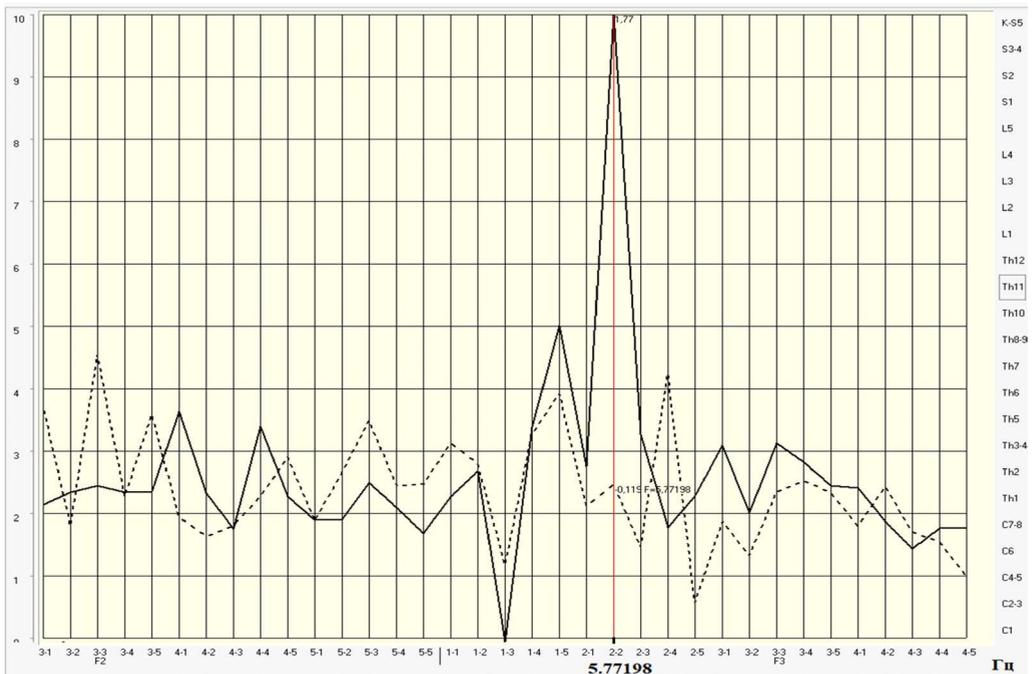


Рис. 3. График вычитания кадров информации, снятых после освещения розы фитолампой, и кадров, снятых с розы, находящейся в полутьме. Пунктирная линия – показания датчика на листе, сплошная – датчика на столе без листа (вибрация стола)

При исследовании реакции системы корней растения розы на нанесение на ее листья раздражающей мази «Линкас» были зарегистрированы характерные частоты микровибраций для каждого из четырех листьев, на которые наносилась мазь:

Лист	Частота, Гц
1	16,24252
2	19,63404
3	17,94973
4	20,80154

Данные частоты сохранились и при повторном раздражении спустя 3 дня после первого воздействия. При этом остается неясным, является ли такая реакция корневой системы ответом на механическое воздействие или же это результат биохимического взаимодействия компонентов мази и листа. Похожие результаты наблюдались в работе [20], где растения издавали звуки, когда испытывали стресс вследствие повреждений либо обезвоживания, однако данные сигналы лежали в частотной области ультразвука.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что на уровне корневища регистрируется информация о раздражении каждого листа в виде специфичной частоты акустических микровибраций для каждого из них. То есть корень растения как бы «видит» свой куст (дерево) как многочастотную матрицу непрерывных осцилляций и «понимает», от какого из его листьев поступает сигнал. В данном случае, принимая сигналы от листьев, с помощью корней растения могли бы передавать соседям различную информацию, например об опасности, и оперативно реагировать на нее. Это позволяет говорить о взаимодействии растения с внешней средой и соседними растениями посредством таких низкочастотных акустических вибраций.

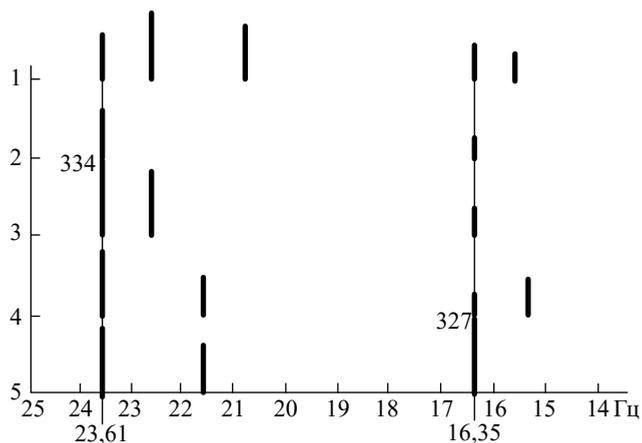


Рис. 4. Результаты измерений амплитуд микровибраций для 5 кадров записи

Механические микровибрации ультранизких частот, особенно 0,1–30 Гц, распространяются в разных средах на большие расстояния практически без затухания, минимально тратят энергию в отличие от химического и электрического сигналов, а также не требуют специализированных рецепторов у клетки. Этот механизм является хорошей основой для связи между клетками внутри растения и между растениями по корням и земле на больших площадях, вследствие чего данный диапазон частот требует детального и последовательного изучения.

Заключение

В результате экспериментов по изучению низкочастотных акустических вибраций листьев растения розы, возникающих при действии абиотического стресса, была установлена спектральная гармоника микровибраций листа розы с частотой 5,77198 Гц, возбуждающаяся в ответ на облучение растения светом фитолампы.

Эксперименты по изучению ответа корневой системы растения розы на световой стресс показали, что при освещении растения излучением фитолампы в корнях возникают низкочастотные акустические вибрации на частотах 23,61 и 16,35 Гц.

Воздействие на растение розы раздражающей мази, нанесенной на листья, привело к появлению в спектре низкочастотных акустических вибраций спектральных гармоник, соответствующих конкретному листу. Таким образом, корневище, по всей видимости, способно воспринимать каждый лист по индивидуальной частоте его микровибраций.

Регистрируемые акустические низкочастотные вибрации могут быть проявлением одного из способов общения растений с внешней средой.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Son J.S., Jang S., Mathevon N., Ryu C.M. Is plant acoustic communication fact or fiction? // *New Phytologist*. 2024. Vol. 242, N 5. P. 1876–1880.
2. Appel H.M., Cocroft R.B. Plants respond to leaf vibrations caused by insect herbivore chewing // *Oecologia*. 2014. Vol. 175, N 4. P. 1257–1266.
3. Pinto C.F. et al. Chemical responses of *Nicotiana tabacum* (Solanaceae) induced by vibrational signals of a generalist herbivore // *Journal of Chemical Ecology*. 2019. Vol. 45. P. 708–714.
4. De Luca P.A., Vallejo-Marín M. What's the 'buzz' about? The ecology and evolutionary significance of buzz-pollination // *Current Opinion in Plant Biology*. 2013. T. 16, N 4. P. 429–435.

5. Veits M. et al. Flowers respond to pollinator sound within minutes by increasing nectar sugar concentration // *Ecology Letters*. 2019. Vol. 22, N 9. P. 1483–1492.
6. Schöner M.G. et al. Bats are acoustically attracted to mutualistic carnivorous plants // *Current Biology*. 2015. Vol. 25, N 14. P. 1911–1916.
7. Rodrigo-Moreno Ana et al. Root phonotropism: early signalling events following sound perception in *Arabidopsis* roots // *Plant Science*. 2017. Vol. 264. P. 9–15.
8. Gagliano Monica, Stefano Mancuso, Daniel Robert. Towards understanding plant bioacoustics // *Trends in Plant Science*. 2012. Vol. 17, N 6. P. 323–325.
9. Gagliano Monica et al. Tuned in: plant roots use sound to locate water // *Oecologia*. 2017. Vol. 184, N 1. P. 151–160.
10. Khait Itzhak et al. Sound perception in plants // *Seminars in cell & developmental biology*. Academic Press, 2019. Vol. 92.
11. Kafash Zohreh Haghighi et al. Traffic noise induces oxidative stress and phytohormone imbalance in two urban plant species // *Basic and Applied Ecology*. 2022. Vol. 60. P. 1–12.
12. Jiang Shiren et al. Effects of sonic waves at different frequencies on propagation of *Chlorella pyrenoidosa* // *Agricultural Science and Technology*. 2012. Vol. 13, N 10. P. 2197.
13. Cai Weiming, et al. Audible sound treatment of the microalgae *Picochlorum oklahomensis* for enhancing biomass productivity // *Bioresource Technology*. 2016. Vol. 202. P. 226–230.
14. Christwardana M., Hadiyanto H. The effects of audible sound for enhancing the growth rate of microalgae *Haematococcus pluvialis* in vegetative stage // *HAYATI Journal of Biosciences*. 2017. Vol. 24, N 3. P. 149–155.
15. Hassanien Reda HE et al. Advances in effects of sound waves on plants // *Journal of Integrative Agriculture*. 2014. Vol. 13, N 2 P. 335–348.
16. Qi Lirong et al. Influence of sound wave stimulation on the growth of strawberry in sunlight greenhouse // *Computer and Computing Technologies in Agriculture III: Third IFIP TC 12 International Conference, CCTA 2009, Beijing, China, October 14–17, 2009, Revised Selected Papers 3*. Berlin Heidelberg: Springer, 2010.
17. Choi B. et al. Positive regulatory role of sound vibration treatment in *Arabidopsis thaliana* against *Botrytis cinerea* infection // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7, N 1. P. 2527.
18. Jung J. et al. Sound vibration-triggered epigenetic modulation induces plant root immunity against *Ralstonia solanacearum* // *Frontiers in Microbiology*. 2020. Vol. 11. P. 1978.
19. Gagliano M. et al. Out of sight but not out of mind: alternative means of communication in plants // *PLoS One*. 2012. Vol. 7, N. 5. P. e37382.
20. Khait I. et al. Sounds emitted by plants under stress are airborne and informative // *Cell*. 2023. Vol. 186, N 7. P. 1328–1336. e10.
21. Hamant O., Haswell E.S. Life behind the wall: sensing mechanical cues in plants // *BMC Biology*. 2017. Vol. 15. P. 1–9.
22. Патент на полезную модель № 202454 Российская Федерация, МПК51 А61В 5/0476(2020.08) Регистратор спектра микровибраций головного мозга / Шабанов Г.А., Рыбченко А.А., Лебедев Ю.А., Зубков И.А.; НИЦ «Арктика» ДВО РАН (RU), заявка № 2020125873; приоритет 04.08.2020; опубл. 18.02.2021. Бюл. № 5.
23. Шабанов Г.А., Рыбченко А.А., Лебедев Ю.А., Луговая Е.А. Регистратор спектра акустического поля головного мозга человека // *Биомедицинская радиоэлектроника*. 2021. Т. 24, № 3. С. 28–36. DOI: 10.18127/j15604136-202103-03.

REFERENCES

1. Son J.S., Jang S., Mathevon N., Ryu C.M. Is plant acoustic communication fact or fiction? *New Phytologist*. 2024;242(5):1876–1880.
2. Appel H.M., Cocroft R.B. Plants respond to leaf vibrations caused by insect herbivore chewing. *Oecologia*. 2014;175(4):1257–1266.
3. Pinto C.F. et al. Chemical responses of *Nicotiana tabacum* (Solanaceae) induced by vibrational signals of a generalist herbivore. *Journal of Chemical Ecology*. 2019;45:708–714.
4. De Luca P.A., Vallejo-Marín M. What's the 'buzz' about? The ecology and evolutionary significance of buzz-pollination. *Current Opinion in Plant Biology*. 2013;16(4):429–435.

5. Veits M. et al. Flowers respond to pollinator sound within minutes by increasing nectar sugar concentration. *Ecology Letters*. 2019;22(9):1483–1492.
6. Schöner M.G. et al. Bats are acoustically attracted to mutualistic carnivorous plants. *Current Biology*. 2015;25(14):1911–1916.
7. Rodrigo-Moreno Ana et al. Root phonotropism: early signalling events following sound perception in *Arabidopsis* roots. *Plant Science*. 2017;264:9–15.
8. Gagliano Monica, Stefano Mancuso, Daniel Robert. Towards understanding plant bioacoustics. *Trends in Plant Science*. 2012;17(6):323–325.
9. Gagliano Monica et al. Tuned in: plant roots use sound to locate water. *Oecologia*. 2017;184(1):151–160.
10. Khait Itzhak et al. Sound perception in plants. In: *Seminars in cell & developmental biology*. Academic Press; 2019. Vol. 92.
11. Kafash Zohreh Haghghi et al. Traffic noise induces oxidative stress and phytohormone imbalance in two urban plant species. *Basic and Applied Ecology*. 2022;60:1–12.
12. Jiang Shiren et al. Effects of sonic waves at different frequencies on propagation of *Chlorella pyrenoidosa*. *Agricultural Science & Technology*. 2012;13(10):2197.
13. Cai Weiming et al. Audible sound treatment of the microalgae *Picochlorum oklahomensis* for enhancing biomass productivity. *Bioresource Technology*. 2016;202:226–230.
14. Christwardana M., Hadiyanto H. The effects of audible sound for enhancing the growth rate of microalgae *Haematococcus pluvialis* in vegetative stage. *HAYATI Journal of Biosciences*. 2017;24(3):149–155.
15. Hassanien Reda HE et al. Advances in effects of sound waves on plants. *Journal of Integrative Agriculture*. 2014;13(2):335–348.
16. Qi Lirong et al. Influence of sound wave stimulation on the growth of strawberry in sunlight greenhouse. In: *Computer and Computing Technologies in Agriculture III: Third IFIP TC 12 International Conference, CCTA 2009, Beijing, China, October 14–17, 2009, Revised Selected Papers 3*. Berlin Heidelberg: Springer; 2010.
17. Choi B. et al. Positive regulatory role of sound vibration treatment in *Arabidopsis thaliana* against *Botrytis cinerea* infection. *Scientific Reports*. 2017;7(1):2527.
18. Jung J. et al. Sound vibration-triggered epigenetic modulation induces plant root immunity against *Ralstonia solanacearum*. *Frontiers in Microbiology*. 2020;11:1978.
19. Gagliano M. et al. Out of sight but not out of mind: alternative means of communication in plants. *PloS One*. 2012;7(5). e37382.
20. Khait I. et al. Sounds emitted by plants under stress are airborne and informative. *Cell*. 2023;186(7):1328–1336. e10.
21. Hamant O., Haswell E.S. Life behind the wall: sensing mechanical cues in plants. *BMC Biology*. 2017;15:1–9.
22. Patent na poleznuyu model' № 202454 Rossiiskaya Federatsiya, MPK51 A61V 5/0476(2020.08) Registrator spektra mikrovibratsii golovnogo mozga. Shabanov G.A., Rybchenko A.A., Lebedev Yu.A., Zubkov I.A. / NITS "Arktika" DVO RAN (RU), Zayavka № 2020125873; Prioritet 04.08.2020; opubl. 18.02.2021. Byul. N 5. (In Russ.).
23. Shabanov G.A., Rybchenko A.A., Lebedev Yu.A., Lugovaya E.A. Register of the human brain acoustic area spectrum. *Biomedicine Radioengineering*. 2021;24(3):28–36. DOI: 10.18127/j15604136-202103-03. (In Russ.).

Обзорная статья

УДК 539.232+620.193.75+620.178.16

DOI: 10.31857/S0869769824060035

EDN: HSZMVM

Последние достижения в создании антибактериальных покрытий на титановых материалах на основе метода ПЭО

К. В. Надараиа✉, И. М. Имшинецкий, Д. В. Машталяр, Е. А. Белов,
М. А. Пяткова, А. И. Плешкова, М. С. Герасименко, С. Л. Синебрюхов,
С. В. Гнеденков, В. И. Сергиенко

Константинэ Вахтангович Надараиа

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
nadaraiaqv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

Игорь Михайлович Имшинецкий

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
igorimshin@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

Дмитрий Валерьевич Машталяр

доктор химических наук, заведующий лабораторией
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
madiva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

Евгений Алексеевич Белов

младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
belov_eal@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4854-1220>

Мария Алексеевна Пяткова

младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
piatkova.mariia.al@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1208-0947>

Арина Игоревна Плешкова
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
othariadna@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4601-3232>

Мария Сергеевна Герасименко
инженер
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
gerasimenko.ms00@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-7887-6953>

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

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

Валентин Иванович Сергиенко
академик РАН, доктор химических наук
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sergienko@hq.febras.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0547-5545>

Аннотация. В настоящий момент одной из существенных проблем, связанных с имплантационными материалами, в том числе с ортопедическими металлическими имплантатами, являются имплантат-ассоциированные инфекции. Данное заболевание может приводить не только к необходимости системного лечения, но также к повторным операциям и в самых негативных случаях – к летальному исходу. Одна из эффективных стратегий борьбы с такими инфекциями – создание антибактериальных поверхностных слоев. В последние годы внимание исследователей по всему миру направлено на создание таких структур. В данном обзоре представлены результаты последних достижений в области плазменного электролитического синтеза поверхностных слоев, обладающих выраженным антибактериальным действием. Описаны основные существующие подходы к решению подобных задач, их преимущества и недостатки, а также обозначены будущие направления в данной области.

Ключевые слова: титан, ортопедические имплантаты, биоактивные покрытия, антибактериальные покрытия, плазменное электролитическое окисление, наночастицы, антибиотики

Для цитирования: Надараина К.В., Имшинский И.М., Машталяр Д.В., Белов Е.А., Пяткова М.А., Плешкова А.И., Герасименко М.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. Последние достижения в создании антибактериальных покрытий на титановых материалах на основе метода ПЭО // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 28–40.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060035>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2022-0001).

Recent advances in the creation of antibacterial coatings on titanium materials based on the PEO method

K. V. Nadaraia, I. M. Imshinetskiy, D. V. Mashtalyar, E. A. Belov,
M. A. Piatkova, A. I. Pleshkova, M. S. Gerasimenko, S. L. Sinebryukhov,
S. V. Gnedenkov, V.I. Sergienko

Konstantine V. Nadaraia

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
nadaraiakv@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7835-2231>

Igor M. Imshinetskiy

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
igorimshin@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-5055-1834>

Dmitry V. Mashtalyar

Doctor of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
madiva@inbox.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9645-4936>

Eugene A. Belov

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
belov_eal@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4854-1220>

Mariia A. Piatkova

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
piatkova.mariia.al@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1208-0947>

Arina I. Pleshkova

Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
othariadna@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-4601-3232>

Mariia S. Gerasimenko

Engineer
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
gerasimenko.ms00@mail.ru
<https://orcid.org/0009-0002-7887-6953>

Sergey L. Sinebryukhov

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

Sergey V. Gnedenkov

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

Valentine I. Sergienko

Academician of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sergienko@hq.febras.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0547-5545>

Abstract. Currently, one of the significant problems associated with implant materials, including orthopedic metal implants, are implant-associated infections. This disease can lead not only to the need for systemic treatment, but also to repeated operations and, in the most negative cases, to death. One of the effective strategies to eliminate such infections is the creation of antibacterial surface layers. In recent years, the attention of researchers around the world has been focused on the creation of such structures. This review presents the results of the latest achievements in the field of plasma electrolytic synthesis of surface layers with a pronounced antibacterial effect. The main existing approaches to solving such problems are described, as well as their advantages and disadvantages, and future directions in this field are outlined.

Keywords: titanium, orthopedic implants, bioactive coatings, antibacterial coatings, plasma electrolytic oxidation, nanoparticles, antibiotics

For citation: Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Mashtalyar D.V., Belov E.A., Piatkova M.A., Pleshkova A.I., Gerasimenko M.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Sergienko V.I. Recent advances in the creation of antibacterial coatings on titanium materials based on the PEO method. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):28–40. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060035>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project N FWFN (0205)-2022-0001).

Введение

На сегодняшний день имплантат-ассоциированные инфекции (ИАИ) являются тяжелым клиническим бременем, напрямую влияющим на успех операций по внедрению имплантатов [1–4]. Заражение имплантата инфекцией может приводить не только к его отторжению, но и к летальному исходу [4], а также требует дорогостоящей и не всегда эффективной медикаментозной терапии [1–4]. Более того, учитывая развитую способность некоторых бактерий к образованию биопленок в синовиальной жидкости, простые стратегии, способствующие снижению адгезии бактерий на поверхности имплантационного материала, в данном случае оказываются бесполезными [4].

До сих пор периимплантит остается одной из наиболее распространенных причин ревизионного тотального эндопротезирования коленного и тазобедренного суставов, что негативно отражается на затратах системы здравоохранения [5–7]. Среди микроорганизмов, вызывающих остеомиелит, наиболее распространенными являются золотистый стафилококк *Staphylococcus aureus* (28,9%), стрептококки (13,1%) и энтерококки (4,2%) [6].

Лечение периимплантита осложняется образованием биопленки, которая позволяет бактериям формировать защитную среду, не поддающуюся действию большинства антибиотиков [7]. Большая часть биопленки (>80%) образована полисахаридным слоем, обеспечивающим прикрепление к имплантату и защиту от физиологически достижимых уровней большинства системных антибиотиков [7].

В связи этим перспективной выглядит идея выделения антибактериального вещества в зону непосредственного контакта имплантата и тканей живого организма. Таковую направленную (адресную, таргетную) доставку возможно осуществлять при помощи слоя, создаваемого плазменным электролитическим оксидированием. Возможность внедрения антибактериальных неорганических и органических частиц непосредственно в ходе самого процесса [8,9], а также применение пор покрытия в качестве контейнеров для лекарственных веществ [10,11] открывает широкие перспективы создания антибактериальных биоактивных поверхностей. В данном кратком обзоре представлены последние достижения в области создания подобных покрытий на наиболее распространенных титановых имплантационных материалах.

1. Создание антибактериальных слоев в процессе плазменного электролитического оксидирования

Существенное внимание в настоящее время уделяется модификации электролитов, в которых проводится плазменное электролитическое оксидирование с целью внедрения в состав покрытий антибактериальных веществ. В работе [12] в электролит добавляли 0,02 М тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). В результате были получены поверхностные слои, содержащие бор. Анализ антибактериальной активности покрытий против *S. aureus* и *Pseudomonas aeruginosa* продемонстрировал определенную эффективность полученных материалов на протяжении 24 ч [12]. Однако следует отметить: учитывая, что ИАИ могут возникать не только в первые сутки после операции, но и в дальнейшем [1, 2], данное время может оказаться недостаточным. Кроме того, бор является известным аллергеном [13, 14]. В связи с этим не до конца ясно, как поведут себя В-содержащие покрытия при непосредственном контакте с тканями живого организма, а в самой работе отсутствуют данные исследований *in vivo*, которые могли бы прояснить этот вопрос.

В работе [15] формирование покрытий осуществлялось в электролите, содержащем 0,03, 0,06 и 0,09 М ацетата иттрия ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Y} \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Были получены поверхностные структуры, в составе которых методами энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был обнаружен иттрий [15]. Анализ полученных результатов позволил установить наличие у ПЭО-слоев антибактериальных свойств против кишечной палочки *Escherichia coli* и против *S. aureus*. При этом значимый антибактериальный эффект был достигнут для образцов, полученных в электролите с концентрацией $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Y} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ равной 0,09 М. Авторы объясняют наличие данного эффекта следующими причинами. Ион Y^{3+} , попадая в бактериальную клетку, препятствует метаболическим процессам и ингибирует ее рост, взаимодействуя с внутриклеточными макромолекулами, такими как ДНК, ферменты и белки [15]. Тем не менее, как и в случае с бором, открытым остается вопрос о влиянии иттрия на живой организм, так как в статье отсутствуют данные об испытаниях *in vivo* полученных поверхностей.

В электролите, содержащем 2 мМ ацетат гидрата меди ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 0,01 М ацетат дигидрата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), были получены покрытия, допированные Cu и Zn [16]. Установлено, что внедрение Cu и Zn в малых дозах оказывало заметное бактерицидное действие только в отношении грамотрицательных бактерий, не влияя на цитосовместимость покрытий [16]. Тем не менее токсичность меди широко известна [17]. В связи с этим важнейшим аспектом является изучение воздействия выделяющихся веществ при местном применении.

X. Zhang с соавторами с целью повышения антибактериальных свойств поверхностных слоев получили ПЭО-покрытия, содержащие марганец [18]. Для этого в электролит, в котором происходило формирование покрытий, была добавлена динатрий-марганцевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Na_2MnEDTA). В результате были синтезированы поверхностные слои, в состав которых входит Mn_3O_4 . Оценка Mn-содержащих покрытий методом чашечного подсчета (в качестве бактериальной культуры использовали *S. aureus*) выявила повышение антибактериальных свойств в сравнении с образцами, не содержащими Mn. Авторы предполагают, что это связано с образованием активных форм кислорода (АФК) [18].

2. Создание антибактериальных слоев с использованием оксида графена

В последнее время значительное внимание уделяется применению оксида графена с целью модификации поверхности материалов, в том числе и методом ПЭО [19–21]. В большинстве работ получение данного материала осуществляется синтезом Хаммерса [22]. Далее уже полученные вещества внедряются в поверхность обрабатываемого материала. Наличие у оксида графена двумерной структуры и разных функциональных групп, содержащих кислород, позволяет использовать его для придания ПЭО-покрытиям различных значимых свойств. Так, в работе [23] были получены поверхностные слои, обладающие антибактериальными свойствами. Отмечено, что образцы продемонстрировали существенную антибактериальную активность ~80% против *E. coli* и ~100% против *S. aureus*. По мнению авторов, данные свойства обусловлены механическим повреждением мембраны исследуемых бактерий через прямой контакт с острыми краями оксида графена и возможным образованием АФК.

Н. Сан с соавторами также использовали оксид графена с целью создания антибактериальных поверхностей [24]. В данной работе также применялись наночастицы (НЧ) серебра. Имплантаты с добавлением оксида графена показали повышенную антибактериальную активность против устойчивого к метициллину *S. aureus* (*MRSA*) по сравнению с имплантатами, содержащими только НЧ Ag [24]. По мнению авторов, это может быть результатом усиленного внедрения НЧ Ag в состав ПЭО-слоя в присутствии НЧ оксида графена, а также последующего высвобождения Ag^+ , образования АФК и присутствия структур «наноножей» оксида графена [24].

Внедрение оксида графена в ПЭО-покрытия, сформированные на титановом материале, также изучалось в статье [25]. Детальное исследование не только антибактериальных свойств, но и биосовместимости полученных материалов позволило установить, что покрытия характеризуются высокой клеточной адгезией, способствуют дифференцировке одонтобластов, а также обладают антибактериальной активностью против *Streptococcus mutans* [25].

Интересный подход был реализован в работе [26]. В описываемом исследовании в состав ПЭО-слоев также был введен оксид графена. Однако в данном случае антибактериальный эффект достигался за счет фотокаталитических свойств покрытий. Было показано, что покрытие, модифицированное оксидом графена, уничтожает бактерии при облучении в ближнем инфракрасном диапазоне с длиной волны 808 нм в течение 20 мин [26]. Отмечено, что оксид графена улучшает не только фототермические свойства поверхностного слоя, но и фотокаталитическую активность. Комбинированное действие АФК и гипертермии обеспечивает антибактериальную активность полученных материалов [26]. Тем не менее необходимо отметить, что облучение не всегда эффективно в случае имплантатов, уже внедренных в организм человека.

В исследовании [9] в электролит для проведения синтеза поверхностных слоев добавляли селен. В ходе изучения антибактериальной активности покрытий, содержащих Se, было установлено, что образцы сохраняют бактерицидные свойства на протяжении 28 сут. выдержки в фосфатно-солевом буфере (ФСБ). При этом процент мертвых бактерий значительно снижается с 97 до 94% [9]. В другой работе [27] в качестве внедряемых в состав ПЭО-слоев веществ вместе с Se использовались частицы ZnO. Полученные таким образом покрытия продемонстрировали определенную эффективность против *S. aureus*. Авторы предполагают, что это обусловлено способностью Se снижать вероятность образования биопленок *S. aureus*, а также с возможностью ионов Zn^{2+} индуцировать бактериолиз и разрушение стенок бактериальных клеток [27].

3. Создание антибактериальных слоев с использованием наночастиц

Отдельным, в настоящее время активно развиваемым направлением является синтез антибактериальных покрытий с применением наночастиц. Большое количество работ посвящено использованию НЧ, содержащих серебро, что связано с широко известным антибактериальным эффектом данного вещества. В качестве антибактериального агента

серебро клинически применялось еще до открытия пенициллина [28]. В настоящее время существует несколько коммерчески доступных продуктов, в которых Ag используется в качестве бактерицидного вещества, включая повязки на раны, кремы и покрытия для катетеров [29]. В работе [30] нанесение содержащих серебро покрытий осуществлялось в два этапа. На первом этапе на титановом сплаве методом ПЭО было сформировано покрытие, содержащее Ca и P. Далее в данное покрытие методом ионной имплантации вводились ионы Ag или Pt. Было установлено, что ПЭО-покрытия, содержащие в своем составе серебро, обладают значительным бактерицидным эффектом против таких бактерий, как *E. coli* U20, *E. coli* K261, *S. aureus* 839 и *MRSA* 224/228.

В статье [31] были получены антибактериальные слои путем добавления в базовый электролит НЧ серебра. Авторами было установлено, что даже малая (0,1 г/л) концентрация наночастиц позволяет формировать покрытия со значительным антибактериальным эффектом против штамма *E. coli* ATCC 25922 [31]. Интерес вызывает предположение авторов, что внедрение серебра происходит без участия данного элемента в каких-либо реакциях в ходе ПЭО. Однако приведенные данные РФЭС свидетельствуют о наличии в составе поверхностного слоя Ag₂O. Присутствие данного соединения авторами объясняется формированием пассивного слоя в водном растворе с высоким pH [31]. Отметим, что данное утверждение не подтверждается в работе какими-то дополнительными данными. Это, в свою очередь, не позволяет сделать выводы о правильности выдвинутой авторами гипотезы.

Дополнительно отметим, что формирование покрытий, содержащих серебро, возможно не только с применением НЧ, но и путем протекающих в ходе ПЭО плазмохимических реакций в Ag-содержащих электролитах. Такой подход был реализован в исследовании [32]. В описываемой работе источником серебра являлся AgNO₃. Было установлено, в ходе ПЭО удается внедрить до 2,1 ± 0,6 масс.% серебра в состав поверхностного слоя [32]. Синтезированные данным методом покрытия продемонстрировали высокие бактерицидные свойства против *E. coli*. (до 99,2%) [32].

Суммируя вышесказанное, стоит отметить, что, несмотря на существующие успехи, связанные с формированием содержащих серебро покрытий, на сегодняшний день широкое использование Ag в ортопедических имплантатах затруднено из-за его известной токсичности для эукариотических клеток, что, в свою очередь, может напрямую повлиять на остеоинтеграцию [33].

В [34] наряду с НЧ Ag изучалось влияние и наночастиц меди. В работе были получены интересные результаты, согласно которым путем сочетания 75% Ag и 25% Cu удается достичь синергетического антибактериального эффекта. Авторы также отмечают отсутствие цитотоксичности у образцов, содержащих медь [34]. Тем не менее, учитывая широко известную токсичность меди [17], полученные в ходе исследования данные нуждаются в дополнительном изучении.

В исследовании [35] с целью придания ПЭО-слоям антибактериальных свойств также использовалось допирование базового покрытия НЧ Cu. Полученные поверхностные слои показали высокие бактерицидные свойства как против грамположительного (*S. aureus*), так и против грамотрицательного (*E. coli*) штаммов. Авторы предполагают, что это связано с разрушением ионами Cu²⁺ бактериальных стенок. Однако в работе не приведены данные о цитотоксичности синтезированных слоев, что с учетом токсичности меди [36] не позволяет сделать полные выводы о возможности применения подобных покрытий в медицине.

В работе [37] в качестве способа повышения антибактериальных свойств синтезируемых слоев использовались НЧ ZnO и Zn₃(PO₄)₂. Результаты, полученные в ходе исследования, выявили более высокую эффективность сформированных покрытий против штаммов *Staphylococcus epidermidis* по сравнению со штаммами *S. aureus*. Однако авторы отмечают, что вне зависимости от штамма цинк, содержащийся в составе покрытий, снижает вероятность образования биопленок. Позитивный эффект цинксодержащих поверхностных слоев также отмечается и в статье [38]. В данном исследовании были изучены ПЭО-покрытия, полученные в электролитах, содержащих НЧ ZnO. Эти покрытия продемонстрировали антибактериальные свойства как против *S. aureus*, так и против *E. coli* [38].

В исследовании [39] применялись НЧ ZnO и ZrO₂ размерами 25 и 40 нм соответственно. В качестве бактериальной культуры в работе использовался *S. aureus*. Было установлено, что полученные поверхности обладают выраженным антибактериальным эффектом, что

связано, по мнению авторов, с медленным и непрерывным высвобождением ионов Zn^{2+} и Zr^{4+} и наличием АФК.

В другой работе также исследовалось влияние НЧ ZrO_2 на антибактериальные свойства формируемых ПЭО-слоев [40]. При этом концентрации НЧ в электролите для ПЭО изменялись от 0 до 5 г/л. Установлено, что повышение концентрации наноразмерных материалов приводило к снижению антибактериальных свойств. Так, авторы отмечают, что у покрытий, полученных при концентрации ZrO_2 равной 5 г/л, полностью отсутствовал ингибирующий эффект против таких штаммов, как *E. coli*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*, *S. epidermidis*.

В исследовании [41] было установлено, что применение моноклинных НЧ ZrO_2 (размеры частиц 20 нм) позволяет добиться высоких значений антибактериальной активности (до 94,37%) против *S. aureus*. Интересно, что для изучения цитотоксичности в данной работе взяты клетки человеческой остеосаркомы MG63 [41]. Авторы не объясняют, чем обусловлен выбор данной клеточной культуры, а также существует ли корреляция между результатами, полученными на опухолевых и нормальных клетках человека.

В работе [42] исследовалось влияние наноразмерных оксидов меди и цинка на обрастание покрытий. Методами сканирующей электронной микроскопии было установлено, что внедрение НЧ позволяет уменьшить размеры пор за счет их заполнения наночастицами [42]. Позитивный эффект также наблюдался в ходе исследования антибактериальных свойств покрытий – внедрение НЧ способствовало снижению количества колоний *E. coli*. При этом покрытия, в состав которых был внедрен Cu_2O , имеют более выраженную антибактериальную активность в сравнении с покрытиями, содержащими ZnO [42].

Интерес представляет собой работа [43]. В данном исследовании особое внимание было уделено влиянию условий формирования ПЭО-структур на свойства покрытий, в том числе антибактериальные. С целью придания поверхности антибактериальных свойств в состав электролита был введен ацетат цинка ($Zn(CH_3COO)_2$). ПЭО-слои были сформированы при следующих значениях напряжения: 300, 350, 400, 450, 500 В. По мнению авторов, улучшенные антибактериальные свойства покрытий в сравнении с материалом без покрытия обусловлены не только составом поверхности, но и ее топологией, изменяющейся при увеличении напряжения формирования [43]. Однако следует учесть, что, принимая во внимание погрешность эксперимента, отсутствует значимая разница в антибактериальных свойствах между ПЭО-слоями, сформированными при различных значениях напряжения, что ставит под сомнение правильность выводов авторов.

В работе [44] покрытия с антибактериальными свойствами были получены следующим образом. На первом этапе на титане были получены поверхностные слои методом ПЭО, на которые в дальнейшем наносился слой пентаоксида тантала (Ta_2O_5). Синтезированные таким образом структуры продемонстрировали наличие антибактериальных свойств против таких культур, как *S. aureus* и *Actinobacillus actinomycesetomocitans*. Дополнительно результаты теста на цитотоксичность (ISO-10993-5) свидетельствуют, что образцы, содержащие Ta_2O_5 , не проявляют цитотоксических эффектов [44]. Описанные в работе результаты согласуются с другими исследованиями, свидетельствующими о наличии у Ta_2O_5 антибактериальных свойств [45–47]. Тем не менее, к сожалению, ни в одной из этих работ не представлен механизм взаимодействия данного соединения с бактериями, а также не описаны причины антибактериальной активности Ta_2O_5 .

В работе [48] вместе с микрочастицами (МЧ) тантала также использовались МЧ оксида галлия Ga_2O_3 . Данные МЧ добавляли в электролит для ПЭО. Полученные таким образом покрытия продемонстрировали не только высокие антибактериальные свойства, но также и лучшую по сравнению с необработанным Ti сорбцию белков [48]. По мнению авторов, такие покрытия имеют высокий потенциал применения в ортопедии.

Заключение

Суммируя описанные выше работы, можно сделать вывод, что основной стратегией для создания антибактериальных поверхностей с применением метода плазменного электролитического оксидирования является внедрение ограниченного набора видов НЧ,

в первую очередь серебра, меди, цинка, циркония и соединений, их содержащих. При этом использование таких веществ, как серебро и медь, может привести к ряду нежелательных системных и локальных эффектов и вызвать осложнения. Более того, в существенной части работ достигаемый антибактериальный эффект далек от значений, признанных достаточными для предотвращения развития инфекции. Таким образом, важнейшим направлением исследований в данной области является создание новых поверхностных структур, обладающих не только высокими антибактериальными свойствами, но и не имеющих в своем составе токсичных веществ, а также способных к эффективному уничтожению патогенных микроорганизмов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Marang-van de Mheen P.J. et al. Variation in Prosthetic Joint Infection and treatment strategies during 4.5 years of follow-up after primary joint arthroplasty using administrative data of 41397 patients across Australian, European and United States hospitals // *BMC Musculoskelet. Disord.* 2017. Vol. 18, N 1. P. 207.
2. Darouiche R.O. Treatment of Infections Associated with Surgical Implants // *N. Engl. J. Med.* 2004. Vol. 350, N 14. P. 1422–1429.
3. Kurtz S.M. et al. Economic Burden of Periprosthetic Joint Infection in the United States // *J. Arthroplasty.* 2012. Vol. 27, N 8. P. 61–65.e1.
4. Beam E., Osmon D. Prosthetic Joint Infection Update // *Infect. Dis. Clin. North Am.* 2018. Vol. 32, N 4. P. 843–859.
5. Miller R. et al. Periprosthetic Joint Infection // *JBJS Rev.* 2020. Vol. 8, N 7. P. e19.00224–e19.00224.
6. Doymus B. et al. A functional coating to enhance antibacterial and bioactivity properties of titanium implants and its performance in vitro // *J. Biomater. Appl.* 2021. Vol. 35, N 6. P. 655–669.
7. Cui M. et al. Exploration and Preparation of Patient-specific Ciprofloxacin Implants Drug Delivery System Via 3D Printing Technologies // *J. Pharm. Sci.* 2021. Vol. 110, N 11. P. 3678–3689.
8. Imshinetskiy I. et al. Bioactive PEO Coatings Containing Ta₂O₅ Formed on Mg-Mn-Ce Alloy // 2023 IEEE Ural-Siberian Conference on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology (USBEREIT). IEEE, 2023. P. 005–008.
9. Zhou J., Wang X. The osteogenic, anti-oncogenic and antibacterial activities of selenium-doped titanium dioxide coatings on titanium // *Surf. Coatings Technol.* 2020. Vol. 403. 126408.
10. Mashtalyar D.V. et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation // *Mater. Lett.* 2022. Vol. 317. 132099.
11. Du M. et al. Preparation of vancomycin-loaded alginate hydrogel coating on magnesium alloy with enhanced anticorrosion and antibacterial properties // *Thin Solid Films.* 2020. Vol. 693. P. 137679.
12. Sopchenski L. et al. Bioactive and antibacterial boron doped TiO₂ coating obtained by PEO // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 458. P. 49–58.
13. Nielsen F.H. Update on human health effects of boron // *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2014. Vol. 28, N 4. P. 383–387.
14. Bolan S. et al. Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings // *Sci. Total Environ.* 2023. Vol. 894. P. 164744.
15. Zhang B. et al. Y-doped TiO₂ coating with superior bioactivity and antibacterial property prepared via plasma electrolytic oxidation // *Mater. Des.* 2020. Vol. 192. P. 108758.
16. Pavarini M. et al. Influence of frequency and duty cycle on the properties of antibacterial borate-based PEO coatings on titanium for bone-contact applications // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 567. P. 150811.
17. Wang X., Wang W.X. Cu-based nanoparticle toxicity to zebrafish cells regulated by cellular discharges // *Environ. Pollut.* 2022. Vol. 292. P. 118296.
18. Zhang X. et al. Microstructure, corrosion resistance, osteogenic activity and antibacterial capability of Mn-incorporated TiO₂ coating // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 531. P. 147399.
19. Pourshadloo M. et al. Synthesis of TiO₂/rGO composite coatings on titanium alloys with enhanced anticorrosion performance in palmitic acid-incorporated physiological solutions // *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49, N 21. P. 33598–33606.
20. Guo Z. et al. One-step plasma electrolytic oxidation with Graphene oxide for Ultra-low porosity Corrosion-resistant TiO₂ coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 594. P. 153477.

21. Manojkumar P. et al. Facile preparation of immobilised visible light active W–TiO₂/rGO composite photocatalyst by plasma electrolytic oxidation process // *Phys. B Condens. Matter*. 2022. Vol. 631. P. 413680.
22. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. Vol. 80, N 6. P. 1339–1339.
23. Mazinani A. et al. Graphene oxide (GO) decorated on multi-structured porous titania fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) for enhanced antibacterial performance // *Mater. Des.* 2021. Vol. 200. P. 109443.
24. San H. et al. Fighting Antibiotic-Resistant Bacterial Infections by Surface Biofunctionalization of 3D-Printed Porous Titanium Implants with Reduced Graphene Oxide and Silver Nanoparticles // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23, N 16. P. 9204.
25. Sun N. et al. Graphene oxide-coated porous titanium for pulp sealing: an antibacterial and denti-no-inductive restorative material // *J. Mater. Chem. B.* 2020. Vol. 8, N 26. P. 5606–5619.
26. Chai M.Z. et al. In vitro and in vivo antibacterial activity of graphene oxide-modified porous TiO₂ coatings under 808-nm light irradiation // *Rare Met. Nonferrous Metals Society of China*. 2022. Vol. 41, N 2. P. 540–545.
27. Liu S. et al. Micro-arc oxidation preparation of a ZnO-Se composite coating on titanium with anti-oxidation and anti-bacterial potentials for osteomyelitis control // *Mater. Lett.* 2022. Vol. 327. P. 132978.
28. Chopra I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: A useful development or a cause for concern? // *J. Antimicrob. Chemother.* 2007. Vol. 59, N 4. P. 587–590.
29. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials // *Biotechnol. Adv.* 2009. Vol. 27, N 1. P. 76–83.
30. Ponomarev V.A. et al. Ag(Pt) nanoparticles-decorated bioactive yet antibacterial Ca- and P-doped TiO₂ coatings produced by plasma electrolytic oxidation and ion implantation // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 516. P. 146068.
31. Shin K.R. et al. Effects of concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 347. P. 574–582.
32. Muhaffel F. et al. Characteristics of multi-layer coatings synthesized on Ti6Al4V alloy by micro-arc oxidation in silver nitrate added electrolytes // *Surf. Coatings Technol.* 2016. Vol. 307. P. 308–315.
33. Mijndonckx K. et al. Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance // *BioMetals*. 2013. Vol. 26, N 4. P. 609–621.
34. Van Hengel I.A.J. et al. Self-defending additively manufactured bone implants bearing silver and copper nanoparticles // *J. Mater. Chem. B.* 2020. Vol. 8, N 8. P. 1589–1602.
35. Yao X. et al. Microstructure and antibacterial properties of Cu-doped TiO₂ coating on titanium by micro-arc oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 292. P. 944–947.
36. Jomova K., Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease // *Toxicology*. 2011. Vol. 283, N 2/3. P. 65–87.
37. Leśniak-Ziółkowska K. et al. Electrochemical modification of the Ti-15Mo alloy surface in solutions containing ZnO and Zn₃(PO₄)₂ particles // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. Vol. 115. P. 111098.
38. Roknian M. et al. Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 740. P. 330–345.
39. Nadimi M., Dehghanian C. Incorporation of ZnO–ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti–6Al–4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution // *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, N 23. P. 33413–33425.
40. Nikoomezari E. et al. Effect of ZrO₂ nanoparticles addition to PEO coatings on Ti–6Al–4V substrate: Microstructural analysis, corrosion behavior and antibacterial effect of coatings in Hank's physiological solution // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46, N 9. P. 13114–13124.
41. Molaei M. et al. Enhancing cytocompatibility, antibacterial activity and corrosion resistance of PEO coatings on titanium using incorporated ZrO₂ nanoparticles // *Surfaces and Interfaces*. 2022. Vol. 30. P. 101967.
42. Zhao D. et al. Antifouling properties of micro arc oxidation coatings containing Cu₂O/ZnO nanoparticles on Ti6Al4V // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 54. P. 417–421.
43. Du Q. et al. The effect of applied voltages on the structure, apatite-inducing ability and antibacterial ability of micro arc oxidation coating formed on titanium surface // *Bioact. Mater.* 2018. Vol. 3, N 4. P. 426–433.

44. Huang H.-L. et al. Antibacterial and biological characteristics of tantalum oxide coated titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 688. P. 137268.
45. Chang Y.-Y. et al. Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2014. Vol. 259. P. 193–198.
46. Zhu Y. et al. Bacterial and mammalian cells adhesion to tantalum-decorated micro-/nano-structured titanium // *J. Biomed. Mater. Res. Part A*. 2017. Vol. 105, N 3. P. 871–878.
47. Meidanchi A., Jafari A. Synthesis and characterization of high purity Ta₂O₅ nanoparticles by laser ablation and its antibacterial properties // *Opt. Laser Technol.* 2019. Vol. 111. 2018. P. 89–94.
48. Wang F. et al. Simultaneous incorporation of gallium oxide and tantalum microparticles into micro-arc oxidation coating of titanium possessing antibacterial effect and stimulating cellular response // *Biomater. Adv.* 2022. Vol. 135. 2021. P. 212736.

REFERENCES

1. Marang-van de Mheen P.J., Bragan Turner E., Liew S. et al. Variation in Prosthetic Joint Infection and treatment strategies during 4.5 years of follow-up after primary joint arthroplasty using administrative data of 41397 patients across Australian, European and United States hospitals. *BMC Musculoskeletal Disord.* 2017;18:207.
2. Darouiche R.O. Treatment of Infections Associated with Surgical Implants. *New England Journal of Medicine.* 2004;350:1422–1429.
3. Kurtz S.M., Lau E., Watson H. et al. Economic Burden of Periprosthetic Joint Infection in the United States. *J. Arthroplasty.* 2012;27:61–65.e1.
4. Beam E., Osmon D. Prosthetic Joint Infection Update. *Infect Dis Clin North Am.* 2018;32:843–859.
5. Miller R., Higuera C.A., Wu J. et al. Periprosthetic Joint Infection. *JBJS Rev.* 2020;8:e19.00224–e19.00224.
6. Doymus B., Kerem G., Yazgan Karatas A. et al. A functional coating to enhance antibacterial and bioactivity properties of titanium implants and its performance in vitro. *J. Biomater. Appl.* 2021;35:655–669.
7. Cui M., Pan H., Li L. et al. Exploration and Preparation of Patient-specific Ciprofloxacin Implants Drug Delivery System Via 3D Printing Technologies. *J. Pharm. Sci.* 2021;110:3678–3689.
8. Imshinetskiy I., Kashepa V., Nadaria K. et al. Bioactive PEO Coatings Containing Ta₂O₅ Formed on Mg-Mn-Ce Alloy. In: *2023 IEEE Ural-Siberian Conference on Biomedical Engineering, Radioelectronics and Information Technology (USBREIT)*. IEEE; 2023. P. 005–008.
9. Zhou J., Wang X. The osteogenic, anti-oncogenic and antibacterial activities of selenium-doped titanium dioxide coatings on titanium. *Surf. Coat Technol.* 2020;403:126408.
10. Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Plekhova N.G. et al. Antibacterial Ca/P-coatings formed on Mg alloy using plasma electrolytic oxidation and antibiotic impregnation. *Mater. Lett.* 2022;317:132099.
11. Du M., Huang L., Peng M. et al. Preparation of vancomycin-loaded alginate hydrogel coating on magnesium alloy with enhanced anticorrosion and antibacterial properties. *Thin Solid Films.* 2020;693:137679.
12. Sopchenski L., Cogo S., Dias-Ntipanyj M.F. et al. Bioactive and antibacterial boron doped TiO₂ coating obtained by PEO. *Appl. Surf. Sci.* 2018;458:49–58.
13. Nielsen F.H. Update on human health effects of boron. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.* 2014;28:383–387.
14. Bolan S., Wijesekara H., Amarasiri D. et al. Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings. *Science of The Total Environment.* 2023;894:164744.
15. Zhang B., Li B., Gao S. et al. Y-doped TiO₂ coating with superior bioactivity and antibacterial property prepared via plasma electrolytic oxidation. *Mater. Des.* 2020;192:108758.
16. Pavarini M., Moscatelli M., Candiani G. et al. Influence of frequency and duty cycle on the properties of antibacterial borate-based PEO coatings on titanium for bone-contact applications. *Appl. Surf. Sci.* 2021;567:150811.
17. Wang X., Wang W.-X. Cu-based nanoparticle toxicity to zebrafish cells regulated by cellular discharges. *Environmental Pollution.* 2022;292:118296.
18. Zhang X. et al. Microstructure, corrosion resistance, osteogenic activity and antibacterial capability of Mn-incorporated TiO₂ coating. *Appl. Surf. Sci.* 2020;531:147399.
19. Pourshadloo M., Jameel M.F., Romero-Parra R.M. et al. Synthesis of TiO₂/rGO composite coatings on titanium alloys with enhanced anticorrosion performance in palmitic acid-incorporated physiological solutions. *Ceram. Int.* 2023;49:33598–33606.

20. Guo Z., Yang Z., Chen Y. et al. One-step plasma electrolytic oxidation with Graphene oxide for Ultra-low porosity Corrosion-resistant TiO₂ coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2022;594:153477.
21. Manojkumar P., Lokeshkumar E., Premchand C. et al. Facile preparation of immobilised visible light active W-TiO₂/rGO composite photocatalyst by plasma electrolytic oxidation process. *Physica B Condens Matter.* 2022;631:413680.
22. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958;80:1339–1339.
23. Mazinani A., Nine M.J., Chiesa R. et al. Graphene oxide (GO) decorated on multi-structured porous titania fabricated by plasma electrolytic oxidation (PEO) for enhanced antibacterial performance. *Mater. Des.* 2021;200:109443.
24. San H., Paresoglou M., Minneboo M. et al. Fighting Antibiotic-Resistant Bacterial Infections by Surface Biofunctionalization of 3D-Printed Porous Titanium Implants with Reduced Graphene Oxide and Silver Nanoparticles. *Int. J. Mol. Sci.* 2022;23:9204.
25. Sun N., Yin S., Lu Y. et al. Graphene oxide-coated porous titanium for pulp sealing: an antibacterial and dentino-inductive restorative material. *J. Mater. Chem. B.* 2020;8:5606–5619.
26. Chai M.-Z., An M.-W., Zhang X.-Y. et al. In vitro and in vivo antibacterial activity of graphene oxide-modified porous TiO₂ coatings under 808-nm light irradiation. *Rare Metals.* 2022;41:540–545.
27. Liu S., Xia C., Liu Z. et al. Micro-arc oxidation preparation of a ZnO-Se composite coating on titanium with anti-oxidation and anti-bacterial potentials for osteomyelitis control. *Mater. Lett.* 2022;327:132978.
28. Chopra I. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy.* 2007;59:587–590.
29. Rai M., Yadav A., Gade A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnol. Adv.* 2009;27:76–83.
30. Ponomarev V.A., Orlov E.A., Malikov N.A. et al. Ag(Pt) nanoparticles-decorated bioactive yet antibacterial Ca- and P-doped TiO₂ coatings produced by plasma electrolytic oxidation and ion implantation. *Appl. Surf. Sci.* 2020;516:146068.
31. Shin K.R., Kim Y.S., Kim G.W. et al. Effects of concentration of Ag nanoparticles on surface structure and in vitro biological responses of oxide layer on pure titanium via plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2015;347:574–582.
32. Muhaffel F., Cempura G., Menekse M. et al. Characteristics of multi-layer coatings synthesized on Ti6Al4V alloy by micro-arc oxidation in silver nitrate added electrolytes. *Surf. Coat. Technol.* 2016;307:308–315.
33. Mijndonckx K., Leys N., Mahillon J. et al. Antimicrobial silver: uses, toxicity and potential for resistance. *BioMetals.* 2013;26:609–621.
34. Van Hengel I.A.J. et al. Self-defending additively manufactured bone implants bearing silver and copper nanoparticles. *J. Mater. Chem. B.* 2020;8:1589–1602.
35. Yao X., Zhang X., Wu H. et al. Microstructure and antibacterial properties of Cu-doped TiO₂ coating on titanium by micro-arc oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2014;292:944–947.
36. Jomova K., Valko M. Advances in metal-induced oxidative stress and human disease. *Toxicology.* 2011;283:65–87.
37. Leśniak-Ziółkowska K., Kazek-Kęsik A., Rokosz K. et al. Electrochemical modification of the Ti-15Mo alloy surface in solutions containing ZnO and Zn₃(PO₄)₂ particles. *Materials Science and Engineering: C.* 2020;115:111098.
38. Roknian M. et al. Study of the effect of ZnO nanoparticles addition to PEO coatings on pure titanium substrate: Microstructural analysis, antibacterial effect and corrosion behavior of coatings in Ringer's physiological solution. *J. Alloys. Compd.* 2018;740:330–345.
39. Nadimi M., Dehghanian C. Incorporation of ZnO-ZrO₂ nanoparticles into TiO₂ coatings obtained by PEO on Ti-6Al-4V substrate and evaluation of its corrosion behavior, microstructural and antibacterial effects exposed to SBF solution. *Ceram. Int.* 2021;47:33413–33425.
40. Nikoomezari E. et al. Effect of ZrO₂ nanoparticles addition to PEO coatings on Ti-6Al-4V substrate: Microstructural analysis, corrosion behavior and antibacterial effect of coatings in Hank's physiological solution. *Ceram. Int.* 2020;46:13114–13124.
41. Molaei M. et al. Enhancing cytocompatibility, antibacterial activity and corrosion resistance of PEO coatings on titanium using incorporated ZrO₂ nanoparticles. *Surfaces and Interfaces.* 2022;30:101967.
42. Zhao D. et al. Antifouling properties of micro arc oxidation coatings containing Cu₂O/ZnO nanoparticles on Ti6Al4V. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2016;54:417–421.

43. Du Q. et al. The effect of applied voltages on the structure, apatite-inducing ability and antibacterial ability of micro arc oxidation coating formed on titanium surface. *Bioact. Mater.* 2018;3:426–433.
44. Huang H.-L. et al. Antibacterial and biological characteristics of tantalum oxide coated titanium pretreated by plasma electrolytic oxidation. *Thin Solid Films.* 2019;688:137268.
45. Chang Y.-Y. et al. Antibacterial properties and cytocompatibility of tantalum oxide coatings. *Surf. Coat Technol.* 2014;259:193–198.
46. Zhu Y. et al. Bacterial and mammalian cells adhesion to tantalum-decorated micro-/nano-structured titanium. *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2017;105:871–878.
47. Meidanchi A., Jafari A. Synthesis and characterization of high purity Ta₂O₅ nanoparticles by laser ablation and its antibacterial properties. *Opt. Laser Technol.* 2019;111:89–94.
48. Wang F. et al. Simultaneous incorporation of gallium oxide and tantalum microparticles into micro-arc oxidation coating of titanium possessing antibacterial effect and stimulating cellular response. *Biomaterials Advances.* 2022;135:212736.

Обзорная статья

УДК 620.197.2+544.653+546.46

DOI: 10.31857/S0869769824060046

EDN: HSYLPH

Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов

А. С. Гнеденков[✉], С. Л. Синебрюхов, В. С. Марченко,
А. Д. Номеровский, Я. И. Кононенко, В. И. Сергиенко, С. В. Гнеденков

Гнеденков Андрей Сергеевич

профессор РАН, доктор химических наук

главный научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

asg17@mail.com

<http://orcid.org/0000-0002-9822-7849>

Синебрюхов Сергей Леонидович

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, доцент

заместитель директора

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

sls@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Марченко Валерия Станиславовна

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

filonina.vs@gmail.com

<http://orcid.org/0000-0002-9544-3597>

Номеровский Алексей Дмитриевич

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

nomerovskii.ad@outlook.com

<http://orcid.org/0000-0002-3118-5971>

Кононенко Яна Игоревна

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

yana1996i@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2299-9009>

Сергиенко Валентин Иванович

академик РАН, доктор химических наук, профессор

научный руководитель организации

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

referent@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0547-5545>

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

Аннотация. В статье представлен обзор достижений в области создания самовосстанавливающихся гибридных покрытий, используемых для защиты функциональных материалов при их эксплуатации в коррозионно-активных средах. Самовосстанавливающиеся (самозалечивающиеся) покрытия вызывают большой интерес благодаря их способности подавлять коррозию, которая является серьезной проблемой практически во всех отраслях промышленности. Разработка таких smart-покрытий, обладающих функцией активной антикоррозионной защиты и самовосстановления, необходима для долговременной работы металлических конструкций в агрессивных химических средах. При повреждении самовосстанавливающегося покрытия в коррозионной среде происходит формирование нового защитного слоя на поверхности дефекта и функциональные характеристики изделия восстанавливаются. Автономные механизмы восстановления защитных свойств антикоррозионных слоев реализуются благодаря внедрению ингибиторов коррозии в матрицу покрытия.

Ключевые слова: коррозионный процесс, самозалечивающиеся покрытия, ингибитор коррозии, плазменное электролитическое окислирование

Для цитирования: Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С.41-55.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060046>

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

Review article

Hybrid coatings with a self-healing effect on the surface of functional materials

A. S. Gnedenkov, S. L. Sinebryukhov, V. S. Marchenko, A. D. Nomerovskii, Y. I. Kononenko, V. I. Sergienko, S. V. Gnedenkov

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

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

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

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

Yana I. Kononenko
Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
yana1996i@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-2299-9009>

Valentin I. Sergienko
Academician of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences (Chemistry), Professor
Scientific leader of the organization
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
referent@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0547-5545>

Sergey V. Gnedenkov
Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Sciences (Chemistry),
Professor
Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. This article provides a review of advances in self-healing hybrid coatings development used to protect functional materials in corrosive environments. Self-healing coatings are currently attracting much interest due to their ability to suppress corrosion, which is a serious problem in almost all industries. The design of smart coatings with the active anticorrosion protection and self-healing is necessary for the long-term service life of metal structures in aggressive environments. When a self-healing coating is damaged in a corrosive media a new protective layer is formed on the surface of the defect and the functional characteristics of the product are restored. Autonomous mechanisms for restoring the protective properties of anticorrosion layers activated due to introducing corrosion inhibitors into the coating matrix.

Keywords: corrosion process, self-healing coatings, corrosion inhibitor, plasma electrolytic oxidation

For citation: Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Marchenko V.S., Nomerovskii A.D., Kononenko Y.I., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. Hybrid coatings with a self-healing effect on the surface of functional materials. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):41-55. (In Russ.)
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060046>

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

Серьезной проблемой для различных отраслей промышленности, где металлы и сплавы выступают в роли конструкционных и функциональных материалов, является коррозия [1]. Это одна из основных причин энергетических и материальных затрат, возникающих в течение срока службы многих деталей и устройств в различных сферах промышленного использования. Глобальная годовая стоимость экономических потерь от разрушения материалов в результате коррозии может достигать триллионов долларов. Чтобы снизить сумму ущерба от коррозионной деструкции металлов, необходимо разработать такие технологии их антикоррозионной защиты, которые позволят не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемого изделия, но и расширить область практического применения материалов.

В настоящее время существуют различные способы, снижающие интенсивность процесса коррозии металлов и сплавов. Например, формирование защитных покрытий [2, 3], обработка ингибиторами коррозии [4]. Для антикоррозионной защиты применяют различные типы гибридных покрытий [2, 5, 6] (формируемые в том числе с использованием неорганических соединений [2] и органических полимеров [7]), гидрофобные покрытия [6] и покрытия с оксидами редкоземельных элементов [8]. Некоторые из ранее существовавших типов защитных слоев, таких как хроматные покрытия [9], в настоящее время ограничены для использования. Учитывая значительное влияние деятельности человека на окружающую среду в настоящее время, крайне важно использовать экологически чистые вещества и покрытия, которые будут эффективно защищать материал, не нанося даже минимального вреда окружающей среде.

Для защиты вентильных металлов, к которым относятся магний, алюминий и титан, может быть использован метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [10]. Формирование покрытия происходит в водном растворе электролита при высоких значениях напряжения, вызывающих протекание плазменных микроархивов на поверхности обрабатываемого материала [3]. Получаемые слои не являются токсичными, обладают высокой химической стойкостью и снижают доступ среды к защищаемому материалу. Методом электрохимической импедансной спектроскопии было установлено, что в результате формирования ПЭО-покрытия уровень антикоррозионной защиты увеличивался на несколько порядков в сравнении с образцом из сплава без покрытия [11]. В процессе формирования покрытий методом ПЭО в составе защитного слоя могут быть сформированы различные фазы (включая биосовместимые вещества, такие как гидроксиапатит [3]) за счет плазмохимического синтеза при взаимодействии компонентов электролита и обрабатываемой подложки материала. Несмотря на антикоррозионные свойства ПЭО-покрытий, высокая пористость внешнего слоя снижает защитные свойства покрытия в целом, обеспечивая постепенное проникновение агрессивной среды к металлической поверхности, что, в конечном итоге, приводит к образованию питтингов и разрушения материала. Поэтому пористую часть защитного слоя необходимо функционализировать с целью улучшения необходимых, в том числе изоляционных, характеристик.

ПЭО-покрытие имеет развитую поверхность, а также большое количество пор различного размера в поверхностном слое, которые могут служить резервуаром для наполнения различными функциональными веществами, например ингибиторами коррозии или биоактивными и бионертными соединениями [12]. Установлено, что заполнение пористой части ПЭО-слоя полимерным материалом позволяет формировать гибридные покрытия с высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [10]. В работе [13] авторы обрабатывали ПЭО-слои, сформированный на магниевом сплаве, фторполимерным материалом для снижения скорости деградации материала. В другой работе [14] авторы сформировали на магниевом сплаве гибридные ПЭО-покрытия с включением многостенных углеродных нанотрубок и поликапролактона. Был зафиксирован рост коррозионной защиты, улучшение механических характеристик сплава.

Однако такие слои обеспечивают только «пассивную» защиту материала, и, в случае нарушения их целостности, коррозионный процесс будет протекать под покрытием, постепенно разрушая подложку, что в конечном итоге приведет к разрушению обработанного изделия. Избежать этого позволяют покрытия с функцией активной коррозионной защиты. При формировании дефекта на поверхности такого покрытия образуется дополнительный барьерный (защитный) слой в области повреждения, препятствующий дальнейшему развитию коррозии. Подобные антикоррозионные покрытия в мировой научной практике получили название «самозалечивающихся», или самовосстанавливающихся (self-healingcoatings) [6, 15].

Необходимой составляющей таких smart-покрытий является действующее активное вещество, подавляющее разрушение сплава, – ингибитор коррозии. Ингибиторы используются для защиты от коррозии металлов в различных отраслях, таких как транспорт, энергетика и химическая промышленность. Действие ингибиторов коррозии в водной среде обусловлено физической адсорбцией вещества на поверхности защищаемой подложки и последующим химическим взаимодействием с металлом, оксидным слоем или продуктами коррозии с образованием малорастворимых соединений, предотвращающих дальнейшее развитие коррозии [16].

Следует отметить, что выбор эффективных ингибиторов коррозии для защиты сплавов магния и алюминия представляет довольно трудоемкую задачу, что связано с высокой реакционной способностью магния в водной среде, а также алюминия в хлоридсодержащих средах [17]. Например, в работе [18] тестировали более 150 различных веществ (включая органические и неорганические соединения) в качестве потенциальных ингибиторов коррозии для различных сплавов магния в 0,5 масс.% растворе NaCl. Ингибирующее действие оказали только 15 веществ, из которых более 60% были квалифицированы как экологически вредные, канцерогенные или токсичные.

Следует отметить, что использование эффективных и нетоксичных ингибиторов коррозии является одним из самых простых и практичных методов повышения коррозионной стойкости сплавов [19].

В области разработки способов антикоррозионной защиты проводится тестирование различных ингибиторов [20, 21]. Среди неорганических ингибиторов для сплавов магния используются фосфаты [22], ванадаты [23], молибдаты [24], нитраты [25], хроматы [26] и соли редкоземельных элементов, например соли церия [27].

Органические соединения, такие как аминокислоты, спирты и амины, являются потенциальными ингибиторами коррозии магниевых сплавов. Некоторые из них продемонстрировали защитный эффект, в том числе 8-оксихинолин (8HQ) [28], бензотриазол (BTA) [7] и додецилсульфат натрия [29]. Среди органических соединений, которые могут быть перспективными ингибиторами коррозии магния в водных средах, следует особо выделить основания Шиффа, широко используемые в настоящее время в медицине благодаря своей хорошей биологической активности [30, 31].

Бесспорно, что разработка прорывных методов и новых технологий формирования покрытий с функцией self-healing будет способствовать развитию сферы защиты материалов от коррозионной деградации, вызванной агрессивным действием различных сред: воздуха, атмосферных осадков, морской воды различной солености, жидкостей организма человека (для имплантационных материалов). Дополнительное введение в состав ПЭО-слоя наноконтейнеров (например, галлузитных нанотрубок – ГНТ), заполненных ингибитором коррозии, дает возможность формировать помимо вышеуказанных преимуществ активную антикоррозионную защиту [32]. В настоящее время ведутся работы, направленные на формирование и изучение свойств защитных слоев с функцией самовосстановления, комбинирование ингибиторов коррозии, добавление их в состав ПЭО-покрытий; разрабатываются новые тесты и методики проверки эффективности этих ингибиторов коррозии; проводятся исследования, нацеленные на определение механизма защиты и самовосстановления покрытий, импрегнированных ингибиторами [33–39]. Разрабатываются альтернативные способы внедрения в состав покрытия активных компонентов, способствующих подавлению коррозионного процесса, устанавливается эффективность действия ингибиторов коррозии (рис. 1) [40]. Покрытия, сформированные методом ПЭО, благодаря особенностям строения способны служить базой для создания различного типа функциональных гибридных слоев, включающих в свой состав в том числе материалоспецифические ингибиторы коррозии [41].

Подход, лежащий в основе создания самозалечивающихся покрытий, заключается в том, что такие защитные слои должны не только служить барьером от внешнего воздействия, но и реагировать на изменения в собственной внутренней структуре, сочетая механизмы защиты от повреждений и восстановления целостности покрытия. В настоящее время изучены принципы действия многих ингибиторов, и каждый имеет определенные недостатки. Некоторые из них можно минимизировать путем внедрения ингибитора коррозии в структуру, играющую роль контейнера, т.е. путем капсулирования ингибитора. По этой причине разрабатываются самовосстанавливающиеся покрытия, содержащие в своем составе наноконтейнеры, наполненные ингибитором коррозии (рис. 2) [42]. В процессе механического и/или коррозионного повреждения покрытия происходит активация сформированного наноконтейнера под воздействием изменения состава внешней среды и высвобождение ингибитора, который взаимодействует с незащищенным участком поверхности с образованием защитного слоя, тем самым продлевается срок службы материала (рис. 3). Однако использование наноконтейнеров зачастую ограничивается их низкой совместимостью с матрицей покрытия.

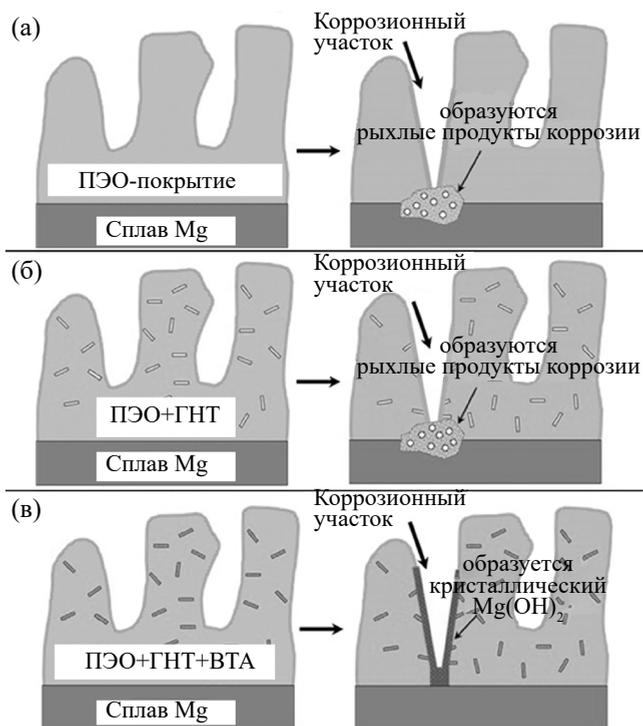


Рис. 1. Механизм коррозионной деградации и защитного действия покрытий на сплаве магния AM50 в растворе NaCl: (а) базовое ПЭО-покрытие, (б) ПЭО+ГНТ – ПЭО + галлуазитные нанотрубки, (в) ПЭО+ГНТ+ВТА – ПЭО + галлуазитные нанотрубки + бензотриазол[40]

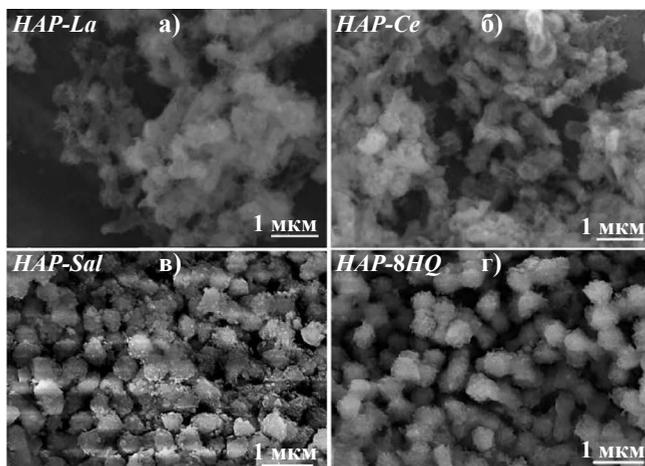


Рис. 2. СЭМ-изображения микрочастиц гидроксиапатита (HAP), обработанных ингибиторами: (а) La^{3+} , (б) Ce^{3+} , (в) салицилальдоксим (Sal), (г) 8-оксихинолин (8HQ) [42]

На основе анализа литературных данных можно выделить два основных механизма самовосстановления защитных слоев в случае протекания коррозионного процесса: 1) восстановление за счет формирования защитных слоев из продуктов коррозии, которые блокируют доступ агрессивных компонентов среды к активным центрам, 2) восстановление за счет формирования защитных слоев в результате присутствия в составе покрытия органических или неорганических ингибиторов коррозии, часто нагруженных

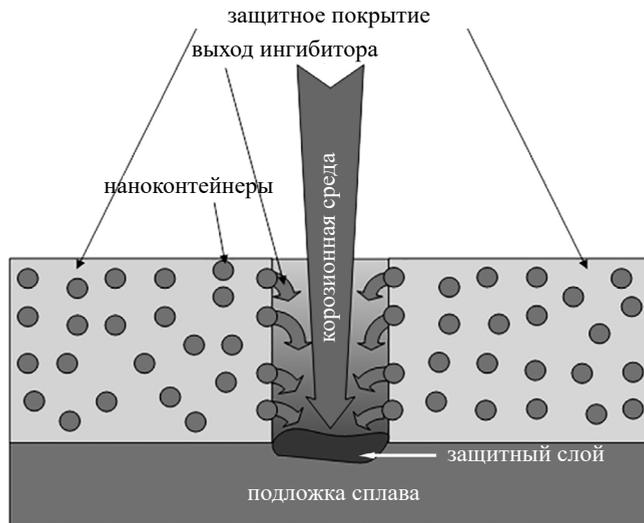


Рис. 3. Схема подавления коррозионного процесса за счет действия ингибитора, находящегося в составе защитного покрытия [43]

в «умные» контейнеры и вступающих в химическую реакцию с компонентами окружающей среды [44].

Следует отметить, что поры ПЭО-покрытия отвечают требованиям, предъявляемым к резервуарам для введения в них ингибиторов коррозии. Для таких пор характерны: а) химическая и механическая стабильность, б) совместимость с матрицей покрытия, в) достаточная вместимость, г) сохранность ингибитора, д) способность высвобождать ингибитор при возникновении коррозионного процесса [42].

В настоящее время активно разрабатываются самозалечивающиеся покрытия для защиты магниевых и алюминиевых сплавов и повышения их коррозионной стойкости [33, 34, 36, 37, 39]. При формировании таких покрытий используются химические вещества, способные снизить коррозионную активность материала, – хелатирующие агенты. Среди них наиболее известен упомянутый ранее 8-оксихинолин (8HQ) [42]. Процесс коррозии магниевых и алюминиевых сплавов приводит к изменению pH среды, что способствует образованию малорастворимых комплексов 8HQ с Mg в диапазоне pH 9,4–12,7 и с Al при pH 4,2–9,8 [34]. В работе [34] изучали ингибирующее действие 8HQ на коррозию магниевого сплава AZ31 (масс. %: Mg – 95,546; Al – 3,0; Zn – 1,0; Mn – 0,43; Si – 0,01; Cu – 0,01; Ni – 0,001; Fe – 0,003). В публикациях [35] установлено, что 8HQ образует комплексные хелатные соединения, такие как $Cu(8HQ)_2$, $Al(8HQ)_3$, на поверхности металлов, играя важную роль в ингибировании коррозии. Действие ингибитора связано также с химической адсорбцией молекул 8HQ на поверхности, образуемый слой предотвращает доступ агрессивных ионов Cl^- и OH^- к металлу.

Результаты работ различных научных коллективов свидетельствуют о возможности использования в качестве контейнеров для загрузки ингибитора слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Например, в работе [45] представлен процесс импрегнирования 8-оксихинолином покрытий из слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия, предварительно сформированных на сплаве магния AZ31. Полученные покрытия даже после 30 сут выдержки в 3,5% растворе NaCl показали более высокую коррозионную стойкость по сравнению с покрытиями, не содержащими ингибитор. Авторы статьи [46] формировали СДГ на поверхности и в пористой части предварительно полученного ПЭО-покрытия и загружали их ингибитором коррозии (бензотриазолом, ВТА). Детальный анализ антикоррозионных свойств материала с таким покрытием показал высокую эффективность защиты обрабатываемого магниевого сплава и установил механизм самозалечивания, заключающийся в формировании комплекса $Mg(BTA-N)_2(BTA-N - \text{бен-$

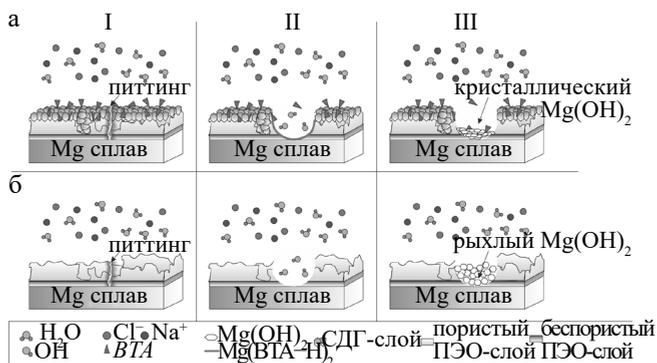


Рис. 4. Механизм коррозионной деградации магниевого сплава с ПЭО-СДГ(ВТА)-покрытием (а) и базовым ПЭО-покрытием (б). I – в покрытии возникает дефект (а, б); II – инициация коррозионного процесса, приводящая к растворению магниевой матрицы (а, б); диффузия ВТА в дефектную зону с возможным образованием $Mg(BTA-H)_2$ (а); III – молекулы ВТА и слой $Mg(BTA-H)_2$ ингибируют процесс коррозии, в результате чего образуется кристаллический $Mg(OH)_2$ (а); рыхлые продукты $Mg(OH)_2$ образуются в зоне дефекта базового ПЭО-покрытия (б) [46]

зотриазолат-анион) (рис. 4). В работе [47] также были сформированы на ПЭО-покрытии СДГ и импрегнированы салицилат-ионом. Установлены высокие антикоррозионные характеристики полученного гибридного слоя, а также антибактериальное действие против золотистого стафилококка.

Было обнаружено положительное влияние 8HQ на коррозионную активность сплава AZ31 путем создания гибридного золь-гель-покрытия с внедрением в его состав ингибитора коррозии [34]. Высокая эффективность ингибитора была зафиксирована для гибридных ПЭО-покрытий, импрегнированных 8HQ [12]. Данный эффект обуславливается формированием малорастворимого устойчивого комплексного соединения $Mg(8HQ)_2$, блокирующего протекание коррозионного процесса в областях микродефектов и микропор в ПЭО-слое (рис. 5).

Проведенный в работе [48] сравнительный анализ строения, состава и свойств ПЭО-слоев, сформированных на магниевом сплаве AZ31 в щелочно-силикатном электролите без добавления и с добавлением наночастиц ZrO_2 с последующей выдержкой покрытий в 0,05 М растворе 8-оксихинолина в течение 72 ч, показал, что на поверхности ПЭО-покрытия, полученного в электролите без добавления наночастиц, образуются цветковидные структуры 8-оксихинолината магния ($Mg(8HQ)_2$). В результате формирования таких структур существенно улучшается коррозионная стойкость сплава. На образцах с ПЭО-слоем, полученным в ZrO_2 -содержащем электролите, подобные соединения отсутствуют. Это объясняется тем, что в результате внедрения наночастиц в покрытие блокируются поры ПЭО-покрытия, предотвращая реакцию ионов магния с $C_9H_6NO^-$.

В работе [49] исследованы поверхностные слои, полученные на сплаве магния AZ31 методом плазменного электролитического оксидирования с последующей обработкой поверхностного слоя 8-оксихинолином. Образцы с ПЭО-покрытием погружали при 298 К в 0,05 М и 0,1 М раствор 8-оксихинолина в этаноле и выдерживали в этой среде в течение 1 и 2 сут. Оказалось, что с увеличением концентрации 8HQ и времени выдержки существенно увеличивалась электрохимическая стабильность полученных поверхностных слоев, что вызвано повышением уровня защитных свойств за счет химического взаимодействия. Авторы [49] предполагают, что слой $Mg(8HQ)_2$, сформированный на неорганической поверхности, может быть использован в биосенсорах, биоаналитических устройствах, в промышленном катализе. 8-оксихинолинат магния также обладает антиоксидантным действием, что может способствовать применению материала с таким покрытием в медицине.

Целью исследования [50] было определение электрохимических и фотокаталитических свойств поверхностных слоев, полученных плазменным оксидированием в электролитах

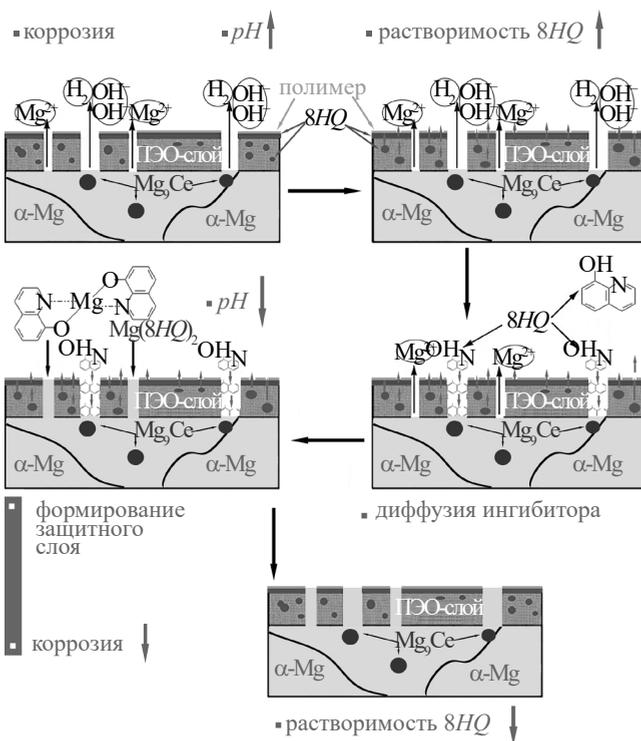


Рис. 5. Механизм активной защиты от коррозии магниевого сплава МА8 с покрытием, содержащим полимер и ингибитор, в момент разрушения защитного слоя [12]

с добавлением наночастиц TiO_2 и SnO_2 и подвергнутых последующей обработке в растворах ингибиторов коррозии. Постобработка представляла собой выдержку образцов в течение 1 сут при 298 К в растворах различных ингибиторов в этаноле: 0,05 М 8HQ; 0,05 М 8HQ/0,01 М 2-аминопиридина; 0,05 М 8HQ/0,01 М 2-аминофенола. В результате обнаружено, что введение ингибирующих агентов способствует повышению фотокаталитической и снижению электрохимической активности полученных покрытий.

Для создания нового гибридного антикоррозионного защитного покрытия на поверхности сплава магния ZK30 в работе [36] добавляли Ce^{3+} и 8HQ в пористую оксидную золь-гель-пленку. Эффективность коррозионной защиты подтверждена методами локальной электрохимической импедансной спектроскопии и сканирующего вибрирующего зонда. Было установлено, что в результате постепенного проникновения коррозионного раствора через микродефекты на поверхности покрытия образуются MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, частично блокирующие поры и предотвращающие прохождение коррозионно-активной среды через тонкий барьерный слой. Данный эффект усиливается присутствием ионов церия благодаря дополнительному формированию стабильного и малорастворимого гидроксида церия.

Ингибирующее воздействие додецилбензенсульфоната и 8HQ на коррозионное поведение магниевого сплава AZ91D в коррозионно-активном растворе было исследовано методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации [37]. Доказано, что 8HQ эффективно защищает магниевый сплав от коррозии, тогда как для додецилбензенсульфоната зафиксированный ингибирующий эффект был не столь значителен.

Установлено уменьшение скорости коррозии магниевого сплава GW103, содержащего редкоземельные элементы (масс.%: Y – 10,4; Gd – 3,3; Zr – 0,46), при использовании ингибиторов коррозии, включающих алифатические и ароматические карбоксилаты и неорганические соли [38].

В работе [39] исследовали влияние 8НQ на свойства анодных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО, аналог ПЭО) на поверхности магниевого сплава AZ91. Добавляя 8НQ в состав электролита для МДО, наблюдали увеличение коррозионного сопротивления покрытий методом потенциодинамической поляризации. Авторами установлено, что 8НQ участвует в формировании покрытия и изменяет его цвет.

Для антикоррозионной защиты алюминия в работе [33] использовался новый способ формирования в полиэлектролитных растворах наноструктурированного покрытия, включающего ингибитор коррозии 8НQ и наночастицы диоксида титана. При облучении ультрафиолетом, в результате которого происходит перераспределение электронной плотности TiO_2 , поврежденная область самозалечивается с образованием хелатного комплекса. Данный метод подходит для создания покрытий, работающих по типу self-healing, и на поверхности магниевых сплавов.

Таким образом, разработка способов создания покрытий, обладающих свойствами самозалечивания (самовосстановления) после коррозионного и/или механического повреждения, является современным перспективным направлением в сфере защиты материалов от коррозионного разрушения. Один из возможных механизмов реализации таких свойств защитных слоев заключается в активации ингибитора коррозии, находящегося в составе покрытия, за счет изменения pH в результате протекания коррозионных процессов и последующем подавлении интенсивной деградации материала. Создание слоя, надежно защищающего материал от коррозионной деградации, с учетом уникальных функциональных свойств сплавов магния и алюминия (высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес), может существенным образом расширить спектр их использования в различных отраслях промышленности. Стоит отметить, что в литературе мало исследований, направленных на создание гибридных самозалечивающихся защитных слоев с использованием метода плазменного электролитического оксидирования.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов / А.С. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Филонина, В.И. Сергиенко, С.В. Гнеденков. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2022. 424 с.
2. Shang W., Wu F., Wang Y., Rabiei Baboukani A., Wen Y., Jiang J. Corrosion resistance of micro-arc oxidation/graphene oxide composite coatings on magnesium alloys // ACS Omega. 2020. Vol. 5 (13). P. 7262–7270.
3. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 11(12). P. 4468–4484.
4. Feng J., Pan Y., Yang M., Fernandez C., Chen X., Peng Q. A lactoglobulin-composite self-healing coating for Mg alloys // ACS Applied Bio Materials. 2021. Vol. 4(9). P. 6843–6852.
5. Cui X.J., Ning C.M., Zhang G.A., Shang L.L., Zhong L.P., Zhang Y.J. Properties of polydimethylsiloxane hydrophobic modified duplex microarc oxidation/diamond-like carbon coatings on AZ31B Mg alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2021. Vol. 9(4). P. 1285–1296.
6. Wang X., Jing C., Chen Y., Wang X., Zhao G., Zhang X. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2020. Vol. 8(1). P. 291–300.
7. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Sukhoverkhov S.V., Gnedenkov S.V. New polycaprolactone-containing self-healing coating design for enhance corrosion resistance of the magnesium and its alloys // Polymers. 2023. Vol. 15(1). P. 202.
8. Das A.K. Effect of rare earth oxide additive in coating deposited by laser cladding: A review // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 52. P. 1558–1564.
9. Bouali A.C., Serdechnova M., Blawert C., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review // Applied Materials Today. 2020. Vol. 21. P. 100857.

10. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A superior corrosion protection of Mg alloy via smart nontoxic hybrid inhibitor-containing coatings // *Molecules*. 2023. Vol. 28(6). P. 2538.
11. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. Vol. 8 (3). P. 799–818.
12. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022. Vol. 10(12). P. 3589–3611.
13. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 182. P. 109254.
14. Daavari M., Conde A., Atapour M., HosseinpourRokni M., Mora Sánchez H., Mohedano M. In vitro corrosion-assisted cracking of AZ31B Mg alloy with a hybrid PEO+MWCNTs/PCL coating // *Surfaces and Interfaces*. 2023. Vol. 42. P. 103446.
15. Kaseem M., Dikici B., Dafali A., Fattah-alhosseini A. Self-assembly of coumarin molecules on plasma electrolyzed layer for optimizing the electrochemical performance of AZ31 Mg alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023. Vol. 11(5). P. 1618–1628.
16. Umoren S.A., Abdullahi M.T., Solomon M.M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 20. P. 2060–2093.
17. Guo X.-P., Song G.-L., Hu J.-Y., Huang D.-B. Corrosion inhibition of magnesium (Mg) alloys // *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*. 2013. P. 61–84.
18. Lamaka S.V., Vaghefnazari B., Mei D., Petrauskas R.P., Höche D., Zheludkevich M.L. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors // *Corrosion Science*. 2017. Vol. 128. P. 224–240.
19. Al-Amieri A.A., Isahak W.N.R.W., Al-Azzawi W.K. Corrosion inhibitors: Natural and synthetic organic inhibitors // *Lubricants*. 2023. Vol. 11(4). P. 174.
20. Jamshidipour Z., Toorani M., Aliofkhaezrai M., Mahdavian M. Reducing damage extent of epoxy coating on magnesium substrate by Zr-enhanced PEO coating as an effective pretreatment // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023. Vol. 11 (2). P. 641–656.
21. Adsul S.H., Bagale U.D., Sonawane S.H., Subasri R. Release rate kinetics of corrosion inhibitor loaded halloysite nanotube-based anticorrosion coatings on magnesium alloy AZ91D // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021. Vol. 9(1). P. 202–215.
22. Williams G., McMurray H.N., Grace R. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55(27). P. 7824–7833.
23. Feng Z., Hurley B., Li J., Buchheit R. Corrosion inhibition study of aqueous vanadate on Mg alloy AZ31 // *Journal of the Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165(2). P. C94–C102.
24. Kharitonov D.S., Zimowska M., Ryl J., Zieliński A., Osipenko M.A., Adamiec J., et al. Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions // *Corrosion Science*. 2021. Vol. 190. P. 109664.
25. Cui Z., Ge F., Lin Y., Wang L., Lei L., Tian H., et al. Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 278. P. 421–437.
26. Williams G., Grace R., Woods R.M. Inhibition of the localized corrosion of Mg alloy AZ31 in chloride containing electrolyte // *Corrosion*. 2015. Vol. 71(2). P. 184–198.
27. Correa P.S., Malfatti C.F., Azambuja D.S. Corrosion behavior study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions // *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 72 (4). P. 739–747.
28. Anjum M.J., Zhao J.-M., Asl V.Z., Malik M.U., Yasin G., Khan W.Q. Green corrosion inhibitors intercalated Mg:Al layered double hydroxide coatings to protect Mg alloy // *Rare Metals*. 2021. Vol. 40 (8). P. 2254–2265.
29. Song H., Xu Z., Benabou L., Yin Z., Guan H., Yan H., et al. Sodium dodecyl sulfate (SDS) as an effective corrosion inhibitor for Mg-8Li-3Al alloy in aqueous NaCl: A combined experimental and theoretical investigation // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023. Vol. 11 (1). P. 287–300.
30. Hossain A.M.S., Méndez-Arriaga J.M., Xia C., Xie J., Gómez-Ruiz S. Metal complexes with ONS donor Schiff bases. A review // *Polyhedron*. 2022. Vol. 217. P. 115692.
31. Ali A., Pervaiz M., Saeed Z., Younas U., Bashir R., Ullah S., et al. Synthesis and biological evaluation of 4-dimethylaminobenzaldehyde derivatives of Schiff bases metal complexes: A review // *Inorganic Chemistry Communications*. 2022. Vol. 145. P. 109903.

32. Liu R., Liu Y., Yong Q., Xie Z.-H., Wu L., Zhong C.-J. Highly corrosion-resistant ZIF-8-integrated micro-arc oxidation coating on Mg alloy // *Surface and Coatings Technology*.2023. Vol. 463. P. 129505.
33. He X., Chiu C., Esmacher M.J., Liang H. Nanostructured photocatalytic coatings for corrosion protection and surface repair // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 237. P. 320–327.
34. Galio A.F., Lamaka S. V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Müller I.L., Ferreira M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31 // *Surface and Coatings Technology*. 2010. Vol. 204 (9–10). P. 1479–1486.
35. Cicileo G.P., Rosales B.M., Varela F.E., Vilche J.R. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process // *Corrosion Science*.1998. Vol. 40 (11). P. 1915–1926.
36. Lamaka S.V., Knörschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 55 (1). P. 131–141.
37. Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2010. Vol. 52 (5). P. 1603–1609.
38. Huang D., Hu J., Song G.L., Guo X. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56 (27). P. 10166–10178.
39. Zhang R.F., Zhang S.F., Yang N., Yao L.J., He F.X., Zhou Y.P., et al. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys // *Journal of Alloys and Compounds*.2012. Vol. 539. P. 249–255.
40. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 111. P. 753–769.
41. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys // *Polymers*. 2023. Vol. 15 (14). P. 3035.
42. Snihirova D., Lamaka S.V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., et al. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2 (11).P. 3011–3022.
43. Zheludkevich M. Self-healing anticorrosion coatings // *Self-healing materials: Fundamentals, design strategies, and applications*. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons, 2009. P. 101–139.
44. Taryba M., Lamaka S.V., Snihirova D., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Wijting W.K., et al. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56 (12). P. 4475–4488.
45. Wang X., Li L., Xie Z.-H., Yu G. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 283. P. 1845–1857.
46. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*.2023. Vol. 11 (10). P. 3688–3709.
47. Lv Y., Zhang Y., Meng X., Dong Z., Zhang X. Construction of a PEO/Mg–Mn LDH composite coating on Mg–Ag–Mn alloy for enhanced corrosion resistance and antibacterial potential // *Ceramics International*. 2023. Vol. 49 (22). P. 35632–35643.
48. Kaseem M.,Ko Y.G. Formation of flower-like structures for optimizing the corrosion resistance of Mg alloy // *Materials Letters*. 2018. Vol. 221. P. 196–200.
49. Al.Zoubi W.,Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 356. P. 850–856.
50. Al Zoubi W., Kim M.J., Yoon D.K., Salih Al-Hamdani A.A., Kim Y.G., Ko Y.G. Effect of organic compounds and rough inorganic layer formed by plasma electrolytic oxidation on photocatalytic performance // *Journal of Alloys and Compounds*.2020. Vol. 823. P. 153787.

REFERENCES

1. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. Physicochemical bases of local heterogeneous corrosion of magnesium and aluminium alloys. Moscow: TECHNOSFERA, 2022. (In Russ.).

2. Shang W., Wu F., Wang Y., Rabiei Baboukani A., Wen Y., Jiang J. Corrosion resistance of micro-arc oxidation/graphene oxide composite coatings on magnesium alloys. *ACS Omega*. 2020;5(13):7262–7270. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04060>.
3. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V. Hydroxyapatite-containing PEO-coating design for biodegradable Mg-0.8Ca alloy: Formation and corrosion behaviour. *Journal of Magnesium Alloy*. 2021;11(12):4468–4484.
4. Feng J., Pan Y., Yang M., Fernandez C., Chen X., Peng Q. A lactoglobulin-composite self-healing coating for Mg alloys. *ACS Applied Bio Materials*. 2021;4(9):6843–6852. <https://doi.org/10.1021/acsaabm.1c00560>
5. Cui X.J., Ning C.M., Zhang G.A., Shang L.L., Zhong L.P., Zhang Y.J. Properties of polydimethylsiloxane hydrophobic modified duplex microarc oxidation/diamond-like carbon coatings on AZ31B Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021;9(4):1285–1296.
6. Wang X., Jing C., Chen Y., Wang X., Zhao G., Zhang X. Active corrosion protection of super-hydrophobic corrosion inhibitor intercalated Mg–Al layered double hydroxide coating on AZ31 magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020;8(1):291–300. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.11.011>
7. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Sukhoverkhov S.V., Gnedenkov S.V. New polycaprolactone-containing self-healing coating design for enhance corrosion resistance of the magnesium and its alloys. *Polymers*. 2023;15(1):202.
8. Das A.K. Effect of rare earth oxide additive in coating deposited by laser cladding: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2022;52:1558–1564.
9. Bouali A.C., Serdechnova M., Blawert C., Tedim J., Ferreira M.G.S., Zheludkevich M.L. Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review. *Applied Materials Today*. 2020;21:100857.
10. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. A superior corrosion protection of Mg alloy via smart nontoxic hybrid inhibitor-containing coatings. *Molecules*. 2023;28(6):2538.
11. Fattah-alhosseini A., Chaharmahali R., Babaei K. Effect of particles addition to solution of plasma electrolytic oxidation (PEO) on the properties of PEO coatings formed on magnesium and its alloys: A review. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020;8(3):799–818.
12. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2022;10(12):3589–611.
13. Gnedenkov A.S., Lamaka S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Imshinetskiy I.M. Control of the Mg alloy biodegradation via PEO and polymer-containing coatings. *Corrosion Science*. 2021;182:109254.
14. Daavari M., Conde A., Atapour M., Hosseinpour Rokni M., Mora Sánchez H., Mohedano M. In vitro corrosion-assisted cracking of AZ31B Mg alloy with a hybrid PEO+MWCNTs/PCL coating. *Surfaces and Interfaces*. 2023;42:103446.
15. Kaseem M., Dikici B., Dafali A., Fattah-alhosseini A. Self-assembly of coumarin molecules on plasma electrolyzed layer for optimizing the electrochemical performance of AZ31 Mg alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023;11(5):1618–1628.
16. Umoren S.A., Abdullahi M.T., Solomon M.M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;20:2060–2093.
17. Guo X.-P., Song G.-L., Hu J.-Y., Huang D.-B. Corrosion inhibition of magnesium (Mg) alloys. In: *Corrosion Prevention of Magnesium Alloys*. 2013; p. 61–84.
18. Lamaka S.V., Vaghefnazari B., Mei D., Petrauskas R.P., Höche D., Zheludkevich M.L. Comprehensive screening of Mg corrosion inhibitors. *Corrosion Science*. 2017; 128:224–240.
19. Al-Amiery A.A., Isahak W.N.R.W., Al-Azzawi W.K. Corrosion inhibitors: Natural and synthetic organic inhibitors. *Lubricants*. 2023;11(4):174.
20. Jamshidipour Z., Toorani M., Aliofkhaezrai M., Mahdavian M. Reducing damage extent of epoxy coating on magnesium substrate by Zr-enhanced PEO coating as an effective pretreatment. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023;11(2):641–656.
21. Adsul S.H., Bagale U.D., Sonawane S.H., Subasri R. Release rate kinetics of corrosion inhibitor loaded halloysite nanotube-based anticorrosion coatings on magnesium alloy AZ91D. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2021;9(1):202–215.

22. Williams G, McMurray HN, Grace R. Inhibition of magnesium localised corrosion in chloride containing electrolyte. *Electrochimica Acta*. 2010;55(27):7824–7833.
23. Feng Z., Hurley B., Li J., Buchheit R. Corrosion inhibition study of aqueous vanadate on Mg alloy AZ31. *Journal of the Electrochemical Society*. 2018;165(2):C94–C102.
24. Kharitonov D.S., Zimowska M., Ryl J., Zieliński A., Osipenko M.A., Adamiec J., et al. Aqueous molybdate provides effective corrosion inhibition of WE43 magnesium alloy in sodium chloride solutions. *Corrosion Science*. 2021;190:109664.
25. Cui Z., Ge F., Lin Y., Wang L., Lei L., Tian H., et al. Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy in the chloride solution containing ammonium nitrate. *Electrochimica Acta*. 2018;278:421–437.
26. Williams G, Grace R, Woods RM. Inhibition of the localized corrosion of Mg alloy AZ31 in chloride containing electrolyte. *Corrosion*. 2015;71(2):184–198.
27. Correa P.S., Malfatti C.F., Azambuja D.S. Corrosion behavior study of AZ91 magnesium alloy coated with methyltriethoxysilane doped with cerium ions. *Progress in Organic Coatings*. 2011;72(4):739–747.
28. Anjum M.J., Zhao J.-M., Asl V.Z., Malik M.U., Yasin G., Khan W.Q. Green corrosion inhibitors intercalated Mg:Al layered double hydroxide coatings to protect Mg alloy. *Rare Metals*. 2021;40(8):2254–2265.
29. Song H., Xu Z., Benabou L., Yin Z., Guan H., Yan H., et al. Sodium dodecyl sulfate (SDS) as an effective corrosion inhibitor for Mg-8Li-3Al alloy in aqueous NaCl: A combined experimental and theoretical investigation. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023;11(1):287–300.
30. Hossain A.M.S., Méndez-Arriaga J.M., Xia C., Xie J., Gómez-Ruiz S. Metal complexes with ONS donor Schiff bases. A review. *Polyhedron*. 2022;217:115692.
31. Ali A., Pervaiz M., Saeed Z., Younas U., Bashir R., Ullah S., et al. Synthesis and biological evaluation of 4-dimethylaminobenzaldehyde derivatives of Schiff bases metal complexes: A review. *Inorganic Chemistry Communications*. 2022;145:109903.
32. Liu R., Liu Y., Yong Q., Xie Z.-H., Wu L., Zhong C.-J. Highly corrosion-resistant ZIF-8-integrated micro-arc oxidation coating on Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2023;463:129505.
33. He X., Chiu C., Esmacher M.J., Liang H. Nanostructured photocatalytic coatings for corrosion protection and surface repair. *Surface and Coatings Technology*. 2013;237:320–327.
34. Galio A.F., Lamaka S.V., Zheludkevich M.L., Dick L.F.P., Müller I.L., Ferreira M.G.S. Inhibitor-doped sol-gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. *Surface and Coatings Technology*. 2010;204(9–10):1479–1486.
35. Cicileo G.P., Rosales B.M., Varela F.E., Vilche J.R. Inhibitory action of 8-hydroxyquinoline on the copper corrosion process. *Corrosion Science*. 1998;40(11):1915–1926.
36. Lamaka S.V., Knörnschild G., Snihirova D.V., Taryba M.G., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Complex anticorrosion coating for ZK30 magnesium alloy. *Electrochimica Acta*. 2009;55(1):131–141.
37. Gao H., Li Q., Dai Y., Luo F., Zhang H.X. High efficiency corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline and its synergistic effect with sodium dodecylbenzenesulphonate on AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2010;52(5):1603–1609.
38. Huang D., Hu J., Song G.L., Guo X. Inhibition effect of inorganic and organic inhibitors on the corrosion of Mg-10Gd-3Y-0.5Zr alloy in an ethylene glycol solution at ambient and elevated temperatures. *Electrochimica Acta*. 2011;56(27):10166–10178.
39. Zhang R.F., Zhang S.F., Yang N., Yao L.J., He F.X., Zhou Y.P., et al. Influence of 8-hydroxyquinoline on properties of anodic coatings obtained by micro arc oxidation on AZ91 magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;539:249–255.
40. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2016;111:753–69.
41. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Hybrid coatings for active protection against corrosion of Mg and its alloys. *Polymers*. 2023;15(14):3035.
42. Snihirova D., Lamaka S.V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., et al. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010;2(11):3011–3022.
43. Zheludkevich M. Self-healing anticorrosion coatings. In: *Self-healing materials: Fundamentals, design strategies, and applications*. Weinheim, Germany: John Wiley and Sons. 2009; p. 101–139.
44. Taryba M., Lamaka S.V., Snihirova D., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Wijting W.K., et al. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the

self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel. *Electrochimica Acta*. 2011;56(12):4475–4488.

45. Wang X., Li L., Xie Z.-H., Yu G. Duplex coating combining layered double hydroxide and 8-quinolinol layers on Mg alloy for corrosion protection. *Electrochimica Acta*. 2018;283:1845–1857.

46. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*. 2023;11(10):3688–3709.

47. Lv Y., Zhang Y., Meng X., Dong Z., Zhang X. Construction of a PEO/Mg–Mn LDH composite coating on Mg–Ag–Mn alloy for enhanced corrosion resistance and antibacterial potential. *Ceramics International*. 2023;49(22):35632–35643.

48. Kaseem M., Ko Y.G. Formation of flower-like structures for optimizing the corrosion resistance of Mg alloy. *Materials Letters*. 2018;221:196–200.

49. Al Zoubi W., Ko Y.G. Self-assembly of hierarchical N-heterocycles-inorganic materials into three-dimensional structure for superior corrosion protection. *Chemical Engineering Journal*. 2019;356:850–856.

50. Al Zoubi W., Kim M.J., Yoon D.K., Salih Al-Hamdani A.A., Kim Y.G., Ko Y.G. Effect of organic compounds and rough inorganic layer formed by plasma electrolytic oxidation on photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;823:153787.

Обзорная статья
УДК 667.637.2;620.197.6
DOI: 10.31857/S0869769824060059
EDN: HSUQAW

Противообрастающие покрытия на основе природоподобных технологий для применения в морских условиях

У. В. Харченко✉, В. С. Егоркин, И. Е. Вялый, С. Л. Синебрюхов,
С. В. Гнеденков

Ульяна Валерьевна Харченко
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ulyana-kchar@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5166-5609>

Владимир Сергеевич Егоркин
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Игорь Евгеньевич Вялый
кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
igorvyal@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3806-1709>

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

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

Аннотация. В морской индустрии защита от обрастания достигается в основном путем использования специальных противообрастающих покрытий, в полимерный матрикс которых заключены биоциды, высвобождающиеся с контролируемой скоростью в процессе эксплуатации объекта. Несмотря на признанную эффективность, данная стратегия борьбы обладает существенными недостатками, среди которых высокая экотоксичность используемых биоцидов. Ужесточение законодательства в области применения противообрастающих соединений активировало усилия по поиску альтернативных,

более безопасных технологий. Особый научный интерес вызывают стратегии защиты от обрастания, которыми обладают живые организмы. В данной работе представлен обзор в области природоподобных технологий, применимых для разработки противообрастающих покрытий в морской сфере.

Ключевые слова: противообрастающие покрытия, биообрастание, природные вещества, природоподобные технологии, морской транспорт, экологически безопасные покрытия

Для цитирования: Харченко У.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Противообрастающие покрытия на основе природоподобных технологий для применения в морских условиях // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 56–72.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060059>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект N FWFN (0205)-2022-0001).

Review article

Antifouling coatings on the base of bioinspired technologies for marine applications

U. V. Kharchenko, V. S. Egorkin, I. E. Vyalyi, S. L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov

Uliana V. Kharchenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ulyana-kchar@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5166-5609>

Vladimir S. Egorkin

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

Igor E. Vyalyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
igorvyal@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3806-1709>

Sergey L. Sinebryukhov

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

Sergey V. Gnedenkov

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

Abstract. In the offshore industry, antifouling protection is achieved mainly through the use of special antifouling coatings whose polymer matrix contains biocides releasing during the object

exploitation at a controlled rate. Despite its recognized efficiency, this strategy has significant drawbacks, among which is the high ecotoxicity of antifouling agents. The increasing legislation on the use of antifouling compounds has intensified efforts to find alternative ecologically friendly technologies. Antifouling strategies possessed by living organisms are of particular scientific interest. This paper presents an overview in the field of bioinspired technologies applicable to the development of antifouling coatings in the marine application.

Keywords: antifouling coatings, biofouling, natural antifoulants, bioinspired technology, marine vessels, ecologically friendly coatings

For citation: Kharchenko U.V., Egorin V.S., Vyalyi I.E., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Antifouling coatings on the base of bioinspired technologies for marine applications. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):56–72. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060059>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project No. FWFN (0205)-2022-0001).

Введение

В морской среде биообрастание – это серьезная проблема мирового масштаба, ведущая к значительным экономическим проблемам. Биообрастание усиливает процессы коррозии конструкционных материалов и приводит к досрочному выведению из эксплуатации различного оборудования [1]. Повреждениям подвержены как подвижные, так и стационарные конструкции – суда, нефтяные и газовые платформы, океанографическое оборудование, конструкции марикультурных хозяйств и пр. На судах обрастание увеличивает трение между корпусом судна и водой, в результате чего возрастает расход топлива (до 40–50%), а также уменьшается маневренность. Корпус судна, не защищенный покрытием, может аккумулировать до 150 кг/м² обрастателей после 6 мес. эксплуатации в морской воде. Биообрастание создает не только технические и экономические трудности, но также является серьезной проблемой в области экологии из-за неконтролируемого распространения инвазивных видов морских организмов [2].

Вследствие этого управление процессами обрастания и коррозии в морской среде остается приоритетным направлением научно-исследовательской деятельности многих институтов и коммерческих организаций в течение последних лет. Самым распространенным методом защиты поверхностей в морской воде от обрастания является использование антиобрастающих покрытий, содержащих биоциды.

На протяжении XIX–XX вв. было разработано множество красок, основанных на идее диспергирования токсичного вещества в полимерном матриксе. Оксид меди, мышьяк, свинец и оксид ртути были популярными противообрастающими средствами вплоть до середины XX в. Прорывом в лакокрасочной промышленности стало создание в 1960-х годах самополирующихся покрытий с использованием органических соединений олова. Трибутилолово оказалось наиболее эффективным из всех антиобрастающих соединений, но также и наиболее токсичным, поскольку оно накапливалось в окружающей среде и оказывало воздействие не только на прикрепленные к защищаемой поверхности морские организмы, но и на всю окружающую среду. Это привело к тому, что с 2008 г. использование покрытий с оловоорганическими соединениями на судах было запрещено Международной морской организацией (ИМО).

Современные экологические требования обеспечили ужесточение контроля в области внедрения и эксплуатации антиобрастающих покрытий и биоцидных соединений, а интерес исследователей сосредоточился на выявлении механизмов биологической защиты от обрастания, на установлении природных продуктов с противообрастающими свойствами.

Целью данного обзора является анализ литературных источников, посвященных проблемам разработки новых экологически безопасных антиобрастающих покрытий с использованием «зеленых» биоцидов природного происхождения, а также технологий, учитывающих существующие механизмы биологической защиты.

Биомиметический подход к созданию антиобрастающих покрытий

Поиск эффективных методов защиты от обрастания без использования токсичных соединений, выделяющихся в водную среду, стимулировал развитие стратегий и исследование механизмов защиты от обрастателей, которыми обладают сами живые организмы. Анализ существующих в природе примеров показал, что стратегии защиты от обрастания, используемые живыми организмами и позволяющие им функционировать без оброста долгое время, условно можно подразделить на химические (выделение активных соединений) и физические (определенная топография поверхности, смачиваемость).

Известно, что многие растения и морские организмы обладают уникальной микро/нанотопографией поверхности, определяющей ее шероховатость и смачиваемость и защищающей организмы от обрастания (например, акулы, дельфины). Так, уникальная морфология кожи акулы обеспечивается наличием микродермальных зубчиков, покрытых гребнями. Такая морфология позволяет существенно уменьшить сопротивление водному потоку и предотвратить закрепление и развитие микроорганизмов на коже.

В работе [3] авторы применили метод мягкой литографии для создания ребристой поверхности, имитирующей кожу акулы. Поверхность оказалась эффективной и значительно снижала адгезию спор водоросли *Ulva linza*. Подобный принцип структурирования поверхности, аналогично дизайну акулей кожи, был адаптирован и применен в практике, в том числе при формировании поверхности фюзеляжа самолетов, что позволило снизить расходы топлива, а также для создания поверхностей, устойчивых к микробному загрязнению.

Еще одним примером уникальной топографии служит лист лотоса, поверхность которого покрыта воском и имеет микро- и наноразмерную иерархическую структуру, обеспечивающую супергидрофобность и самоочищающиеся свойства («эффект лотоса») [4]. Поверхность листа состоит из плотных микровыступов диаметром 7–8 мкм со средним интервалом 10 мкм. При контакте с водой этот микрорельеф помогает улавливать воздух, образуя своеобразную прослойку между жидкостью и твердым телом (трехфазная граница раздела). Такая топография сводит к минимуму свободную энергию поверхности, увеличивая контактный угол (угол смачиваемости), что приводит к эффективному снижению адгезии биоорганизмов.

Свободная поверхностная энергия является одной из важнейших физико-химических характеристик материалов, которая влияет на развитие обрастания на твердых поверхностях. Взаимосвязь между свободной поверхностной энергией и адгезией биоорганизмов была проиллюстрирована кривой Байера, которая имеет минимум в пределах 22–24 мДж/м² [3].

В качестве меры смачиваемости поверхности используется контактный угол. Поверхности с контактным углом до 90° определяются как гидрофильные, в то время как гидрофобная поверхность имеет угол смачиваемости более 90°. Когда контактный угол поверхности с водой достигает значения больше 150°, поверхность называется супергидрофобной.

Смачиваемость покрытия водой оказывает существенное влияние на его противообрастающие свойства. При разработке антиобрастающих покрытий для получения биомиметически структурированных поверхностей используют материалы, характеризующиеся низкой свободной поверхностной энергией, поскольку адгезионная прочность организмов к таким материалам чрезвычайно мала, и поэтому они могут быть легко удалены с поверхности при воздействии сдвиговых сил, например во время движения судна или процедуры очистки. К таким материалам относятся (поли)силоксаны и фторполимеры.

Повышенный интерес влияния микрорельефа естественных поверхностей на биообрастание привел к развитию синтетических подходов создания искусственных покрытий с характеристиками, близкими к характеристикам природных необрастающих поверхностей. В результате были получены микротекстурированные поверхности на основе силиконов и других полимеров, повторяющие дизайн поверхности кожи акулы, листа лотоса, панциря краба и др. [5–8].

Формирование заданного рельефа поверхности достигают с использованием методов литографии, с помощью технологии микроформования и репликации материалов, электрохимического осаждения, лазерного текстурирования, а также распылением наночастиц на поверхности. Несмотря на то что исследователи добились большого прогресса в разработке материалов с необходимым рельефом поверхности, изготовление их является сложным и дорогостоящим процессом, что ограничивает его широкомасштабное коммерческое внедрение.

Также необходимо отметить, что антиобрастающая эффективность таких структурированных поверхностей была установлена в основном в лабораторных условиях по отношению к узкому кругу организмов. Эффективность таких поверхностей в сложных условиях морской среды нуждается в подтверждении при натуральных испытаниях.

Экспериментальная оценка антиобрастающей эффективности покрытий на основе природных соединений

Исследования защитных механизмов различных морских организмов привели исследователей к выводу о том, что одного только микроструктурирования поверхности может быть недостаточно для долгосрочного предотвращения биообрастания в реальных условиях. Для получения желаемых свойств необходимо сочетание нескольких факторов. Так, авторы в статье [9] изучили механизм защиты от обрастания макроводорослей *Saccharina latissima* и *Fucus guiryi*, заключающийся в сочетании влияния уникального микрорельефа и выделения соединений с антиобрастающими свойствами. На основе полученных результатов были разработаны антиобрастающие поверхностные слои, которые воспроизводили топографию поверхности слоевищ макроводорослей. Формирование проводили методом репликации и смешивания бромированного фуранона в качестве противообрастающего агента с эпоксидным матриксом. Полученные результаты показали, что данная стратегия может эффективно уменьшить адгезию биомакромолекул и микроорганизмов.

В работе [10] были установлены защитные механизмы от обрастания, которыми обладают мангровые растения *Sonneratia apetala*. Как отмечают авторы, стратегия защиты *S. apetala* от обрастания баянусами определяется характерной топографией поверхности листьев, обуславливающей их низкую смачиваемость, а также выделением метаболита, препятствующего обрастанию баянусами, – олеаноловой кислоты.

В последнее время опубликовано несколько обзоров, описывающих природные соединения, выделенные из различных организмов и обладающие антиобрастающими свойствами [11–13]. Обзоры охватывают более 700 природных соединений и свыше 100 синтетических аналогов, выделенных и синтезированных в период с 2004 по 2020 г. Такое пристальное внимание к природным соединениям обусловлено тем, что благодаря своему натуральному происхождению, биоразлагаемости и способности не накапливаться в организмах и отложениях они считаются лучшими экологически безопасными заменителями используемых биоцидов.

Источником природных противообрастающих веществ являются различные обитатели морей и океанов – микроорганизмы, водоросли, беспозвоночные, а также наземные растения. На рисунке представлены диаграммы распределения по классам организмов, из которых были выделены природные соединения с антиобрастающими свойствами. Как показывают представленные данные, в начале 2000-х годов подавляющее количество активных соединений было выделено из морских организмов – губок, водорослей и кораллов. Через 14 лет основным источником соединений с антиобрастающими свойствами становятся микроорганизмы (бактерии и грибы). Существенное увеличение доли активных соединений, выделенных из микроорганизмов, связано прежде всего с детальным исследованием биосинтетических способов получения и механизмов действия антиобрастающих соединений, что привело к выявлению защитных соединений, которые продуцируются микроорганизмами, ассоциированными с макроорганизмом-хозяином.

Активные вещества выделены в чистом виде, идентифицированы и отнесены к различным классам химических соединений. Среди них встречаются жирные кислоты, терпены, терпеноиды, липопротеины, гликолипиды, фенолы, лактоны, пептиды, стероиды. Эти соединения отличаются большим структурным разнообразием – от простых мономерных молекул до более сложных молекулярных каркасов. Механизм противообрастающего действия выделенных соединений различен и охватывает разные стадии процесса обрастания, в зависимости от того, какие методы тестирования применялись в отношении конкретного соединения. При установлении эффективности антиобрастающего действия выделенного соединения и степени его токсичности очень важным является соотношение LC_{50}/EC_{50} , известное как «терапевтическое соотношение», где EC_{50} представляет собой концентрацию, подавляющую 50% биологической активности тест-организма, а LC_{50} – концентрацию, при

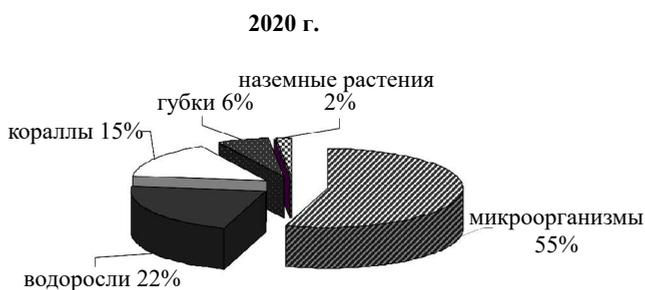


Рис. 1. Диаграммы классовой принадлежности организмов – источников выделения антиобрастающих соединений (данные представлены на основе обзоров [11–13])

которой погибает 50% тест-организмов по сравнению с контролем. Вещества с соотношением $LC_{50}/EC_{50} > 15$ мкг/мл и значением $EC_{50} < 5$ мкг/мл рассматриваются как нетоксичные и пригодные для дальнейшей разработки экологических антиобрастающих покрытий [12]. Чем выше это соотношение для исследуемого соединения, тем более перспективным считается вещество.

Эффективность антиобрастающей активности природных соединений установлена, как правило, в лабораторных условиях по отношению к очень узкому кругу тестируемых организмов, в качестве которых обычно используют споры зеленой водоросли *Ulva pertusa*, личинки баянусов *Balanus amphitrite* и мидий *Mytilus edulis*, иногда личинки мшанок *Bugula neritina* и трубчатых червей *Hydroides elegans*. Это обусловлено необходимым требованием к стандартизации экспериментальных данных в области биотестирования новых соединений и установления механизмов их воздействия. Однако следует иметь в виду, что для определения действительно эффективных соединений с антиобрастающей активностью лабораторные исследования должны сопровождаться дальнейшей верификацией противообрастающего эффекта в натуральных морских условиях. Так, из 700 известных соединений с противообрастающими свойствами лишь единицы проверены в условиях полного погружения в составе покрытий в морской воде. В таблице представлены литературные источники, в которых приводятся данные по натурным испытаниям в морской воде антиобрастающего действия природных соединений (или экстрактов), инкорпорированных в покрытия.

Следует отметить, что вещества с антиобрастающей активностью содержатся в морских макроорганизмах (губках, кораллах, водорослях и др.) в экстремально малых концентрациях, и почти невозможно наладить их производство в коммерческих масштабах без значительного ущерба окружающей среде. Это обстоятельство существенно сдерживает

Морские испытания опытных покрытий с природными продуктами

Источники природных соединений	Тип антиобрастающего покрытия	Срок испытания, условия	Литературный источник
Бареттин и 8,9-дегидробареттин из морской губки	Коммерческое покрытие самополирующегося типа	2 мес., в природной морской воде вблизи Швеции	[14]
Танины из растительных экстрактов (каштана, мимозы, квебрахо)	Покрытие на основе канифоли	4 мес., в морской воде, Атлантический океан, вблизи Аргентины	[15]
Экстракты руты (<i>Ruta graveolens</i>) и имбиря (<i>Zingiber officinale</i>)	Покрытие на основе полидиметилсилоксана	6 мес., в морской воде вблизи Бразилии	[16]
Экстракт октокоралла <i>Renilla areniformis</i>	Покрытие самополирующегося типа на основе эпоксида и винила	5 мес., в природной морской воде, Тихий океан, Гавайи	[17]
Экстракт водорослей <i>Chondrus crispus</i>	Покрытие самополирующегося типа с использованием канифоли	3,5 мес., в морской воде вблизи Великобритании	[18]
Бутенолид (синтезированный на основе соединений из <i>Streptomyces</i> sp.)	Покрытие самополирующегося типа на основе канифоли и акрилового сополимера	3–6 мес., Южно-Китайское море	[19]
Растительный алкалоид камптотецин из <i>Camptotheca acuminata</i>	Полиакриловая смола с добавлением канифоли	12 мес., Южно-Китайское море	[20]
Бактериальный экстракт <i>Pseudoalteromonas piscicida</i> 2202	Покрытие самополирующегося типа на основе акрилового сополимера	9 мес., Южно-Китайское море	[21]
Растительный экстракт <i>Nerium oleander</i>	Покрытие на основе канифоли и полиакрилата	1 мес., Южно-Китайское море	[22]
Органические экстракты морских губок и голотурии	Покрытие на основе канифоли	1,5–3 мес., в морской воде вблизи Колумбии и Аргентины	[23]
Модифицированный танин из черной акации	Покрытие на основе канифоли	7 мес., Средиземное море	[24]
Экстракты мягких кораллов	Покрытие на основе канифоли	6 мес., Средиземное море	[25]
Танины мангровых деревьев (<i>Rhizophora apiculata</i>)	Покрытие на эпоксидной основе	3 мес., Южно-Китайское море	[26]
Растительный экстракт <i>Nardophyllum bryoides</i>	Покрытие на основе канифоли	1,5 мес., в морской воде вблизи Аргентины	[27]
Экстракт водоросли <i>Gracilaria edulis</i>	Эпоксидное покрытие	12 мес., Индийский океан	[28]
Экстракты бактерий-эпифитов морских организмов	Покрытие на основе акрилового сополимера Revacryl 380	8 мес., Средиземное море	[29]
Капсаицин и его производные из <i>Capsicum annuum</i>	Покрытие на основе акриловой смолы	3 мес., Южно-Китайское море	[30]

внедрение активных природных соединений в покрытия, эксплуатируемые в морской инфраструктуре. Огромный интерес с точки зрения разработки новых антиобрастающих покрытий представляют микроорганизмы и наземные растения, поскольку они легко культивируются, что позволяет получить неограниченное количество требуемого продукта, не истощая при этом природную среду.

Для практического применения большие перспективы имеют синтетические аналоги соединений с антиобрастающими свойствами, особенно если их синтез легко воспроизводим в коммерческих масштабах. Наиболее удачно реализуемым примером является коммерциализация производства и использования медетомидина в современных противообрастающих системах. Медетомидин (4-[1-(2,3-диметилфенил)этил]-1H-имидазола гидрохлорид) представляет собой препарат, который используется в ветеринарии в качестве анестетика во время операций и для облегчения боли. Еще в 2000-х годах было обнаружено, что рецепторы личиночной стадии баянусов показывают высокую чувствительность к медетомидину, который проявляет репеллентные свойства по отношению к ним [31]. Кроме того, было установлено, что действие медетомидина обратимо и не вызывает последующих изменений в процессе метаморфоза личинок. Шведская компания I-Tech доработала синтез и коммерциализировала использование медетомидина в качестве активного противообрастающего ингредиента под торговым названием Selektope®, который предлагает ведущим производителям морских покрытий включать в рецептуру красок. Из шести ведущих производителей такие компании, как Chugoku Marine Paints, Hempel и Jotun, выпустили на рынок продукты, содержащие Selektope®.

Самополирующиеся покрытия

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что испытания в натуральных условиях в основном недолговременны, редко превышают срок экспозиции в 1 год. Основным типом покрытия, используемого для тестирования антиобрастающих свойств экстрактов или чистых соединений, является самополирующееся покрытие на основе акрилового сополимера с использованием канифоли. Показано, что такие покрытия наиболее совместимы с природными соединениями [2, 18].

Принцип «работы» самополируемых покрытий основан на контролируемом высвобождении противообрастающих агентов за счет деградации (эрозии) полимерной матрицы. При контакте с морской водой в полимерной матрице таких покрытий гидролизуются боковые цепи, содержащие обычно карбоксилатные фрагменты, что приводит впоследствии к разрушению и отделению внешнего слоя полимера под действием силы сдвига (например, при движении). В результате противообрастающие соединения медленно высвобождаются из полимерной матрицы с постоянной скоростью, а поверхность покрытия сглаживается за счет обновления. Первоначально самополирующиеся покрытия были разработаны для рецептур с оловоорганическими соединениями, а после их запрета принцип работы самополируемых покрытий был модифицирован под разработку покрытий, не содержащих токсичные органические соединения олова. В настоящее время такие «безоловянные» самополирующиеся покрытия обычно содержат (мет)акрилаты меди, цинка и/или силильные группы, а для усиления антиобрастающего эффекта в рецептуру покрытия вводят органический биоцид или природные соединения.

Между тем применение самополирующихся сополимеров в недалеком будущем может быть ограничено вследствие накопления микропластика в морской среде, что обусловлено образованием продуктов разложения с большой молекулярной массой из-за неразлагаемой основной полимерной цепи [32]. Поэтому в последние годы наблюдается растущий интерес к разлагаемым полимерам. В отличие от акриловых сополимеров основная цепь разлагаемых полимеров может подвергаться воздействию ферментов микроорганизмов, а также гидролизоваться под действием морской воды. В последнее время исследования разлагаемых покрытий сосредоточены на сополимерах на основе полиуретана. Полиуретаны синтезируют с использованием диизоцианатов, диолов, удлинителей цепей и катализаторов. Требуемые свойства получают в результате использования различных диолов в синтезе полиуретанов с различной структурой и функциями, в том числе пригодных для морских условий.

Так, в работе [33] представлено полиуретановое покрытие с разлагаемыми полиэфирными сегментами, состоящими из поли(этиленадипината) или поли(1,4-бутиленадипината) с 4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотриазолин-3-оном (DCOIT) в качестве противообрастающего агента. Разработанное покрытие продемонстрировало отличную адгезию к подложке, приемлемую скорость растворения и превосходные антиобрастающие свойства, подтвержденные в натуральных испытаниях в морской воде в течение 6 мес.

В статье [34] авторы представили разработку нового противообрастающего покрытия, полученного путем включения природного соединения из морских грибов *Streptomyces* sp. бутенолида в биоразлагаемый полиуретан на основе поли(ϵ -капролактона). Натурные испытания в течение 3 летних месяцев показали, что система обладает превосходными противообрастающими свойствами.

Разработки в области (супер-)гидрофильных технологий

Еще одним биологическим прототипом для разработки антиобрастающих покрытий является целый ряд организмов, поверхность тела которых покрыта своеобразной смазкой – слизью [35]. Примером таких организмов служат обыкновенные гринды (*Globicephala melas*, млекопитающие из семейства дельфиновых), а также вьюны (*Misgurnus ossilis*) и другие рыбы, выделяющие слизь для защиты своих мягких тканей и уменьшения сопротивления движению. Противообрастающие свойства таких гидрофильных полимеров обусловлены сильной гидратационной способностью и низким модулем упругости, что затрудняет прикрепление морских организмов [36].

Гидрофильные полимеры, доказавшие свою эффективность в устойчивости к прикреплению морских организмов, в основном включают полимеры на основе полиэтиленгликоля, полиакрилата и цвиттерионные материалы. Противообрастающие свойства и многообразие применений гидрофильных материалов были обобщены в работе [37]. Несмотря на их огромные перспективы, слабая адгезия к субстрату и низкая долговечность значительно затрудняют их практическое применение в морских условиях. Для увеличения адгезии гидрофильных материалов к разным субстратам было разработано несколько химических подходов, включая использование ковалентно привитых полимерных щеток и встраивание в эластомерные сети. Однако до последнего времени отсутствовала методика удобного способа нанесения гидрофильных покрытий, пригодного для применения на морских объектах. В работе [38] предлагается новое гидрогелевое покрытие для морских условий, которое может наноситься методом распыления. Покрытие имеет высокую адгезию к различным субстратам, поскольку включает промежуточный эпоксидный слой. В эпоксидный отвердитель внедряют акриловые группы, которые затем служат точкой прикрепления для гидрогелевого слоя посредством последующей фотоинициированной свободнорадикальной полимеризации. Гидрогель состоит из полиакриламида, сшитого акрилат-терминированным полиэтиленгликолем, который обладает высокой гидрофильностью. Полиакриламид инертен в морской воде, в то время как полиэтиленгликоль подвержен разложению морскими микроорганизмами. Механические свойства гидрогеля можно регулировать путем изменения массового соотношения полиэтиленгликоля и акриламида. Результаты лабораторных экспериментов показали, что даже в статических условиях такое гидрогелевое покрытие может успешно предотвращать прикрепление микроводорослей. В настоящее время проводятся натурные испытания в морской воде.

Некоторые современные противообрастающие покрытия разработаны с использованием принципа супергидрофильных поверхностей. Так, у датской компании – производителя антиобрастающих покрытий Nemprel есть несколько продуктов, основанных на гидрогелевой технологии защиты от обрастания. Один из таких продуктов – система покрытия Nempasil X3, основу которого согласно рекламному буклету составляет силикон, а на поверхности образуется «гидрогель из сети нерастворимых в воде суперабсорбирующих полимерных цепей», что существенно снижает поверхностную энергию и не позволяет организмам прикрепляться. Гибридная система Nempaguard представляет собой более усовершенствованное покрытие для защиты от обрастания на основе запатентованной технологии ActiGuard®, использующей совокупное действие усовершенствованного силикон-гидрогеля и эффективного биоцида, предупреждающего обрастание.

(Супер-)гидрофобные покрытия

Строгие экологические требования, налагаемые в области производства и использования новых биоцидных продуктов, в том числе антиобрастающих покрытий, вынуждают производителей противообрастающих красок интенсифицировать свои исследования в области развития безбиоцидных технологий. Значительное развитие и быструю коммерциализацию в последнее время получили антиадгезионные полимерные покрытия, поскольку для их внедрения не требуется строгий регулирующий контроль, как для внедрения новых биоцидов, в том числе природного происхождения. В соответствии с Директивой ЕС о биоцидных веществах для вывода новых продуктов на рынок теперь необходимо четкое описание способа действия, биологических мишеней, на которые нацелен продукт, и его влияния на экологию, что не требуется при внедрении новых покрытий безбиоцидного действия, к каковым относятся покрытия с низкой свободной поверхностной энергией на основе полисилоксанов или фторполимеров.

Полидиметилсилоксан (ПДМС) является наиболее известным гидрофобным материалом, обладающим низкой свободной поверхностной энергией, а также низким модулем упругости, необходимым для снижения адгезии обрастателей. Однако эти свойства также приводят к тому, что покрытия на основе ПДМС демонстрируют плохую адгезию к подложкам и низкую стойкость к механическим повреждениям, что ограничивает их применение в морском секторе. Поэтому были проведены обширные исследования по модификации ПДМС путем изготовления сополимеров на его основе, композитов и добавок с целью повышения прочности сцепления с подложкой, механической стабильности, а также для оптимизации свойств поверхности, позволяющих долгосрочное применение в морских условиях. В результате многочисленных исследований были получены покрытия на основе полисилоксанов, модифицированных углеродными нанотрубками [39], иглами природного сепиолита [40], органомодифицированными листами монтмориллонита [41], а также различными наночастицами [42–44]. Результаты показали, что такая модификация полимерного матрикса значительно улучшает гидрофобность поверхности, инертность, стойкость к биообрастанию и легкость очистки без влияния на объемные механические свойства материала по сравнению с немодифицированным ПДМС.

Модификация полидиметилсилоксаном других сополимеров с более высокой механической прочностью, например полиуретанов и эпоксидных смол, позволила получить новые системы сополимеров, совмещающие гидрофобные свойства ПДМС и механическую стабильность второго компонента, что открыло возможность использования новых полимерных систем в жестких морских условиях. Например, в [45] разработали композиты ПДМС-политууретана, армированные микрочастицами ZnO в форме тетрапода. За счет разделения фаз между ПДМС и политиуретаном в процессе полимеризации на поверхности композита образовались микроразмерные домены ПДМС, в связи с чем гидрофобные свойства ПДМС были перенесены на механически стабильную полимерную матрицу, что способствовало увеличению стойкости к биообрастанию.

Еще один интересный подход продемонстрирован в [46], где было разработано новое гибридное покрытие на основе ПДМС с нанокompозитным гидрогелем, содержащим наночастицы серебра (AgNPs). Включение AgNPs, действующих в качестве сшивающего агента, улучшило межфазную совместимость между гидрофильным гидрогелем и гидрофобным ПДМС, благодаря чему гидрофильный гидрогель был хорошо диспергирован в матрице полидиметилсилоксана. Гибридные покрытия продемонстрировали хорошие антибактериальные и альгицидные свойства. Два года экспозиции в морской воде показали, что гибридные покрытия с нанокompозитным гидрогелем обладают хорошими противообрастающими свойствами. Применение этих гибридных амфифильных материалов весьма многообещающе в качестве морских противообрастающих покрытий.

Фторполимеры также широко используются для создания так называемых fouling-release покрытий. По сравнению с покрытиями на основе полисилоксанов фторполимерные покрытия имеют более низкие значения свободной поверхностной энергии. Однако из-за высокого модуля упругости для отрыва биообрастающих организмов от их поверхности сдвиговые силы должны быть больше, чем у силиконовых покрытий. С целью достижения эффективного отторжения обрастателей от поверхности фторполимерных покрытий необ-

ходимо добиться получения высокоорганизованной поверхности с плотно упакованными $-CF_3$ группами, а в объеме покрытия должно содержаться достаточное количество фторсодержащих групп для эффективного управления его количеством на поверхности [47].

Для создания высокоэффективных фторированных противообрастающих покрытий с низкой поверхностной энергией на основе органических фторуглеродных смол были разработаны три различных подхода к модификации поверхности. Эти стратегии предполагают введение в полимер фторидов в качестве наполнителя в сочетании со смолами для получения высокоэффективных покрытий, а именно включение фторидсодержащих поверхностно-активных веществ в полимеры, использование сплавления фторполимеров и выбор полимеров с большими мономерными звеньями для создания покрытий из фторсодержащих смол.

Однако несмотря на отличные эксплуатационные характеристики фторуглеродных противообрастающих покрытий, сложный процесс подготовки и относительно высокая стоимость ограничивают широкое внедрение таких покрытий в реальный сектор экономики, в результате чего в настоящее время существует мало коммерческих продуктов на основе фторполимеров. Одним из таких продуктов является добавка на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) ФОРУМ (разработка ИХ ДВО РАН), сочетающая технологическую легкость внедрения в противообрастающие покрытия и высокую эффективность в сдерживании биообрастания. Морские испытания большого ракетного катера проекта 1241 (ТОФ), покрашенного противообрастающей краской с добавлением УПТФЭ ФОРУМ, показали двукратное увеличение срока службы краски и, как следствие, существенное снижение затрат на докование и ремонт [48].

Сложность и разнообразие факторов, влияющих на закрепление и развитие биообрастателей, не позволяют вывести универсальную стратегию предотвращения биообрастания в морской среде, поэтому считается, что многофункциональные покрытия занимают особую нишу в области будущего развития и разработки противообрастающих технологий. Разработка многофункциональных покрытий строится на идее совмещения и реализации нескольких стратегий в одном продукте. Природным примером такого совмещения являются, например, мягкие кораллы *Sarcophyton trocheliophorum* [49, 50], у которых для борьбы с биообрастанием есть целый арсенал методов – выделение антиобрастающих соединений, микротекстурированные поверхности с низкой поверхностной энергией, а также возможность самоочищения своей поверхности при неблагоприятных условиях. В целом ни одна стратегия не является универсальной, обеспечивающей полную защиту поверхности в различных условиях среды, но сочетание стратегий позволяет достичь наибольшей эффективности в борьбе с обрастанием.

Заключение

Накопленный многолетний опыт применения технологий антиобрастающих покрытий привел к выработке четких требований к вновь разрабатываемым материалам. Покрытия должны обладать антикоррозионными и антиобрастающими свойствами, быть экономически целесообразными и экологически безопасными, с долгим сроком защиты, удовлетворять требованиям безопасной эксплуатации объектов, устойчивыми к эрозии и биоповреждениям, обладать химической стабильностью. Сочетание долговременной стабильности, хорошей адгезии к подложкам и технологичность нанесения является неотъемлемым условием для разработки новых функциональных покрытий для эксплуатации в жестких условиях морской среды. Последние ужесточения в области контроля за экологической безопасностью при эксплуатации материалов и покрытий привели к необходимости развития альтернативных нетоксичных для окружающей среды технологий формирования антиобрастающих покрытий.

Разработка новых экологически безопасных технологий защиты от обрастания стала фокусироваться на более глубоком понимании биологических принципов процесса обрастания и методов защиты, существующих в природе. При этом баланс между экологической безопасностью и эффективностью действия стал не только желательным, но и необходимым

фактором. Достижения в области материаловедения и нанотехнологий открыли новые возможности для разработки противообрастающих материалов, соответствующих новым экологическим требованиям.

Можно выделить несколько направлений, существующих в области разработки экологически безопасных антиобрастающих покрытий: поиск природных соединений с антиобрастающими свойствами и невысокой токсичностью для нецелевых организмов и развитие наукоемких подходов для их синтеза; усовершенствование полимерных матриц; развитие методов микроструктурирования поверхности с целью создания определенной микро- и нанотопографии.

Несмотря на то что новые противообрастающие материалы, предлагаемые научными коллективами, демонстрируют исключительные характеристики в лабораторных условиях, их применение на практике часто сталкивается со значительными трудностями. К ним относятся: масштабируемость производства материалов, экономическая эффективность и стабильность эксплуатационных свойств в сложных морских условиях. Лабораторные испытания не могут полностью смоделировать физические, химические и биологические факторы морской среды, что приводит к снижению характеристик материалов в реальных условиях по сравнению с лабораторными. Никакие модельные методы испытаний в данном случае не заменят натурные исследования по установлению эффективности противообрастающих покрытий и стойкости к разрушениям в естественных морских условиях. Мировая практика показывает необходимость проведения таких работ на специально оборудованных климатических испытательных станциях в натуральных условиях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Schultz M.P., Bendick J.A., Holm E.R., Hertel W.M. Economic impact of biofouling on a naval surface ship // *Biofouling*. 2011. Vol. 27. P. 87–98. <http://dx.doi.org/10.1080/08927014.2010.542809>.
2. Yebra D.M., Kil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings // *Prog. Org. Coat.* 2004. Vol. 50. P. 75–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.
3. Carman M.L., Estes T.G., Feinberg A.W., Schumacher J.F., Wilkerson W., Wilson L.H., Callow M.E., Callow J.A., Brennan A.B. Engineered antifouling microtopographies – correlating wettability with cell attachment // *Biofouling*. 2006. Vol. 22. P. 11–21. <https://doi.org/10.1080/08927010500484854>.
4. Liu K., Yao X., Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability // *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39 (8). P. 3240. <https://doi.org/10.1039/b917112f>.
5. Liu Y., Li G. A new method for producing “Lotus Effect” on a biomimetic shark skin // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 388 (1). P. 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.033>.
6. Chen H., Zhang X., Ma L., Che D., Zhang D., Sudarshan T.S. Investigation on large-area fabrication of vivid shark skin with superior surface functions // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 316. P. 124–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.145>.
7. Chen Z., Zhao W., Xu J. et al. Designing environmentally benign modified silica resin coatings with biomimetic textures for antibiofouling // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5 (46). P. 36874–36881. <https://doi.org/10.1039/C5RA04658K>.
8. Chen Z., Zhao W., Mo M., Zhou C., Liu G., Zeng Z., Wu X., Xue Q. Architecture of modified silica resin coatings with various micro/nano patterns for fouling resistance: Microstructure and antifouling performance // *RSC Advances*. 2015. Vol. 118. P. 97862–97873. <https://doi.org/10.1039/C5RA17179B>.
9. Chapman J., Hellio C., Sullivan T., Brown R., Russell S., Kitteringham E., Le Nor L., Regan F. Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014. Vol. 86. P. 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.036>.
10. Feng D.-Q., Wang W., Wang X., Qiu Y., Ke C.-H. Low barnacle fouling on leaves of the mangrove plant *Sonneratia apetala* and possible anti-barnacle defense strategies // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2016. Vol. 544. P. 169–182. <http://dx.doi.org/10.3354/meps11585>.
11. Qian P.-Y., Li Z., Xu Y., Li Y., Fusetani N. Mini-review: marine natural products and their synthetic analogs as antifouling compounds: 2009–2014 // *Biofouling*. 2015. Vol. 31 (1). P. 101–122. <https://doi.org/10.1080/08927014.2014.997226>.

12. Wang K-L., Wu Z-H., Wang Y., Wang C-Y., Xu Y. Mini-review: antifouling natural products from marine microorganisms and their synthetic analogs // *Marine Drugs*. 2017. Vol. 15. P. 266. <https://doi.org/10.3390/md15090266>.
13. Liu L.L., Wu C.H., Qian P.Y. Marine natural products as antifouling molecules – a mini-review (2014–2020) // *Biofouling*. 2020. Vol. 36 (10). P. 1210–1226. <https://doi.org/10.1080/08927014.2020.1864343>
14. Sjögren M., Dahlström M., Göransson U., Jonsson P.R., Bohlin L. Recruitment in the field of *Balanus improvisus* and *Mytilus edulis* in response to the antifouling cyclopeptides baretin and 8,9-dihydrobaretin from the marine sponge *Geodia barretti* // *Biofouling*. 2004. Vol. 20 (6). P. 291–297. <https://doi.org/10.1080/08927010400027027>.
15. Stupak M.E., Garcia M.T., Perez M.C. Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2003. Vol. 52. P. 49–52. [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00035-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00035-0).
16. Zmozinski A.V., Peres R.S., Brust F.R. et al. The effect of rue (*Ruta graveolens*) and ginger (*Zingiber officinale*) extracts as antifouling agents in silicone matrix coatings // *J. Coat. Technol. Res.* 2021. Vol. 18. P. 1013–1025. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00454-w>.
17. Price R.R., Patchan M., Clare A., Rittschof D., Bonaventura J. Performance enhancement of natural antifouling compounds and their analogs through microencapsulation and controlled release // *Biofouling*. 1992. Vol. 6. P. 207–216. <https://doi.org/10.1080/08927019209386223>.
18. Chambers L.D., Wharton J.A., Wood R.J.K., Walsh F.C., Stokes K.R. Techniques for the measurement of natural product incorporation into an antifouling coating // *Prog. Org. Coat.* 2014. Vol. 77. P. 473–484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.013>.
19. Chen L., Xia C., Qian P-Y. Optimization of antifouling coatings incorporating butenolide, a potent antifouling agent via field and laboratory tests // *Prog. Org. Coat.* 2017. Vol. 109. P. 22–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.014>.
20. Feng D.Q., He J., Chen S.Y., Su P., Ke C.H., Wang W. The plant alkaloid camptothecin as a novel antifouling compound for marine paints: Laboratory bioassays and field trials // *Mar. Biotechnol.* 2018. Vol. 20. P. 623–638. <https://doi.org/10.1007/s10126-018-9834-4>.
21. Kharchenko U., Beleneva I., Egorin V., Vyalyi I., Izotov N., Tsvetnikov A., Karpenko A., Nguyễn V. Chi Preparation of PEO/polymer coatings on aluminum alloy with antifouling properties // *J. Coat. Technol. Res.* 2023. Vol. 20. P. 763–779. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00706-x>.
22. Liu H., Chen S.Y., Guo J-Y., Su P., Qiu Y-K., Ke C-H., Feng D-Q. Effective natural antifouling compounds from the plant *Nerium oleander* and testing // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018. Vol. 127. P. 170–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.022>.
23. Acevedo M.S., Puentes C., Carreño K., León J.G., Stupak M., García M., Pérez M., Blustein G. Antifouling paints based on marine natural products from Colombian Caribbean // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2013. Vol. 83. P. 97–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.002>.
24. Peres R.S., Armelin E., Alemán C., Ferreira C.A. Modified tannin extracted from black wattle tree as an environmentally friendly antifouling pigment // *Industrial Crops and Products*. 2015. Vol. 65. P. 506–514. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.033>.
25. Soliman Y.A.A., Brahim A.M., Moustafa A.H., Hamed M.A.F. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling // *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017. Vol. 7 (11). P. 991–997. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apjtb.2017.09.016>.
26. Noor Idora M.S., Ferry M., Wan Nik W.B., Jasnizat S. Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application // *Prog. Org. Coat.* 2015. Vol. 81. P. 125–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.12.012>.
27. Pérez M., García M., Sánchez M., Stupak M., Mazzuca M., Palermo J.A., Blustein G. Effect of secochiliolide acid isolated from the Patagonian shrub *Nardophyllum bryoides* as active component in antifouling paints // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014. Vol. 89. P. 37–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.009>.
28. Rajana R., Selvaraj M., Palraj S., Subramanian G. Studies on the anticorrosive and antifouling properties of the *Gracilaria edulis* extract incorporated epoxy paint in the Gulf of Mannar Coast, Mandapam, India // *Prog. Org. Coat.* 2016. Vol. 90. P. 448–454. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.008>.
29. Eguia E., Trueba A. Application of marine biotechnology in biocides for testing on environmentally coatings the production of natural innocuous antifouling // *J. Coat. Technol. Res.* 2007. Vol. 4. P. 191–202. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-007-9022-3>.

30. Wang X., Yu L., Liu Y., Jiang X. Synthesis and fouling resistance of capsaicin derivatives containing amide groups // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 710. P. 136361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136361>.
31. Dahlstrom M., Elwing H. Adrenoceptor and other pharmacoactive compounds as putative antifoulants // *Progress in Molecular and Subcellular Biology.* 2006. Vol. 42. P. 171–202. https://doi.org/10.1007/3-540-30016-3_7.
32. Qiu H., Feng K., Gapeeva A., Meurisch K., Kaps S., Li X., Yu L., Mishra Y., Adelung R., Baum M. Functional polymer materials for modern marine biofouling control // *Prog. Polymer Sci.* 2022. Vol. 127. P. 101516. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101516>.
33. Chen S., Ma C., Zhang G. Biodegradable polymer as controlled release system of organic antifoulant to prevent marine biofouling // *Prog. Org. Coat.* 2017. Vol. 104. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.011>.
34. Ma C., Zhang W., Zhang G., Qian P.-Y. Environmentally Friendly Antifouling Coatings Based on Biodegradable Polymer and Natural Antifoulant // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2017. Vol. 5 (7). P. 6304–6309. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01385>.
35. Liu M., Gan Z., Jia B., Hou Y., Zheng H., Wu Y., Li S., Guo Z. Mucilage-inspired robust antifouling coatings under liquid mediums // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 446 (2). P. 136949. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136949>.
36. Zhang H., Wang F., Guo Z. The antifouling mechanism and application of bio-inspired superwetting surfaces with effective antifouling performance // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2024. Vol. 325. P. 103097. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103097>.
37. Cui J., Liu L., Chen B., Hu J., Song M., Dai H., Wang X., Geng H. A comprehensive review on the inherent and enhanced antifouling mechanisms of hydrogels and their applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. Vol. 265 (2). P. 130994. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130994>.
38. Yang J., Xue B., Zhou Y., Qin M., Wang W., Cao Y. Spray-Painted Hydrogel Coating for Marine Antifouling // *Advanced Materials Technologies.* 2021. Vol. 6 (3). P. 2000911. <https://doi.org/10.1002/admt.202000911>.
39. Yuan Sun, Yubin Ji, Yanhe Lang, Lei Wang, Bing Liu, Zhizhou Zhang. A comparative study on the impact of the carbon nanotubes-modified polydimethylsiloxane nanocomposites on the colonization dynamics of the pioneer biofilm communities // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018. Vol. 129. P. 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.02.011>.
40. Beigbeder A., Degee P., Conlan S.L., Mutton R.J., Clare A.S., Pettitt M.E., Callow M.E., Callow J.A., Dubois P. Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings // *Biofouling.* 2008. Vol. 24 (4). P. 291–302. <https://doi.org/10.1080/08927010802162885>.
41. Beigbeder A., Labruyère C., Viville P. et al. Surface and Fouling-Release Properties of Silicone/Organomodified Montmorillonite Coatings // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2011. Vol. 25 (14). P. 1689–1700. <https://doi.org/10.1163/016942410X524129>.
42. Mohamed S. Selim, Ahmed Elmarakbi, Ahmed M. Azzam, Mohamed A. Shenashen, Ashraf M. EL-Saeed, Sherif A. El-Safty. Eco-friendly design of superhydrophobic nano-magnetite/silicone composites for marine foul-release paints // *Prog. Org. Coat.* 2018. Vol. 116. P. 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.008>.
43. Mohamed S. Selim, Hui Yang, Feng Q. Wang, Nesreen A. Fathallah, Yong Huang, Shigenori Kuga. Silicone/ZnO nanorod composite coating as a marine antifouling surface // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 466. P. 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.004>.
44. Selim M.S., El-Safty S.A., El-Sockary M.A., Hashem A.I., Elenien O.M.A., El-Saeed A.M., Fathallah N.A. Modeling of spherical silver nanoparticles in silicone-based nanocomposites for marine antifouling // *RSC Advances.* 2015. N 5 (78). P. 63175–63185. <https://doi.org/10.1039/C5RA07400B>.
45. Qiu H., Hölken I., Gapeeva A., Filiz V., Adelung R., Baum M. Development and Characterization of Mechanically Durable Silicone-Polythiourethane Composites Modified with Tetrapodal Shaped ZnO Particles for the Potential Application as Fouling-Release Coating in the Marine Sector // *Materials.* 2018. Vol. 11 (12). P. 2413. <https://doi.org/10.3390/ma11122413>.
46. Tian S., Jiang D., Pu J., Sun X., Li Z., Wu B., Zheng W., Liu W., Liu Z. A new hybrid silicone-based antifouling coating with nanocomposite hydrogel for durable antifouling properties // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 370. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.185>.

47. Cao Z., Cao P. Research Progress on Low-Surface-Energy Antifouling Coatings for Ship Hulls: A Review // *Biomimetics*. 2023. Vol. 8. P. 502. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8060502>.
48. Цветников А.К., Матвеевко Л.А., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Масленников С.И., Павлов А.Д., Гнеденков С.В. Функциональные материалы и покрытия на основе нанодисперсного политетрафторэтилена // *Вестн. ДВО РАН*. 2018. № 5. С. 77–85.
DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.011.
49. Tian L., Jin E., Yu B., Sun H., Shang Y., Bing W. Novel anti-fouling strategies of live and dead soft corals (*Sarcophyton trocheliophorum*): combined physical and chemical mechanisms // *J. Bionic Eng.* 2020. Vol. 17. P. 677–685. <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0072-x>.
50. Tian L., Yin Y., Jin H., Bing W., Jin E., Zhao J., Ren L. Novel marine antifouling coatings inspired by corals // *Materials Today Chemistry*. 2020. Vol. 17. P. 100294.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100294>.

REFERENCES

- Schultz M.P., Bendick J.A., Holm E.R., Hertel W.M. Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*. 2011;27:87–98. <http://dx.doi.org/10.1080/08927014.2010.542809>.
- Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Prog. Org. Coat.* 2004;50:75–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.
- Carman M.L., Estes T.G., Feinberg A.W., Schumacher J.F., Wilkerson W., Wilson L.H., Callow M.E., Callow J.A., Brennan A.B. Engineered antifouling microtopographies – correlating wettability with cell attachment. *Biofouling*. 2006;22:11–21. <https://doi.org/10.1080/08927010500484854>.
- Liu K., Yao X., Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(8):3240. <https://doi.org/10.1039/b917112f>.
- Liu Y., Li G. A new method for producing “Lotus Effect” on a biomimetic shark skin. *J. Colloid Interface Sci.* 2012;388(1):235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.033>.
- Chen H., Zhang X., Ma L., Che D., Zhang D., Sudarshan T.S. Investigation on large-area fabrication of vivid shark skin with superior surface functions. *Appl. Surf. Sci.* 2014;316:124–131.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.145>.
- Chen Z., Zhao W., Xu J. et al. Designing environmentally benign modified silica resin coatings with biomimetic textures for antibiofouling. *RSC Advances*. 2015;5(46):36874–36881.
<https://doi.org/10.1039/C5RA04658K>.
- Chen Z., Zhao W., Mo M., Zhou C., Liu G., Zeng Z., Wu X., Xue Q. Architecture of modified silica resin coatings with various micro/nano patterns for fouling resistance: Microstructure and antifouling performance. *RSC Advances*. 2015;118:97862–97873. <https://doi.org/10.1039/C5RA17179B>.
- Chapman J., Hellio C., Sullivan T., Brown R., Russell S., Kitteringham E., Le Nor L., Regan F. Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014;86:6–13. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.036>.
- Feng D.-Q., Wang W., Wang X., Qiu Y., Ke C.-H. Low barnacle fouling on leaves of the mangrove plant *Sonneratia apetala* and possible anti-barnacle defense strategies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2016;544:169–182.
<http://dx.doi.org/10.3354/meps11585>.
- Qian P.-Y., Li Z., Xu Y., Li Y., Fusetani N. Mini-review: marine natural products and their synthetic analogs as antifouling compounds: 2009–2014. *Biofouling*. 2015;31(1):101–122.
<https://doi.org/10.1080/08927014.2014.997226>.
- Wang K.-L., Wu Z.-H., Wang Y., Wang C.-Y., Xu Y. Mini-review: antifouling natural products from marine microorganisms and their synthetic analogs. *Marine Drugs*. 2017;15:266.
<https://doi.org/10.3390/md15090266>.
- Liu L.L., Wu C.H., Qian P.Y. Marine natural products as antifouling molecules – a mini-review (2014–2020). *Biofouling*. 2020;36(10):1210–1226. <https://doi.org/10.1080/08927014.2020.1864343>.
- Sjögren M., Dahlström M., Göransson U., Jonsson P.R., Bohlin L. Recruitment in the field of *Balanus improvisus* and *Mytilus edulis* in response to the antifouling cyclopeptides baretin and 8,9-dihydrobaretin from the marine sponge *Geodia barretti*. *Biofouling*. 2004;20(6):291–297.
<https://doi.org/10.1080/08927010400027027>.

15. Stupak M.E., Garcia M.T., Perez M.C. Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2003;52:49–52. [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00035-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00035-0).
16. Zmozinski A.V., Peres R.S., Brust F.R. et al. The effect of rue (*Ruta graveolens*) and ginger (*Zingiber officinale*) extracts as antifouling agents in silicone matrix coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 2021;18:1013–1025. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00454-w>.
17. Price R.R., Patchan M., Clare A., Rittschof D., Bonaventura J. Performance enhancement of natural antifouling compounds and their analogs through microencapsulation and controlled release. *Biofouling.* 1992;6:207–216. <https://doi.org/10.1080/08927019209386223>.
18. Chambers L.D., Wharton J.A., Wood R.J.K., Walsh F.C., Stokes K.R. Techniques for the measurement of natural product incorporation into an antifouling coating. *Prog. Org. Coat.* 2014;77:473–484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.013>.
19. Chen L., Xia C., Qian P-Y. Optimization of antifouling coatings incorporating butenolide, a potent antifouling agent via field and laboratory tests. *Prog. Org. Coat.* 2017;109:22–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.014>.
20. Feng D.Q., He J., Chen S.Y., Su P., Ke C.H., Wang W. The plant alkaloid camptothecin as a novel antifouling compound for marine paints: Laboratory bioassays and field trials. *Mar. Biotechnol.* 2018;20:623–638. <https://doi.org/10.1007/s10126-018-9834-4>.
21. Kharchenko U., Beleneva I., Egorin V., Vyalyi I., Izotov N., Tsvetnikov A., Karpenko A., Nguyễn V. Chi Preparation of PEO/polymer coatings on aluminum alloy with antifouling properties. *J. Coat. Technol. Res.* 2023;20:763–779. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00706-x>.
22. Liu H., Chen S.Y., Guo J-Y., Su P., Qiu Y-K., Ke C-H., Feng D-Q. Effective natural antifouling compounds from the plant *Nerium oleander* and testing. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018;127:170–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.022>.
23. Acevedo M.S., Puentes C., Carreño K., León J.G., Stupak M., García M., Pérez M., Blustein G. Antifouling paints based on marine natural products from Colombian Caribbean. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2013;83:97–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.002>.
24. Peres R.S., Armelin E., Alemán C., Ferreira C.A. Modified tannin extracted from black wattle tree as an environmentally friendly antifouling pigment. *Industrial Crops and Products.* 2015;65:506–514. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.033>.
25. Soliman Y.A.A., Brahim A.M., Moustafa A.H., Hamed M.A.F. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017;7(11):991–997. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apjtb.2017.09.016>.
26. Noor Idora M.S., Ferry M., Wan Nik W.B., Jasnizat S. Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application. *Prog. Org. Coat.* 2015;81:125–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.12.012>.
27. Pérez M., García M., Sánchez M., Stupak M., Mazzuca M., Palermo J.A., Blustein G. Effect of secochililide acid isolated from the Patagonian shrub *Nardophyllum bryoides* as active component in antifouling paints. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014;89:37–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.009>.
28. Rajana R., Selvaraj M., Palraj S., Subramanian G. Studies on the anticorrosive and antifouling properties of the *Gracilaria edulis* extract incorporated epoxy paint in the Gulf of Mannar Coast, Mandapam, India. *Prog. Org. Coat.* 2016;90:448–454. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.008>.
29. Eguia E., Trueba A. Application of marine biotechnology in biocides for testing on environmentally coatings the production of natural innocuous antifouling. *J. Coat. Technol. Res.* 2007;4:191–202. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-007-9022-3>.
30. Wang X., Yu L., Liu Y., Jiang X. Synthesis and fouling resistance of capsaicin derivatives containing amide groups. *Sci. Total Environ.* 2020;710:136361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136361>.
31. Dahlstrom M., Elwing H. Adrenoceptor and other pharmacoeactive compounds as putative antifoulants. *Progress in Molecular and Subcellular Biology.* 2006;42:171–202. https://doi.org/10.1007/3-540-30016-3_7.
32. Qiu H., Feng K., Gapeeva A., Meurisch K., Kaps S., Li X., Yu L., Mishra Y., Adelung R., Baum M. Functional polymer materials for modern marine biofouling control. *Prog. Polymer Sci.* 2022;127:101516. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101516>.
33. Chen S., Ma C., Zhang G. Biodegradable polymer as controlled release system of organic antifoulant to prevent marine biofouling. *Prog. Org. Coat.* 2017;104:58. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.011>.

34. Ma C., Zhang W., Zhang, G., Qian, P.-Y. Environmentally Friendly Antifouling Coatings Based on Biodegradable Polymer and Natural Antifoulant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(7):6304–6309. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01385>.
35. Liu M., Gan Z., Jia B., Hou Y., Zheng H., Wu Y., Li S., Guo Z. Mucilage-inspired robust antifouling coatings under liquid mediums. *Chem. Eng. J.* 2022;446(2):136949. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136949>.
36. Zhang H., Wang F., Guo Z. The antifouling mechanism and application of bio-inspired superwetting surfaces with effective antifouling performance. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024;325:103097. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103097>.
37. Cui J., Liu L., Chen B., Hu J., Song M., Dai H., Wang X., Geng H. A comprehensive review on the inherent and enhanced antifouling mechanisms of hydrogels and their applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024;265(2):130994. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130994>.
38. Yang J., Xue B., Zhou Y., Qin M., Wang W., Cao Y. Spray-Painted Hydrogel Coating for Marine Antifouling. *Advanced Materials Technologies*. 2021;6(3):2000911. <https://doi.org/10.1002/admt.202000911>.
39. Sun Y., Ji Y., Lang Y., Wang L., Liu B., Zhang Z. A comparative study on the impact of the carbon nanotubes-modified polydimethylsiloxane nanocomposites on the colonization dynamics of the pioneer bio-film communities. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018;129:195–201. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.02.011>.
40. Beigbeder A., Degee P., Conlan S.L., Mutton R.J., Clare A.S., Pettitt M.E., Callow M.E., Callow J.A., Dubois P. Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings. *Biofouling*. 2008;24(4):291–302. <https://doi.org/10.1080/08927010802162885>.
41. Beigbeder A., Labryère C., Viville P., Pettitt M.E., Callow M.E., Callow J.A., Dubois P. Surface and Fouling-Release Properties of Silicone/Organomodified Montmorillonite Coatings. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2011;25(14):1689–1700. <https://doi.org/10.1163/016942410X524129>.
42. Selim M.S., Elmarakbi A., Azzam A.M., Shenashen M.A., El-Saeed A.M., El-Safty S.A. Eco-friendly design of superhydrophobic nano-magnetite/silicone composites for marine foul-release paints. *Prog. Org. Coat.* 2018;116:21–34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.008>.
43. Selim M.S., Yang H., Wang F.Q., Fatthallah N.A., Huang Y., Kuga S., Silicone/ZnO nanorod composite coating as a marine antifouling surface. *Appl. Surf. Sci.* 2019;466:40–50. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.004>.
44. Selim M.S., El-Safty S.A., El-Sockary M.A., Hashem A.I., Elenien O.M.A., El-Saeed A.M., Fatthallah N.A. Modeling of spherical silver nanoparticles in silicone-based nanocomposites for marine antifouling. *RSC Advances*. 2015;5(78):63175–63185. <https://doi.org/10.1039/C5RA07400B>.
45. Qiu H., Hölken I., Gapeeva A., Filiz V., Adelung R., Baum M. Development and Characterization of Mechanically Durable Silicone-Polythiourethane Composites Modified with Tetrapodal Shaped ZnO Particles for the Potential Application as Fouling-Release Coating in the Marine Sector. *Materials*. 2018;11(12):2413. <https://doi.org/10.3390/ma11122413>.
46. Tian S., Jiang D., Pu J., Sun X., Li Z., Wu B., Zheng W., Liu W., Liu Z. A new hybrid silicone-based antifouling coating with nanocomposite hydrogel for durable antifouling properties. *Chem. Eng. J.* 2019;370:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.185>.
47. Cao Z., Cao P. Research Progress on Low-Surface-Energy Antifouling Coatings for Ship Hulls: A Review. *Biomimetics*. 2023;8:502. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8060502>.
48. Tsvetnikov A.K., Matveenko L.A., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Golub A.V., Maslennikov S.I., Pavlov A.D., Gnednikov S.V. Functional materials and coatings based on nanodispersed polytetrafluoroethylene of different temperature fractions. *Vestnik of the FEB RAS*. 2018;5:77–85. (In Russ.). DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.011.
49. Tian L., Jin E., Yu B., Sun H., Shang Y., Bing W. Novel anti-fouling strategies of live and dead soft corals (*Sarcophyton trocheliophorum*): combined physical and chemical mechanisms. *J. Bionic Eng.* 2020;17:677–685. <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0072-x>.
50. Tian L., Yin Y., Jin H., Bing W., Jin E., Zhao J., Ren L. Novel marine antifouling coatings inspired by corals. *Materials Today Chemistry*. 2020;17:100294. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100294>.

Обзорная статья
УДК 546.302, 547.1
DOI: 10.31857/S0869769824060061
EDN: HSSRSE

Антиобледенительные покрытия: механизм формирования и физико-химические свойства

В. С. Егоркин✉, У. В. Харченко, И. Е. Вялый, М. В. Адигамова,
И. В. Лукиянчук, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Владимир Сергеевич Егоркин

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

Ульяна Валерьевна Харченко

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ulyana-kchar@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5166-5609>

Игорь Евгеньевич Вялый

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
igorvyal@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3806-1709>

Мария Владимировна Адигамова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
adigamova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0341-9881>

Ирина Викторовна Лукиянчук

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
lukiyanchuk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Сергей Леонидович Синебрюхов

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

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

Аннотация. В обзоре проведен анализ литературных источников, описывающих методы и подходы к созданию антиобледенительных покрытий, а также проблемы разработки и применения новых антиобледенительных материалов и покрытий. Приведены существующие работы, представляющие результаты исследования характеристик супергидрофобных/антиобледенительных покрытий на поверхности металлов и сплавов, обработанных методом плазменного электролитического оксидирования.

Ключевые слова: антиобледенительные покрытия, гидрофобность, смачиваемость, защитные покрытия, композиционные покрытия, плазменное электролитическое оксидирование, коррозия, гетерооксидные структуры

Для цитирования: Егоркин В.С., Харченко У.В., Вялый И.Е., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Антиобледенительные покрытия: механизм формирования и физико-химические свойства // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 73–86. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060061>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект N FWFN (0205)-2022-0001).

Review article

Physico-chemical aspects and the mechanism of formation of anti-icing coatings for aircraft structures

V. S. Egorkin, U. V. Kharchenko, I. E. Vyalyi, M. V. Adigamova,
I. V. Lukiyanchuk, S. L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov

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

Uliana V. Kharchenko
Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ulyana-kchar@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5166-5609>

Igor E. Vyalyi
Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
igorvyal@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3806-1709>

Maria V. Adigamova
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
adigamova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0341-9881>

Irina V. Lukyanchuk

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
lukyanchuk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Sergey L. Sinebryukhov

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

Sergey V. Gnedenkov

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

Abstract. The review analyzes literature sources describing methods and approaches to the creation of anti-icing coatings, as well as the problems of development and application of new anti-icing materials and coatings. The existing works presenting the results of research into the characteristics of superhydrophobic/anti-icing coatings on the surface of metals and alloys treated by plasma electrolytic oxidation are presented.

Keywords: anti-icing coatings, hydrophobicity, wettability, protective coatings, composite coatings, plasma electrolytic oxidation, corrosion, oxide heterostructures

For citation: Egorkin V.S., Kharchenko U.V., Vyalyi I.E., Adigamova M.V., Lukyanchuk I.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Physico-chemical aspects and the mechanism of formation of anti-icing coatings for aircraft structures. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):73–86. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060061>

Введение

Интенсификация исследований, направленных на создание функциональных материалов, обладающих антиобледенительными свойствами, обусловлена как общими негативными последствиями, вызываемыми обледенением летательного аппарата, так и ужесточением требований, предъявляемым к степени и характеру обледенения специальных материалов и покрытий [1]. В то же время следует отметить, что существующие покрытия подвержены обледенению в значительной степени.

Обледенение в полете – серьезная опасность. Оно изменяет аэродинамику воздушного судна, увеличивает сопротивление, ухудшает контроль и снижает подъемную силу. Фактическая масса льда на самолете является вторичной (менее значимой проблемой) по отношению к нарушению воздушного потока, которое обледенение вызывает. По мере добавления мощности для компенсации дополнительного сопротивления и подъема носа для поддержания высоты угол атаки увеличивается, что приводит к дополнительному образованию льда на нижней части крыльев и фюзеляжа. Лед накапливается на каждой открытой фронтальной поверхности самолета – не только на крыльях, винтах и ветровом стекле, но также на антеннах, вентиляционных отверстиях, воздухозаборниках и др. Срыв льда, попавшего в двигатель, приводит к катастрофическим последствиям.

На обледенение летательных аппаратов оказывает влияние ряд факторов, основными из которых являются температура и относительная влажность воздуха, водность облаков, средний диаметр капель, скорость и высота полета летательного аппарата. Метеорологические условия, способствующие обледенению, характеризуются наличием переохлажденных капель воды или кристаллов льда, взвешенных в воздухе в виде облаков, тумана, дождя, мокрого снега и т.п. Летательный аппарат выводит содержащиеся в обтекаемом потоке воздуха переохлажденные капли воды из неустойчивого равновесия, и последние замерзают на его поверхностях.

Различают следующие виды льдообразований: прозрачный лед в виде стекловидной пленки с гладкой поверхностью; малопрозрачный лед шероховатой, зернистой или кристаллической структуры; кристаллический лед (иней); смешанные виды льдообразований, из которых наибольшую опасность представляют ледяные наросты неправильной формы, образующиеся при полете в зоне выпадения дождя и снега. Обледенение – нестационарный процесс, возникающий при входе летательного аппарата в облака с мельчайшими каплями переохлажденной воды, находящейся в метастабильном состоянии при отрицательных температурах, а для воздухозаборников авиационных двигателей – даже при положительных. Механизм быстрой кристаллизации переохлажденных капель при ударе их о поверхность конструкции летательного аппарата пока еще недостаточно изучен и связан с совокупностью проблем из различных областей науки и техники: физики, метеорологии, аэродинамики, термодинамики, конструирования и эксплуатации воздушных судов.

Целью данного обзора является анализ литературных источников, описывающих методы и подходы к созданию антиобледенительных покрытий, а также проблемы разработки и применения новых антиобледенительных материалов и покрытий.

Методы и подходы к созданию антиобледенительных покрытий

В целях защиты летательных аппаратов от обледенения применяются различные антиобледенительные системы, для работы которых необходимы достаточно большие энергозатраты. Принцип действия большинства этих систем – увеличение температуры защищаемых поверхностей до положительной [2]. Исполнительные элементы антиобледенительных систем расположены в местах наиболее вероятного и интенсивного образования льда, а также в местах, требующих особого внимания с точки зрения безопасности полета. Это передние кромки крыла и хвостового оперения, воздухозаборники двигателей, а также некоторые датчики. Антиобледенительные системы могут быть постоянного действия и циклические. Системы постоянного действия не допускают образования льда на защищаемых поверхностях. Они применяются в местах, где скопившийся, а затем удаленный лед может попасть в двигатель и тем самым нарушить его нормальную работу. Системы циклического действия периодически сбрасывают образующийся на защищаемых поверхностях слой льда за счет уменьшения сцепления льда с поверхностью. Следует отметить, что в ряде случаев применение антиобледенительных систем (при использовании теплового воздействия на слой льда) приводит к тому, что возникают капли и ручейки, мигрирующие вниз по потоку и создающие новую наледь (барьерный лед). Образование барьерного льда на нижней поверхности предкрылка увеличивает аэродинамическое сопротивление летательного аппарата и, соответственно, расход топлива, а его скопление у лопасти несущего винта вертолета ведет к повышению вибраций. Барьерный лед на внутренней поверхности воздухозаборника авиационного двигателя приводит к его повреждениям, что повышает затраты на ремонт. Отмеченные явления свидетельствуют о том, что требуется создание гибридных систем, представляющих собой комбинацию традиционных антиобледенительных систем с нанесением антиобледенительных покрытий [2–24].

Антиобледенительные поверхности в наиболее общем смысле – это поверхности, которые благодаря своим физико-химическим свойствам способствуют уменьшению накопления льда и снега на поверхностях, регулярно подвергающихся атмосферным осадкам при температурах, обуславливающих их замерзание. Супергидрофобные покрытия на защищаемых материалах во многих случаях демонстрируют антиобледенительные свойства, обусловленные низкой адгезией со льдом/снегом, водоотталкивающими свойствами и повышенной стабильностью переохлажденного состояния капель воды. Ключевыми факторами, сдерживающими до настоящего времени заметное практическое применение супергидрофобных покрытий, являются резкое снижение антиобледенительных свойств, связанное со слабой механической стабильностью многомодальной шероховатости и высокой чувствительностью к износу, а также с хрупкостью текстуры поверхности; удаление слоя, обладающего низкой поверхностной энергией, водными осадками; низкая коррозионная стойкость материала основы [25]. Это обуславливает актуальность поиска новых материалов и методов

формирования покрытий, позволяющих преодолеть такие барьеры и создать надежные антиобледенительные слои.

Подходы к созданию антиобледенительных покрытий могут быть разделены на три направления: 1) увеличение времени задержки замерзания капель воды, 2) предотвращение образования изморози и 3) снижение прочности сцепления льда с поверхностью. Антиобледенительные свойства поверхности и гидрофобность тесно связаны, многие гидрофобные/супергидрофобные покрытия, получаемые различными методами обработки поверхности, обладают антиобледенительными свойствами [2]. Супергидрофобные поверхности (т.е. поверхности, характеризующиеся большим значением контактного угла (КУ), малым гистерезисом КУ, углом скатывания менее 10°) способны удерживать прослойку воздуха между водой и структурными элементами, образующими рельеф поверхности, и демонстрируют многообещающие антиобледенительные характеристики [11, 26–28]. Отмечается, что супергидрофобные поверхности усиливают отскок падающих капель жидкости при низких температурах подложки и высоких значениях относительной влажности [29]. Кроме того, такие покрытия обеспечивают снижение величины нормальной и/или сдвиговой прочности адгезии льда к подложке, задержку замерзания воды на поверхностях и снижают или даже полностью предотвращают образование зародышей и накопление льда и/или снега на обработанных поверхностях [28, 30–32].

Варианты механизма, обуславливающего антиобледенительные свойства [19, 25, 33–39] следующие:

- 1) самопроизвольное удаление капель жидкости с супергидрофобной поверхности, препятствующее образованию слоя замерзшей воды;
- 2) задержка кристаллизации капель воды, контактирующих с супергидрофобной поверхностью, из-за повышенного барьера для фазового перехода переохлажденная вода/лед и более длительный временной интервал для гетерогенного зародышеобразования;
- 3) низкая адгезия льда и снега к поверхности супергидрофобного покрытия, приводящая к уменьшению накопления инея, снега и льда;
- 4) уменьшенный теплообмен между более теплой каплей и более холодной поверхностью, снижающий вероятность замерзания ударяющихся о поверхность падающих капель;
- 5) сдвиг тройной точки в сторону отрицательных температур в пограничных слоях воды, прилегающих к супергидрофобной поверхности, что вызывает снижение адгезии льда и облегчает его удаление.

Для придания поверхности антиобледенительных свойств используются следующие подходы [33, 37, 40, 41]: а) применение гидрофобных материалов без текстурирования поверхности; б) применение гидрофильных материалов с наноструктурированной поверхностью, позволяющей добиться гидрофобных и супергидрофобных состояний; в) комбинирование первых двух подходов с обработкой структурированных гидрофильных субстратов гидрофобными агентами (в том числе содержащими наночастицы), позволяющими снизить поверхностную энергию и добиться формирования многомодального рельефа поверхности и, следовательно, устойчивого супергидрофобного состояния.

Направленное текстурирование поверхностного слоя позволяет управлять явлениями, служащими причинами образования льда, а следовательно, прогнозировать поведение покрытия в реальных условиях [2, 29, 31, 40–45]. Антиобледенительные покрытия, обладающие гидрофобными и супергидрофобными свойствами, могут быть:

– неструктурированными (снижают адгезию льда, мало подвержены повреждению при сдвиге масс льда с поверхности, снижают скорость конденсационной нуклеации); их недостатком является то, что лед неизбежно нарастает, для освобождения поверхности необходимо прикладывать внешние воздействия;

– текстурированными, т.е. обладать одноуровневой нано- или микротекстурой (сопротивляются проникновению влаги к подложке за счет образования квазижидких слоев, могут обладать невысокой температурой зародышеобразования и характеризоваться несмачиваемым состоянием во время конденсации); недостаток данного типа – невозможность контролировать конденсацию и возможное повреждение при сдвиге льда;

– структурированными с многоуровневой иерархической структурой, а именно: микроуровневой (позволяет снизить адгезию капли), микро + наноуровневой (сопротивление

проникновению капли жидкости к подложке во время динамического воздействия, низкая температура нуклеации, малое время контакта капли); недостатком таких покрытий является возможность механических повреждений.

Помимо перечисленных методов формирования супергидрофобных поверхностей ученые предлагают и принципиально новый подход к созданию антиобледенительных покрытий – пропитка структурированной поверхности слоем смазки (лубриканта), который образует SLIP (liquid-infused porous surfaces) – тонкую, гладкую пленку, отталкивающую воду, а также SLWL-поверхности (self-lubricating liquid waterlayer). Однако эти покрытия обладают своими недостатками, например унос лубриканта в циклах «замораживание ⇌ оттаивание». Принимая во внимание, что один из возможных механизмов механического повреждения текстуры супергидрофобных покрытий при эксплуатации в условиях низких температур может быть связан с напряжениями, вызываемыми замерзанием воды, когда избыточное давление в зоне трехфазного контакта может достигать существенных значений, необходимо исследовать антиобледенительные свойства как гидрофобных, так и супергидрофобных покрытий. Фторсиланы, используемые для формирования супергидрофобных слоев, характеризующихся в том числе антиобледенительными свойствами, на этапе создания защитного слоя зачастую являются высокотоксичными. Традиционные фторполимеры, присутствующие на рынке, благодаря своей низкой поверхностной энергии обладают невысокой адгезией к обрабатываемой поверхности, что ограничивает возможность их более широкого применения.

Супергидрофобные/антиобледенительные покрытия на поверхности металлов и сплавов, обработанных методом плазменного электролитического оксидирования

Результаты исследования физико-химических, механических свойств защитных покрытий, обладающих в том числе гидрофобными и супергидрофобными свойствами, свидетельствуют о том, что одним из ключевых факторов в обеспечении надежной длительной защиты материала является покрытие-матрица (или базовый слой), на котором формируется гидрофобный слой [46–48]. В случае возможного возникновения дефектов различной этимологии в гидрофобном (поверхностном) слое оно обеспечивает надежный барьер, предотвращающий механическое повреждение защищаемого материала. Как показала практика, в качестве такого покрытия-матрицы может успешно выступать оксидная гетероструктура, формируемая методом плазменного электролитического оксидирования, на поверхности и в поры которой наносятся гидрофобный агент или компоненты, из которых будет составлен гидрофобный или супергидрофобный слой.

Существует достаточно много исследований, посвященных созданию супергидрофобных/антиобледенительных покрытий на поверхности металлов и сплавов, обработанных методом плазменного электролитического оксидирования (результаты включают также поиск по покрытиям, получаемым методом микродугового оксидирования) [24–57]. Следует отметить, что базовые слои формировали в различных электролитах, что обеспечивало отличающиеся друг от друга уровни коррозионной и механической стойкости. Данным методом обрабатывают поверхность сплавов магния [49–62], циркония [63, 64], низкоуглеродистой стали [65], сплавов алюминия [66–69], сплавов титана [70–76]. Характеристики формируемых базовых слоев позволяют существенным образом улучшить механические характеристики, снизить ток коррозии вплоть до трех порядков величины по сравнению с незащищенным металлом, а дополнительная гидрофобизация образца позволяет снизить данный параметр еще на четыре порядка [67], что наряду с высокими значениями контактного угла значительно повышает коррозионную защиту, обеспечиваемую данными покрытиями. Вместе с тем, несмотря на огромный интерес, проявляемый к этой тематике [77], на сегодняшний день опубликовано только две работы, в которых исследованы антиобледенительные свойства покрытий, формируемых на базе ПЭО-слоев [68, 73]. С учетом продемонстрированных высоких антиобледенительных характеристик можно утверждать, что данный тип покрытий обладает значительным потенциалом.

Заключение

Антиобледенительные материалы и покрытия, устойчивые к механическим повреждениям и деградации вследствие негативного воздействия окружающей среды, крайне востребованы с практической точки зрения. В имеющихся исследованиях разрабатываемые покрытия демонстрируют разную степень сохранения антиобледенительных характеристик после механических или атмосферных испытаний. Вместе с тем помимо имеющихся трудностей с применяемыми материалами одной из нерешенных проблем с сообщаемыми оценками льдофобных характеристик, включая устойчивость к механическим и атмосферным повреждениям, является отсутствие общепринятых стандартов испытаний, что затрудняет сравнение приводимых результатов. Например, исследования показали, что температура замерзания обводненного потока или капель тестовой жидкости зависит от чистоты воды, размера капель воды, способа охлаждения и скорости охлаждения. Как отмечается многими исследователями, стандартизация методов проведения испытаний антиобледенительных свойств крайне необходима. Касательно же возможности придания антиобледенительных свойств покрытиям, формируемым методом плазменного электролитического окислирования, нет сомнения, что эти работы получат свое дальнейшее развитие, в том числе с применением новых фторполимерных материалов, обладающих низкой поверхностной энергией.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Aircraft icing handbook. Lower Hutt: Civil Aviation Authority, 2000. 108 p.
2. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V., Budinger M., Bonaccorso E., Villedieu P., Bennani L. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // *Prog. Aerosp. Sci.* 2019. Vol. 105. P. 74–97.
3. Zhang C., Liu H. Effect of drop size on the impact thermodynamics for supercooled large droplet in aircraft icing // *Physics of Fluids*. 2016. Vol. 28, N 6.
4. Fortin G. Super-Hydrophobic Coatings as a Part of the Aircraft Ice Protection System // *Engineering, Materials Science, Environmental Science*. 2017. DOI: 10.4271/2017-01-2139.
5. Yeong Y.H., Sokhey J., Loth E. Ice Adhesion on Superhydrophobic Coatings in an Icing Wind Tunnel // *Contamination Mitigating Polymeric Coatings for Extreme Environments*. 2018. P. 99–121.
6. Kulinich S.A., Farzaneh M. On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 65, N 1. P. 60–64.
7. Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W. Superhydrophobic Surfaces: Are They Really Ice-Repellent? // *Langmuir*. 2011. Vol. 27, N 1. P. 25–29.
8. Susoff M., Siegmann K., Pfaffenroth C., Hirayama M. Evaluation of icephobic coatings – Screening of different coatings and influence of roughness // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 282. P. 870–879.
9. Chen J., Liu J., He M., Li K., Cui D., Zhang Q., Zeng X., Zhang Y., Wang J. et al. Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, N 11.
10. Momen G., Jafari R., Farzaneh M. Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 349. P. 211–218.
11. Hejazi V., Sobolev K., Nosonovsky M. From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis // *Scientific Reports*. 2013. Vol. 3, N 1. P. 2194.
12. Nosonovsky M., Hejazi V. Why Superhydrophobic Surfaces Are Not Always Icephobic // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6, N 10. P. 8488–8491.
13. Lian Y., Guo Y. Investigation of the Splashing Phenomenon of Large Droplets for Aviation Safety // *SAE Technical Paper*. 2015. P. 11. DOI: 10.4271/2015-01-2100.
14. Parent O., Ilinca A. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 65, N 1. P. 88–96.
15. Kraj A.G., Bibeau E.L. Phases of icing on wind turbine blades characterized by ice accumulation // *Renewable Energy*. 2010. Vol. 35, N 5. P. 966–972.
16. Mingione G., Barocco M., Denti E. et al. *Flight in Icing Conditions*. 2008.
17. Scavuzzo R.J., Chu M.L. *Structural Properties of Impact Ices Accreted on Aircraft Structures*. 1987.

18. Amendola A., Mingione G. On the problem of icing for modern civil aircraft // *Air & Space Europe*. 2001. Vol. 3, N 3/4. P. 214–217.
19. Sojoudi H., Wang M., Boscher N.D., McKinley G.H., Gleason K.K. Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12, N 7. P. 1938–1963.
20. Nishimoto S., Bhushan B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity // *RSC Adv*. 2013. Vol. 3. P. 671–690.
21. Varanasi K.K., Deng T., Hsu M.F., Bhate N. Design of Superhydrophobic Surfaces for Optimum Roll-Off and Droplet Impact Resistance // *Nano-Manufacturing Technology; and Micro and Nano Systems*. Vol. 13, pt. A, B. ASMEDC, 2008. P. 637–645.
22. Varanasi K.K., Deng T., Smith J.D., Hsu M., Bhate N. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 97, N 23.
23. Stone H.A. Ice-Phobic Surfaces That Are Wet // *ACS Nano*. 2012. Vol. 6, N 8. P. 6536–6540.
24. Makkonen L. Ice Adhesion –Theory, Measurements and Countermeasures // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2012. Vol. 26, N 4/5. P. 413–445.
25. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B. Modus Operandi of Protective and Anti-icing Mechanisms Underlying the Design of Longstanding Outdoor Icephobic Coatings // *ACS Nano*. 2019. Vol. 13, N 4. P. 4335–4346.
26. Sojoudi H., Wang M., Boscher N.D., McKinley G.H., Gleason K.K., Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces // *Soft Matter*. 2016. Vol. 12, N 7. P. 1927–2232.
27. Kulinich S.A., Farzaneh M. How Wetting Hysteresis Influences Ice Adhesion Strength on Superhydrophobic Surfaces // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, N 16. P. 8854–8856.
28. Sarkar D.K., Farzaneh M. Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2009. Vol. 23, N 9. P. 1215–1237.
29. Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., Taylor J.A., Krupenkin T., Aizenberg J. Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, N 12. P. 7699–7707.
30. Tourkine P., Le Merrer M., Quéré D. Delayed Freezing on Water Repellent Materials // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, N 13. P. 7214–7216.
31. Alizadeh A., Yamada M., Li R., Shang W., Otta S., Zhong S., Ge L., Dhinojwala A., Conway K.R. et al. Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, N 6. P. 3180–3186.
32. Saito H., Takai K., Ymauchi G. A Study On Ice Adhesiveness To Water-Repellent Coating // *Journal of the Society of Materials Science, Japan*. 1997. Vol. 46, N 9 Appendix. P. 185–189.
33. Schutzius T.M., Jung S., Maitra T., Eberle P., Antonini C., Stamatopoulos C., Poulikakos D. Physics of Icing and Rational Design of Surfaces with Extraordinary Icephobicity // *Langmuir*. 2015. Vol. 31, N 17. P. 4807–4821.
34. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? // *Nature Reviews Materials*. 2016. Vol. 1, N 1. P. 15003.
35. Lv J., Song Y., Jiang L., Wang J. Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing // *ACS Nano*. 2014. Vol. 8, N 4. P. 3152–3169.
36. Golovin K., Tuteja A. A predictive framework for the design and fabrication of icephobic polymers // *Science Advances*. 2017. Vol. 3, N 9.
37. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Anti-icing Potential of Superhydrophobic Coatings // *Mendelevov Communications*. 2013. Vol. 23, N 1. P. 3–10.
38. Sharifi N., Dolatabadi A., Pugh M., Moreau C. Anti-icing performance and durability of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings // *Cold Regions Science and Technology*. 2019. Vol. 159. P. 1–12.
39. Boinovich L., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., Pashinin A.S. Effect of Wettability on Sessile Drop Freezing: When Superhydrophobicity Stimulates an Extreme Freezing Delay // *Langmuir*. 2014. Vol. 30, N 6. P. 1659–1668.
40. Antonini C., Villa F., Bernagozzi I., Amirfazli A., Marengo M. Drop Rebound after Impact: The Role of the Receding Contact Angle // *Langmuir*. 2013. Vol. 29, N 52. P. 16045–16050.
41. Maitra T., Tiwari M.K., Antonini C., Schoch P., Jung S., Eberle P., Poulikakos D. On the Nanoengineering of Superhydrophobic and Impalement Resistant Surface Textures below the Freezing Temperature // *Nano Letters*. 2014. Vol. 14, N 1. P. 172–182.

42. Tiwari M.K., Bayer I.S., Jursich G.M., Schutzius T.M., Megaridis C.M. Highly Liquid-Repellent, Large-Area, Nanostructured Poly(vinylidene fluoride)/Poly(ethyl 2-cyanoacrylate) Composite Coatings: Particle Filler Effects // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2010. Vol. 2, N 4. P. 1114–1119.
43. Wong T.-S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature*. 2011. Vol. 477. P. 443–447.
44. Wilson P.W., Lu W., Xu H., Kim P., Kreder M.J., Alvarenga J., Aizenberg J. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS) // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, N 2. P. 581–585.
45. Zhang Y.-L., Xia H., Kim E., Sun H.-B. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties // *Soft Matter*. 2012. Vol. 8, N 44. P. 11217.
46. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyalyi I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 334. P. 29–42.
47. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // *Corrosion Science*. 2014. Vol. 85. P. 52–59.
48. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn-Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based route // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014. Vol. 45, N 6. P. 3104–3109.
49. Joo J., Kim D., Moon H.-S., Kim K., Lee J. Durable anti-corrosive oil-impregnated porous surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with hydrothermal treatment // *Applied Surface Science*. 2020. Vol. 509. P. 145361.
50. Al Zoubi W., Kim M.J., Kim Y.G., Ko Y.G. Fabrication of graphene oxide/8-hydroxyquinolin/inorganic coating on the magnesium surface for extraordinary corrosion protection // *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 137. P. 105314.
51. Liu A., Xu J. Preparation and corrosion resistance of superhydrophobic coatings on AZ31 magnesium alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2018. Vol. 28, N 11. P. 2287–2293.
52. Zhang Q., Zhang H. Corrosion resistance and mechanism of micro-nano structure super-hydrophobic surface prepared by laser etching combined with coating process // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2019. Vol. 66, N 3. P. 264–273.
53. Wang Z., Zhang J., Li Y., Bai L. et al. Enhanced corrosion resistance of micro-arc oxidation coated magnesium alloy by superhydrophobic Mg–Al layered double hydroxide coating // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019. Vol. 29, N 10. P. 2066–2077.
54. Zhang S., Cao D., Xu L., Lin Z., Meng R. Fabrication of a Superhydrophobic Polypropylene Coating on Magnesium Alloy with Improved Corrosion Resistance // *International Journal of Electrochemical Science*. 2020. Vol. 15, N 1. P. 177–187.
55. Wu Y., Wang Y., Liu H., Liu Y., Guo L., Jia D., Ouyang J., Zhou Y. The fabrication and hydrophobic property of micro-nano patterned surface on magnesium alloy using combined sparking sculpture and etching route // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 389. P. 80–87.
56. Jiang D., Xia X., Hou J., Cai G., Zhang X., Dong Z. A novel coating system with self-reparable slippery surface and active corrosion inhibition for reliable protection of Mg alloy // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 373. P. 285–297.
57. Jiang D., Zhou H., Wan S., Cai G.-Y., Dong Z.-H. Fabrication of superhydrophobic coating on magnesium alloy with improved corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and cyclic assembly // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 339. P. 155–166.
58. Zhang Y., Feyerabend F., Tang S., Hu J., Lu X., Blawert C., Lin T. A study of degradation resistance and cytocompatibility of super-hydrophobic coating on magnesium // *Materials Science and Engineering: C*. 2017. Vol. 78. P. 405–412.
59. Cui X., Lin X., Liu C., Yang R., Zheng X., Gong M. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy // *Corrosion Science*. 2015. Vol. 90. P. 402–412.
60. Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyalyi I.E., Pashinin A.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg-Mn-Ce magnesium alloy // *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 232. P. 240–246.

61. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S., Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L. Mg alloy treatment for superhydrophobic anticorrosion coating formation // *Surface Innovations*. 2013. Vol. 1, N 3. P. 162–172.
62. Li J., Wang C., Sun H., Li X. Preparation of Superhydrophobic Magnesium Alloy Surface via Fabrication of Micro/Nano Binary Structure and Modification with Perfluoropolysilane // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2018. Vol. 10, N 2. P. 291–296.
63. Arun S., Sooraj P.N., Hariprasad S., Arunnellaiappan T., Rameshbabu N. Fabrication of superhydrophobic coating on PEO treated zirconium samples and its corrosion resistance // *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 27. P. 2056–2060.
64. Aktug S.L., Durdu S., Aktas S., Yalcin E., Usta M. Characterization and investigation of in vitro properties of antibacterial copper deposited on bioactive ZrO₂ coatings on zirconium // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 681. P. 69–77.
65. Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers // *Corrosion Science*. 2012. Vol. 55. P. 238–245.
66. Fu J., Sun Y., Ji Y., Zhang J. Fabrication of robust ceramic based superhydrophobic coating on aluminum substrate via plasma electrolytic oxidation and chemical vapor deposition methods // *Journal of Materials Processing Technology*. 2022. Vol. 306. P. 117641.
67. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalii I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2016. Vol. 307. P. 1241–1248.
68. Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Vyalii I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Belov E.A., Izotov N.V. et al. Icephobic Performance of Combined Fluorine-Containing Composite Layers on Al-Mg-Mn-Si Alloy Surface // *Polymers*. 2021. Vol. 13, N 21. P. 3827.
69. Zou Y., Wang Y., Xu S., Jin T., Wei D., Ouyang J., Jia D., Zhou Y. Superhydrophobic double-layer coating for efficient heat dissipation and corrosion protection // *Chem. Eng. J*. 2019. Vol. 362. P. 638–649.
70. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Electrochemical properties of the superhydrophobic coatings on metals and alloys // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45, N 6. P. 3075–3080.
71. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Emelyanenko A.M., Alpysbaeva D.A., Boinovich L.B. Features of the occurrence of electrochemical processes in contact of sodium chloride solutions with the surface of superhydrophobic coatings on titanium // *Russ. J. Electrochem+*. 2012. Vol. 48, N 3. P. 336–345.
72. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Alpysbaeva D.A., Boinovich L.B. Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. Vol. 383, N 1/3. P. 61–66.
73. Belov E.A., Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Anti-icing composite fluoropolymer coatings on titanium // *St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics*. 2022. Vol. 15, N 3.1. P. 204–209.
74. Jiang J.Y., Xu J.L., Liu Z.H., Deng L., Sun B., Liu S.D., Wang L., Liu H.Y. Preparation, corrosion resistance and hemocompatibility of the superhydrophobic TiO₂ coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloys // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 347. P. 591–595.
75. Chen G., Wang Y., Zou Y., Jia D., Zhou Y. A fractal-patterned coating on titanium alloy for stable passive heat dissipation and robust superhydrophobicity // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 374. P. 231–241.
76. Wang S., Wang Y., Zou Y., Wu Y., Chen G., Ouyang J., Jia D., Zhou Y. A self-adjusting PTFE/TiO₂ hydrophobic double-layer coating for corrosion resistance and electrical insulation // *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 402. P. 126116.
77. Shen Y., Wu X., Tao J., Zhu C., Lai Y., Chen Z. Icephobic materials: Fundamentals, performance evaluation, and applications // *Progress in Materials Science*. 2019. Vol. 103. P. 509–557.

REFERENCES

1. Aircraft icing handbook. Lower Hutt: Civil Aviation Authority; 2000. 108 p.
2. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V., Budinger M., Bonaccorso E., Villedieu P., Bennani L. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications. *Prog. Aerosp. Sci.* 2019;105:74–97.
3. Zhang C., Liu H. Effect of drop size on the impact thermodynamics for supercooled large droplet in aircraft icing. *Physics of Fluids*. 2016;28(6).
4. Fortin G. Super-Hydrophobic Coatings as a Part of the Aircraft Ice Protection System. *Engineering, Materials Science, Environmental Science*. 2017. DOI: 10.4271/2017-01-2139.
5. Yeong Y.H., Sokhey J., Loth E. Ice Adhesion on Superhydrophobic Coatings in an Icing Wind Tunnel. *Contamination Mitigating Polymeric Coatings for Extreme Environments*. 2018:99–121.
6. Kulinich S.A., Farzaneh M. On ice-releasing properties of rough hydrophobic coatings. *Cold Regions Science and Technology*. 2011; 65(1):60–64.
7. Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W. Superhydrophobic Surfaces: Are They Really Ice-Repellent? *Langmuir*. 2011;27(1):25–29.
8. Susoff M., Siegmann K., Pfaffenroth C., Hirayama M. Evaluation of icephobic coatings – Screening of different coatings and influence of roughness. *Applied Surface Science*. 2013;282:870–879.
9. Chen J., Liu J., He M., Li K., Cui D., Zhang Q., Zeng X., Zhang Y., Wang J. et al. Superhydrophobic surfaces cannot reduce ice adhesion. *Applied Physics Letters*. 2012;101(11).
10. Momen G., Jafari R., Farzaneh M. Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness. *Applied Surface Science*. 2015;349:211–218.
11. Hejazi V., Sobolev K., Nosonovsky M. From superhydrophobicity to icephobicity: forces and interaction analysis. *Scientific Reports*. 2013;3(1):2194.
12. Nosonovsky M., Hejazi V. Why Superhydrophobic Surfaces Are Not Always Icephobic. *ACS Nano*. 2012;6(10):8488–8491.
13. Lian Y., Guo Y. Investigation of the Splashing Phenomenon of Large Droplets for Aviation Safety. *SAE Technical Paper*. 2015:11. DOI: 10.4271/2015-01-2100.
14. Parent O., Ilinca A. Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines: Critical review. *Cold Regions Science and Technology*. 2011;65(1):88–96.
15. Kraj A.G., Bibeau E.L. Phases of icing on wind turbine blades characterized by ice accumulation. *Renewable Energy*. 2010;35(5):966–972.
16. Mingione G., Barocco M., Denti E. et al. Flight in Icing Conditions. 2008.
17. Scavuzzo R.J., Chu M.L. Structural Properties of Impact Ices Accreted on Aircraft Structures. 1987.
18. Amendola A., Mingione G. On the problem of icing for modern civil aircraft. *Air & Space Europe*. 2001;3(3/4):214–217.
19. Sojoudi H., Wang M., Boscher N.D., McKinley G.H., Gleason K.K. Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*. 2016;12(7):1938–1963.
20. Nishimoto S., Bhushan B. Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *RSC Adv*. 2013;3:671–690.
21. Varanasi K.K., Deng T., Hsu M.F., Bhate N. Design of Superhydrophobic Surfaces for Optimum Roll-Off and Droplet Impact Resistance. In: *Nano-Manufacturing Technology; and Micro and Nano Systems*. Vol. 13, parts A, B. ASME/EDC; 2008. P. 637–645.
22. Varanasi K.K., Deng T., Smith J.D., Hsu M., Bhate N. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Applied Physics Letters*. 2010;97(23).
23. Stone H.A. Ice-Phobic Surfaces That Are Wet. *ACS Nano*. 2012;6(8):6536–6540.
24. Makkonen L. Ice Adhesion –Theory, Measurements and Countermeasures. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2012;26(4/5):413–445.
25. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B. Modus Operandi of Protective and Anti-icing Mechanisms Underlying the Design of Longstanding Outdoor Icephobic Coatings. *ACS Nano*. 2019;13(4):4335–4346.
26. Sojoudi H., Wang M., Boscher N.D., McKinley G.H., Gleason K.K. Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces. *Soft Matter*. 2016;12(7):1927–2232.
27. Kulinich S.A., Farzaneh M. How Wetting Hysteresis Influences Ice Adhesion Strength on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*. 2009;25(16):8854–8856.

28. Sarkar D.K., Farzaneh M. Superhydrophobic Coatings with Reduced Ice Adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2009;23(9):1215–1237.
29. Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., Taylor J.A., Krupenkin T., Aizenberg J. Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets. *ACS Nano*. 2010;4(12):7699–7707.
30. Tourkine P., Le Merrer M., Quéré D. Delayed Freezing on Water Repellent Materials. *Langmuir*. 2009;25(13):7214–7216.
31. Alizadeh A., Yamada M., Li R., Shang W., Otta S., Zhong S., Ge L., Dhinojwala A., Conway K.R. et al. Dynamics of Ice Nucleation on Water Repellent Surfaces. *Langmuir*. 2012;28(6):3180–3186.
32. Saito H., Takai K., Ymauchi G. A Study On Ice Adhesiveness To Water-Repellent Coating. *Journal of the Society of Materials Science, Japan*. 1997;46(9 Appendix):185–189.
33. Schutzius T.M., Jung S., Maitra T., Eberle P., Antonini C., Stamatopoulos C., Poulikakos D. Physics of Icing and Rational Design of Surfaces with Extraordinary Icephobicity. *Langmuir*. 2015;31(17):4807–4821.
34. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? *Nature Reviews Materials*. 2016;1(1):15003.
35. Lv J., Song Y., Jiang L., Wang J. Bio-Inspired Strategies for Anti-Icing. *ACS Nano*. 2014;8(4):3152–3169.
36. Golovin K., Tuteja A. A predictive framework for the design and fabrication of icephobic polymers. *Science Advances*. 2017;3(9).
37. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Anti-icing Potential of Superhydrophobic Coatings. *Mendeleev Communications*. 2013;23(1):3–10.
38. Sharifi N., Dolatabadi A., Pugh M., Moreau C. Anti-icing performance and durability of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings. *Cold Regions Science and Technology*. 2019;159:1–12.
39. Boinovich L., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., Pashinin A.S. Effect of Wettability on Sessile Drop Freezing: When Superhydrophobicity Stimulates an Extreme Freezing Delay. *Langmuir*. 2014;30(6):1659–1668.
40. Antonini C., Villa F., Bernagozzi I., Amirfazli A., Marengo M. Drop Rebound after Impact: The Role of the Receding Contact Angle. *Langmuir*. 2013;29(52):16045–16050.
41. Maitra T., Tiwari M.K., Antonini C., Schoch P., Jung S., Eberle P., Poulikakos D. On the Nanoengineering of Superhydrophobic and Impalement Resistant Surface Textures below the Freezing Temperature. *Nano Letters*. 2014;14(1):172–182.
42. Tiwari M.K., Bayer I.S., Jursich G.M., Schutzius T.M., Megaridis C.M. Highly Liquid-Repellent, Large-Area, Nanostructured Poly(vinylidene fluoride)/Poly(ethyl 2-cyanoacrylate) Composite Coatings: Particle Filler Effects. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010;2(4):1114–1119.
43. Wong T.-S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*. 2011;477:443–447.
44. Wilson P.W., Lu W., Xu H., Kim P., Kreder M.J., Alvarenga J., Aizenberg J. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013;15(2):581–585.
45. Zhang Y.-L., Xia H., Kim E., Sun H.-B. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. *Soft Matter*. 2012;844:11217.
46. Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyalii I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2018;334:29–42.
47. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8. *Corrosion Science*. 2014;85:52–59.
48. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Zavidnaya A.G., Egorkin V.S., Puz' A.V., Mashtalyar D.V., Sergienko V.I., Yerokhin A.L., Matthews A. Composite hydroxyapatite-PTFE coatings on Mg-Mn-Ce alloy for resorbable implant applications via a plasma electrolytic oxidation-based rout. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2014;45(6):3104–3109.
49. Joo J., Kim D., Moon H.-S., Kim K., Lee J. Durable anti-corrosive oil-impregnated porous surface of magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation with hydrothermal treatment. *Applied Surface Science*. 2020;509:145361.
50. Al Zoubi W., Kim M.J., Kim Y.G., Ko Y.G. Fabrication of graphene oxide/8-hydroxyquinolin/inorganic coating on the magnesium surface for extraordinary corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2019;137:105314.

51. Liu A., Xu J. Preparation and corrosion resistance of superhydrophobic coatings on AZ31 magnesium alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2018;28(11):2287–2293.
52. Zhang Q., Zhang H. Corrosion resistance and mechanism of micro-nano structure super-hydrophobic surface prepared by laser etching combined with coating process. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 2019;66(3):264–273.
53. Wang Z., Zhang J., Li Y., Bai L. et al. Enhanced corrosion resistance of micro-arc oxidation coated magnesium alloy by superhydrophobic Mg–Al layered double hydroxide coating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019;29(10):2066–2077.
54. Zhang S., Cao D., Xu L., Lin Z., Meng R. Fabrication of a Superhydrophobic Polypropylene Coating on Magnesium Alloy with Improved Corrosion Resistance. *International Journal of Electrochemical Science*. 2020;15(1):177–187.
55. Wu Y., Wang Y., Liu H., Liu Y., Guo L., Jia D., Ouyang J., Zhou Y. The fabrication and hydrophobic property of micro-nano patterned surface on magnesium alloy using combined sparking sculpture and etching route. *Applied Surface Science*. 2016;389:80–87.
56. Jiang D., Xia X., Hou J., Cai G., Zhang X., Dong Z. A novel coating system with self-reparable slippery surface and active corrosion inhibition for reliable protection of Mg alloy. *Chemical Engineering Journal*. 2019;373:285–297.
57. Jiang D., Zhou H., Wan S., Cai G.-Y., Dong Z.-H. Fabrication of superhydrophobic coating on magnesium alloy with improved corrosion resistance by combining micro-arc oxidation and cyclic assembly. *Surf. Coat. Technol.* 2018;339:155–166.
58. Zhang Y., Feyerabend F., Tang S., Hu J., Lu X., Blawert C., Lin T. A study of degradation resistance and cytocompatibility of super-hydrophobic coating on magnesium. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;78:405–412.
59. Cui X., Lin X., Liu C., Yang R., Zheng X., Gong M. Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy. *Corros. Sci.* 2015;90:402–412.
60. Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L., Vyalii I.E., Pashinin A.S., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Formation and electrochemical properties of the superhydrophobic nanocomposite coating on PEO pretreated Mg–Mn–Ce magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2013;232:240–246.
61. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S., Gnedenkov S.V., Egorkin V.S., Sinebryukhov S.L. Mg alloy treatment for superhydrophobic anticorrosion coating formation. *Surface Innovations*. 2013;1(3):162–172.
62. Li J., Wang C., Sun H., Li X. Preparation of Superhydrophobic Magnesium Alloy Surface via Fabrication of Micro/Nano Binary Structure and Modification with Perfluoropolysilane. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2018;10(2):291–296.
63. Arun S., Sooraj P.N., Hariprasad S., Arunnellaiappan T., Rameshbabu N. Fabrication of superhydrophobic coating on PEO treated zirconium samples and its corrosion resistance. *Materials Today: Proceedings*. 2020;27:2056–2060.
64. Aktug S.L., Durdu S., Aktas S., Yalcin E., Usta M. Characterization and investigation of in vitro properties of antibacterial copper deposited on bioactive ZrO₂ coatings on zirconium. *Thin Solid Films*. 2019;681:69–77.
65. Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers. *Corrosion Science*. 2012;55:238–245.
66. Fu J., Sun Y., Ji Y., Zhang J. Fabrication of robust ceramic based superhydrophobic coating on aluminum substrate via plasma electrolytic oxidation and chemical vapor deposition methods. *Journal of Materials Processing Technology*. 2022;306:117641.
67. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Vyalii I.E. Wettability and electrochemical properties of the highly hydrophobic coatings on PEO-pretreated aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016;307:1241–1248.
68. Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Vyalii I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Belov E.A., Izotov N.V. et al. Icephobic Performance of Combined Fluorine-Containing Composite Layers on Al–Mg–Mn–Si Alloy Surface. *Polymers*. 2021;13(21):3827.
69. Zou Y., Wang Y., Xu S., Jin T., Wei D., Ouyang J., Jia D., Zhou Y. Superhydrophobic double-layer coating for efficient heat dissipation and corrosion protection. *Chem. Eng. J.* 2019;362:638–649.

70. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Electrochemical properties of the superhydrophobic coatings on metals and alloys. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014;45(6):3075–3080.
71. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Emelyanenko A.M., Alpysbaeva D.A., Boinovich L.B. Features of the occurrence of electrochemical processes in contact of sodium chloride solutions with the surface of superhydrophobic coatings on titanium. *Russ. J. Electrochem+*. 2012;48(3):336–345.
72. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Alpysbaeva D.A., Boinovich L.B. Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011;383(1/3):61–66.
73. Belov E.A., Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Anti-icing composite fluoropolymer coatings on titanium. *St. Petersburg Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics*. 2022;15(3.1):204–209.
74. Jiang J.Y., Xu J.L., Liu Z.H., Deng L., Sun B., Liu S.D., Wang L., Liu H.Y. Preparation, corrosion resistance and hemocompatibility of the superhydrophobic TiO₂ coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloys. *Applied Surface Science*. 2015;347:591–595.
75. Chen G., Wang Y., Zou Y., Jia D., Zhou Y. A fractal-patterned coating on titanium alloy for stable passive heat dissipation and robust superhydrophobicity. *Chemical Engineering Journal*. 2019;374:231–241.
76. Wang S., Wang Y., Zou Y., Wu Y., Chen G., Ouyang J., Jia D., Zhou Y. A self-adjusting PTFE/TiO₂ hydrophobic double-layer coating for corrosion resistance and electrical insulation. *Chemical Engineering Journal*. 2020;402:126116.
77. Shen Y., Wu X., Tao J., Zhu C., Lai Y., Chen Z. Icephobic materials: Fundamentals, performance evaluation, and applications. *Progress in Materials Science*. 2019;103:509–557.

Обзорная статья
УДК 544.653; 537.6; 544.77
DOI: 10.31857/S0869769824060079
EDN: HSSNSA

Внедрение магнитоактивных частиц из электролитов-суспензий в ПЭО-покрытия на титане

М. В. Адигамова✉, И. В. Лукиянчук, В. П. Морозова, И. В. Малышев,
В. С. Егоркин, И. А. Ткаченко, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Мария Владимировна Адигамова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
adigamova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0341-9881>

Ирина Викторовна Лукиянчук

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
lukiyanchuk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Вера Павловна Морозова

научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
morozova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4355-820x>

Игорь Викторович Малышев

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
malishev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0826-0291>

Владимир Сергеевич Егоркин

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

Иван Анатольевич Ткаченко

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

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

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

Аннотация. Обобщены литературные данные о плазменно-электролитической обработке титана в электролитах, содержащих дисперсные магнитоактивные частицы, с целью формирования поверхностных структур с определенными магнитными свойствами. Приведены составы электролитов, параметры процесса и магнитные свойства получаемых покрытий. В зависимости от химической природы и характеристик частиц их включение из электролита в растущие покрытия осуществляется по инертному или реактивному механизму. Показано, что основной вклад в магнитные свойства образцов вносят металлооксидные частицы, обнаруженные в порах, на поверхности и в массиве покрытий. Изменяя состав и концентрацию компонентов электролита, можно управлять составом частиц и, соответственно, магнитными характеристиками покрытий.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, электролиты-суспензии, титан, магнитные свойства, частицы в порах

Для цитирования: Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Морозова В.П., Малышев И.В., Егоркин В.С., Ткаченко И.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Внедрение магнитоактивных частиц из электролитов-суспензий в ПЭО-покрытия на титане // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 87–103. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060079>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект N FWFN (0205)-2022-0001).

Review article

Embedding of magnetoactive particles from slurry electrolytes into PEO coatings on titanium

M. V. Adigamova, I. V. Lukiyanchuk, V. P. Morozova, I. V. Malyshev, V. S. Egorkin, I. A. Tkachenko, S. L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov

Maria V. Adigamova
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
adigamova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0341-9881>

Irina V. Lukyanchuk
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
lukiyanchuk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Vera P. Morozova
Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
morozova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4355-820x>

Igor V. Malyshev
Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
malishev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0826-0291>

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

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

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

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

Abstract. The paper summarizes the literature data on plasma electrolytic treatment of titanium in electrolytes with dispersed magnetoactive particles in order to form surface structures with certain magnetic properties. The compositions of electrolytes, process parameters and magnetic properties of the resulting coatings are presented. Depending on the chemical nature and characteristics of the particles, an inert or reactive mechanism of their introduction from the electrolyte into the growing coatings is carried out. It is shown that metal oxide particles located on the surface, mainly in pores, and in the coating bulk make the main contribution to the magnetic properties of the samples. By changing the electrolyte formula and the concentration of components, it is possible to control the composition of the particles and, accordingly, the magnetic characteristics of the coating.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, slurry electrolytes, titanium, magnetic properties, particles in pores

For citation: Adigamova M.V., Lukiyanichuk I.V., Morozova V.P., Malyshev I.V., Egorkin V.S., Tkachenko I.A., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Embedding of magnetoactive particles from slurry electrolytes into PEO coatings on titanium. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):87–103. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060079>

Funding. The work was performed within the framework of the Institute of Chemistry, FEB RAS State Order (project N FWFN (0205)-2022-0001).

Введение

В современной технике в качестве экранирующих конструкций, устройств для магнитной записи информации, трансформаторов широко используют различные по составу и свойствам материалы, представляющие собой металлическую подложку с магнитоактивным компонентом, нанесенным в виде тонкой пленки или тонкодисперсного порошка [1–3]. В качестве магнитоактивного компонента широко применяют такие металлы, как железо, кобальт и никель, их простые и смешанные оксиды, перовскиты редкоземельных элементов (РЗЭ) и т.д. Для нанесения их на поверхность носителя могут быть использованы различные методы, включая темплатный синтез, магнетронное или импульсное лазерное напыление, золь-гель синтез и др. Предложенные к настоящему времени подходы создания таких структур имеют определенные преимущества и недостатки, основанные на свойствах обрабатываемого материала и предполагаемых вариантах его использования. Зачастую эти методы сложны, дорогостоящи, трудоемки. Альтернативой может служить метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), также известный как микродуговое оксидирование (МДО), позволяющий на изделиях сложной формы получать поверхностные керамические структуры разнообразного химического состава с различными функциональными свойствами [4–7]. Электрохимическое формирование оксидных слоев на вентильных металлах происходит в условиях реализации на границе раздела металл/электролит искровых и микродуговых электрических разрядов. Меняя электролиты и параметры ПЭО-процесса, можно в широких пределах изменять состав, толщину и строение покрытий на макро- и микроуровне. Традиционно метод ПЭО применяют для получения защитных [8], коррозионностойких [9], износостойких [10], терморегулирующих [11, 12] и декоративных [12, 13] покрытий. В последние годы широко исследуют возможности метода ПЭО для получения биоактивных [14], каталитически активных [15], антиобледенительных [16], светопоглощающих покрытий [17] и т.д.

В 2006 г. метод ПЭО был впервые предложен для формирования магнитоактивных слоев [18]. На сплаве алюминия были получены ПЭО-покрытия с микрочастицами Fe^0 , которые поглощали СВЧ-излучение определенных длин волн. Это направление, связанное с формированием на металлических (Ti, Al, Zr, Nb) субстратах магнитоактивных оксидных покрытий, содержащих элементы или соединения триады железа, получило дальнейшее развитие [19–30]. Для введения «магнитных» элементов в состав ПЭО-слоев применяли различные подходы, из которых можно выделить два основных. В первом случае в истинные растворы в качестве прекурсоров магнитоактивных соединений вводили комплексные ионы [21, 23], во втором – использовали электролиты-суспензии, содержащие нерастворимые дисперсные микро- и наноразмерные частицы (Fe^0 , Co^0 или Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_2$ [16, 20, 23, 24]). Частицы добавляли в раствор в виде порошка либо создавали условия для их самопроизвольного осаждения, например в результате гидролиза.

Согласно [31] частицы из электролитов-суспензий могут встраиваться в покрытие по инертному, полуреактивному или реактивному механизму, что зависит от параметров ПЭО-процесса, состава электролита и характеристик самих частиц (размера, температуры плавления, химической стабильности и т.д.). При инертном включении частицы встраиваются в покрытие практически в неизменном виде без образования новых фаз. При реактивном включении происходит расплавление частиц высокоэнергетическими разрядами и их реакция с компонентами металлического субстрата и электролита. Следует ожидать, что использование частиц разной природы будет влиять как на протекание самого ПЭО-процесса, так и на характеристики формируемых покрытий. Варьируя состав микро- и наночастиц, можно придавать ПЭО-покрытиям определенные магнитные свойства, расширяя области их применения. Именно этот подход будет подробно рассмотрен в настоящей работе, при этом исследования будут сосредоточены на получении покрытий на титане.

1. Электролиты с индивидуальными гидроксидами металлов триады железа

Довольно широкое распространение получил подход, направленный на создание условий для образования дисперсных частиц непосредственно в электролите для ПЭО. Образование отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов Fe(III), Co(II), Ni(II) в объеме электролита может происходить в результате гидролиза введенных в щелочной электролит соответствующих оксалатов или ацетатов. Мицеллы при этом, исходя из правила электронейтральности, остаются незаряженными. Например, строение мицеллы гидроксида железа при $pH > 7$ можно представить как $\{[Fe(OH)_3]_m \cdot nOH^- \cdot (n-x)FeO^+\}^{-x}FeO^+$. Отрицательно заряженные частицы гидроксидов мигрируют к аноду (обрабатываемому образцу), адсорбируясь на его поверхности. Под действием электрических разрядов частицы встраиваются в растущее покрытие, подвергаются термопревращениям, образуя новые фазы.

Для формирования ПЭО-покрытий, содержащих только один «магнитоактивный» элемент, использовали фосфатно-боратно-вольфраматный (PBW, $pH \sim 11$) электролит состава (моль/л) $0,066 Na_3PO_4 + 0,034 Na_2B_4O_7 + 0,006 Na_2WO_4$, в который вводили одну из растворимых солей $Fe_2(C_2O_4)_3$, $Co(CH_3COO)_2$ или $Ni(CH_3COO)_2$ (табл. 1). Концентрация вводимого иона металла подгруппы железа составляла 0,08 моль/л. Часть данных опубликована в работе [24], другие приводятся впервые. В результате за 5 мин ПЭО-обработки титана, в зависимости от состава формирующего электролита и плотности тока i , образуются покрытия толщиной от 10 до 24 мкм (табл. 2). Все покрытия имеют развитый рельеф с поднятиями и впадинами, пронизанными порами, часть из которых заполнена дисперсными частицами из электролита (рис. 1, а-е). Подобные частицы обнаружены на поверхности, в том числе вокруг устья

Таблица 1

Условия ПЭО-формирования покрытий на титане в электролитах-суспензиях

Образец	Добавка в PBW-электролит, моль/л	Нерастворимая дисперсная фаза	Режим		Источник
			i , А/см ²	t , мин	
Индивидуальные гидроксиды					
Fe	$0,04Fe_2(C_2O_4)_3$	$Fe(OH)_3$	0,1	5	–
Co	$0,08Co(CH_3COO)_2$	$Co(OH)_2$	0,15		[24]
Ni	$0,08Ni(CH_3COO)_2$	$Ni(OH)_2$	0,1		–
Двойные системы (1:1)					
Fe-Co	$0,02Fe_2(C_2O_4)_3 + 0,04Co(CH_3COO)_2$	$Fe(OH)_3 : Co(OH)_2$	0,1	10	[29]
Fe-Ni	$0,02Fe_2(C_2O_4)_3 + 0,04Ni(CH_3COO)_2$	$Fe(OH)_3 : Ni(OH)_2$	0,1		–
Co-Ni	$0,04Co(CH_3COO)_2 + 0,04Ni(CH_3COO)_2$	$Co(OH)_2 : Ni(OH)_2$	0,15		–
Двойные системы					
Fe-Co-1	$0,03Fe_2(C_2O_4)_3$	$Fe(OH)_3$	0,1	5	[24]
Fe-Co-2	$0,0225Fe_2(C_2O_4)_3 + 0,02Co(CH_3COO)_2$	$Fe(OH)_3, Co(OH)_2$ $Fe(OH)_3, Co(OH)_2$ $Fe(OH)_3, Co(OH)_2$	0,15		
Fe-Co-3	$0,015Fe_2(C_2O_4)_3 + 0,04Co(CH_3COO)_2$				
Fe-Co-4	$0,0075Fe_2(C_2O_4)_3 + 0,06Co(CH_3COO)_2$				
Fe-Co-5	$0,08Co(CH_3COO)_2$	$Co(OH)_2$			

Примечание. Прочерк означает, что данные ранее нигде не публиковались.

Характеристики покрытий, сформированных в электролитах, содержащих гидроксиды металлов триады железа

Образец	h, мкм	C, ат.%									H _c , Э	
		C	O	Na	P	Ti	Fe	Co	Ni	W	300 К	2–4 К
Fe	10	$\frac{15,5}{8,5}$	$\frac{55,6}{19,1}$	$\frac{5,8}{2,1}$	$\frac{7,1}{3,9}$	$\frac{3,4}{13,7}$	$\frac{11,9}{52,1}$	–	–	$\frac{0,7}{0,6}$	102	222
Co	24	$\frac{9,7}{-}$	$\frac{61,9}{28,4}$	$\frac{2,0}{-}$	$\frac{5,3}{8,9}$	$\frac{10,4}{20,3}$	–	$\frac{9,7}{38,8}$	–	$\frac{1,0}{3,6}$	340	219
Ni	18	$\frac{28,8}{14,2}$	$\frac{52,1}{21,4}$	$\frac{-}{0,8}$	$\frac{2,0}{6,0}$	$\frac{7,5}{14,3}$	–	–	$\frac{9,2}{42,5}$	$\frac{0,4}{0,8}$	40	54
Fe-Co	22	$\frac{22,5}{-}$	$\frac{55,3}{35,7}$	$\frac{2,4}{2,9}$	$\frac{6,0}{10,2}$	$\frac{5,7}{24,2}$	$\frac{3,5}{12,8}$	$\frac{3,7}{12,9}$	–	$\frac{0,9}{1,3}$	144	122
Fe-Ni	22	$\frac{16,2}{9,3}$	$\frac{49,2}{19,8}$	$\frac{4,7}{1,3}$	$\frac{6,0}{4,3}$	$\frac{4,4}{19,5}$	$\frac{8,0}{38,6}$	–	$\frac{10,9}{6,8}$	$\frac{0,6}{0,4}$	84	25
Co-Ni	103	$\frac{17,6}{15,2}$	$\frac{49,6}{35,4}$	$\frac{5,5}{3,4}$	$\frac{6,4}{4,4}$	$\frac{6,8}{3,8}$	–	$\frac{7,5}{23,0}$	$\frac{5,6}{14,8}$	$\frac{1,0}{-}$	125	150
Fe-Co-1	24	$\frac{18,3}{-}$	$\frac{54,9}{39,3}$	$\frac{2,6}{-}$	$\frac{8,5}{3,5}$	$\frac{7,3}{27,7}$	$\frac{7,3}{22,0}$	–	–	$\frac{1,0}{7,5}$	80	45
Fe-Co-2	37	$\frac{31,5}{-}$	$\frac{46,6}{36,9}$	$\frac{2,6}{-}$	$\frac{5,4}{7,1}$	$\frac{6,6}{20,8}$	$\frac{4,5}{22,7}$	$\frac{2,0}{8,1}$	–	$\frac{0,9}{4,4}$	130	112
Fe-Co-3	34	$\frac{20,9}{-}$	$\frac{55,6}{37,3}$	$\frac{2,8}{-}$	$\frac{6,3}{4,2}$	$\frac{7,3}{20,9}$	$\frac{2,4}{14,1}$	$\frac{3,9}{20,1}$	–	$\frac{0,7}{3,4}$	200	50
Fe-Co-4	30	$\frac{25,6}{-}$	$\frac{49,1}{30,1}$	$\frac{2,9}{-}$	$\frac{5,6}{9,5}$	$\frac{7,3}{29,4}$	$\frac{1,7}{5,7}$	$\frac{6,2}{23,2}$	–	$\frac{1,6}{2,1}$	296	103
Fe-Co-5	22	$\frac{16,9}{-}$	$\frac{50,9}{28,4}$	$\frac{2,8}{-}$	$\frac{6,2}{8,9}$	$\frac{12,2}{20,3}$	–	$\frac{9,8}{38,8}$	–	$\frac{1,2}{3,6}$	340	219

Примечание. В числителе приведен средний элементный состав поверхности, в знаменателе – два пор покрытий, определенный с помощью энергодисперсионного анализа. Прочерк означает, что в данных случаях элементы отсутствуют либо не обнаружены.

пор. Часть пор на поверхности Co- и Ni-содержащих покрытий закрыта своеобразными «крышками», состоящими из частиц (рис. 1 d, e).

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в составе покрытий имеется диоксид титана в модификациях анатаз и рутил. Рефлексы кристаллических Fe-, Co- и Ni-содержащих фаз не обнаружены [24]. В то же время по данным энергодисперсионного анализа (ЭДА) в поверхностном слое сформированных покрытий содержится (ат.%): 11,9 Fe, 9,7 Co или 9,2 Ni (табл. 2). В отличие от поверхности в составе частиц, локализованных в порах, наблюдаются более высокие концентрации металлов триады железа – от 38,8 до 52,1 ат.%.

Частицы присутствуют не во всех порах, однако и в этих случаях слои, выстилающие дно и стенки пор, обогащены Fe, Co или Ni. Обнаруженные в порах частицы содержат не только магнитоактивный металл, но и другие элементы электролита и обрабатываемого субстрата: вольфрам, фосфор, титан и др. Недостаток кислорода (19,1–28,4 ат.%) для образования оксидов металлов в порах ПЭО-покрытия позволяет считать, что частицы представляют собой сложные химически неоднородные многофазные системы, содержащие восстановленные и окисленные металлы электролита и подложки. Например, состоят из монометаллического ядра, окруженного оксидно-гидроксидной оболочкой [25]. Отметим, что наличие в покрытиях на титане

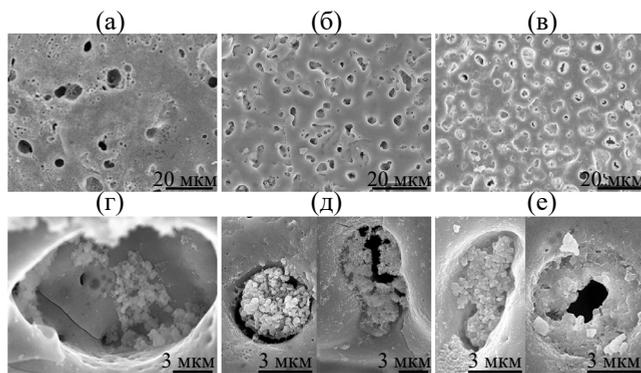


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности и пор ПЭО-покрытий, сформированных в течение 5 мин в электролитах, содержащих гидроксиды PBWFe (а, д), PBWCo (б, е) и PBWNi (в, е)

восстановленного железа, наряду с окисленным, подтверждают данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [26].

Все сформированные покрытия обладают ферромагнитными свойствами со значениями коэрцитивной силы $H_c = 40\text{--}340$ Э при 300 К и $54\text{--}222$ Э при 2 К (табл. 2). На основании значений H_c , измеренной при комнатной температуре, можно построить ряд $\text{PBWCo} > \text{PBWFe} > \text{PBWNi}$, который совпадает с рядом магнитной активности металлов триады железа (рис. 2).

Модельные расчеты причин магнетизма, выполненные на основе полученных данных [25], позволяют считать, что основной вклад в магнитные свойства сформированных композиций вносят островки (агломераты), содержащие наноразмерные частицы с ферромагнитными свойствами. Образование частиц в порах происходит за счет попадания в каналы пробоев отрицательно заряженных частиц гидроксидов переходных металлов из электролита и их дальнейших термопревращений. Так, после удаления гидроксидов и гидроксосолей железа из PBWFe электролита частицы в порах покрытий не образуются, а сами композиты при комнатной температуре являются парамагнетиками [27].

Между тем «магнитные» металлы из электролита присутствуют не только в дисперсных частицах, но и в других поверхностных образованиях, хотя и в меньших концентрациях. При исследовании особенностей распределения магнитных полей в ПЭО-покрытии,

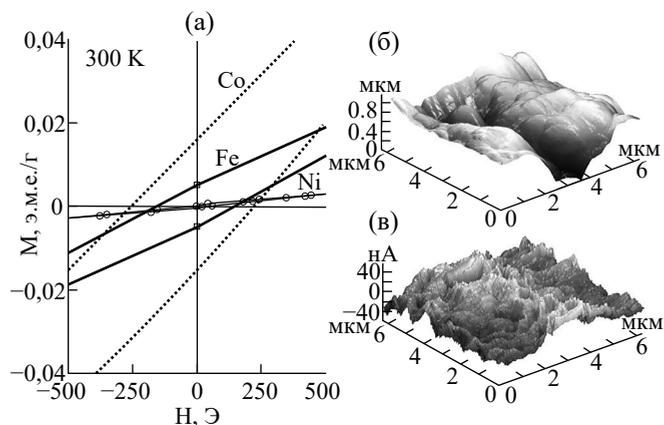


Рис. 2. Зависимости намагниченности образцов от величины внешнего магнитного поля при 300 К (а), рельеф поверхности Fe-содержащего образца (б) и соответствующее ему распределение магнитных силовых линий (в)

сформированном на титане в электролите с гидроксидом Fe(III), магнитный отклик регистрировался не только от пор, но и от самой поверхности (рис. 2, б, в), которая, очевидно, также обладает ферромагнитными свойствами [28]. Согласно температурному поведению кривых намагничивания и остаточной намагниченности (тест Лаури) Fe-содержащего образца был сделан вывод о присутствии в покрытии титаномагнетита ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $x \sim 0,2-0,3$) или его окисленного аналога, титаномаггемита, а также частиц сплава Fe-Ti.

Таким образом, продемонстрировано, что введение растворимых солей железа, кобальта и никеля в щелочной PBW электролит позволяет на парамагнитной титановой основе формировать ферромагнитные ПЭО-слои. Магнитные характеристики композитов определяются суперпозицией вкладов самого покрытия в целом и частиц, локализованных в его объеме (в кавернах) и на поверхности (в открытых порах).

2. Двойные системы

Поскольку магнитные свойства покрытий зависят от состава частиц в порах, то, меняя гидроксидный состав электролита-суспензии, можно управлять их магнитными характеристиками. С этой целью были изучены двойные системы, содержащие равные или разные концентрации гидроксидов металлов триады железа. Часть данных опубликовано в работах [24, 29], другие приводятся впервые.

2.1. Электролиты с равным отношением гидроксидов металлов триады железа

Создание условий для образования гидроксидов разной природы в PBW-электролите путем частичного замещения (50%) соли одного металла триады железа другим приводит к одновременному встраиванию двух металлов в состав ПЭО-покрытий. Как и в случае монометаллических систем, металлы из электролита концентрируются в частицах, локализованных в порах (табл. 2). В зависимости от гидроксида в составе электролита меняются состав, размер и форма частиц в порах (рис. 3, а-в). Суммарная концентрация металлов в порах и покрытиях составляет 25,7–45,4 ат.% и 7,2–18,9 ат.% соответственно. То есть встраивание магнитоактивных соединений в состав покрытий и пор не всегда пропорционально концентрациям соответствующих элементов в электролите. Отметим равную толщину h для Fe-Co и Fe-Ni покрытий (22 мкм), сформированных в одном режиме, которая заметно меньше толщины Co-Ni покрытия (103 мкм), полученного при более высокой плотности тока (табл. 1, 2).

Изменение состава частиц приводит к изменению магнитных характеристик покрытий. Согласно значениям коэрцитивной силы, измеренной при 300 К, биметаллические композиты занимают промежуточное положение между монометаллическими: $\text{Co} > \text{Fe-Co} > \text{Fe}$; $\text{Fe} > \text{Fe-Ni} > \text{Ni}$; $\text{Co} > \text{Co-Ni} > \text{Ni}$ (рис. 3, з).

2.2. Электролиты с разным соотношением гидроксидов железа и кобальта

Влияние замещения железа кобальтом с одновременным увеличением суммарной концентрации дисперсных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ в электролите было изучено в работе [24]. Замена оксалата железа ацетатом кобальта в PBW-электролите приводит к замещению железа кобальтом в составе формируемых покрытий. Магнитные характеристики композитов определяются составом обогащенных железом и кобальтом микро- и наноразмерных частиц, локализованных в порах (рис. 4). С увеличением общей концентрации металлов (Fe + Co) и доли кобальта в электролите и, соответственно, в покрытиях (и в порах) значение коэрцитивной силы, измеренное при 300 К, постепенно увеличивается от 80 до 340 Э (рис. 4, б). Для намагниченности насыщения образцов M_s^* , рассчитанной после вычитания парамагнитного вклада TiO_2/Ti , сохраняется та же тенденция. Наибольшие значения H_c и M_s^* наблюдаются для покрытий, в порах которых содержание кобальта максимально.

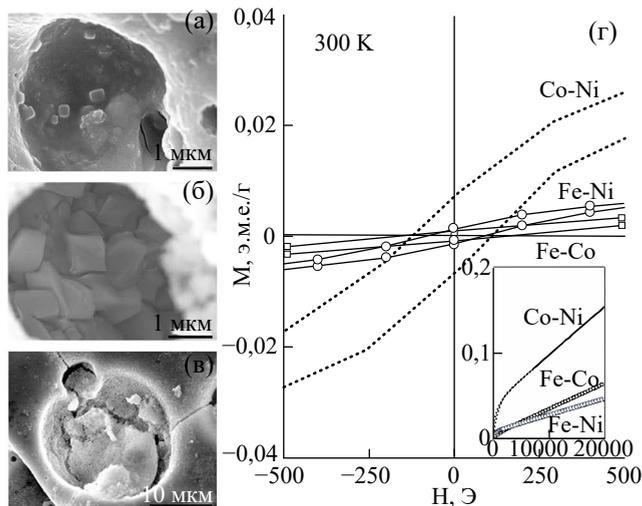


Рис. 3. СЭМ-изображения пор покрытий, сформированных на титане в течение 10 мин в электролитах PBWFeCo (а), PBWFeNi (б) и PBWCoNi (в). Приведены полевые зависимости намагниченности образцов (г)

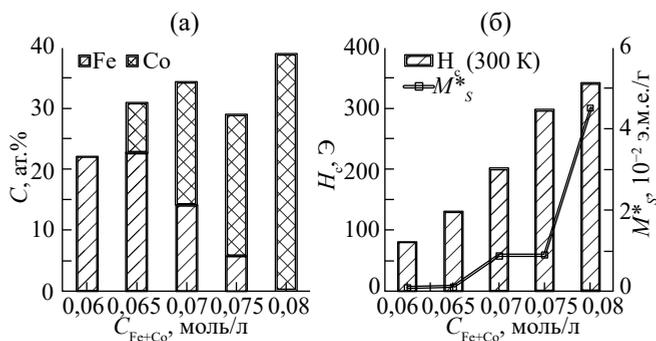
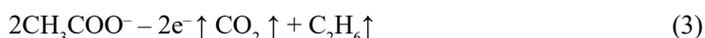


Рис. 4. Влияние состава электролита на концентрацию Fe и Co в порах покрытий (а), коэрцитивную силу и намагниченность насыщения (б)

При понижении температуры до 3 К происходят фазовые превращения, приводящие во всех случаях к уменьшению значений H_c (табл. 2). Сделано предположение о том, что в образцах наблюдается несколько типов магнитного упорядочения: ферро-, ферри- или антиферромагнитного. Магнитное поведение образцов зависит от состава частиц и соединений, образующихся на основе компонентов электролита и подложки при искровых и микродуговых разрядах, среди них титаномагнетит, в котором часть атомов железа замещена кобальтом. Кроме того, в массиве покрытий железо и/или кобальт могут находиться в составе соединений, не проявляющих ферромагнитных свойств. Это могут быть бораты, фосфаты, вольфраматы, оксиды или шпинели.

Отметим, что во всех изученных моно- и биметаллических системах Fe-, Co-, Ni-содержащие кристаллические соединения не обнаружены. Отжиг таких систем приводит к кристаллизации в их составе $FePO_4$, Fe_2O_3 , $Co_3(PO_4)_2$ [24]. Есть основания предполагать, что фосфаты и оксиды металлов триады железа могли присутствовать в исходных покрытиях в аморфном или мелкокристаллическом состоянии. Также нельзя исключить возможность их образования из компонентов покрытия в процессе высокотемпературной обработки. В любом случае при попадании гидроксидов металлов в зону действия искровых или микродуговых электрических разрядов происходит их дегидратация, приводящая к получению оксидов. Одновременно в результате термолитиза, вызванного электрическими разрядами,

в порах (каналах пробоев) эти оксиды могут восстанавливаться до металлов. В качестве восстановителей способны выступать водород, оксид углерода и углеводороды (реакция Кольбе), образующиеся в результате термического разложения воды, анионов щавелевой и уксусной кислот:



Учитывая эти процессы, можно предположить, что внедрение дисперсных частиц гидроксидов металлов триады железа в ПЭО-покрытия происходит по полуреактивному и реактивному механизмам в соответствии с классификацией [31].

3. Электролиты-суспензии с микро- и наноразмерными частицами

В качестве нерастворимой дисперсной фазы в электролит для ПЭО также могут быть введены микро- и наноразмерные частицы (табл. 3). Для получения магнитоактивных покрытий были использованы электролиты с простыми дисперсными частицами металлического кобальта [20], более сложными частицами оксида железа [19], а также со сложным соединением – манганитом лантана со структурой перовскита [32, 33].

3.1. Электролит с наночастицами Co^0

В работе [20] исследовали магнитные свойства покрытий, сформированных на титане методом ПЭО в электролитах, в которые в качестве нерастворимой дисперсной фазы вводили наночастицы кобальта. Средний размер частиц, полученных плазмохимическим синтезом, составлял около 70 нм (рис. 5). С учетом данных РФА наночастицы представляли собой металлическое ядро, окруженное оксидной оболочкой CoO . Внедрение кобальта в ПЭО-покрытия на титане осуществляли в фосфатном электролите (10 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), содержащем 1,0 г/л наночастиц Co^0 , стабилизированных в дисперсной среде для снижения агломерации введением 0,1 г/л анионного ПАВ. Для уменьшения

Таблица 3

Формирование покрытий в электролитах с введенными магнитоактивными частицами

Образец	Базовый электролит	Нерастворимая дисперсная фаза	Режим		Источник
			i , А/см ²	t , мин	
NaP-Co	10 г/л Na_3PO_4 + 0,1 г/л ПАВ	1 г/л Co^0	–	–	[20]
KSі-Fe ₂ O ₃	12,5 г/л $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (мольное 1:3,1)	5 г/л Fe_2O_3	0,1	50	[19]
NaSi-LMO1	0,1M Na_2SiO_3	24 г/л ($\text{La}_{0,92}\text{MnO}_{2,88} + \text{La}_{0,969}\text{Mn}_{0,93}\text{O}_3$)	0,2	10	[32]
NaSi-LMO2	0,1M Na_2SiO_3	24 г/л $\text{La}_{0,92}\text{MnO}_{2,88}$	0,2	10	[33]

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных об используемом режиме ПЭО.

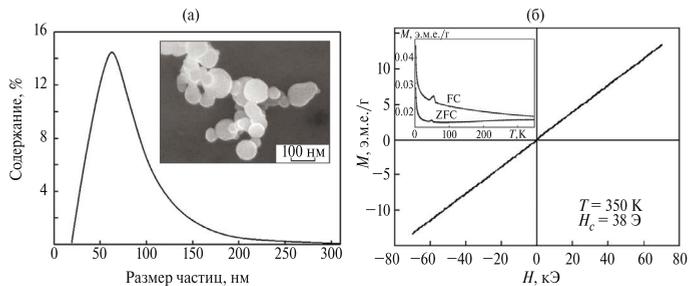


Рис. 5. СЭМ-изображение порошка (вставка) и распределение частиц кобальта по размерам (а). Приведены полевые и температурные (вставка) зависимости намагниченности образца (б)

размеров агломератов наночастиц перед ПЭО-процессом дополнительно проводилась обработка электролита ультразвуком.

Полученные покрытия содержали до 3,3 ат. % Со (данные энергодисперсионного анализа), концентрация которого в поверхностной части достигала 4,0 ат. % (данные РФЭС). Кобальт в поверхностном слое имел степень окисления +2, +3 (Co_2O_3 , $\text{Co}(\text{OH})_2$), а в приповерхностном слое зафиксирован в металлическом состоянии (Co^0) и в виде Co_3O_4 (Co_2O_3 , CoO). Авторы отмечают, что из-за подкисления прианодного слоя в процессе ПЭО присутствие $\text{Co}(\text{OH})_2$ в составе покрытий маловероятно.

Определенная из полевых зависимостей намагниченности (рис. 5, б, табл. 4) коэрцитивная сила образцов составляла 38 Э при 350 К и 52 Э при 2 К. В обоих случаях отсутствовало магнитное насыщение и наблюдалась симметрия петель гистерезиса относительно начала координат. Последнее свидетельствовало об отсутствии анизотропии, связанной с наличием ферромагнитного ядра Co^0 , окруженного антиферромагнитной оболочкой CoO . Это явление авторы объясняют изменением химического состояния кобальта при его внедрении в состав ПЭО-покрытия в результате окисления частиц под действием высоких температур и давлений, реализуемых в каналах микроплазменных разрядов.

Полученные при нагревании в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC) температурные зависимости намагниченности имели вид, типичный для суперпарамагнетиков (вставка на рис. 5, б). По характеру кривых можно было бы ожидать их пересечения при температурах выше 350 К. Резкое увеличение значения намагниченности в области низких температур объясняется присутствием парамагнитных примесей в покрытии или влиянием TiO_2/Ti .

На основании данных РФЭС и магнитных измерений можно сделать вывод о полуреактивном пути включения наночастиц кобальта в ПЭО-покрытия.

3.2. Электролит с микроразмерными частицами Fe_2O_3

В работе [19] оксидные ПЭО-покрытия получали на титановой фольге (99,7 ат. %) толщиной 100 мкм. Базовым электролитом служил 40% раствор силиката калия с мольным отношением $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,1$. Суспензию получали добавлением в базовый электролит порошка Fe_2O_3 со средним размером частиц $\sim 0,1$ мкм (табл. 3). Покрытия формировали в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0,01, 0,05 и 0,10 А/см². При наибольшей плотности тока за 50 мин было сформировано кирпично-красное покрытие толщиной 5–6 мкм, содержащее 16–19,5 ат. % железа, довольно равномерно распределенного по сечению оксидного слоя. Показано, что сформированные ПЭО-слои в основном состояли из кристаллических частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и аморфного SiO_2 с незначительным содержанием титана и кремния, включенных в состав аморфных оксидов. Встраивание кристаллических частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ привело к мелкозернистой структуре покрытий. На поверхности всех покрытий были видны сферические гранулы различного диаметра (до $\sim 0,1$ мкм), состоящие из наночастиц, а также агломераты размером до $\sim 0,5$ мкм.

Методом мессбауэровской спектроскопии было установлено, что спектры, полученные с поверхности покрытий, подобны спектру антиферромагнитного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким

образом, сформированное в щелочном силикатном электролите K_2O-SiO_2 с добавлением частиц оксида железа композитное покрытие Fe_2O_3/SiO_2 является антиферромагнетиком (АФМ).

Отметим, что в данном случае частички $\alpha-Fe_2O_3$ встраиваются в состав покрытий, не претерпевая фазовых и химических превращений, можно говорить об инертном пути их включения.

3.3. Электролиты с дисперсными частицами манганита лантана

В работах [32, 33] был предложен подход к формированию слоистых композитов $LaMnO_3/TiO_2/Ti$, используя плазменно-электролитическую обработку титана в силикатном электролите, содержащем порошки манганита лантана, предварительно синтезированные твердофазным методом при 870 и 1300 °С. Изменение параметров твердофазного синтеза привело к изменению размера, стехиометрического состава и магнитных свойств частиц, что сказалось как на протекании самого ПЭО-процесса, так и на параметрах и свойствах сформированных покрытий (рис. 6).

При 870 °С был синтезирован порошок LMO1 черного цвета с преобладающим размером частиц ~100 нм, состоящий из смеси двух нестехиометрических фаз манганита лантана $La_{0,92}MnO_{2,88}$ и $La_{0,969}Mn_{0,93}O_3$. Повышение температуры до 1300 °С приводит к синтезу порошка LMO2 серого цвета с преобладающим размером частиц ~200 нм. Полученный порошок содержит только одну фазу $La_{0,92}MnO_{2,88}$. Изменение стехиометрии и размера частиц с повышением температуры твердофазного синтеза приводит к увеличению значений коэрцитивной силы и намагниченности порошков (рис. 6, б). Так, H_c , измеренная при 3 К, возрастает от -111/52 до -245/226 Э. Усиление ферромагнитного обмена может быть связано с увеличением концентрации Mn^{4+} . Наблюдаемое смещение петель гистерезиса в сторону отрицательных полей свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа ферро-/антиферромагнетик [34].

Сформированные покрытия имеют развитую поверхность с большим количеством шарообразных столбчатых поднятий (протуберанцев), пронизанных мелкими порами, и впадин между ними. Большая часть открытых пор на поверхности покрытий заполнена конгломератами дисперсных частиц, которые встречаются и на других морфологических составляющих поверхности. Введение порошка LMO2, синтезированного при более высокой температуре, привело к уменьшению толщины покрытий с одновременным сглаживанием поверхности на макроуровне, образованию игольчатых выростов на протуберанцах.

В среднем по поверхности покрытия содержат 3,3 ат.% La и 3,7 ат.% Mn (NaSi-LMO1) и 4,5 ат.% La и 4,4 ат.% Mn (NaSi-LMO2) (табл. 4). В частицах, локализованных в открытых порах, содержание металлов электролита гораздо выше – 14,1–16,3 ат.% Mn и 17,9–22 ат.% La. В обоих случаях покрытия имеют схожий фазовый состав; разница заключается только в процентном содержании основных фаз и степени их кристаллизации. Кроме того, стехиометрический состав и одно-/многофазность порошка влияют на результат его включения в покрытие при ПЭО-обработке титана. В покрытии NaSi-LMO1, сформированном в электролите, содержащем двухфазный порошок, присутствуют фазы, соответствующие манганиту

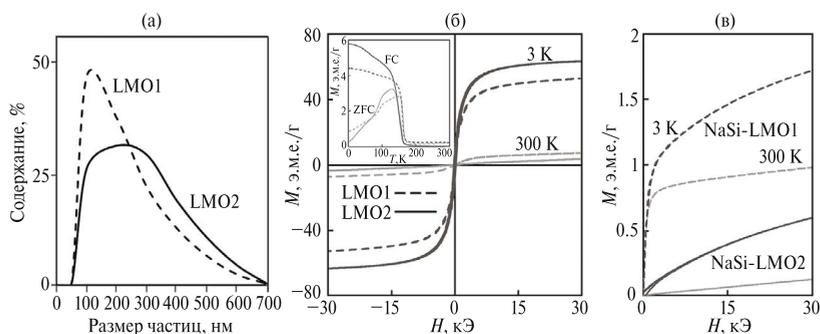


Рис. 6. Распределение LMO частиц по размерам (а), магнитные свойства синтезированных порошков (б) и ПЭО-слоев, сформированных в электролитах-суспензиях (в)

Характеристики ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с введенными магнитоактивными частицами

Образец	h , мкм	C, ат.%										H_c , Э	
		C	O	Na	P	Ti	Fe	Co	Si	Mn	La	300 К	2–4 К
NaP-Co	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	3,3	н.д.	н.д.	н.д.	38 (350 К)	52
KSr-Fe ₂ O ₃	7	–	64,2	–	–	0,3	19,5	–	15,7	–	–	АФМ	
NaSi-LMO1	55	$\frac{21,2}{12,3}$	$\frac{63,8}{41,6}$	$\frac{1,2}{2,6}$	–	$\frac{1,3}{4,4}$	–	–	$\frac{5,5}{7,1}$	$\frac{3,7}{14,1}$	$\frac{3,3}{17,9}$	–1/68	–25/52
NaSi-LMO2	33	$\frac{23,1}{16,4}$	$\frac{53,6}{26,1}$	$\frac{2,9}{2,7}$	–	$\frac{2,7}{6,8}$	–	–	$\frac{8,9}{9,7}$	$\frac{4,4}{16,3}$	$\frac{4,5}{22,0}$	–9/18	–470/403

Примечание. В числителе приведен средний элементный состав поверхности, в знаменателе – дна пор покрытий, определенный с помощью энергодисперсионного анализа; н.д. – нет данных; прочерк означает отсутствие элементов в образцах.

лантана LaMnO₃ в орторомбической (32%) и кубической (8%) модификациях. В электролите с однофазным порошком формируется покрытие NaSi-LMO2, содержащее только орторомбический LaMnO₃ (35%). В обоих случаях отмечаются рефлексии, относящиеся к титану из подложки, диоксиду титана в модификации рутил и сложному кислородному соединению лантана и кремния – бритолилу La_{7,58}(Si_{1,048}O₄)₆O₂. Следовательно, при ПЭО дисперсные частицы манганита лантана из электролита не только встраиваются в покрытия, но и подвергаются высокотемпературному взаимодействию с SiO₂ или Si-содержащими ионами на поверхности покрытий. В результате реализуются два механизма включения дисперсных частиц из электролита в состав растущих ПЭО-слоев: инертное встраивание без значительно изменения состава частиц и реактивное включение с образованием новой фазы [31].

Магнитные свойства образцов при 300 К в основном определяются их парамагнитной составляющей – TiO₂/Ti (рис. 6, в). При понижении температуры до 3 К в области малых полей появляются гистерезисы, свидетельствующие о ферромагнитном упорядочении, происходит увеличение значений намагниченности. Большими значениями коэрцитивной силы обладает образец, сформированный в электролите с порошком LMO2, синтезированным при 1300 °С. Как и для порошков, в образцах наблюдается асимметрия петель гистерезиса относительно начала координат, что однозначно указывает на наличие взаимодействия типа ферро-/антиферромагнетик.

Таким образом, продемонстрировано, что характеристика введенного в электролит порошка влияет на особенности ПЭО-формирования покрытий, их толщину, морфологию, состав и магнитные свойства. Использование порошка, отожженного при более высокой температуре, ведет к 2-кратному уменьшению толщины покрытий, большему встраиванию марганца и лантана в состав покрытий и пор и выраженному ферромагнетизму при 3 К (табл. 4).

Закключение

Выполнен обзор работ по формированию ПЭО-покрытий в электролитах-суспензиях, приготовленных в результате добавления в электролиты магнитоактивных дисперсных частиц или создания условий для их самопроизвольного образования. Под действием электрических разрядов в процессе ПЭО микро- и наноразмерные частицы из электролита встраиваются во все составляющие поверхности и массива покрытий,

включая поры и каверны. Частицы внедряются в покрытия либо в неизменном виде (инертный механизм), либо претерпевают превращения, связанные с окислением, взаимодействием с растущим ПЭО-слоем, фазовыми переходами и агломерацией (полуреактивный и реактивный механизмы).

Кратко рассмотрены результаты исследований состава и магнитных свойств сформированных композитов. Установлено, что магнитные характеристики полученных покрытий зависят от механизма встраивания частиц. Инертный механизм реализуется только в случае внедрения микроразмерных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в силикатное ПЭО-покрытие на титане, придавая последнему антиферромагнитные свойства. В остальных случаях дисперсные частицы металлов, гидроксидов металлов, манганита лантана претерпевают физико-химические превращения, приводящие к изменению их состава (элементного, фазового, стехиометрического) и магнитных характеристик. Вклад в магнитные характеристики композитов также вносят само ПЭО-покрытие и TiO_2/Ti . Все это приводит к тому, что магнитные свойства полученных композитов и порошковых материалов, используемых в качестве добавок, могут существенно отличаться.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пухир Г.А., Махмуд М.Ш., Насонова Н.В. и др. Защитные свойства экранов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе комбинированных, диэлектрических и магнитных порошковых компонентов // Доклады БГУИР. 2011. Т. 60, № 6. С. 94–97.
2. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А. и др. Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 3/4. С. 69–72.
3. Абдулхади Х.Д.А., Аль-Машатт Е.А.А., Богущ В.А. и др. Электромагнитные экраны на основе алюминия, его оксидов и углеродных волокон. Технологии, конструкции и свойства: монография. Минск: Бестпринт, 2021. 120 с.
4. Vladimirov V.V., Krit B.L., Lyudin V.B. et al. Microarc discharge oxidizing of magnesium alloys: a review // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. Vol. 50 (3). P. 195–232. <https://doi.org/10.3103/S1068375514030090>.
5. Сибилева С.В., Козлова Л.С. Обзор технологии получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S2 (44). С. 3–10. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-S2-3-10>.
6. Shrestha S., Dunn B.D. Advanced plasma electrolytic oxidation treatment for protection of light weight materials and structures in a space environment // Surface World. 2007. № 11. P. 4044.
7. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людлин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование в электролитах-суперспензиях (обзор) // Электронная обработка материалов. 2016. Т. 52, № 1. С. 50–77.
8. Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminum and titanium alloys // Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys. 2010. P. 110–154. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110>.
9. Yang C., Chen P., Wu W et al. A Review of Corrosion-Resistant PEO Coating on Mg Alloy // Coatings. 2024. Vol. 14 (4). P. 451. <https://doi.org/10.3390/coatings14040451>.
10. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методом ПЭО // Цветные металлы. 2016. № 2. С. 80–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50>.
11. Tang H., Xin T.Z., Sun Q. et al. Influence of FeSO_4 concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257, N 24. P. 10839–10844. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.118>.
12. Yao Z.P., Hu B., Shen Q.X. et al. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 253. P. 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.032>.
13. Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J. et al. Coloured ANOF layers on aluminium // Cryst. Res. Technol. 1987. Vol. 22 (1). P. 53–58. <https://doi.org/10.1002/crat.2170220115>.

14. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I. et al. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications // *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205 (6). P. 1723–1729. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.019>.
15. Samadi P., Witonska I.A. Plasma electrolytic oxidation layers as alternative supports for metallic catalysts used in oxidation reaction for environmental application // *Catal. Commun.* 2023. Vol. 181. P. 106722. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106722>.
16. Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Gnedkov A.S. et al. Icephobic performance of combined fluorine-containing composite layers on Al-Mg-Mn–Si alloy surface // *Polymers.* 2021. Vol. 13 (21). P. 3827. <https://doi.org/10.3390/polym13213827>.
17. Михеев А.Е., Савельев Д.О., Раводина Д.В., Гирн А.В. Нанесение оптически черного светопоглощающего покрытия на сплавы алюминия и титана // *Сибирский аэрокосмический журнал.* 2022. Т. 23, № 2. С. 305–314. <https://doi.org/10.31772/2712-8970-2022-23-2-305-314>.
18. Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al. Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 292–295. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.116>.
19. Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate // *J. Solid State Electrochemistry.* 2010. Vol. 14 (2). P. 271–277. DOI: 10.1007/s10008-009-0820-7.
20. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А. и др. Магнитные свойства поверхностных слоев, формируемых на титане методом плазменно-электролитического оксидирования // *Перспективные материалы.* 2011. № 5. С. 55–62.
21. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258 (7). P. 2761. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.128>.
22. Baranova T.A., Chubenko A.K., Ryabikov A.E. et al. Microarc synthesis of nanostructured radiation-absorbing coatings on aluminum and titanium surfaces // *IOP Conf. Ser. Mat. Sci.* 2018. Vol. 286. P. 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/286/1/012037>.
23. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. Магнитоактивные оксидные слои на титане, сформированные плазменно-электролитическим методом // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46, № 5. С. 494–500.
24. Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Morozova V.P. et al. Fe and/or Co-containing coatings on titanium: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 446. P. 128790. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128790>.
25. Харитонский П.В., Фролов А.М., Руднев В.С. и др. Магнитные свойства железосодержащих покрытий, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования // *Известия РАН. Серия физическая.* 2010. Т. 74, № 10. С. 1465–1467.
26. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. Т. 48, № 5. С. 459–469.
27. Адигамова М.В., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др. Влияние коллоидных Fe-содержащих частиц в электролите на состав и магнитные характеристики оксидных слоев на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52, № 3. С. 324–330.
28. Rudnev V.S., Kharitonskii P.V., Kosterov A. et al. Magnetism of Fe-doped Al₂O₃ and TiO₂ layers formed on aluminum and titanium by plasma-electrolytic oxidation // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 816. P. 152579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152579>.
29. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb // *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 381. P. 125180. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125180>.
30. Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Ткаченко И.А., Морозова В.П. Магнитные свойства композитов «Fe+Ni-содержащий TiO₂-слой/Ti» // *Физикохимия поверхности и защита металлов.* 2022. Т. 58, № 3. С. 289–298. DOI: 10.31857/S0044185622030020.
31. Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Yuanding Huang et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles // *Electrochimica Acta.* 2016. Vol. 187. P. 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033>.

32. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A. A novel approach to obtaining LaMnO₃/TiO₂/Ti composites: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties // *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 967. P. 171675. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171675>.
33. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Saiankina K.A. Effect of lanthanum manganite particles on the structure and magnetic behavior of PEO coatings on titanium // *Mater. Chem. Phys.* 2024. Vol. 320. P. 129479. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129479>.
34. Demin R.V., Koroleva L.I., Szyszczak R., Szyszczak H. Experimental evidence for a magnetic two-phase state in manganites // *JETP Letters.* 2002. Vol. 75. P. 331–335.

REFERENCES

1. Pukhir G.A., Mahmoud M.Sh., Nasonova N.V., Lynkov L.M. Protective properties of screens of electromagnetic radiation of a microwave range on the basis of the combined, dielectric and magnetic powder components. *Doklady BGUIR.* 2011;60(6):94–97. (In Russ.).
2. Roslyakov I.V., Napolsky K.S., Eliseev A.A. et al. Synthesis of magnetic nanoparticles with controlled anisotropy of functional properties in a matrix of porous aluminum oxide. *Russian Nanotechnologies.* 2009;4(3/4):69–72. (In Russ.).
3. Abdulhadi H.D.A., Al-Mashatt E.A.A., Bogush V.A. et al. Electromagnetic screens based on aluminum, its oxides and carbon fibers. Technologies, designs and properties: monograph. Minsk: Bestprint; 2021. 120 p. (In Russ.).
4. Vladimirov B.V., Krit B.L., Lyudin V.B. et al. Microarc discharge oxidizing of magnesium alloys: a review. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2014;50(3):195–232. <https://doi.org/10.3103/S1068375514030090>.
5. Sibileva S.V., Kozlova L.S. Review of technologies of applying coatings to titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Aviation Materials and Technologies.* 2016; 44(S2):3–10. (In Russ.). <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-S2-3-10>.
6. Shrestha S., Dunn B.D. Advanced plasma electrolytic oxidation treatment for protection of light weight materials and structures in a space environment. *Surface World.* 2007;11:4044.
7. Borisov A.M., Krit B.L., Lyudin V.B. et al. Microarc oxidation in slurry electrolytes: A review. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2016;52:50–78. <https://doi.org/10.3103/S106837551601004X>.
8. Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminum and titanium alloys. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys.* 2010:110–154. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110>.
9. Yang C., Chen P., Wu W et al. A Review of Corrosion-Resistant PEO Coating on Mg Alloy. *Coatings.* 2024;14(4):451. <https://doi.org/10.3390/coatings14040451>.
10. Rakoch A.G., Strekalina D.M., Gladkova A.A. Wear-resistant coatings obtained on titanium alloy VT6 by plasma electrolytic oxidation. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2016;2:80–84. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50>.
11. Tang H., Xin T.Z., Sun Q. et al. Influence of FeSO₄ concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science.* 2011;257(24):10839–10844. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.118>.
12. Yao Z.P., Hu B., Shen Q.X. et al. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology.* 2014;253:166–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.032>.
13. Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J. et al. Coloured ANOF layers on aluminium. *Crystal Research and Technology.* 1987;22(1):53–58. <https://doi.org/10.1002/crat.2170220115>.
14. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I. et al. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications. *Surface and Coatings Technology.* 2010;205(6):1723–1729. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.019>.
15. Samadi P., Witonska I.A. Plasma electrolytic oxidation layers as alternative supports for metallic catalysts used in oxidation reaction for environmental application. *Catalysis Communications.* 2023;181:106722. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106722>.
16. Egorin V.S., Mashtalyar D.V., Gnednikov A.S. et al. Icephobic performance of combined fluorine-containing composite layers on Al-Mg-Mn-Si alloy surface. *Polymers.* 2021;13(21):3827. <https://doi.org/10.3390/polym13213827>.

17. Mikheev A.E., Savelyev D.O., Ravodina D.V., Girn A.V. Application of optically black lightabsorbing coating on aluminum and titanium alloys. *Siberian Aerospace Journal*. 2022;23(2):305–314. (In Russ.). <https://doi.org/10.31772/2712-8970-2022-23-2-305-314>.
18. Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al. Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201:292–295. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.116>.
19. Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010;14(2):271–277. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0820-7>.
20. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A. et al. Magnetic properties of surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2012;5:55–62. <https://doi.org/10.1134/S2075113312020062>.
21. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes. *Applied Surface Science*. 2012;258(7):2761. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.128>.
22. Baranova T.A., Chubenko A.K., Ryabikov A.E. et al. Microarc synthesis of nanostructured radiation-absorbing coatings on aluminum and titanium surfaces. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;286:012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/286/1/012037>.
23. Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V. et al. Magnetoactive oxide layers formed on titanium by plasma electrolytic technique. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010;46(5):566–572. <https://doi.org/10.1134/S2070205110050114>.
24. Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Morozova V.P. et al. Fe and/or Co-containing coatings on titanium: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties. *Surface and Coatings Technology*. 2022;446:128790. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128790>.
25. Kharitonsky P.V., Frolov A.M., Rudnev V.S. et al. Magnetic properties of iron containing coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2010;74(10):1404–1406. (In Russ.). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.289>.
26. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. The effect of the conditions of formation on ferromagnetic properties of iron-containing oxide coatings on titanium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012;48(5):543–552. <https://doi.org/10.1134/S2070205112050097>.
27. Adigamova M.V., Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V. et al. The effect of Fe-containing colloid particles in electrolyte on the composition and magnetic characteristics of oxide layers on titanium formed using the method of plasma electrolytic oxidation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016;52(3):526–531. <https://doi.org/10.1134/S2070205116030023>.
28. Rudnev V.S., Kharitonskii P.V., Kosterov A. et al. Magnetism of Fe-doped Al₂O₃ and TiO₂ layers formed on aluminum and titanium by plasma-electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;816:152579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152579>.
29. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb. *Surface and Coatings Technology*. 2020;381:125180. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125180>.
30. Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Morozova V.P. Magnetic properties of Fe + Ni-containing TiO₂-layer/Ti composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022;58(3):510–518. <https://doi.org/10.1134/S2070205122030029>.
31. Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Yuanding Huang et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochimica Acta*. 2016;187:20–33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033>.
32. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A. A novel approach to obtaining LaMnO₃/TiO₂/Ti composites: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;967:171675. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171675>.
33. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Saiankina K.A. Effect of lanthanum manganite particles on the structure and magnetic behavior of PEO coatings on titanium. *Materials Chemistry and Physics*. 2024;320:129479. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129479>.
34. Demin R.V., Koroleva L.I., Szymczak R., Szymczak H. Experimental evidence for a magnetic two-phase state in manganites. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 2002;75:331–335.

Обзорная статья
УДК 66.067.8.081.3
DOI: 10.31857/S0869769824060085
EDN: HSMBPC

Неорганические сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов на основе минерального и техногенного сырья: получение, применение, регенерация

О. Н. Цыбульская[✉], Т. В. Ксеник, А. А. Юдаков, А. В. Перфильев

Оксана Николаевна Цыбульская
кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ont55@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4215-7041>

Татьяна Витальевна Ксеник
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
tksenik2609@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3578-7096>

Александр Алексеевич Юдаков
доктор технических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7264-2761>

Александр Владимирович Перфильев
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
a.v.perfilev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9331-2710>

Аннотация. Представлен обзор основных тенденций развития сорбционных методов очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов с использованием минеральных сорбентов. На основе анализа литературных данных преимущественно двух последних десятилетий, включая результаты собственных исследований авторов, описаны природные и искусственные сорбенты, а также продукты их модификации. Рассмотрены методы и устройства для получения сорбционных материалов, особенности их практического применения, приведены результаты изучения основных свойств и обоснована необходимость разработки способов регенерации отработанных сорбентов. Показана перспективность применения минеральных материалов природного и техногенного происхождения в качестве основы для создания новых эффективных сорбентов нефтепродуктов.

Ключевые слова: сорбенты нефтепродуктов, минеральная основа, пористая структура, модификация, регенерация, нефтеемкость

Для цитирования: Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Неорганические сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов на основе минерального и техногенного сырья: получение, применение, регенерация // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 104–126. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060085>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0002.

Review article

Inorganic sorbents for water purification from petroleum products based on mineral and technogenic raw materials: production, application, regeneration

O. N. Tsybul'skaya, T. V. Ksenik, A. A. Yudakov, A. V. Perfilev

Oksana N. Tsybul'skaya

Candidate of Sciences in Engineering, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ont55@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4215-7041>

Tatyana V. Ksenik

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
tksenik2609@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3578-7096>

Alexander A. Yudakov

Doctor of Sciences in Engineering, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
etcih@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7264-2761>

Aleksandr V. Perfilev

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
a.v.perfilev@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-9331-2710>

Abstract. The article presents a review of the main trends in the development of sorption methods for cleaning water bodies from oil and oil products using mineral sorbents. Based on an analysis of literature data primarily from the last two decades, including the results of their own research by the authors, natural and artificial sorbents and their modifications are described. Methods and devices for obtaining sorption materials, features of their practical application, and the results of studying their basic properties are considered. The need to develop methods for regenerating spent sorbents is substantiated. The prospects for using mineral materials of natural and technogenic origin as a basis for creating new effective oil product sorbents are shown.

Keywords: petroleum product sorbents, mineral base, porous structure, modification, regeneration, oil capacity

For citation: Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Perfilev A.V. Inorganic sorbents for water purification from petroleum products based on mineral and technogenic raw materials: production, application, regeneration. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):104–126. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060085>

Funding. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic N 0205-2022-0002.

Введение

Нефтяная промышленность играет ключевую роль в экономике Российской Федерации. Обладая значительными запасами нефти, Россия занимает одно из лидирующих мест среди мировых производителей. Объемы добычи нефти стабильно возрастают во всем мире, что увеличивает риск аварийных ситуаций с потенциально серьезными последствиями для окружающей среды. Основные причины аварий связаны со сложностью технологий добычи и переработки нефти, необходимостью ее транспортировки из отдаленных регионов. В 2022 г. нефтеперерабатывающая отрасль страны столкнулась с проблемами, вызванными санкциями на технологии переработки нефти и высокотехнологичное оборудование, что отрицательно сказалось на безопасности и увеличило вероятность возникновения чрезвычайных ситуаций. В 2023 г. выросло количество случаев загрязнения водных систем, зафиксированных службами мониторинга природной среды [1]. Для предотвращения, ликвидации и локализации разливов нефти и нефтепродуктов Правительство Российской Федерации разработало комплекс мер, включающий применение разнообразных технологий и материалов [2].

Один из путей решения проблемы очистки загрязненных водных объектов связан с разработкой новых сорбентов нефти и нефтепродуктов и усовершенствованием технологий их производства [3–5]. Для получения сорбентов нефтепродуктов используются различные материалы как природного, так и искусственного происхождения. В работах [6, 7] представлена обширная классификация сорбентов для очистки от нефтепродуктов, содержащихся в воде в растворенной, эмульгированной формах или в виде пленки. По типу основы среди многочисленных видов разрабатываемых сорбентов авторы выделяют неорганические и органические. На практике успешно применяются сорбенты на основе растительных отходов, на синтетической основе (полиэтилен, полипропилен), углеродные сорбенты, сорбенты на основе пористых алюмосиликатных материалов и др.

Неоспоримыми достоинствами обладают неорганические сорбенты на основе природного минерального сырья, которые благодаря своим свойствам могут использоваться в дисперсном и гранулированном видах в различных устройствах и системах для очистки от нефтезагрязнений [8, 9]. Преимуществом неорганических материалов природного происхождения следует считать прежде всего их значительные запасы в России и других странах, отсутствие токсичности по отношению к окружающей среде, доступность добычи и обработки, невысокую стоимость, а также комплекс физико-химических свойств.

Цель настоящей статьи – рассмотреть способы получения неорганических сорбентов нефтепродуктов, созданных на основе природного минерального и искусственного сырья, специфику их применения, возможность регенерации, а также оценить эффективность существующих сорбентов, перспективы разработки новых модифицированных минеральных сорбентов и возможные пути усовершенствования технологий получения.

Сорбенты нефтепродуктов из минерального сырья

Некоторые виды природных минеральных материалов обладают сорбционными свойствами, что делает их привлекательными для использования в производстве сорбентов нефтепродуктов. Также перспективным направлением является получение сорбентов из искусственного сырья, включая пористые строительные материалы или техногенное сырье. Эти материалы обладают высокой поглощательной способностью, устойчивы к воздействию окружающей среды и могут использоваться без дополнительной подготовки

для сбора разливов нефти или очистки воды в качестве фильтрующей загрузки. Однако несмотря на эти преимущества, использование природного или техногенного сырья в исходном виде, за редким исключением, оказывается неэффективным и требует улучшения его свойств для достижения требуемых характеристик [10]. В табл. 1 приведена классификация сорбентов, описанных в данной статье, в соответствии с типом сырья, используемого для их производства.

Анализ современного рынка сорбентов в России показал, что основную его часть занимают неорганические сорбенты – 43%. По оценкам авторов [11], к наиболее распространенным относятся сорбенты на основе алюмосиликатов. В табл. 2 представлены некоторые промышленно выпускаемые сорбционные материалы на минеральной основе, среди которых наиболее востребованы сорбенты на основе вермикулита.

Основной критерий, по которому производители оценивают качество сорбента, – нефтеемкость. Существуют два типа нефтеемкости: статическая, определяемая погружением сорбента в нефтепродукт, и динамическая, определяемая в реальных условиях. Последняя обычно ниже, так как зависит от многих факторов. Каждый производитель может использовать собственную методику тестирования и оценки нефтеемкости сорбента, что приводит к различиям в результатах и затрудняет прямое сравнение между разными продуктами. Поэтому при выборе сорбента остается вопрос о его реальной эффективности, так как

Таблица 1

Классификация сорбентов нефтепродуктов по исходному сырью

Группы		Сырье	Ссылки на источник
Природные	Слоистые силикаты	Глина	[23]
		Опока	[24]
		Диатомит	[8, 22, 53]
		Бентонит	[28–30, 40]
		Монтмориллонит	[27, 41]
		Глауконит	[19–21]
	Каркасные силикаты	Вермикулит	[14–18, 39]
		Цеолит	[6, 31, 32]
		Шабазит	[6]
		Морденит	[6]
Углеродсодержащие породы	Клиноптилолит	[6, 33, 34]	
	Шунгит	[29, 51]	
Искусственные	Продукты производства	Керамзитовый гравий	[6, 25, 26]
		Вспученный перлит	[35, 38, 56]
	Техногенные	Мел	[42]
		Карбонатный шлам	[43, 44]
		Отходы горнорудного производства	[45, 46]
		Пеностекло	[47, 48]
Пеносиликат	[58–60]		

Промышленно выпускаемые в России минеральные сорбенты нефтепродуктов

Название	Основа	Нефтеемкость, кг/кг	Насыпная плотность, кг/м ³	Плавуемость	Регенерируемость
ООО «ПетроПерлит» (http://petroperl.ru/sorbent_petrosorb)					
Петросорб	Перлит	7–8	70–100	+	+
ООО «Терра-экология инжиниринг» (https://terra-ecology.ru/katalog-produkcii/sorbents)					
Профсорб Ультра	Вермикулит	2	70–200	+	–
ОАО «Ковдорслюда» (https://region.murman.ru/economy/invest/innovation/giknc_4.shtml)					
Версойл	Вермикулит	8–12	78–110	+	+
ООО ПП «Арталия» (https://www.cverad.ru/products/sorbent/)					
С-Верад	Вермикулит	2	110–140	+	+
ООО «НПО Поволжский завод сорбентов «ТАТСОРБ»» (https://tatsorbent.ru)					
НЕС	Вермикулит, перлит	6–8	80–130	+	Нет данных
ООО «Глауконит» (https://glaukos.ru/)					
Глауконит	Глауконит	2,9–5,2	1300–1400	+	Нет данных
Лессорб-экстра (https://lessorb.ru/)					
Цеолит-сорб-К	Цеолит	0,48–0,79	725	Нет данных	+
ООО «ГАЗТУРБО» (http://gasturbo.ru/)					
Новосорб	Вермикулит	0,4 кг/1 л сорбента	50–120	+	+
АО АМК-Групп (https://www.amk-grupp.ru)					
ОДМ-1Ф	Диатомит	1,3	590–670	+	+

не все производители предоставляют однозначные и объективные данные. Выпускаемые промышленностью сорбенты нефтепродуктов имеют определенные ограничения в применении. Некоторые из них оказываются недостаточно эффективными при использовании в соленой воде, другие являются дорогостоящими или сложными в производстве. Нужно также отметить, что в реальных условиях разливов нефтепродуктов на величину сорбционной емкости может значительно повлиять температура. Чтобы оценить эффективность сорбента в конкретных условиях его применения, например в аварийной ситуации, необходимо учитывать дополнительные факторы и владеть информацией о таких свойствах, как плавуемость, водопоглощение, удерживающая способность.

В литературе встречаются публикации сравнительных испытаний отдельных выпускаемых промышленностью сорбентов, но в большинстве это лабораторные эксперименты. В исследованиях [12, 13] проведена оценка эффективности использования коммерческих сорбентов для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на поверхности морской воды при положительных и отрицательных температурах. Представлены реальные показатели сорбционной способности коммерческих сорбентов относительно нефти, дизельного топлива и судового масла. Выяснилось, что эти характеристики в зависимости от типа нефтепродукта варьируются в диапазоне от 10 до 20%. Полученные значения сорбционной емкости относительно нефти для сорбентов на минеральной основе «Новосорб» и на базе вспученного

вермикулита составили 4,72 г/г и 4,62 г/г соответственно, что оказалось ниже значений, заявленных производителями (6 и 8–12 г/г). Это расхождение может быть объяснено различными факторами, включая разницу в химическом составе и вязкости сорбируемых нефтепродуктов, методах и условиях проведения испытаний.

Несмотря на широкий рынок уже существующих сорбентов, анализ публикаций показывает, что в настоящее время продолжают исследования, направленные на развитие технологий получения сорбционных материалов. Приоритетным является разработка новых сорбентов с улучшенными свойствами, сочетающими высокую сорбционную емкость с высокой скоростью поглощения, устойчивостью к внешним воздействиям и возможностью повторного использования.

Для улучшения свойств природного и искусственного сырья или создания сорбентов с принципиально новыми характеристиками используются различные способы модифицирующей обработки. Физическая обработка позволяет повысить сорбционные свойства за счет дробления, измельчения, промывки и термоактивации исходного материала. Например [8], после прокаливания сорбционная емкость диатомита увеличивается с 0,5 до 1,3 г/г. Перлит и вермикулит после высокотемпературной термической обработки (вспучивания) приобретают развитую удельную поверхность и сорбционную емкость, но их удерживающая способность остается невысокой, и они способны возвращать поглощенные вещества в водную среду. Повысить сорбционные свойства, увеличить поверхность, изменить структуру материала можно воздействием электромагнитного излучения или обработкой микроволнами. Химическая обработка с применением реагентов принципиально изменяет химический состав и свойства исходного сырья. В результате модификации поверхности путем обработки специальными веществами, включая полимеры и органические соединения, сорбенты приобретают новые свойства, такие как олеофильность и гидрофобность. Существующие методы обработки различаются по типу применяемых модифицирующих веществ и их агрегатному состоянию. Гидрофобные слои или тонкие гидрофобные пленки могут быть получены путем обработки материала растворами, эмульсиями или парами веществ, слабо взаимодействующих с водой, но прочно удерживающихся на поверхности.

Обработка в жидкой фазе модифицирующих веществ

К перспективным материалам для получения сорбентов нефти относится вермикулит – широко распространенный минерал из группы гидрослюд, имеющий слоистую структуру. Однако несовершенная кристаллическая решетка и способность разбухать в воде и во многих органических жидкостях делают его непригодным для использования в качестве сорбента нефти в чистом виде.

В работе [14] получены нетонущие гидрофобные нефтесорбенты путем модификации поверхности термоактивированного вермикулита с использованием кремнийорганических соединений (органосилоксанов) на водной основе и на основе органических растворителей. Гидрофобизация проводилась в жидкой фазе с последующей сушкой в течение 48 ч. Нефтеемкость полученных сорбентов достигала 4,6 г/г по дизельному топливу и 5,8 г/г по сырой нефти. Способность удерживаться на поверхности воды сохранялась более 10 сут. Исследования [15] подтверждают эффективность обработки термоактивированного вермикулита олигометилгидридсилоксаном для получения нетоксичного сорбента с высокой водостойкостью и способностью длительное время оставаться на поверхности воды.

Авторы [16] улучшили сорбционную способность вермикулита путем механохимической активации, которая включает диспергирование частиц, агрегацию в агломераты и перекристаллизацию с образованием новых фаз. Оптимальное время адсорбции нефтепродукта (моторного масла М8-В) полученным сорбентом составило 30 мин, дальнейшее увеличение времени не повлияло на сорбционную емкость.

В работе [17] получен высокопористый модифицированный сорбент на основе вермикулита двустадийным методом: обработкой 30 масс.% H_2O_2 при 60 °С и сушкой с помощью микроволнового излучения. Полученный сорбент показал степень очистки от органических соединений более 95%, поглощающая способность составила 4,0–7,9 г/г.

Для получения гидрофобного покрытия на вспученном вермикулите авторы [18] обрабатывают его 2–5% раствором полиэтилентерефталата в хлоруксусной кислоте или 5–10% раствором полипеноуретана в полярном органическом растворителе. Обработка проводится при нормальных условиях с тщательным перемешиванием для образования гидрофобной пленки на всей поверхности материала. Содержание полимера в конечном продукте составляет 2–5% по углероду. В качестве полимеров могут использоваться их отходы. Полученный сорбент обладает краевым углом смачивания не менее 130°, удельной поверхностью 80–90 м²/г и высокой нефтеемкостью.

Природный алюмосиликат глауконит при модифицировании может служить хорошим носителем для закрепления функциональных соединений на его поверхности. Исследования [19] показали, что гидратационная способность глауконита зависит от размера его частиц, а термическая активация увеличивает его сорбционную способность вследствие деформации поверхности частиц, образования пор и трещин в структуре. По оценкам авторов, для эффективного использования глауконита в процессах поглощения нефти и нефтепродуктов рекомендуется термическая обработка при 1000 °С и использование фракции с минимальным размером частиц.

Авторы [20, 21] на основе глауконита получили два вида сорбентов нефтепродуктов: порошкообразные гидрофобные и гранулированные. Гидрофобный сорбент был получен путем термической активации глауконита при температуре 1000 °С и покрытием частиц стеариновой кислотой. Гранулированный сорбент с размером гранул 3 на 0,5, 1 мм получен путем модификации термически активированного глауконита целлюлозосодержащим компонентом. Оба типа сорбентов имеют разные механизмы сорбции. Гидрофобный сорбент распределяется в нефтяной фазе, агрегирует и образует конгломераты, предотвращая растекание нефтяных пленок. Гранулированный сорбент поглощает нефть в 3,5 раза быстрее благодаря своей пористой структуре. Авторами исследований были разработаны технологические схемы производства ферромагнитных сорбентов обоих типов (порошкообразного и гранулированного) на основе глауконита.

Глины и диатомиты часто служат основой в производстве нефтесорбентов благодаря своей доступности и хорошим адсорбционным свойствам. Авторы исследований [22] используют мелкодисперсный диатомитовый порошок в системах очистки сточных вод от нефтепродуктов в намывных фильтрах. Для увеличения пористой структуры и изменения химической природы поверхности диатомит подвергают химической и термической активации. Сорбционная емкость модифицированного раствором сульфата алюминия и термообработанного при 200 °С диатомита достигает 250 мг/л при степени извлечения продуктов разложения смазочно-охлаждающих жидкостей из воды 95%.

В исследовании [23] оценивалась сорбционная способность природной алюмосиликатной глины из Нигерии как потенциального сорбента для ликвидации разливов нефти. Без дополнительной обработки глина была диспергирована в воде, отфильтрована, высушена и измельчена. Анализ состава показал, что основными компонентами получившегося алюмосиликатного сорбента являются оксид алюминия (19,8%) и диоксид кремния (53,1%). Другие оксиды щелочных металлов присутствовали в меньшем количестве. Пористая структура глины оказывает влияние на механизм внутричастичной диффузии нефти. Испытания сорбента при различных дозировках, начальной концентрации нефти, времени контакта и температуры показало, что недорогая природная глина является перспективным и доступным средством для удаления сырой нефти из разливов.

В отличие от глин осадочная кремнистая горная порода опока не размокает в воде. Опока содержит большое количество оксидов кремния и алюминия. Это достаточно прочное микрозернистое и микропористое минеральное сырье. Авторы [24] показали возможность использования опоки в качестве сорбента, способного поглощать различные органические соединения из воды, и получили модифицированные сорбенты с высокой удельной поверхностью путем измельчения исходного материала, его обработки реагентами и гранулирования.

На основе глинистых пород производится много материалов, применяемых в строительстве. Одним из таких является керамзит, который получают обжигом со вспучиванием подготовленных глинистых гранул. Керамзит отличается главным образом своим ячеистым

строением, наличием внешней спекшейся оболочки, малым объемным весом при высокой прочности. Сорбционная способность модифицированного керамзита может составлять 0,45 кг нефти на 1 кг сорбента [6]. Керамзит, как достаточно дешевый и доступный искусственный материал, может быть использован в качестве сорбента в чистом и в модифицированном видах. Экономически выгодное решение проблемы очистки стоков промышленных и автотранспортных предприятий, автозаправочных станций и нефтехимических производств предложено в работе [25]. Авторы разработали локальную систему адсорбционной очистки вод от нефтепродуктов с использованием керамзитовых фильтров. Подготовка керамзита заключается в его многократной промывке дистиллированной водой и сушке при температуре 120–150 °С. Степень очистки в таких фильтрах составила 99,87% без применения дополнительных реагентов.

В статье [26] описан сорбент, полученный на основе керамзитового гравия, модифицированный бентонитовым порошком. Сорбент фракционного состава 0–4 мм продемонстрировал повышенную эффективность в поглощении тяжелых нефтепродуктов. Лучшая сорбционная способность в отношении сырой нефти составила 1–2,2 г/г. Оптимальное сорбционное насыщение достигалось в течение 10 мин, после чего наступало устойчивое состояние.

Другим объектом для модификации является слоистый силикат монтмориллонит, обладающий ярко выраженными сорбционными свойствами и способный к сильному набуханию благодаря своему строению. Авторы [27] изучали метод модифицирования поверхности монтмориллонита гексадецилтриметиламмонием (НДТМА). Суть метода состоит в замещении катионов на поверхности природного монтмориллонита на органические катионы НДТМА в его водном растворе.

В работе [28] рассматриваются возможности использования минералов группы монтмориллонитов – бентонитов в качестве сорбентов нефти, топлива и масел. Различия в физических свойствах бентонитов разных природных месторождений определяются их минеральным составом, структурными и кристаллохимическими особенностями породообразующего монтмориллонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}$). В структуре монтмориллонита присутствует межслоевое пространство, в котором сосредоточены обменные катионы, что определяет физическую и физико-химическую основу сорбционной активности бентонитовых глинистых пород. Частицы бентонита характеризуются микро/мезо пористостью с размером пор от 20 до 500 Å, эффективным диаметром пор 1–7 нм и ионообменной способностью. Действие бентонита как минерального сорбента основано на ионообменном взаимодействии вследствие пропитки и диффузии жидких нефтепродуктов в массу сорбента.

Авторы [29] проводят сравнительный анализ структурных и адсорбционных свойств минеральной углеродсодержащей породы шунгита и аморфного бентонита, не содержащего углерода в своей структуре. Строение частиц бентонита коренным образом отличается от шунгита, но по химическому минеральному составу бентонит близок к шунгиту. Оба материала проявляют адсорбционную активность по отношению к различным органическим веществам, в измельченном состоянии способны эффективно очищать водные среды от нефтепродуктов и могут служить основой для получения сорбентов. Модификация и гидрофобизация бентонитов с использованием различных химических соединений (поверхностно-активные вещества, аммониевые соединения, амины, мочевины, акрилаты, сланцы, углеродные соединения) улучшает их сорбционные свойства [30].

Природные цеолиты, являясь каркасными алюмосиликатами и широко распространенным минеральным сырьем, обладают уникальным спектром свойств (адсорбционных, ионообменных, каталитических и др.). В качестве сорбентов из цеолитов используют шабазиты, мордениты и клиноптилолиты [6]. Они представляют собой сложные и многокомпонентные системы, модификацией поверхности цеолитов можно получить сорбенты нефтепродуктов и органических соединений с новыми свойствами. Для получения прочных и водостойких фильтрующих материалов из природных цеолитов их нагревают в печах с хлоридом и карбонатом натрия при 1000 °С, что приводит к вспениванию и увеличению объема и пористости в 5–20 раз. Каждый тип цеолитового сырья обладает индивидуальными свойствами, в том числе адсорбционными, степень изученности цеолитов различных месторождений неодинакова. Проведенные эксперименты с цеолитами Забайкалья и Ирана показали перспективность

их применения для сбора тяжелых нефтей (мазут) [31]. Нефтеемкость цеолитов различных месторождений составила от 1,94 до 2,84 г/г в зависимости от фракционного состава и морфологии частиц.

В исследовании [32] изучены свойства модифицированных цеолитсодержащих туфов месторождений Восточного Забайкалья. Установлено, что природные цеолитсодержащие туфы обладают хорошей адсорбционной способностью по отношению к нефтепродуктам. После термической модификации при температуре 350 °С достигается максимальная сорбционная емкость, что связано с удалением воды, координационно связанной с обменными катионами и кислородным каркасом, высвобождением микрокапилляров и увеличением поверхности адсорбции. Однако при повышении температуры до 600 °С сорбционная емкость снижается из-за процесса конденсации ОН-групп и разрушения функциональных активных центров в структуре.

Для улучшения сорбционных свойств природных цеолитов в работе [32] проводилась их химическая модификация с получением сорбентов с гидрофобизированной поверхностью. В качестве модификаторов использованы гексаметилдисилазан $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ и тетраэтоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$. Исследования показали, что максимальная сорбционная емкость для цеолитов наблюдается при pH 6–8 и температуре 22–27 °С. Сорбционная емкость модифицированных цеолитов по отношению к нефтепродуктам в модельных сточных водах составила 2,78–2,81 мг/г.

Обработка поверхности цеолитов кремнийорганическими соединениями делает ее гидрофобной, что улучшает сорбцию нефти из воды. Однако использование цеолитов в процессах очистки нефтезагрязненных водных сред изучено недостаточно. Эксперименты [33, 34] демонстрируют неоднозначные результаты. Авторы исследовали структуру и нефтеемкость органоминеральных сорбентов, полученных путем механоактивации и модификации цеолитовых пород (клиноптилолитов) с применением двух различных модификаторов: добавок полимера с функциональными амидными группами – полиакриламида (ПАА) и поливинилового спирта (ПВС). Полученные органоклиноптилолиты показали снижение нефтеемкости при содержании ПАА 5 и 10% и отсутствие изменений при 20% ПАА. Однако при использовании 20% ПВС, нефтеемкость увеличилась на 15–18% по сравнению с немодифицированным клиноптилолитом, при этом водопоглощение осталось высоким.

Перлит, горная порода вулканического происхождения, может служить важным сырьем для получения нефтяных сорбентов. Удельная поверхность и пористость природного перлита могут быть увеличены путем высокотемпературной обработки, известной как вспучивание. Химический состав перлита оказывает существенное влияние на процесс вспучивания, влияя на вязкость и поверхностное натяжение размягченной породы. На основе перлита создано множество нефтяных сорбентов.

Исследование [35] посвящено изучению адсорбирующих свойств вспученного перлита после обработки его поверхности искусственными полимерами – поливинилацетатом и поливинилхлоридом. Авторы определили оптимальные параметры обработки для фиксации молекул полимеров на поверхности перлита экспериментальным путем. Сначала поверхность перлита обрабатывалась раствором активатора (монохлорамин-ХБ) в этилацетате, затем материал пропитывался модификатором в виде растворов в бинарной смеси растворителей (циклогексанон-толуол, в соотношении 1:3). После сушки перлит приобретал гидрофобные свойства, его адсорбирующая способность по отношению к нефтепродуктам в статических условиях увеличивалась на 20–40%.

Методы модификации минерального сырья, описанные ранее, основаны на обработке материала в жидкой фазе, включающей нанесение раствора модификатора на поверхность частиц с последующим удалением растворителя в процессе сушки. Однако при обработке поверхности дисперсного материала растворами существует риск слипания отдельных частиц. Чтобы избежать этого, разрабатываются новые технологические процессы модификации, которые используют активные гидродинамические режимы, такие как обработка в механически перемещающемся, перемешиваемом, взвешенном слое сырья и комбинированная обработка. Для нанесения гидрофобных покрытий на дисперсные материалы в работе [36] использовался аппарат барабанного типа с цилиндрическим корпусом, обеспечивающий равномерную гидрофобизацию. В другом исследовании [37] была разработана технология

получения гидрофобных сорбентов для жидких углеводородов путем пропитки алюмосиликатного сырья в виброкипящем слое. В качестве гидрофобизирующего вещества применяли смесь полиэтилгидроксилосана с водным раствором изопропилового спирта в присутствии ненасыщенной жирной кислоты. Дополнительно проводилась активация сырья электромагнитным полем и акустическим воздействием.

Обработка в газовой фазе модифицирующих веществ

Новые возможности получения сорбентов на основе мелкодисперсного сырья открывает обработка в парогазовой фазе модифицирующих веществ или в газовой среде. В работе [38] предложен метод плазменно-химического осаждения из паровой фазы для модифицирования поверхности вспученного перлита. Эффективное перемешивание достигается использованием вращающегося плазменного реактора. После модификации материал становится супергидрофобным благодаря образованию тонкой полимерной пленки, при этом морфология частиц перлита остается неизменной.

Еще одним примером получения сорбента путем обработки в газовой среде является метод, описанный в работе [39]. Авторы предлагают проводить обжиг и обработку вермикулита углеводородами нефтяного происхождения (дизтопливо, флотский мазут, моторное масло, керосин, парафин) в струе раскаленных газов, образующихся при сгорании топлива в факеле форсунки. В результате получают углеродсодержащий сорбент с гидрофобным нанослоем, обладающий ионообменной активностью и высокой нефтеемкостью, подходящий для очистки вод от многокомпонентных загрязнений. Нужно отметить, что обжиг вермикулита в струе газов наиболее эффективен для легких и мелких фракций, при обработке крупных фракций качество сорбента снижается. Также процесс требует использования форсуночных устройств и компрессора для получения сжатого воздуха.

В работе [40] в качестве основы для получения сорбента использовали бентонит, изначально имеющий гидрофильные свойства. Для улучшения сорбционных характеристик бентонита был разработан способ его гидрофобизации путем обработки поверхности газовой смесью, полученной в результате пиролиза горючего сланца Коцебинского месторождения. Процесс гидрофобизации осуществлялся при параллельной загрузке бентонита со сланцем и нагреве в герметичном реакторе при температуре 600 °С. Для очистки сточных вод авторы [41] разработали композиционный сорбционно-активный материал на основе монтмориллонитсодержащей глины, модифицированной продуктами пиролиза шелухи кофе, путем их совместной карбонизации в муфельной печи.

Сорбенты нефтепродуктов из техногенного сырья

Одним из важных критериев при выборе сорбента является экономический показатель, в этой связи помимо природных материалов наибольший интерес представляют материалы техногенного происхождения и продукты переработки промышленных отходов неорганической природы.

В работе [42] исследована возможность использования техногенного мела (карбоната кальция) в качестве основы для получения гидрофобных сорбентов с магнитными свойствами, предназначенных для сбора нефти с водной и твердой поверхностей. Технологический мел является побочным продуктом производства нитроаммофоски из апатитового концентрата и накапливается в больших количествах в шламохранилищах. Для придания магнитных свойств сорбенту карбонат кальция подвергался термической активации с добавлением оксида железа (III). Для получения гидрофобных свойств в качестве поверхностного модифицирующего агента использовали кристаллическую стеариновую кислоту. Степень очистки воды от масла полученным сорбентом составила 83%. Поглощение нефти с водной поверхности происходило главным образом за счет гидрофобных взаимодействий. Гидрофобный компонент способствовал фиксации нефти, распределению сорбента в объеме нефти, что разрушало нефтяную пленку и формировало

сорбентно-нефтяные агрегаты. Магнитная составляющая сорбентов позволила эти агрегаты извлекать из воды с помощью магнитного поля.

Для решения проблемы накопления шламовых отходов в работе [43] изучена возможность переработки шламов содового производства, содержащих 60–65% карбоната кальция, с получением модифицированных гидрофобных материалов, обладающих высокой сорбционной активностью к нефти и нефтепродуктам. Для получения сорбентов шламы обрабатывали водными растворами метилсиликоната натрия или метилсиликоната калия с рабочей дозой 1,3–1,5 масс.%, после чего высушивали при температуре 20 °С. Нефтеемкость модифицированных сорбентов составила по бензину 1,2; по моторному маслу – 1,6; по нефти – 1,3 г/г. Сорбенты сохраняли плавучесть порядка 98% в течение 96 ч.

В статье [44] описана технология адсорбционной очистки сточных вод от нефтяных пленок и растворенных нефтепродуктов сорбентами на основе карбонатного шлама, являющегося отходом энергетики. Для получения гидрофобных порошкообразных сорбентов карбонатный шлам обрабатывали кремнийорганической жидкостью «Силор» с последующей сушкой при 150 °С. Нефтеемкость полученного сорбента составила 0,95 г/г, краевой угол смачивания – 115°. Для получения гранулированных сорбентов карбонатный шлам смешивали с жидким натриевым стеклом и полученные после термообработки при 700 °С гранулы размером до 2,5 мм пропитывали водной эмульсией «Силор». Полученные сорбенты рекомендованы для удаления нефтяных пленок с водной поверхности и для очистки сточных вод от растворенных нефтепродуктов в качестве загрузки в адсорбционные фильтры.

Высокую сорбционную способность проявляют некоторые отходы горнорудного производства, среди которых выделяются цеолиты [31]. В работе [45] изучена возможность получения гранулированного сорбента для ликвидации нефтеразливов методом агломерации цеолитовой пыли.

В работе [46] оценивались эффективность и скорость адсорбции для композиционных сорбентов, полученных на основе отходов горнодобывающей промышленности. При очистке сточных вод, загрязненных нефтью, лучший результат показали сорбенты на основе хвостов-отходов горно-обогажительных комбинатов, модифицированные гуматами натрия, которые получали из отходов бурого угольной добычи. Максимальная степень очистки модельных сточных вод составила 98,2%, а реальных сточных вод нефтеперерабатывающего завода – 96%.

К новым и малоизученным материалам для получения сорбентов нефти относятся пеностекла, которые преимущественно используются в качестве универсальных теплоизоляторов. Гранулы пеностекла являются отходами производства пеностекляных плит и щебня, а также могут быть получены из отходов стекла, непригодного для использования в стекольной промышленности. Пеностекла могут служить перспективным сорбционным материалом благодаря таким свойствам, как высокая пористость, плавучесть, устойчивость к температурным воздействиям, экологическая безопасность [47].

Исследования, представленные в работе [48], направлены на создание нефтесорбентов на основе пеностекел и выявление физико-химических закономерностей процессов нефтепоглощения на них. Для исследований авторы использовали образцы пеностекла, выпускаемого на Гомельском стекольном заводе. Гидрофобизация образцов пеностекла фракций 3–8 мм проводилась путем термической обработки в растворе силана. Гидрофобизированные образцы показали нулевое водопоглощение и высокую плавучесть (более 4 мес), в том числе для образцов, насыщенных нефтепродуктом, при этом десорбция нефтепродукта не наблюдалась. Для исследованных пеностекел кинетика нефтепоглощения в начальный период характеризуется наличием максимума, обусловленного механизмом процесса. По утверждению авторов работы, такие зависимости ранее не были известны.

Регенерация

Высокая стоимость эффективных сорбентов широкого спектра действия обуславливает необходимость разработки методов восстановления их функциональных свойств для повторного использования. В связи с этим в последние годы наблюдается

повышенный интерес исследователей к созданию регенерируемых сорбентов. Современные методы регенерации нефтесорбентов различаются в зависимости от природы материала сорбента [49, 50]. Авторы [7], классифицируя сорбенты по их способности к регенерации, выделяют два основных способа восстановления свойств нефтесорбентов: деструктивный и регенеративный. Нужно отметить, что большинство неорганических сорбентов на минеральной основе подвергаются многократной регенерации без значительного ухудшения основных свойств. Среди практически применимых методов регенерации следует отметить высокотемпературную термическую обработку, низкотемпературную тепловую обработку, химическую обработку, микробиологические методы, экстракцию и др. Для утилизации недорогих сорбентов, не подлежащих регенерации, может быть использовано сжигание. Однако для предотвращения выбросов токсичных веществ в атмосферу при сжигании необходимо проведение тщательной очистки отходящих газов. В связи с этим сжигание отработанных сорбентов, равно как и их захоронение, в настоящее время является непопулярным решением.

К многократно регенерируемым сорбентам относится керамзит ввиду прочности его гранул. Удаление нефтяной фазы из керамзита может быть осуществлено термическим методом или центрифугированием. Степень очистки нефтесодержащих сточных вод керамзитовым сорбентом после однократной термической регенерации практически не снижается, изменение зафиксировано с 99,87 до 99,85% [25]. Термически модифицированные цеолиты регенерируются промывкой горячей водой с последующим их обжигом при температуре 300 °С в течение 30 мин [32]. После обжига цеолиты приобретают рыхлую структуру и полностью восстанавливают свои сорбционные свойства. В работе [15] для восстановления свойств гидрофобного модифицированного сорбента на основе вермикулита применяется метод обжига отработанного сорбента, после чего проводится повторная модификация с использованием органических эмульсий.

Для восстановления сорбционных свойств и повторного использования модифицированного диатомита исследовалась возможность его регенерации химическими и термическими методами [22]. Химическую регенерацию отработанного сорбента осуществляли обработкой растворами соды, кислоты, водой при кипячении, ацетоном. После химической регенерации степень извлечения нефтепродуктов составила 46–68% (в зависимости от используемого реагента). Для термической регенерации сорбент обжигали в течение 1–2 ч в интервале температур 200–800 °С. Максимальная динамическая емкость сорбента после термической регенерации снизилась до 70–165 мг/л (в зависимости от температуры обработки). Регенерация при 400 °С дает наилучший результат – достигается высокая степень очистки от углеводородов и максимальное восстановление сорбционной емкости.

В работе [51] представлен метод восстановления свойств шунгитового сорбента, который используется для фильтрации сточных и ливневых вод от нефтепродуктов. Регенерация сорбента производится путем парогазовой активации при температурах 300–500 °С или обжигом на воздухе при 600–800 °С. После такой обработки сорбент практически полностью восстанавливает свою сорбционную активность или в некоторых случаях даже увеличивает ее. Авторы предполагают, что увеличение сорбционной способности на 5–30% по сравнению с исходным материалом обусловлено образованием слоя адсорбционно активного кокса за счет закоксовывания углеводородов на поверхности шунгитовой породы при высоких температурах.

Для повышения эффективности использования сорбентов в настоящее время разрабатываются более интенсивные методы регенерации с использованием электромагнитных полей, высоких и сверхвысоких частот, а также регенерация излучением [52]. В работе [53] были исследованы закономерности процесса регенерации диатомитового сорбента, загрязненного нефтепродуктами, в плазме диэлектрического барьерного разряда. Было установлено, что при многократной регенерации загрязненного сорбента его сорбционные свойства снижаются. Авторы определили, что наибольшее количество циклов сорбции и десорбции, которое можно использовать для многократного восстановления одного и того же сорбента без утраты его способности к поглощению, составляет пять циклов.

Анализ применяемых методов регенерации нефтесорбентов демонстрирует отсутствие универсальных технологий. Для каждого типа сорбента, исходя из его физико-химических

свойств, разрабатываются индивидуальные способы регенерации или утилизации. Однако такие методы часто являются сложными для реализации из-за необходимости использования сложного и громоздкого оборудования, а также из-за высоких материальных затрат. Более того, в некоторых случаях регенерация не способна полностью восстановить первоначальные качественные характеристики сорбента. Также стоит отметить, что количество циклов регенерации может быть ограничено, поскольку при многократном использовании происходит износ материала сорбента или повреждение его поверхности, например в результате высокотемпературной обработки в процессе регенерации [52]. Таким образом, для снижения затрат на разработку методов регенерации следует стремиться к балансу между качеством сорбента (его нефтеемкостными характеристиками) и стоимостью процесса регенерации, которая зависит от цены исходного сырья и применяемой технологии.

Опыт получения модифицированных сорбентов нефтепродуктов в Институте химии ДВО РАН

В Инженерно-технологическом центре Института химии проводятся расчетно-экспериментальные исследования, направленные на изучение и разработку технологических процессов модификации минеральных материалов в газовых и парогазовых средах. Результаты экспериментов показали, что основными технологическими операциями при получении таких материалов являются сушка, вакуумная обработка, модификация и охлаждение. В процессе сушки и вакуумной обработки происходит десорбция молекул физически связанной воды с поверхности частиц минерального сырья. Затем поверхность частиц подвергается модифицирующей обработке, а в процессе охлаждения формируются олеофильные и гидрофобные свойства материала. Для реализации этих технологий были разработаны и испытаны различные экспериментальные установки, обеспечивающие активные и пассивные гидродинамические режимы [54, 55].

Был проведен ряд экспериментов по модификации мелкодисперсных порошков в падающем слое в противотоке газифицированного модификатора. В качестве объектов исследования использовались порошки кварца, кварцево-галенитовой руды, карбонатные порошки фракций менее 0,5 мм. Было установлено, что качество гидрофобизирующей обработки возрастает с увеличением степени предварительного высушивания материала. Для эффективного удаления с поверхности порошка свободной и физически связанной влаги испытывались установки вихревого типа, совмещающие сушку сырья в закрученном потоке теплоносителя с раздельным генерированием модифицирующего газа [55]. Важно отметить, что аппараты со взвешенным слоем материала позволяли обрабатывать преимущественно мелкозернистое сырье. Для модификации крупнозернистого сырья была разработана, испытана и использована в промышленном варианте установка, в которой сырьевой материал находился в неподвижном состоянии в кассете внутри цилиндрической рабочей камеры, высушивался закрученным газовым потоком теплоносителя и затем обрабатывался модифицирующим газом [56]. Основные стадии процесса обработки представлены на рис. 1, *а*. На установке такого типа успешно в течение длительного времени производился модифицированный сорбент нефтепродуктов на основе керамзитового гравия для очистных сооружений ряда предприятий Приморского края. Однако опыт ее эксплуатации выявил ряд технологических проблем, связанных с неравномерным прогревом материала и необходимостью использования дополнительного оборудования.

С учетом практического опыта и проведенных исследований были испытаны варианты аппаратного оформления и технологических процессов получения модифицированных сорбентов, согласно которым обработка сырья осуществляется в неподвижном слое в рабочей камере установки, при этом атмосфера газифицированного модификатора формируется непосредственно в рабочей камере (рис. 1, *б-г*).

Обработка в неподвижном слое позволяет наносить гидрофобные покрытия не только на зернистое сырье, но и на волокнистые материалы, кусковые или колотые, такие как минеральная вата, вулканический туф, кирпич и др. В экспериментах в качестве модифицирующих веществ использовались углеводороды нефтяного происхождения. Покрытие на поверхности

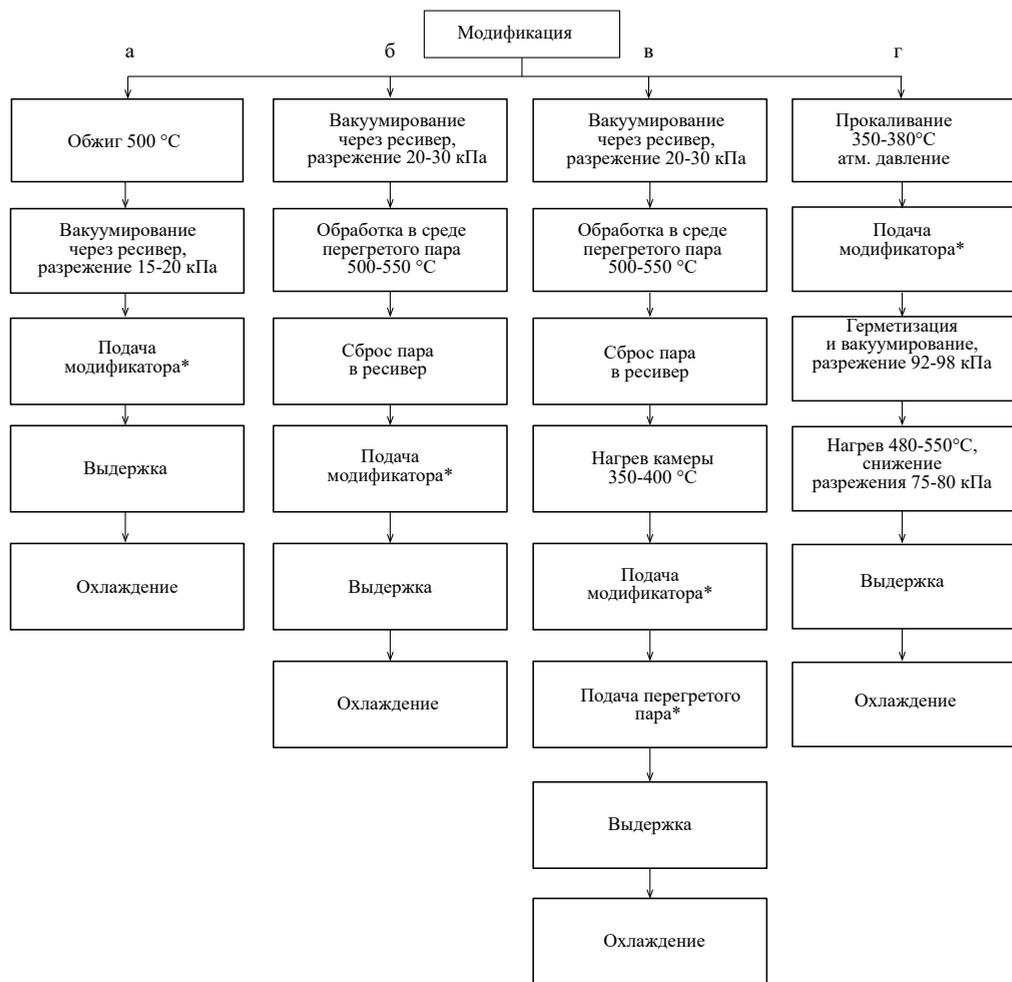


Рис. 1. Принципиальные схемы получения сорбентов методом обработки в газовой и парогазовой фазах модифицирующих веществ. Звездочкой отмечены процессы, при которых необходим контроль давления

минерального сырья формировалось в условиях перепада давления в процессе охлаждения материала [54]. Различия в режимах обработки определялись механизмом формирования покрытия на поверхности. Для высокотемпературных режимов 500–550 °С характерен каталитический крекинг, протекающий на поверхности разогретого алюмосиликатного материала (рис. 1, б). При низкотемпературных режимах 350–400 °С покрытие формируется за счет конденсации из газовой фазы (рис. 1, в). Для высокотемпературных режимов допустимо применение в качестве модификатора как тяжелых, так и среднедистиллятных нефтепродуктов, что открывает возможность использовать дизельное топливо. Для низкотемпературных режимов оптимальны тяжелые дистиллятные нефтепродукты: вакуумный газойль, печное топливо, технические масла (в том числе отработанные), парафин [57].

Существенным недостатком технологических схем, представленных на рис. 1, а–в, является образование избыточного давления на этапе обработки перегретым водяным паром и при подаче модификатора, что вызывает необходимость контроля давления в рабочей камере.

Принципиальное отличие технологической схемы (рис. 1, г) заключалось в том, что нанесение модифицирующего покрытия осуществлялось в условиях разрежения до 98 кПа. Оптимальные режимы обработки для получения качественного покрытия были установлены экспериментально. Область изменения режимных параметров, температуры и разрежения

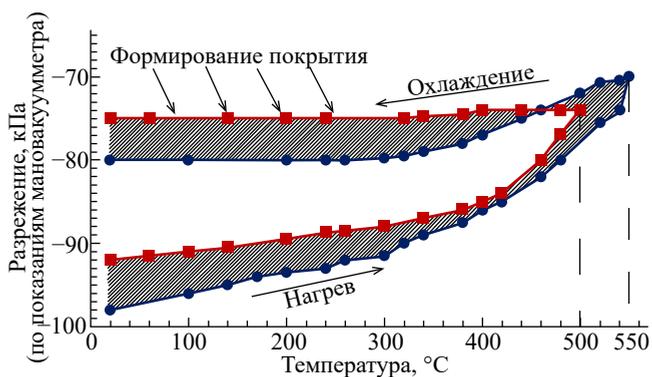


Рис. 2. Режимы термохимической модификации

в рабочей камере в зависимости от вида исходного сырья, типа модифицирующего вещества, степени загрузки установки представлены на рис. 2 (заштрихованный участок).

По указанным режимам были получены сорбенты на основе неорганических пористых алюмосиликатных материалов: керамзита фракционного состава 20–40 мм, вспученного перлита (3–4 мм), вспученного вермикулита (1,5–5 мм) и пеносиликата (2–8 мм).

В публикациях [58–60] представлены результаты анализа нового сырья для производства сорбентов нефтепродуктов – гранулированного пеносиликата, полученного при переработке отходов руды слюдяного сланца в Красноярском научном центре Сибирского отделения РАН на универсальном комплексе переработки техногенного сырья. Пеносиликатный материал состоит преимущественно из оксидов CaO , SiO_2 , Al_2O_3 . Исследования структуры показали высокую степень пористости материала, наличие развитой системы открытых и закрытых пор. Проведенные эксперименты подтвердили, что материал подвергается термохимическому модифицированию. Обработка пеносиликата в процессе модифицирования до температуры 550 °С не влияет на его пористость. Переход в кристаллическую форму происходит при нагреве выше температуры модифицирующей обработки, образование фаз зафиксировано только для образцов, обработанных при температуре 1140 °С. После модифицирования пеносиликат сохраняет аморфное состояние, что свидетельствует о его высокой активности как сорбционного материала.

Качество модифицированных сорбентов на основе керамзита, перлита, вермикулита, пеносиликата оценивали по основным свойствам: водопоглощению, сорбционной емкости, плавучести, значению статического угла смачивания на поверхности. Все полученные сорбенты показали высокую степень гидрофобности и олеофильности. Краевой угол смачивания составил для различных образцов от 90 до 147°. Подробное описание методики эксперимента и оценка погрешности измерений представлены авторами в статье [58]. На рис. 3 продемонстрированы результаты определения сорбционной емкости образцов, модифицированных мазутом марки М-100. В проведенных испытаниях в качестве модельного нефтепродукта был выбран один из основных продуктов нефтепереработки – дизельное топливо с диапазоном плотности 0,82–0,87 г/см³.

После испытаний на нефтеемкость образцы отработанных сорбентов подвергались регенерации методом термической обработки и дальнейшей реактивации сорбента в газовой фазе углеводородных соединений [61]. Разработанная авторами технологическая схема регенерации и ее аппаратурное оформление позволили за один этап обработки очистить отработанный сорбент от углеводородов и повторно его модифицировать. Регенерация осуществлялась в условиях, приближенных к условиям получения сорбента, за исключением операции прокаливания перед нанесением покрытия. В прокаливании при температурах 350–380° нет необходимости, так как отработанный сорбент изначально олеофилен и не содержит химически и механически связанной влаги. Влага, содержащаяся только в открытых порах, легко удаляется при нагреве. Результаты испытаний однократно регенериро-

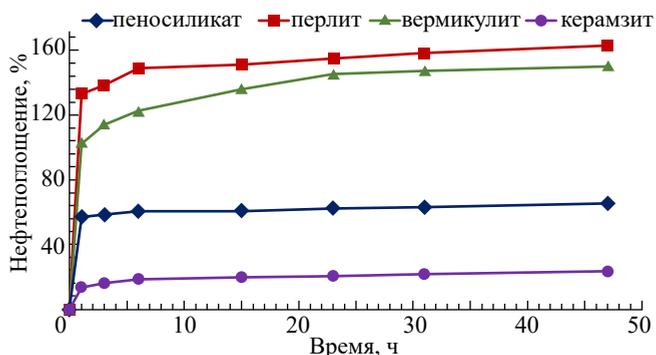


Рис. 3. Нефтепоглощающая способность модифицированных сорбентов

ванных сорбентов показали, что все основные свойства сорбентов не уступают первично модифицированным образцам.

Регенерированные сорбенты были испытаны на нефтепоглощение в течение 100 ч. Сорбционная емкость образцов на основе пеносиликата, керамзита, вермикулита изменилась незначительно. Образцы регенерированного сорбента на основе перлита через 100 ч испытаний показали снижение нефтепоглощения на 68% относительно первично модифицированных. Такое снижение нефтепоглощающей способности не связано с технологическими режимами регенерации, а обусловлено механическим разрушением сорбента при испытаниях, так как зерна вспученного перлита отличаются хрупкостью. Механическое разрушение материала приводит к изменению его пористой структуры и, соответственно, к снижению удерживающей способности регенерированного сорбента на основе перлита. Регенерированный сорбент на основе вермикулита сохраняет высокую нефтепоглощающую способность, так как в отличие от перлита гранулы вермикулита обладают упругой деформацией и не разрушаются в процессе испытаний. Объемно-пористая структура сорбента на основе пеносиликата и керамзита во время испытаний не изменилась, нефтепоглощающая способность регенерированных сорбентов практически не снизилась.

Таким образом, проведенные эксперименты на примере полученных сорбентов подтвердили преимущества технологических процессов модификации и регенерации методом обработки в газовой и парогазовой фазах углеводородных соединений.

Заключение

Современные исследования в области очистки водных объектов от нефти и нефтепродуктов обращают внимание на возможности широкого использования сорбционных методов с применением неорганических сорбентов, среди которых минеральное сырье как природного, так и искусственного происхождения является перспективным материалом для создания эффективных нефтесорбентов. Это обусловлено не только его высокой поверхностной активностью и химической стабильностью, но и доступностью по цене и экологической безопасностью. В последнее время все чаще применяются дисперсные сорбенты в форме порошка, гранул или крошки. Их модификация различными способами позволяет получить новые сорбционные материалы с улучшенными характеристиками. Сорбенты на основе минерального сырья могут использоваться для решения различных задач, таких как ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, в сорбирующих боновых заграждениях для локализации пятен разливов, в фильтрующих устройствах для очистки нефтесодержащих сточных вод.

Использование отходов промышленности и техногенных неорганических материалов для производства сорбентов нефтепродуктов является одним из важных и востребованных направлений исследований, что подтверждается публикациями последних лет. Все боль-

шее внимание уделяется разработке способов регенерации сорбентов для восстановления адсорбционных свойств и возможности повторного использования.

Среди широко применяемых методов модифицирования поверхности минерального сырья можно выделить обработку в растворах модифицирующих веществ. Обработка в растворах позволяет точно контролировать концентрацию и использовать широкий спектр модифицирующих веществ, включая органические соединения, кислоты, основания и другие реагенты. Это дает большую гибкость в выборе подходящего модификатора для конкретного применения. Публикации, посвященные обработке в газовой фазе модификаторов, встречаются реже, хотя этот подход имеет ряд преимуществ. Модифицирующие вещества, находящиеся в газовой фазе, могут проникать глубже в структуру материала. Обработка в газовой фазе обычно приводит к меньшей степени загрязнения сырья, поскольку не используются растворители, кроме того некоторые материалы могут подвергаться деградации при контакте с растворителями, поэтому обработка в газовой фазе предпочтительнее для сохранения их свойств. Однако стоит отметить, что этот метод может быть более требовательным к оборудованию и контролю условий проведения процесса.

Исследования, проведенные в Институте химии ДВО РАН, позволили разработать и успешно применить на практике ряд технологических процессов и устройств для модификации минерального сырья, в том числе техногенного, в газовой и парогазовой фазах модифицирующих веществ. Были получены гидрофобные, олеофильные, регенерируемые нефтесорбенты, соответствующие требованиям, предъявляемым к сорбентам для очистки сточных вод, а также для сбора разлитых нефтепродуктов. Эффективность разработанных методов получения сорбентов подтверждена изготовлением и успешным испытанием промышленных партий сорбирующих материалов для очистки воды от нефтепродуктов в реальных условиях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Федеральная служба государственной статистики: социально-экономическое положение России. М., 2023. 360 с. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2023.pdf> (дата обращения: 25.06.2024).
2. Постановление Правительства РФ от 31 декабря 2020 г. № 2451 (С изменениями и дополнениями от 11 декабря 2023 г.). 18 с. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202101090019?index=1> (дата обращения: 25.06.2024).
3. Sharma V., Ramish A., Sahu O. Oil spill recovery techniques in petroleum industry: a review on treatment process // *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Sciences*. 2021. N 3 (1). P. 1–5.
4. Asadpour R., Sapari N., Tuan Z., Jusoh H., Riahi A., Uka O. Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review // *Caspian Journal of Applied Sciences Research*. 2013. N 2. P. 46–58.
5. Hoang A.T., Nguyen X.P., Duong X.Q., Huynh T.T. Sorbent-based devices for the removal of spilled oil from water: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. P. 28876–28910.
6. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. Москва; Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003. 268 с.
7. Малышкина Е.С. Классификация сорбентов, используемых в технологиях очистки сточных вод от нефтепродуктов // *Градостроительство и архитектура*. 2020. Т. 10, № 3. С. 26–34.
8. Bandura L., Wozuk A., Kołodynska D., Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review // *Minerals*. 2017. Vol. 7 (3). 37.
9. Карапетян К.Г., Дорош И.В., Коршунов А.Д. Обзор неорганических сорбентов для ликвидации разливов нефти // *Южно-Сибирский научный вестник*. 2023. № 4 (50). С. 77–88.
10. Belousov P., Rumyantseva A., Kim K., Pokidko B., Milyutin V., Izosimova Y., Tyupina E. The use of natural filtration sorbents to solve the safety problems of industrial pollution facilities // *RT&A*. 2023. Vol. 18, N 5. P. 582–587.
11. Скирдин К.В., Казьмина О.В. Анализ нефтесорбентов: виды, свойства и эффективность применения // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62, № 6. С. 797–815.
12. Vasileva J.V., Vasekha M.V., Tyulyaev V.S. Evaluation of the efficiency of sorbents for accidental oil spill response in the Arctic waters // *Journal of Mining Institute*. 2023. Vol. 264. P. 856–864.

13. Pavlov A., Vasileva Z., Smirnova I. Study of sorbents of oil and oil products for emergency oil spills response in the arctic seas // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 5th International Conference "Arctic: History and Modernity" 18–19 March 2020. Saint-Petersburg, Russia, 2020. P. 012158. DOI: 10.1088/1755-1315/539/1/012158.
14. Губкина Т.Г., Беляевский А.Т., Маслобоев В.А. Способы получения гидрофобных сорбентов нефти модификацией поверхности вермикулита органосилоксанами // Вестник МГТУ. 2011. Т. 14, № 4. С. 767–773.
15. Фокина Н.В. Перспективы использования сорбентов различной модификации при очистке природных сред от нефтепродуктов в условиях Кольского Севера // Вестник МГТУ. 2019. Т. 22, № 1. С. 101–108.
16. Гусев Г.И., Гушин А.А., Гордина Н.Е., Мельников А.А., Шильке М.А. Очистка сточных вод, содержащих нефтепродукты, сорбентом вермикулитом // Инновационные технологии защиты окружающей среды в современном мире: материалы Всероссийской научной конференции с международным участием молодых ученых и специалистов. Казань, 2021. С. 124–129.
17. Nguyen D., Bui T., Cho Y., Kim Y. Preparation of a highly porous clay-based absorbent for hazard spillage mitigation via two-step expansion of vermiculite // Minerals. 2021. Vol. 11, N 12. 1371.
18. Способ получения сорбентов для очистки воды от органических примесей: пат. 2206393 РФ / Шапкин Н.П., Постойкин В.В., Завьялов Б.Б., Нгуен Т.Н., Левчук Е.П., Кондратюк В.А.; заявл. 27.08.2001; опубл. 20.06.2003, Бюл. № 17.
19. Нифталиев С.И., Перегудов Ю.С., Мокшина Н.Я., Мэжри Р., Саранов И.А. Влияние термической активации глауконита на его влаго- и нефтеемкость // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23, № 7. С. 42–47.
20. Перегудов Ю.С., Горбунова Е.М., Мэжри Р., Нифталиев С.И. Сорбционные свойства модифицированного глауконита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 1, № 1. С. 51–59.
21. Peregudov Yu. S., Mejrí R., Gorbunova E. M., Niftaliev S. I. Glauconite-based sorbents for skimming oil and oil products // Condensed Matter and Interphases. 2020. Vol. 22, N 2. P. 257–265.
22. Бузаева М.В., Бульжев Е.М., Гусева И.Т., Климов Е.С. Очистка сточных вод от нефтепродуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2011. № 4. С. 125–127.
23. Akpomie K.G., Onyeabo C.F., Ezeofor C.C., Ani J.U., Eze S.I. Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation // Journal of African Earth Sciences. 2019. Vol. 155. P. 118–123.
24. Шачнева Е.Ю. Получение сорбентов на основе минерального сырья // Журнал Белорусского государственного университета. Экология. 2022. № 2. С. 66–74.
25. Пестова Н.Ю. Система очистки нефтесодержащих вод с помощью керамзита // Евразийский союз ученых (ЕСУ). Химические науки. 2016. Т. 6, № 27. С. 118–120.
26. Pouraminia M., Torabiana A., Tehrani F. Application of lightweight expanded clay aggregate as sorbent for crude oil cleanup // Desalination and Water Treatment. 2019. Vol. 160. P. 366–367.
27. Ryu C., Yeo S. Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2010. Vol. 16, Issue 3. P. 441–447.
28. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н. Монтмориллонитовые сорбенты нефтепродуктов // Вестник науки и образования. 2017. № 10. С. 20–24.
29. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н., Чириков С.И. Сравнительная оценка структуры частиц и адсорбционных свойств шунгита и бентонита // Вестник науки и образования. 2015, № 9 (11). С. 20–23.
30. Корнев В.А., Рыбаков Ю.Н. Минеральные порошкообразные сорбенты типа бентонита для устранения разливов жидких нефтепродуктов в зонах перекачивания и хранения топлива // Проблемы современной науки и образования. 2015. № 12 (42). С. 79–83.
31. Мазлова Е.А., Мерициди И.А., Блиновская Я.Ю., Размахнин К.К., Куликова О.А. Преимущества и недостатки нефтяных сорбентов для ликвидации разливов на акватории в условиях низких температур // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2020. № 6 (297). С. 55–60.
32. Обуздина М.В. Природные и модифицированные цеолиты как адсорбенты нефтепродуктов из промышленных сточных вод // Вестник ИрГТУ. 2010. № 4 (44). С. 104–110.
33. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механохимическая модификация цеолитовых пород полиакриламидом для получения нефтесорбентов // Неорганические материалы. 2023. Т. 59, № 10. С. 1164–1176.

34. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механохимическое модифицирование цеолитовых пород поливиниловым спиртом для повышения их нефтеемкости // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 12. С. 1383–1395.
35. Варданян М.А. Гидрофобизация вспученного перлита синтетическими полимерными материалами и изучение его сорбционных свойств // Вода и экология. 2017. № 2. С. 50–59.
36. Устройство для гидрофобизации порошкообразных материалов: пат. 2544699 РФ / Чернов М.А., Замахаев Ю.В., Колосов Г.Г., Гилева Л.И., Сагитова Н.З.; заявл. 02.09.2013; опубл. 20.03.2015, Бюл. № 8.
37. Способ получения сорбентов для жидких углеводородов: пат. 2340393 РФ / Шведчиков Г.В.; заявл. 10.02.2008; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 34.
38. Gürsoya M., Karaman M. Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization // Chemical Engineering Journal. 2016. Vol. 284. P. 343–350.
39. Месяц С.П., Остапенко С.П. Изменение морфологии поверхности вермикулита для получения сорбентов нефти на его основе // Вестник МГТУ. 2009. Т. 12, № 4. С. 747–750.
40. Кружалов А.В., Ромаденкина С.Б., Решетов В.А., Щипанова М.В. Способы получения гидрофобных сорбентов из природных материалов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 39–42.
41. Везенцев А.И., Нгуен Х.Т., Соколовский П.В., Буханов В.Д., Милютин В.В., Конькова Т.В., Алехина М.Б. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 127–133.
42. Перегудов Ю.С. Магнитные нефтяные сорбенты на основе техногенных и природных неорганических материалов // Экология и промышленность России. 2021. Т. 25, № 2. С. 34–40.
43. Калинина Е.В., Глушанкова И.С., Рудакова Л.В. Модификация шламов содового производства для получения нефтяных сорбентов // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 2. С. 79–86.
44. Николаева Л.А. Очистка сточных вод ТЭС от нефтепродуктов гидрофобным карбонатным шламом // Теплоэнергетика. 2020. № 10. С. 79–85.
45. Pabis-Mazgaj E., Pichniarczyk P., Stempkowska A., Gawenda T. Possibility of using natural zeolite waste granules obtained by pressure agglomeration as a sorbent for petroleum substances from paved surfaces // Materials. 2022. N 15 (19). 6871.
46. Araslanova L, Kuznetsova E., Tuktarova I., Nazarov A. Development of oil product contaminated wastewater treatment technology using sorbents based on mining waste // International Conference on Efficient Production and Processing (E3S Web of Conferences). 2020. Vol. 161. 01030.
47. Самодолова О.А., Ульрих Д.В., Лонзингер Т.М., Денисов С.Е. Использование пеностекла (гранулированного) в очистке городских поверхностных сточных вод // Строительство: наука и образование. 2023. Т. 13, вып. 2. С. 131–143.
48. Kogan V.E., Zgonnik P.V., Shakhparonova T.S., Sobianina D.O., Suvorova Z.V. The physicochemical bases of oil and oil products absorption by glassy sorbents // Rasayan Journal of Chemistry. 2021. Vol. 14, N 3. С. 2006–2016.
49. Дидковский А.А. Методы регенерации сорбентов // Современные наукоемкие технологии. 2014. Т. 5, № 2. С. 101–102.
50. Шевцов М.Н., Бобровникова М.Ю., Еркович О.А. Современные технологии защиты водных ресурсов от загрязнений нефтегазового производства // Дальний Восток: проблемы развития архитектурно-строительного комплекса. 2019. № 1/2. С. 533–536.
51. Долина Л.Ф. Современная технология и сооружения для очистки нефтесодержащих сточных вод. Днепропетровск: Континент, 2005. 296 с.
52. Podvyaznikov M.L., Samonin V.V., Shevkina A.Yu., Chentsov M.S., Ivachev Yu.Yu. New generation sorption systems // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2010. Vol. 44. P. 485–490.
53. Гусев Г.И., Гущин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Шаранов А.В. Воздействие диэлектрического барьерного разряда на диатомит, загрязненный нефтепродуктами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21, № 1. С. 60–68.
54. Tsybulskaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A. Development of technology of producing the hydrophobic aluminosilicate sorbents for cleaning of water objects from organic pollutions // Procedia Environmental Science, Engineering and Management. 2019. Vol. 6, N 4. P. 535–545.
55. Tsybulskaya O.N., Yudakov A.A., Ksenik T.V. Intercomponent mass transfer in swirling gas-dispersion flow with counterflow of components // International Journal of Energy for a Clean Environment. 2016. N 17. P. 241–259.

56. Yudakov A., Ksenik T., Tsybul'skaya O., Kisel A. Instrumentation and features of producing the oleophilic sorbent on the perlite basis // *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*. 2021. Vol. 8, N 1. С. 103–113.

57. Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлёв И.Ю., Перфильев А.В., Ярусова С.Б., Юдаков А.А. Газофазная тонкослойная гидрофобизация алюмосиликатов в газовой среде углеводородов // *Химическая технология*. 2019. Т. 20, № 14. С. 647–651.

58. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Pavlov M.V., Pavlov V.F. The research on the sorption properties of the x-ray amorphous silica foam // *Environmental Technology and Innovation*. 2021. Vol. 23. С. 101567.

59. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Кисель А.А., Павлов В.Ф. Экспериментальное получение олеофильных материалов на основе отходов рудного сырья // *Вестник ДВО РАН*. 2020. № 6 (214). С. 99–108.

60. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Кисель А.А., Павлов В.Ф. Модифицированные сорбенты из пеносиликатов. Кинетические особенности нефтепоглощения // *Вестник ДВО РАН*. 2022. № 6 (214). С. 122–134.

61. Цыбульская О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А. Регенерация олеофильных алюмосиликатных сорбентов: технологический процесс, аппаратурное оформление. *Вестн. ДВО РАН*. 2023. № 6 (232). С. 124–134.

REFERENCES

1. Federal'naya sluzhba gosudarstvennoy statistiki: Sotsial'no-ekonomicheskoye polozheniye Rossii = [Federal State Statistics Service: Socio-economic situation in Russia]. Moscow; 2023. 360 s. URL: <https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/osn-12-2023.pdf> (data obrashcheniya: 25.06.2024). (In Russ.).

2. Postanovleniye Pravitel'stva RF ot 31 dekabrya 2020 g. N 2451 (S izmeneniyami i dopolneniyami ot 11 dekabrya 2023 g.) = [Decree of the Government of the Russian Federation of December 31, 2020 N 2451 (As amended and supplemented on December 11, 2023)]. 2020. 18 s. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202101090019?index=1> (data obrashcheniya: 25.06.2024). (In Russ.).

3. Sharma V., Ramish A., Sahu O. Oil spill recovery techniques in petroleum industry: A review on treatment process. *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Sciences*. 2021;3(1):1–5.

4. Asadpour R., Sapari N., Tuan Z., Jusoh H., Riahi A., Uka O. Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review. *Caspian Journal of Applied Sciences Research*. 2013;(2):46–58.

5. Hoang A.T., Nguyen X.P., Duong X.Q., Huynh T.T. Sorbent-based devices for the removal of spilled oil from water: A review. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28:28876–28910.

6. Kamenshchikov F.A., Bogomol'nyy Ye.I. Neftyanyye sorbenty = [Oilsorbents]. Moskva; Izhevsk: Institut Komp'yuternykh Issledovaniy; 2003. 268 s. (In Russ.).

7. Malyshkina E.S. Klassifikatsiya sorbentov, ispol'zuyemykh v tekhnologiyakh ochistki stochnykh vod ot nefteproduktov = [Classification of sorbents used in wastewater treatment technologies from petroleum products]. *Gradostroitel'stvo i Arkhitektura*. 2020;10(3):26–34. (In Russ.).

8. Bandura L., Wozzuk A., Kołodynska D., Franus W. Application of Mineral Sorbents for Removal of Petroleum Substances: A Review. *Minerals*. 2017;7(3). 37.

9. Karapetyan K.G., Dorosh I.V., Korshunov A.D. Obzor neorganicheskikh sorbentov dlya likvidatsii razlivov nefti = [Review of inorganic sorbents for oil spill response]. *Yuzhno-Sibirskiy Nauchnyy Vestnik*. 2023;50(4):77–88. (In Russ.).

10. Belousov P., Rumyantseva A., Kim K., Pokidko B., Milyutin V., Izosimova Y., Tyupina E. The use of natural filtration sorbents to solve the safety problems of industrial pollution facilities. *RT&A*. 2023;18(5):582–587.

11. Skirdin K.V., Kaz'mina O.V. Analiz neftesorbentov: vidy, svoystva i effektivnost' primeneniya = [Analysis of oil sorbents: types, properties and effectiveness of use]. *Neftekhimiya*. 2022;62(6):797–815. (In Russ.).

12. Vasileva J.V., Vasekha M.V., Tyulyaev V.S. Evaluation of the efficiency of sorbents for accidental oil spill response in the Arctic waters. *Journal of Mining Institute*. 2023;264:856–864.

13. Pavlov A., Vasileva Z., Smirnova I. Study of sorbents of oil and oil products for emergency oil spills response in the arctic seas. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 5th International Conference "Arctic: History and Modernity" 18-19 March 2020, Saint-Petersburg, Russia*. 2020. 012158. DOI: 10.1088/1755-1315/539/1/012158.

14. Gubkina T.G., Belyayevskiy A.T., Masloboyev V.A. Sposoby polucheniya gidrofobnykh sorbentov nefi modifikatsiyey poverkhnosti vermikulita organosiloksanami = [Methods for producing hydrophobic oil sorbents by modifying the surface of vermiculite with organosiloxanes]. *Vestnik MGTU*. 2011;14(4):767–773. (In Russ.).
15. Fokina N.V. Perspektivy ispol'zovaniya sorbentov razlichnoy modifikatsii pri ochistke prirodnykh sred ot nefteproduktov v usloviyakh Kol'skogo Severa = [Prospects for the use of sorbents of various modifications when purifying natural environments from petroleum products in the conditions of the Kola North]. *Vestnik MGTU*. 2019;22(1):101–108. (In Russ.).
16. Gusev G.I., Gushchin A.A., Gordina N.E., Mel'nikov A.A., Shil'ke M.A. Ochistka stochnykh vod, soderzhashchikh nefteprodukty, sorbentom vermikulitom = [Treatment of wastewater containing petroleum products with vermiculite sorbent]. In: *Innovatsionnyye tekhnologii zashchity okruzhayushchey sredy v sovremennom mire: materialy Vserossiyskoy nauchnoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem molodykh uchenykh i spetsialistov*. Kazan'; 2021. S. 124–129. (In Russ.).
17. Nguyen D.C., Bui T.T., Cho Y.B., Yong Shin Kim Y.S. Preparation of a highly porous clay-based adsorbent for hazard spillage mitigation via two-step expansion of vermiculite. *Minerals*. 2021;11(12). 1371.
18. Shapkin N.P., Postoykin V.V., Zav'yalov B.B., Nguyen T.N., Levchuk E.P., Kondratyuk V.A. Sposob polucheniya sorbentov dlya ochistki vody ot organicheskikh primesey: pat. 2206393 RF; zayavl. 27.08.2001; opubl. 20.06.2003, Byul. N 17. (In Russ.).
19. Niftaliyev S.I., Peregudov Yu.S., Mokshina N.Ya., Mezhri R., Saranov I.A. Vliyaniye termicheskoy aktivatsii glaukonita na yego vlago- i nefteyomkost' = [The influence of thermal activation of glauconite on its moisture and oil capacity]. *Ekologiya i Promyshlennost' Rossii*. 2019;23(7):42–47. (In Russ.).
20. Peregudov Yu.S., Gorbunova E.M., Mezhri R., Niftaliyev S.I. Sorbtionnyye svoystva modifitsirovannogo glaukonita = [Sorptions properties of modified glauconite]. *Sorbtionnyye i Khromatograficheskiye Protsessy*. 2021;1(1):51–59. (In Russ.).
21. Peregudov Yu.S., Mejri R., Gorbunova E.M., Niftaliyev S.I. Glauconite-based sorbents for skimming oil and oil products. *Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(2):257–265.
22. Buzayeva M.V., Bulyzhev E.M., Guseva I.T., Klimov E.S. Ochistka stochnykh vod ot nefteproduktov na modifitsirovannom diatomite i regeneratsiya sorbenta = [Wastewater treatment from petroleum products using modified diatomite and sorbent regeneration]. *Izvestiya Vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Tekhnicheskkiye Nauki*. 2011;(4):125–127. (In Russ.).
23. Akpomie K.G., Onyeabo C.F., Ezeofor C.C., Ani J.U., Eze S.I. Natural aluminosilicate clay obtained from south-eastern Nigeria as potential sorbent for oil spill remediation. *Journal of African Earth Sciences*. 2019;(155):118–123.
24. Shachneva E.Yu. Polucheniye sorbentov na osnove mineral'nogo syr'ya = [Preparation of sorbents based on mineral raw materials]. *Zhurnal Belorusskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Ekologiya*. 2022;(2):66–74. (In Russ.).
25. Pestova N.Yu. Sistema ochistki neftesoderzhashchikh vod s pomoshchi keramzita = [Oily water purification system using expanded clay]. *Yevraziyskiy Soyuz Uchenykh (YeSU). Khimicheskkiye Nauki*. 2016;6(27):118–120. (In Russ.).
26. Pouraminia M., Torabiana A., Tehrani F. Application of lightweight expanded clay aggregate as sorbent for crude oil cleanup. *Desalination and Water Treatment*. 2019;160:366–367.
27. Ryu C., Yeo S. Vapor phase adsorption of trichloroethane using organically modified montmorillonite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010;16(3):441–447.
28. Kornev V.A., Rybakov Yu.N. Montmorillonitovyye sorbenty nefteproduktov = [Montmorillonite sorbents for petroleum products]. *Vestnik Nauki i Obrazovaniya*. 2017;(10):20–24. (In Russ.).
29. Kornev V.A., Rybakov Yu.N., Chirikov S.I. Sravnitel'naya otsenka struktury chastits i adsorbtsionnykh svoystv shungita i bentonita = [Comparative assessment of particle structure and adsorption properties of shungite and bentonite]. *Vestnik Nauki i Obrazovaniya*. 2015;9(11):20–23. (In Russ.).
30. Kornev V.A., Rybakov Yu.N. Mineral'nyye poroshkoobraznyye sorbenty tipa bentonita dlya us-traneniya razlivov zhidkikh nefteproduktov v zonakh perekachivaniya i khraneniya topliva = [Mineral powder sorbents such as bentonite for eliminating spills of liquid petroleum products in areas of fuel pumping and storage]. *Problemy Sovremennoy Nauki i Obrazovaniya*. 2015;12(42):79–83. (In Russ.).
31. Mazlova E.A., Meritsidi I.A., Blinovskaya Ya. Yu., Raznakhnin K.K., Kulikova O.A. Preimushchestva i nedostatki neftyanykh sorbentov dlya likvidatsii razlivov na akvatorii v usloviyakh nizkikh temperatur = [Advantages and disadvantages of oil sorbents for liquidation of spills in water areas at low temperatures]. *Zashchita Okruzhayushchey Sredy v Neftegazovom Komplekse*. 2020;6(297):55–60. (In Russ.).

32. Obuzdina M.V. Prirodnyye i modifitsirovannyye tseolity kak adsorbenty nefteproduktov iz promyshlennykh stochnykh vod = [Natural and modified zeolites as adsorbents for oil products from industrial wastewater]. *Vestnik IrGTU*. 2010;4(44):104–110. (In Russ.).
33. Dabizha O.N., Khamova T.V., Shilova O.A. Mekhanokhimicheskaya modifikatsiya tseolitovykh porod poliakrilamidom dlya polucheniya neftesorbentov = [Mechanochemical modification of zeolite rocks with polyacrylamide to obtain oil sorbents]. *Neorganicheskiye Materialy*. 2023;59(10):1164–1176. (In Russ.).
34. Dabizha O.N., Khamova T.V., Shilova O.A. Mekhanokhimicheskoye modifitsirovaniye tseolitovykh porod polivinilovym spirtom dlya povysheniya ikh nefteyemkosti = [Mechanochemical modification of zeolite rocks with polyvinyl alcohol to increase their oil capacity]. *Neorganicheskiye Materialy*. 2022;58(12):1383–1395. (In Russ.).
35. Vardanyan M.A. Gidrofobizatsiya vspuchennogo perlita sinteticheskimi polimernymi materialami i izucheniye yego sorbtionnykh svoystv = [Hydrophobization of expanded perlite with synthetic polymeric materials and study of its sorption properties]. *Voda i Ekologiya*. 2017;(2):50–59. (In Russ.).
36. Chernov M.A., Zamakhayev Yu.V., Kolosov G.G., Gileva L.I., Sagitova N.Z. Ustroystvo dlya gidrofobizatsii poroshkoobraznykh materialov: pat. 2544699 RF; zayavl. 02.09.2013; opubl. 20.03.2015, Byul. N 8. (In Russ.).
37. Shvedchikov G.V. Sposob polucheniya sorbentov dlya zhidkikh uglevodorodov: pat. 2340393 RF; zayavl. 10.02.2008; opubl. 10.12.2008, Byul. N 34. (In Russ.).
38. Gürsoya M., Karaman M. Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization. *Chemical Engineering Journal*. 2016;284:343–350.
39. Mesyats S.P., Ostapenko S.P. Izmeneniye morfologii poverkhnosti vermikulita dlya polucheniya sorbentov nefi na ego osnove = [Changing the morphology of the vermiculite surface to obtain oil sorbents based on it]. *Vestnik MGTU*. 2009;12(4):747–750. (In Russ.).
40. Kruzhalov A.V., Romadenkina S.B., Reshetov V.A., Shchipanova M.V. Sposoby polucheniya gidrofobnykh sorbentov iz prirodnykh materialov = [Methods for producing hydrophobic sorbents from natural materials]. *Izv.Sarat. Un-ta. Nov. Ser. Ser. Khimiya. Biologiya. Ekologiya*. 2014;14(2):39–42. (In Russ.).
41. Vezentsev A.I., Nguyen Kh.T., Sokolovskiy P.V., Bukhanov V.D., Milyutin V.V., Kon'kova T.V., Alekhina M.B. Kompozitsionnyy sorbent na osnove mineral'nogo i rastitel'nogo syr'ya = [Composite sorbent based on mineral and plant raw materials]. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protsessy*. 2015;15(1):127–133. (In Russ.).
42. Peregudov Yu.S. Magnitnyye neftyanyye sorbenty na osnove tekhnogennykh i prirodnykh neorganicheskikh materialov = [Magnetic oil sorbents based on technogenic and natural inorganic materials]. *Ekologiya i Promyshlennost' Rossii*. 2021;25(2):34–40. (In Russ.).
43. Kalinina E.V., Glushankova I.S., Rudakova L.V. Modifikatsiya shlamov sodovogo proizvodstva dlya polucheniya neftyanykhs orbentov = [Modification of soda production sludge to obtain oil sorbents]. *Teoreticheskaya i Prikladnaya Ekologiya*. 2018;(2):79–86. (In Russ.).
44. Nikolayeva L.A. Ochistka stochnykh vod TES ot nefteproduktov gidrofobnym karbonatnym shlamom = [Treatment of wastewater from thermal power plants from oil products using hydrophobic carbonate sludge]. *Teploenergetika*. 2020;(10):79–85. (In Russ.).
45. Pabis-Mazgaj E., Pichniarczyk P., Stempkowska A., Gawenda T. Possibility of using natural zeolite waste granules obtained by pressure agglomeration as a sorbent for petroleum substances from paved surfaces. *Materials*. 2022;15(19). 6871.
46. Araslanova L., Kuznetsova E., Tuktarova I., Nazarov A. Development of oil product contaminated wastewater treatment technology using sorbents based on mining waste. *International Conference on Efficient Production and Processing (E3S Web of Conferences)*. 2020;161. 01030.
47. Samodolova O.A., Ul'rikh D.V., Lonzing T.M., Denisov S.E. Ispol'zovaniye penostekla (granulirovannogo) v ochistke gorodskikh poverkhnostnykh stochnykh vod = [Use of foam glass (granular) in the treatment of municipal surface wastewater]. *Stroitel'stvo: Nauka i Obrazovaniye*. 2023;13(2):131–143. (In Russ.).
48. Kogan V.E., Zgonnik P.V., Shakhparonova T.S., Sobianina D.O., Suvorova Z.V. The physicochemical bases of oil and oil products absorption by glassy sorbents. *Rasayan Journal of Chemistry*. 2021;14(3):2006–2016.
49. Didkovskiy A.A. Metody regeneratsii sorbentov = [Methods for regeneration of sorbents]. *Sovremennyye Naukoyemkiye Tekhnologii*. 2014;5(2):101–102. (In Russ.).
50. Shevtsov M.N., Bobrovnikova M.Yu., Yerkovich O.A. Sovremennyye tekhnologii zashchity vodnykh resursov ot zagryazneniy neftegazovogo proizvodstva = [Modern technologies for protecting water resources

from oil and gas production pollution]. *Dal'niy Vostok: Problemy Razvitiya Arkhitekturno-Stroitel'nogo Kompleksa*. 2019;(1/2):533–536. (In Russ.).

51. Dolina L.F. Sovremennaya tekhnologiya i sooruzheniya dlya ochistki neftesoderzhashchikh stochnykh vod = [Modern technology and facilities for treating oily wastewater]. Dnepropetrovsk: Kontinent; 2005. 296 s. (In Russ.).

52. Podvyaznikov M.L., Samonin V.V., Shevkina A.Yu., Chentsov M.S., Ivachev Yu.Yu. New generation sorption systems. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2010;(44):485–490.

53. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Sharanov A.V. Vozdeystviye dielektricheskogo bar'yernogo razryada na diatomit, zagryaznennyy nefteproduktami = [Impact of dielectric barrier discharge on diatomite contaminated with petroleum products]. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protssy*. 2021;21(1):60–68. (In Russ.).

54. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A. Development of technology of producing the hydrophobic aluminosilicate sorbents for cleaning of water objects from organic pollutions. *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*. 2019;6(4):535–545.

55. Tsybul'skaya O.N., Yudakov A.A., Ksenik T.V. Intercomponent mass transfer in swirling gas-dispersion flow with counterflow of components. *International Journal of Energy for a Clean Environment*. 2016;(17):241–259.

56. Yudakov A., Ksenik T., Tsybul'skaya O., Kisel A. Instrumentation and features of producing the oleophilic sorbent on the perlite basis. *Procedia Environmental Science, Engineering and Management*. 2021;8(1):103–113.

57. Volkov D.A., Chirikov A.Yu., Buravlov I.Yu., Perfilev A.V., Yarusova S.B., Yudakov A.A. Gazofaznaya tonkosloynaya gidrofobizatsiya alyumosilikatov v gazovoy srede uglevodorodov = [Gas-phase thin-layer hydrophobization of aluminosilicates in a gaseous medium of hydrocarbons]. *Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2019;20(14):647–651. (In Russ.).

58. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Pavlov M.V., Pavlov V.F. The research on the sorption properties of the x-ray amorphous silica foam. *Environmental Technology and Innovation*. 2021;(23):101567.

59. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A., Pavlov V.F. Eksperimental'noye polucheniye oleofil'nykh materialov na osnove otkhodov rudnogo syr'ya = [Experimental production of oleophilic materials based on ore waste]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2020;6:99–108. (In Russ.).

60. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A., Kisel A.A., Pavlov V.F. Modifitsirovannyye sorbenty iz penosilikatov. Kineticheskiye osobennosti neftepgloshcheniya = [Modified sorbents from foam silicates. Kinetic features of oil absorption]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):122–134. (In Russ.).

61. Tsybul'skaya O.N., Ksenik T.V., Yudakov A.A. Regeneratsiya oleofil'nykh alyumosilikatnykh sorbentov: tekhnologicheskyy protsess, apparaturnoye oformleniye = [Regeneration of oleophilic aluminosilicate sorbents: technological process, instrumentation]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2023;6:124–134. (In Russ.).

Обзорная статья
УДК 544.4
DOI: 10.31857/S0869769824060093
EDN: HSLBJF

Моделирование сорбционных равновесий: современное состояние и перспективы развития моделей сорбции на неоднородных сорбентах

А. П. Голиков, И. А. Малахова, С. Ю. Братская[✉]

Алексей Петрович Голиков
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
glk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5306-2542>

Ирина Александровна Малахова
кандидат химических наук, младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
newira94@gmail.com

Светлана Юрьевна Братская
доктор химических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sbratska@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

Аннотация. Адсорбция долгие годы остается одним из наиболее универсальных и экономически рентабельных подходов к очистке вод различного состава и извлечению ценных компонентов из технологических растворов. Помимо аффинности, селективности и высокой сорбционной емкости большое значение имеют кинетические характеристики сорбентов, поскольку они определяют производительность как промышленных сорбционных колонн, так и малогабаритных точечных фильтров, работающих при высоких скоростях потока. В данном обзоре обсуждается современное состояние методов моделирования динамики сорбции и новый подход к анализу сорбционных равновесий с использованием разработанной в ИХ ДВО РАН модели распределения констант скоростей (РКС) сорбции/десорбции на неоднородных сорбентах для предиктивного моделирования выходных кривых сорбции на основании кинетических параметров сорбционных центров (функций РКС), рассчитанных из экспериментальных данных, полученных в статических условиях. На примере супермакропористых сорбентов на основе полиэтиленimina показано, как модель РКС и ее варианты, учитывающие диффузионные ограничения и присутствие в растворе комплексообразователей, может применяться для оптимизации условий извлечения ионов металлов и их разделения за счет разной скорости сорбции в динамических условиях.

Ключевые слова: сорбция, кинетика, уравнение Ленгмюра, предиктивное моделирование

Для цитирования: Голиков А.П., Малахова И.А., Братская С.Ю. Моделирование сорбционных равновесий: современное состояние и перспективы развития моделей сорбции на неоднородных сорбентах // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 127–143. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060093>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2022-0002).

Review article

Modeling of sorption equilibria: state of the art and prospects of models development for heterogeneous sorbents

A. P. Golikov, I. A. Malakhova, S. Yu. Bratskaya

Alexey P. Golikov

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
glk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5306-2542>

Irina A. Malakhova

Candidate of Sciences in Chemistry, Junior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
newira94@gmail.com

Svetlana Yu. Bratskaya

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sbratska@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

Abstract. For many years, adsorption remains one of the most universal and cost-effective approaches to purifying waters of various compositions and extracting valuable components from technological solutions. In addition to affinity, selectivity, and high sorption capacity, the kinetic characteristics of sorbents are of great importance, since they determine the productivity of both industrial sorption columns and small point-of-use filters operating at high flow rates. This review discusses the current state of the art in modeling sorption dynamics and a new approach to analysis of sorption equilibria using the model of sorption/desorption rate constants distribution (RCD) for heterogeneous sorbents developed at the Institute of Crystallography FEB RAS for predictive modeling of breakthrough curves based on the kinetic parameters of sorption centers (RCD functions) calculated from experimental data obtained under static conditions. Using as the example supermacroporous sorbents based on polyethyleneimine, it was shown how the RCD model and its variants, which take into account diffusion limitations and the presence of complexing agents, can be used to optimize conditions for the metal ions concentration and separation under dynamic conditions.

Keywords: sorption, kinetics, Langmuir equation, predictive modeling

For citation: Golikov A.P., Malakhova I.A., Bratskaya S.Yu. Modeling of sorption equilibria: state of the art and prospects of models development for heterogeneous sorbents. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):127–143. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060093>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FWFN (0205)-2022-0002).

Введение

Адсорбция долгие годы остается одним из наиболее универсальных и экономически рентабельных подходов к очистке вод различного состава и извлечению ценных компонентов из технологических растворов. Несмотря на наличие огромного спектра коммерчески доступных сорбентов, ежегодно публикуются статьи по синтезу новых ионообменных материалов, получению нано- и биосорбентов [1–4]. В то же время исследования сорбционных характеристик этих материалов в научных публикациях часто очень поверхностны и недостаточны для оценки преимуществ новых материалов перед уже известными, а также возможности их применения в реальных процессах в динамических условиях. В большинстве исследований кинетика сорбции, влияющая на форму выходной кривой в условиях реальных процессов в сорбционных колонках, исследуется в статическом режиме [5] с применением феноменологических моделей, основной целью которых является максимально близкое описание формы кинетической кривой с использованием ограниченного набора подгоночных параметров, часто не имеющих физического смысла [5, 6]. Эта информация используется для выявления механизма сорбции и лимитирующей стадии сорбции, но крайне редко для моделирования сорбции в динамических условиях при произвольных параметрах колонки и концентрации адсорбата. Для масштабирования процесса и оптимизации эксплуатационных параметров в реальных сорбционных процессах обычно проводят серию экспериментов в динамических условиях. Несмотря на то что различные сорбционные модели широко используются для уменьшения количества этих трудоемких и дорогих экспериментов [7, 8], наиболее привлекательным подходом к минимизации времени и затрат при проектировании сорбционных систем является использование предиктивных моделей, позволяющих на основании параметров сорбционных равновесий, рассчитанных из кинетических кривых в статических условиях, предсказать форму выходных кривых в широком диапазоне параметров (концентрации компонентов, скорости потока, геометрии сорбционных колонок) с использованием моделей динамики сорбции [8–10].

В данном обзоре обсуждается современное состояние методов моделирования динамики сорбции и новый подход к анализу сорбционных равновесий с использованием разработанной в ИХ ДВО РАН модели распределения констант скоростей (РКС) сорбции/десорбции на неоднородных сорбентах для предиктивного моделирования выходных кривых сорбции на основании кинетических параметров сорбционных центров (функций РКС), рассчитанных из экспериментальных данных, полученных в статических условиях.

1. Современное состояние моделирования динамики сорбции

Дифференциальное уравнение материального баланса для колонки с фиксированным слоем сорбента можно записать следующим образом:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho \frac{\partial Q}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (1)$$

где u – линейная скорость потока, C – концентрация адсорбата в растворе, z – координата по оси колонки, τ – время, ε – доля порового пространства в колонке, ρ – плотность сорбента, Q – содержание адсорбата в сорбенте, D_L – коэффициент продольной диффузии.

Как диффузионно-, так и реакционно-контролируемые модели кинетики сорбции ($\partial Q/\partial \tau$), детально рассмотренные в обзорах [5, 6], могут быть использованы в предиктивном моделировании динамики сорбции [8–10] по уравнению (1).

В большинстве случаев сорбция на гранулированных материалах описывается как трехступенчатый процесс, который включает 1) диффузию адсорбата из объема раствора к внешней поверхности гранулы сорбента (внешняя или пленочная диффузия); 2) диффузию в гранулу с внешней поверхности и внутри гранулы (внутренняя диффузия); 3) химическое связывание адсорбата сорбционным центром. Для упрощения анализа кинетических кри-

вых обычно предполагается, что только одна из этих стадий является лимитирующей, что позволяет применять диффузионно- или реакционно-контролируемые модели, подробно рассмотренные недавно в обзорах [5, 6].

Реакционно-контролируемые модели, модель псевдопервого порядка Лагергрена (ППП) и модель псевдовторого порядка (ПВП), модель Еловича и их вариации [11, 12] обычно подвергаются критике за узкий концентрационный диапазон применимости, ограниченный областью Генри и низкими степенями заполнения поверхности [5, 13], что не позволяет прогнозировать максимальную сорбционную емкость материалов и, следовательно, моделировать выходную кривую сорбции в колонке. В меньшем количестве публикаций кинетическая кривая рассматривается как сумма фрагментов с различными лимитирующими стадиями, для каждого из которых применяется своя кинетическая модель [5, 13, 14]. Однако из-за большого числа параметров, влияющих на форму кинетической кривой, ограниченной точности и полноты экспериментальных данных очень трудно различить химические и диффузионные вклады [5, 13, 15]. Таким образом, ни один из этих подходов не предоставляет достоверной информации о механизме сорбции, давая параметры, зависящие в значительной степени от экспериментальных условий, а не от истинных сорбционных свойств материалов.

Реакционно-контролируемые модели динамики сорбции (модели Богарта–Адамса, Томаса, Юна–Нельсона) довольно популярны из-за простоты уравнений с несколькими параметрами, которые могут обеспечить хорошее соответствие экспериментальным данным для многих, но далеко не всех сорбционных систем [16]. Хотя эти модели основаны на стандартной логистической функции и математически идентичны [17], модель Богарта–Адамса предполагает, что изотерма сорбции имеет прямоугольную форму (необратимая сорбция), что значительно ограничивает возможность моделирования [10]. Использование изотермы Ленгмюра и кинетики обратимой реакции сорбции ПВП в модели Томаса дает более адекватное описание для большинства пар сорбент–адсорбат [10, 18]. Большая популярность модели Богарта–Адамса определяется главным образом ее простотой, которая позволяет оценить сорбционные параметры с помощью линейной регрессии, в то время как в модели Томаса предполагается использование методов нелинейной регрессии [10]. Внешняя и внутренняя диффузия, которая может значительно влиять на форму выходных кривых сорбции [15, 19], не учитывается в реакционно-контролируемых моделях кинетики сорбции. Однако экспериментально определяемые скорости сорбции являются «условными», поскольку в неявном виде учитывают диффузионные вклады, соответствующие условиям эксперимента и размеру гранул сорбента.

Альтернативный подход к описанию динамики сорбции заключается в использовании диффузионно-контролируемых моделей кинетики, которые предполагают мгновенное установление сорбционного равновесия и определяют в качестве переменных параметров коэффициент массопереноса и поверхностную диффузию для модели гомогенной поверхностной диффузии [7, 8] или эффективный коэффициент диффузии в порах [7]. Равновесные характеристики сорбентов в диффузионно-контролируемой модели динамики сорбции были описаны с помощью изотерм Фрейндлиха [9], Ленгмюра [20] или Сипса [8] в зависимости от пары сорбент–адсорбат. Равновесные параметры могут быть определены в предварительных статических экспериментах и использованы в модели динамики сорбции [9]. Также предлагалось совместно обрабатывать данные сорбционных экспериментов в статических и динамических условиях для поиска значений параметров, удовлетворяющих обоим наборам данных [20].

Достаточно полный обзор диффузионных моделей сорбции и диапазон их применимости дан в работе [5]. Хотя поверхностная диффузия обычно считается постоянной в уравнениях массопереноса, было показано, что она зависит от концентрации адсорбата в жидкой и твердой фазе, а также размера частиц [8]. Таким образом, значения коэффициента поверхностной диффузии из литературных данных могут использоваться только для аналогичных пар сорбент–адсорбат, размера частиц и начальных концентраций [9], что значительно ограничивает предсказательные возможности таких моделей. Кроме этого Marczewski с соавторами [21], рассмотрев разные подходы учета диффузии в моделях с применением кинетического уравнения Ленгмюра, пришли к выводу, что результаты и диапазоны применимости модели значительно зависят от выбранного подхода.

Проблемой реакционно-контролируемых моделей сорбции является предположение, что условные константы скоростей сорбции и десорбции, усредненные по всем сорбционным

центрам, не зависят от времени, что не соответствует действительности для множества систем сорбент–адсорбат [15]. Скорость адсорбции может уменьшаться намного быстрее, чем остаточная сорбционная емкость, когда адсорбент имеет два или более типов сорбционных центров с различной реакционной способностью [22], в результате выходная кривая сорбции имеет ассиметричную форму.

Значительный вклад в разработку кинетической модели для описания неоднородности сорбента, которая, однако, предполагала присутствие только двух типов сорбционных центров со значительной разницей в константах скоростей сорбции, внес Azizian [23]. Введение фрактальной экспоненты в качестве регулируемого параметра для учета временной зависимости коэффициента скорости также значительно улучшает описание ассиметричных выходных кривых с применением моделей Богарта–Адамса, Томаса и Юна–Нельсона [15], но не позволяет полностью описать сорбцию на неоднородных сорбентах.

В идеальном случае кинетические исследования должны обеспечить расчет истинных характеристик сорбентов в отсутствие диффузионных ограничений, что позволит оценить состояние сорбционной системы в широком диапазоне концентраций адсорбата в любой момент времени [5]. Эта идея была воплощена с использованием кинетического уравнения Ленгмюра [24–28], которое связывает хорошо разработанное теоретическое описание адсорбционного равновесия и кинетические уравнения сорбции первого и второго порядков и дает более адекватные константы скорости (КС), чем модели ППП и ПВП. Поскольку химическое равновесие – это баланс между прямой (адсорбцией) и обратной (десорбцией) реакциями, то обе константы скорости реакций могут быть определены из полных кинетических измерений [24].

Однако такой метод встречается с серьезными сложностями в обработке реальных экспериментальных данных и не может быть использован без значительных теоретических упрощений. Предполагается, что на начальном этапе адсорбции скорость десорбции пренебрежимо мала, поэтому скорость адсорбции можно определить с помощью простой линеаризации [24]. Кроме того, в большинстве публикаций, основанных на применении кинетического уравнения Ленгмюра, предполагался только один тип сорбционных центров [13, 24], но лишь в небольшом количестве примеров экспериментальные данные действительно могли быть хорошо описаны одной реакцией ППП [29]. Разумным объяснением этого несоответствия являются неучтенные массообменные ограничения, а также неоднородность сорбентов или адсорбатов [29]. Если диффузионные ограничения можно преодолеть или как минимум значительно снизить за счет измельчения материала, проблему влияния химической неоднородности сорбента на форму кинетической кривой невозможно решить без соответствующих теоретических разработок.

Существуют два основных подхода к учету неоднородности сорбента – использование компартментных моделей, предполагающих произвольное количество различных групп сорбционных центров [30, 31], и непрерывных моделей констант скоростей, предполагающих наличие континуума различных сорбционных центров [29, 32–34]. Хотя непрерывная модель констант скоростей была предложена для изучения кинетики различных химических реакций еще в 1980-х годах [35], ее применение было ограничено в связи со слабыми компьютерными мощностями того времени. Значительный прогресс в компьютерной технике в начале XXI в. возродил этот подход в изучении кинетики различных процессов. Однако, как было отмечено в работе [36], из литературы неизвестны попытки рассчитать все функции распределения в рамках непрерывной модели констант скоростей сорбции, т.е. функции РКС сорбции и десорбции и связывающую их корреляционную функцию, которые могли бы полностью описать сорбционные свойства материалов.

Svitel с соавторами [29] разработали теорию и предложили численный метод расчета функций РКС для кинетики связывания адсорбата на поверхности оптических биосенсоров с иммобилизованными лигандами. В этом случае экспериментальные преимущества метода поверхностного плазмонного резонанса позволили разделить стадии адсорбции и десорбции с использованием осциллирующей проточной ячейки и определить концентрацию адсорбата непосредственно в фазе сорбента при постоянстве его концентрации в растворе. Для таких экспериментальных данных функции РКС могут быть рассчитаны из набора кинетических кривых, используя относительно простое интегральное уравнение Фредгольма первого рода, для которого известны эффективные методы решения [37, 38]. К сожалению, поддержание постоянной концентрации адсорбата в растворе и определение содержания адсорбата в ад-

сорбенте *in situ* невозможно для большинства методик исследования кинетики сорбции, где экспериментально определяется зависимость концентрации адсорбата в растворе от времени контакта с сорбентом. Для такого типа экспериментальных данных интегральные уравнения для расчета функций РКС слишком сложны, и до недавнего времени решение таких уравнений без использования многоядерных процессоров было невозможно. Так, для описания сорбции PO_4^{2-} в почве в статических условиях, полное интегральное уравнение в модели РКС было упрощено, чтобы ограничить сорбцию областью Генри, где изотерма может быть аппроксимирована линейной функцией [34]. Это позволило найти численное решение интегрального уравнения, но ограничило его применимость преимущественно описанием сорбции микрокомпонентов в исследованиях окружающей среды [29–34], где полная сорбционная емкость материала не так важна, как в промышленных процессах.

Разработанная нами и описываемая ниже расширенная модель РКС [39–42] является фактически первым примером модели такого рода, которая может применяться к кинетическим кривым во всем концентрационном диапазоне, соответствующем изотерме сорбции Ленгмюра, и использоваться для предиктивного моделирования динамики сорбции на основании результатов исследования кинетики сорбции в статических условиях.

2. Модель сорбции на неоднородных сорбентах в однокомпонентных системах (модель РКС)

Модель РКС основана на предположении об обратимом сорбционном процессе на нескольких типах сорбционных центров (в пределе – непрерывном спектре сорбционных центров), что позволяет учитывать неоднородность сорбента и рассчитывать распределение адсорбата по разным сорбционным центрам на разных стадиях сорбции. С применением модели РКС одновременно обрабатывается несколько кинетических кривых, полученных при различных отношениях сорбент : раствор и/или концентрациях адсорбата, что позволяет рассчитать универсальную РКС-функцию, удовлетворяющую полному набору экспериментальных данных и, в идеальном случае, описывающую истинные характеристики сорбционных центров материала. Теоретически такой подход должен позволить использовать функцию РКС, основанную на экспериментальных данных, полученных в статических условиях, для моделирования динамики сорбции, и наоборот.

Определяющим отличием неоднородных сорбентов от однородных является то, что в последних присутствуют сорбционные центры по крайней мере двух разных типов. При этом типы центров отличаются в кинетическом смысле, т.е. константами скорости сорбции/десорбции.

Введем функцию плотности распределения содержания сорбированного вещества в момент времени τ по константам скорости сорбции/десорбции – $q(k_s, k_d, \tau)$ и функцию плотности предельного содержания вещества в сорбенте – $q^{\max}(k_s, k_d)$ – исходную функцию РКС. При этом функция плотности обладает следующими свойствами:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} q(k_s, k_d, \tau) dk_s dk_d &= Q(\tau) \\ q^0(k_s, k_d) &= q(k_s, k_d, 0) \\ \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} q^0(k_s, k_d) dk_s dk_d &= Q^0, \\ \lim_{C^0, \tau \rightarrow \infty} q(k_s, k_d, \tau) &= q^{\max}(k_s, k_d) \\ \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} q^{\max}(k_s, k_d) dk_s dk_d &= Q^{\max} \end{aligned} \quad (2)$$

где $q^0(k_s, k_d)$ – исходная плотность распределения вещества в сорбенте; $q^{\max}(k_s, k_d)$ – предельная плотность распределения сорбированного вещества на центрах (k_s, k_d) ; Q^{\max} – емкость сорбента; $Q(t)$ – общее содержание адсорбата в сорбенте в момент времени t .

Запишем уравнение материального баланса:

$$Q^0 + V \cdot C_0 = Q(\tau) + V \cdot C(\tau), \quad (3)$$

где V – удельный объем раствора (объем раствора на единицу массы сорбента); $C(\tau)$, C_0 – концентрация сорбируемого компонента в растворе в момент времени τ и в начальный момент времени.

Уравнение кинетики сорбции на центре с константами (k_s, k_d) в рамках модели гетерогенной кинетики сорбции ПВП относительно функции плотности (k_s, k_d, τ) и функции РКС $q^{\max}(k_s, k_d)$ выглядит следующим образом:

$$\frac{dq(k_s, k_d, \tau)}{d\tau} = k_s C(\tau) (q^{\max}(k_s, k_d) - q(k_s, k_d, \tau)) - k_d q(k_s, k_d, \tau). \quad (4)$$

Система интегродифференциальных уравнений (3, 4) описывает кинетику сорбции на неоднородном сорбенте из ограниченного объема (в рамках кинетического уравнения Ленгмюра). Состояние системы в любой момент времени однозначно определяется следующим набором параметров (функций): $V, C^0, q^0(k_s, k_d), q^{\max}(k_s, k_d)$.

При $\tau \rightarrow \infty$ получим:

$$\begin{aligned} \frac{dq(k_s, k_d, \infty)}{d\tau} &= 0 \\ C(\infty) &= C^e \\ Q_s(\infty) &= Q^e \end{aligned} \quad (5)$$

Комбинируя (3)–(5), получим уравнение изотермы сорбции:

$$Q^e = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} q^{\max}(k_s, k_d) \frac{C^e k_s}{C^e k_s + k_d} dk_s dk_d. \quad (6)$$

Поскольку в лабораторных условиях каждая точка изотермы сорбции снимается за конечное время (после которого, по мнению экспериментатора, равновесие достигнуто), а не за бесконечное, как того требует (6), для сравнения экспериментальных и теоретических изотерм полезно построение «актуальной» изотермы. В данном случае под термином «актуальная» изотерма подразумевается зависимость содержания вещества в сорбенте после времени сорбции τ_{act} (среднее время определения каждой экспериментальной точки изотермы) от равновесного значения сорбируемого компонента в растворе. Данная зависимость может быть легко получена из (4) путем замены $C(\tau)$ на C^e , интегрирования полученного уравнения по времени и дальнейшего интегрирования содержания по всем сорбционным центрам:

$$Q_{act}^e(\tau_{act}) = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} q^{\max}(k_s, k_d) \frac{C^e k_s}{C^e k_s + k_d} \left(1 - e^{-(C^e k_s + k_d)\tau_{act}}\right) dk_s dk_d. \quad (7)$$

Все вышеприведенные уравнения, описывающие кинетику сорбции на неоднородных сорбентах, в силу очевидных причин малоприменимы для практического использования. Использование этих уравнений для моделирования кинетики и обработки экспериментальных данных возможно лишь после их преобразования в форму, пригодную для численных расчетов (представлено в работе [39]).

На примере сорбции ионов Ni(II) на гранулах супермакропористого ковалентно сшитого полиэтиленimina (ПЭИ), способ получения которого и отдельные свойства описаны в работе [43], показано, что в результате применения модели РКС к обработке кинетических кривых сорбции (рис. 1, а) рассчитывается функция РКС для неоднородного сорбента, удовлетворяющая полному набору экспериментальных данных [39]. Из найденной функции РКС можно рассчитать несколько функций распределения, дающих полное описание сорбционных характеристик сорбента:

- трехмерное распределение сорбционных центров в пространстве констант скоростей сорбции и десорбции $q^{\max}(K_s, K_d)$, $K_s = \lg(k_s)$, $K_d = \lg(k_d)$ – рис. 1, б;
- двумерные распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции ($K_s, q_s^{\max}(K_s)$) и десорбции ($K_d, q_d^{\max}(K_d)$) – рис. 1, в;
- двумерное распределение сорбционных центров по константам аффинности $K_{AFF} = \lg(k_{AFF}) = \lg(k_s/k_d \cdot Q_{\max}) - (K_{AFF}, q_{AFF}^{\max}(K_{AFF}))$ – рис. 1, г.

Найти РКС функцию и рассчитать аналогичные распределения можно и на основании набора выходных кривых сорбции, полученных в динамических условиях.

Основным принципом моделирования динамики сорбции в данной работе является разделение процесса динамики на две стадии: 1) стадия конвективного переноса; 2) стадия сорбции. Формально необходимо рассматривать еще и стадию диффузионного переноса (продольной диффузии), однако учитывая соотношение между характерным временем моделирования, геометрией сорбционной колонки и скоростью пропускания раствора, можно показать, что в исследуемых системах этой стадией можно пренебречь, так как диффузионный фронт не получает сколько-нибудь существенного развития [7–10]. Согласно предварительным расчетам, результаты моделирования динамики сорбции с учетом стадии диффузионного переноса и без ее учета статистически не различимы (в пределах ошибок экспериментальных данных). С другой стороны, учет стадии диффузионного переноса:

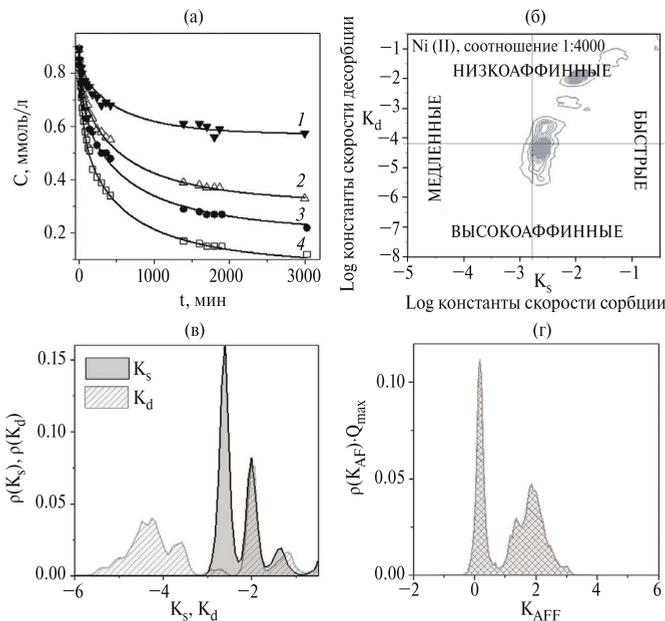


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов Ni(II) на гранулах ПЭИ при отношении сорбент : раствор 1:1000 (4), 1:1500 (3), 1:2000 (2), 1:4000 (1): точки – экспериментальные данные; линии – модель РКС (а). Схема распределения сорбционных центров по скорости сорбции и аффинности и изолинии распределения Ni(II) по сорбционным центрам ПЭИ в конечной точке кинетической кривой при соотношении сорбент : раствор 1:4000 (б). Распределения сорбционных центров ПЭИ в пространстве логарифмов констант скоростей сорбции (K_s) и десорбции (K_d) (в) и логарифмов констант аффинности (K_{AFF}) (г)

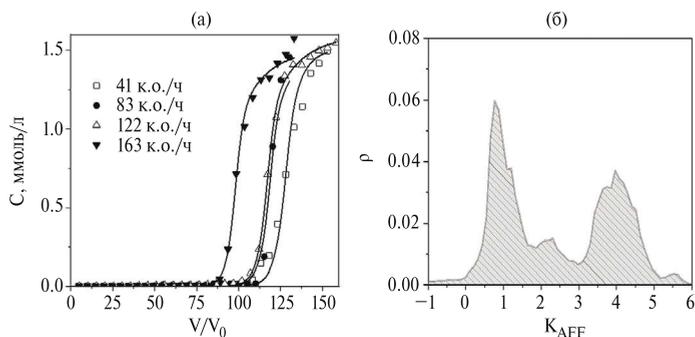


Рис. 2. Выходные кривые сорбции ионов Cu(II) на ПЭИ, концентрация адсорбата – 100 мг/л, диаметр колонки – 0,48 см, высота - 6 см: точки – экспериментальные данные, сплошные линии – модель РКС (а). Распределения сорбционных центров ПЭИ по константам аффинности по отношению к ионам Cu(II) (б)

1) резко увеличивает время моделирования; 2) требует введения еще одного параметра модели – коэффициента продольной диффузии (величина которого априори неизвестна).

Процесс моделирования динамики сорбции строится следующим образом. Сорбционная колонка условно разбивается на n_s частей сечениями, перпендикулярными оси колонки. Время, необходимое для заполнения раствором одной части колонки, определяется как шаг конвективного переноса ($\Delta\tau_c$):

$$\Delta\tau_c = \frac{1}{w} \cdot \frac{1-\varepsilon}{n_s}, \quad (8)$$

где w – расход раствора (объемов колонки в ед. времени); ε – порозность колонки (доля объема колонки, занятая сорбентом).

В начальный момент времени раствор и сорбент во всех частях колонки свободны от адсорбата. Стадия конвективного переноса моделируется следующим образом: раствор из части $i-1$ замещает раствор из части i , а раствор из части i замещает раствор из части $i+1$. При этом в часть колонки, соответствующую ее началу, поступает исходный раствор, а раствор, удаляющийся из последней части колонки (точнее, концентрация адсорбата в нем), формирует выходную кривую. На стадии сорбции моделируется процесс сорбции в течение времени $\Delta\tau_c$ для текущих концентраций адсорбата в растворе и сорбенте по уравнениям (4). Описанные шаги повторяются до достижения требуемого времени моделирования. Рассмотренный способ моделирования динамики сорбции позволяет, с одной стороны, избежать численного решения дифференциального уравнения конвективного переноса и, с другой стороны, обеспечить приемлемую точность моделирования, регулируя число сечений и используя адаптивный шаг по времени кинетики сорбции для каждого сечения. Подробное описание процесса численного моделирования динамики сорбции приведено в работе [44].

Пример расчета характеристик сорбционных центров супермакропористого монолитного сорбента на основе ПЭИ при сорбции ионов Cu(II) из водных растворов в динамических условиях (рис. 2, а) приведен на рис. 2, б. Так же как и в случае сорбции ионов Ni(II), с применением модели РКС установлено наличие нескольких групп сорбционных центров с разной скоростью сорбции и аффинностью, что согласуется с химической неоднородностью ПЭИ, связанной с наличием первичных, вторичных и третичных аминогрупп.

Хотя рассчитанные с применением модели РКС константы аффинности (K_{AFF}) являются условными, разница между K_{AF} для ионов Cu(II) и Ni(II) хорошо коррелирует со стабильностью соответствующих комплексов ионов металлов с N-лигандами, которые обычно на 3–6 порядков выше для комплексов с ионами Cu(II).

3. Предиктивное моделирование динамики сорбции с использованием модели РКС

Одно из ожидаемых преимуществ модели РКС заключается в возможности прогнозировать вид выходных кривых сорбции в динамических условиях, используя РКС-функцию, рассчитанную из экспериментальных кинетических кривых в статических условиях. Как отмечалось выше, в базовой модели РКС экспериментально определяемые (условные) скорости сорбции в неявном виде учитывают диффузионные вклады, соответствующие условиям эксперимента и размеру гранул сорбента.

Изначально предполагалось, что для исследуемого супермакропористого сорбента (криогеля ПЭИ) [43] РКС-функцию, рассчитанную из кинетических кривых сорбции в статических условиях, можно использовать для предиктивного моделирования динамики сорбции на монолитном материале с той же пористой структурой. Макропористая структура криогелей с размером пор от десятков до сотен микрометров и толщиной полимерных стенок всего в несколько микрометров обеспечивает высокую скорость потока через монолит криогеля без обратного сопротивления, характерного для гранулированных материалов с размером зерна в микрометровом диапазоне [45]. В отличие от микро- и мезопористых сорбентов супермакропористые криогели с непористыми стенками имеют малую площадь поверхности 5–10 м²/г [46], и их преимущества в процессах разделения в основном определяются отсутствием или значительным снижением диффузионных ограничений за счет эффективного массопереноса [45, 46].

Но оказалось, что в соответствии с кинетической кривой сорбции ионов Cu(II), смоделированной с использованием РКС функции, рассчитанной из данных на рис. 3, *а* для сорбции на гранулах размером $0,35 \pm 0,03$ см, время нахождения адсорбата в контакте с сорбентом, необходимое для полного извлечения ионов Cu(II), составляет 90 с (рис. 3, *б*, кривая 1). Однако согласно экспериментальным выходным кривым сорбции (рис. 2, *а*, скорость потока 163 к.о./ч) полное извлечение ионов Cu(II) достигается за 21 с. Для нахождения функции РКС, применимой для моделирования динамики сорбции, кинетические кривые были получены для мелкой фракции сорбента ПЭИ с размерами частиц около 170 мкм, а для теоретического учета вклада внутренней диффузии была разработана расширенная версия модели РКС - модель РКС-Д, в которой используются закон Фика и условия материального баланса для диффузии из ограниченного объема раствора. Кроме того, вводится новый параметр - характеристическое время диффузии (математические детали подхода изложены в работе [40]).

Применение модели РКС-Д для совместной обработки двух наборов данных для сорбции ионов Cu(II) на гранулах и мелкой фракции криогеля ПЭИ подтвердило, что с введением характеристического времени диффузии можно найти универсальную функцию РКС-Д для описания кинетики сорбции на материалах, которые имеют одинаковую химическую структуру, но разный размер частиц [40]. При использовании для моделирования кинетической кривой сорбции ионов Cu(II) функции РКС-Д минимальное время пребывания Cu(II) в колонке для 100% извлечения адсорбата составило 0,09 мин (рис. 3, *б*), что хорошо согласуется с экспериментальными выходными кривыми сорбции (рис. 2, *а*).

На рис. 4, *а*, *б* представлены результаты моделирования выходных кривых сорбции ионов Cu(II) и Cd(II) на монолитном сорбенте ПЭИ с использованием такого подхода.

Скорости потока и концентраций адсорбатов в предиктивном моделировании соответствовали этим же параметрам в реальных экспериментах. Установлено, что модель РКС позволяет достаточно точно предсказывать точки проскока при разных скоростях потока, используя функцию РКС-Д, рассчитанную из кинетических кривых сорбции ионов металла на мелкой фракции сорбента. Однако форму всей выходной кривой удается предсказать не всегда. Причина этого заключается в том, что при высоких скоростях потока в динамике работают только «быстрые» сорбционные центры. Наибольшие отклонения в форме модельных и экспериментальных выходных кривых сорбции, как, например, в случае ионов Cd(II) (рис. 4, *б*), наблюдали при высоком содержании «медленных» центров сорбции (рис. 4, *в*). «Медленные» сорбционные

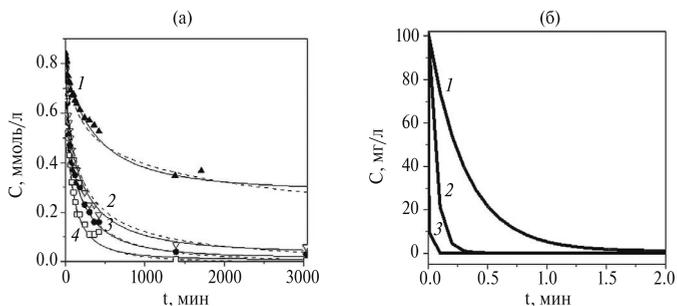


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) на гранулах ПЭИ при отношении сорбент : раствор 1:1000 (4), 1:1500 (3), 1:2000 (2), 1:4000 (1): точки – экспериментальные данные; пунктирные линии – модель РКС, сплошные линии – модель РКС-Д (а). Модельные кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) , полученные с применением модели РКС и РКС-функции для гранул (1) и мелкой фракции (2) и модели РКС-Д и РКС-функции для мелкой фракции ПЭИ (3); параметры для моделирования (масса сорбента, объем колонки, концентрация адсорбата) соответствуют условиям сорбции в динамике на рис. 2, а (б)

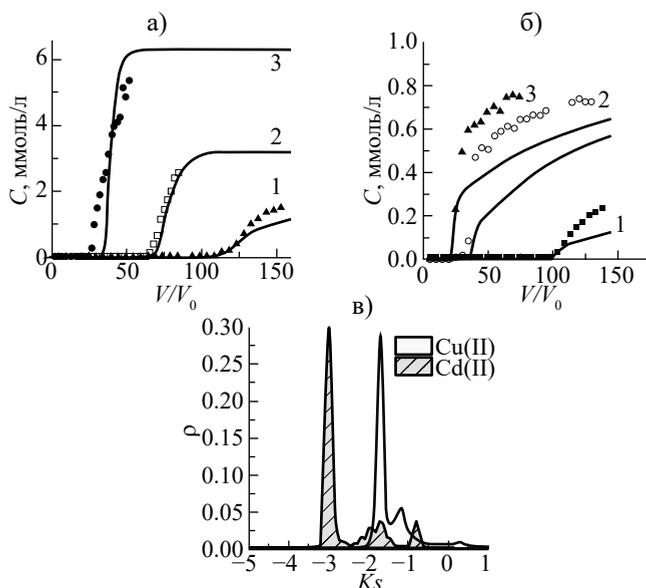


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ионов Cu(II) (а) и Cd(II) (б) на монолитном криогеле ПЭИ: точки – экспериментальные данные, линии – модельные кривые, рассчитанные в рамках модели РКС. Условия сорбции (концентрация адсорбата и скорость потока): а – 1,56 мМ, 41 к.о./ч (1); 3,15 мМ, 17 к.о./ч (2); 6,25 мМ, 17 к.о./ч (3); б – 0,45 мМ, 8 к.о./ч (1); 0,90 мМ, 17 к.о./ч (2); 0,90 мМ, 41 к.о./ч (3). Распределения сорбционных центров криогеля ПЭИ по константам скоростей сорбции для ионов Cu(II) и Cd(II) , рассчитанные с использованием функции РКС-Д, полученной из кинетических кривых сорбции в статических условиях (е)

центры хорошо определяются из экспериментальных данных в статических условиях, но не вносят значительного вклада в сорбцию в динамических условиях при средних и высоких скоростях потока [41]. Разница в содержании «медленных» и «быстрых» центров сорбции также объясняет преимущественную адсорбцию того или иного иона из смеси в динамических условиях в зависимости от скорости потока и концентрации ионов металлов в растворе [41].

4. Модель РКС с учетом комплексообразования

Даже в случае устранения диффузионных ограничений за счет хорошо развитой пористой структуры хемосорбция (химическая реакция на поверхности) может стать лимитирующей стадией адсорбции. При этом и в однокомпонентных системах наличие нескольких ионных форм металла в зависимости от pH и концентрации может существенно влиять не только на параметры равновесной сорбции, но и на ее кинетику за счет изменения механизма и различия констант скорости сорбции/десорбции для разных ионных форм. Таким образом, функции РКС, полученные при сорбции катионов металлов из водных растворов, не могут быть напрямую использованы для моделирования кинетики сорбции в присутствии лигандов. Очевидно, что для сорбции комплекса металла определенного состава можно получить свою функцию РКС, но для предиктивного моделирования кинетики сорбции она будет ограничена системами, содержащими только эту ионную форму металла, и неприменима к широкому диапазону отношений металл/лиганд.

Для исследования кинетических характеристик сорбентов ионов металлов в присутствии комплексообразователей нами предложена версия модели РКС, которая дополнительно включает равновесия комплексообразования в растворе [42]. Модель РКС-Complex предполагает, что для прогнозирования формы выходных кривых сорбции металла в присутствии лиганда можно использовать параметры (РКС-функцию), рассчитанные из данных по сорбции ионов металлов из воды, а также набор коэффициентов, учитывающих изменение констант скорости сорбции для разных ионных форм металла. Этот подход предполагает одинаковую или очень близкую конфигурацию комплекса металл–сорбент для сорбции из раствора с комплексообразователем и без него. Таким образом, информация о механизме сорбции имеет решающее значение для принятия решения о применимости модели.

Заключение

Помимо аффинности, селективности и высокой сорбционной емкости большое значение имеют кинетические характеристики сорбентов, поскольку они определяют производительность как промышленных водоочистных сооружений, так и малогабаритных точечных фильтров, работающих при высоких скоростях потока. С целью преодоления ограничений традиционных кинетических моделей, используемых для описания сорбционных равновесий и оптимизации условий извлечения и концентрирования в статических и динамических условиях, мы разработали и верифицировали модель распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), которая основана на кинетическом уравнении Ленгмюра, связывающем хорошо разработанную теоретическую модель описания адсорбционного равновесия и уравнения кинетики псевдопервого или псевдovторого порядка. Расширенная модель РКС стала фактически первой, в которой константы скорости адсорбции и десорбции определяются для гетерогенных сорбентов путем одновременной обработки нескольких экспериментальных кривых кинетики сорбции в статическом или динамическом режиме. Найденная в рамках модели единая функция РКС описывает весь набор экспериментальных кривых и содержит всю информацию об аффинности, количестве сорбционных центров и их распределении в пространстве констант скоростей сорбции и десорбции для гетерогенного сорбента. Благодаря этому РКС модель может быть использована для предиктивного моделирования выходных кривых сорбции в динамике с использованием функции РКС, рассчитанной из кинетических кривых сорбции в статических условиях, и оптимизации условий разделения компонентов в динамических условиях за счет разной скорости сорбции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Nandanwar S.U., Coldsnow K., Utgikar V., Sabharwall P., Eric Aston D. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean Environmen: A review // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 306. P. 369–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.073>.
2. Tofik A.S., Tadesse A.M., Tesfahun K.T., Girma G.G. Fe–Al binary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4. P. 2458–2468. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.023>.
3. Bagheri H., Asgharinezhad A.A., Ebrahimzadeh H. Determination of trace amounts of Cd(II), Cu(II), and Ni(II) in food samples using a novel functionalized magnetic Nanosorbent // *Food Anal. Methods.* 2016. Vol. 9. P. 876–888. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0264-x>.
4. Crini G., Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature // *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33. P. 399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
5. Tan K.L., Hameed B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. Vol. 74. P. 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
6. Alberti G., Amendola V., Pesavento M., Biesuz R. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. P. 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.08.022>.
7. Ma A., Abushaikha A., Allen S.J., McKay G. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.135>.
8. Dadwhal M., Ostwal M.M., Liu P.K.T., Sahimi M., Tsotsis T.T. Adsorption of arsenic on conditioned layered double hydroxides: Column experiments and modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. P. 2076–2084. <https://doi.org/10.1021/ie800878n>.
9. Sperlich A., Schimmelpfennig S., Baumgarten B., Genz A., Amy G., Worch E., Jekel M. Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters // *Water Res.* 2008. Vol. 42. P. 2073–2082. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.019>.
10. Chu K.H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 177. P. 1006–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>.
11. Lagergren S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption Geloster Stoffe // *K. Sven. vetensk. akad. handl.* 1898. Vol. 24. P. 1–39.
12. Хамизов Р.Х. О кинетическом уравнении псевдвторого порядка в сорбционных процессах // *Журнал физической химии.* 2020. Т. 94. С. 125–130. <https://doi.org/10.31857/s0044453720010148>.
13. Douven S., Paetz C.A., Gommers C.J. The range of validity of sorption kinetic models // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 448. P. 437–450. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>.
14. Malash G.F., El-Khaiary M.I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption Data by the intraparticle-diffusion models // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 163. P. 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.059>.
15. Hu Q., Xie Y., Feng C., Zhang Z. Fractal-like kinetics of adsorption on heterogeneous surfaces in the fixed-bed column // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 1471–1478. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.165>.
16. Hu Q., Xie Y., Feng C., Zhang Z. Prediction of breakthrough behaviors using logistic, hyperbolic tangent and double exponential models in the fixed-bed column // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 212. P. 572–579. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.071>.
17. Chu K.H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart–Adams model // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 380. P. 122513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513>.
18. Długosz O., Banach M. Sorption of Ag⁺ and Cu²⁺ by vermiculite in a fixed-bed column: Design, process optimization and dynamics investigations // *Appl. Sci.* 2018. Vol. 8. P. 2221. <https://doi.org/10.3390/app8112221>.
19. Figaro S., Avril J.P., Brouers F., Ouensanga A., Gaspard S. Adsorption studies of molasse’s wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161. P. 649–656. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.006>.

20. Park H.-J., Tavlirides L.L. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions using an imidazole functionalized adsorbent // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. P. 3401–3409. <https://doi.org/10.1021/ie7017096>.
21. Marczewski A.W., Deryło-Marczewska A., Słota A. Adsorption and desorption kinetics of benzene derivatives on mesoporous carbons // *Adsorption*. 2013. Vol. 19. P. 391–406. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9462-7>.
22. Bohart G.S., Adams E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine // *J. Franklin Inst.* 1920. Vol. 189. P. 669. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(20\)90400-3](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(20)90400-3).
23. Azizian S. A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 302. P. 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.034>.
24. Kuan W.H., Lo S.L., Chang C.M., Wang M.K. A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetic constants // *Chemosphere*. 2000. Vol. 41. P. 1741–1747. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00054-0).
25. Novak L.T., Adriano D.C. Phosphorus movement in soils: 1. Soil-orthophosphate reaction kinetics // *J. Environ. Qual.* 1975. Vol. 4. P. 261. <https://doi.org/10.2134/jeq1975.00472425000400020028x>.
26. Liu Y., Shen L. From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption // *Langmuir*. 2008. Vol. 24. P. 11625–11630. <https://doi.org/10.1021/la801839b>.
27. Zhang J. Physical insights into kinetic models of adsorption // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 229. 115832. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115832>.
28. Salvestrini S. Analysis of the Langmuir rate equation in its differential and integrated form for adsorption processes and a comparison with the pseudo first and pseudo second order models // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018. Vol. 123. P. 455–472. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1295-7>.
29. Svitel J., Balbo A., Mariuzza R.A., Gonzales N.R., Schuck P. Combined affinity and rate constant distributions of ligand populations from experimental surface binding kinetics and equilibria // *Biophys. J.* 2003. Vol. 84. P. 4062–4077. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)75132-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)75132-7).
30. Kirchner G., Baumgartner D. Migration rates of radionuclides deposited after the Chernobyl Accident in various North German soils // *Analyst*. 1992. Vol. 117. P. 475. <https://doi.org/10.1039/an9921700475>.
31. Garnier J.-M., Ciffroy P., Benyahya L. Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 366. P. 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.07.015>.
32. Choi H., Al-Abed S.R. PCB congener sorption to carbonaceous sediment components: Macroscopic comparison and characterization of sorption kinetics and mechanism // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 165. P. 860–866. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.100>.
33. Monazam E.R., Shadle L.J., Miller D.C., Pennline H.W., Fauth D.J., Hoffman J.S., Gray M.L. Equilibrium and kinetics analysis of carbon dioxide capture using immobilized amine on a mesoporous silica // *AIChE J.* 2013. Vol. 59. P. 923–935. <https://doi.org/10.1002/aic.13870>.
34. Warrinier R., Goossens T., Braun S., Gustafsson J.P., Smolders E. Modelling heterogeneous phosphate sorption kinetics on iron oxyhydroxides and soil with a continuous distribution approach // *Eur. J. Soil Sci.* 2018. Vol. 69. P. 475–487. <https://doi.org/10.1111/ejss.12549>.
35. Scott K.F. Extraction of rate constant distributions from heterogeneous chemical kinetics // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases.* 1980. Vol. 76. P. 2065–2079. <https://doi.org/10.1039/F19807602065>.
36. Rudzinski W., Panczyk T. The Langmuirian adsorption kinetics revised: A farewell to the XXth century theories? // *Adsorption*. 2002. Vol. 8. P. 23–34. <https://doi.org/10.1023/A:1015214406179>.
37. Rietsch E. On an Alleged Breakdown of the Maximum-Entropy Principle. // *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. P. 67–82.
38. Phillips D.L.L.D. A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind // *J. ACM.* 1962. Vol. 9. P. 84–97. <https://doi.org/10.1145/321105.321114>.
39. Golikov A., Malakhova I., Azarova Y., Eliseikina M., Privar Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution model for sorption in heterogeneous systems. 1. Application to kinetics of metal ion sorption on polyethyleneimine cryogels // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. P. 1123–1134. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06000>.
40. Malakhova I., Golikov A., Azarova Y., Bratskaya S. Extended Rate Constants Distribution (RCD) model for sorption in heterogeneous systems. 2. Importance of diffusion limitations for sorption kinetics on cryogels in batch // *Gels*. 2020. Vol. 6. 15. <https://doi.org/10.3390/gels6020015>.

41. Golikov A., Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution model for sorption in heterogeneous systems. 3. From batch to fixed-bed application and predictive modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59. P. 19415–19425. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03516>.
42. Golikov A., Privar Y., Balatskiy D., Polyakova N., Bratskaya S. Extended Rate Constants Distribution (RCD) model for sorption in heterogeneous systems. 4. Kinetics of metal ions sorption in the presence of complexing agents – application to Cu(II) sorption on polyethyleneimine cryogel from acetate and tartrate solutions // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24. 12385. <https://doi.org/10.3390/ijms241512385>.
43. Malakhova I., Privar Y., Azarova Y., Eliseikina M., Golikov A., Skatova A., Bratskaya S. Supermacroporous monoliths based on polyethyleneimine: Fabrication and sorption Properties under static and dynamic conditions // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8. 104395. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104395>.
44. Малахова И.А. Широкопористые монолитные материалы на основе полиэтиленimina: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2022.
45. Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological Interest // *Trends Biotechnol.* 2003. Vol. 21. P. 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002>.
46. Baimenov A., Berillo D.A., Pouloupoulos S.G., Inglezakis V.J. A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 276. 102088. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102088>.

REFERENCES

1. Nandanwar S.U., Coldsnow K., Utgikar V., Sabharwall P., Eric Aston D. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean Environment – A review. *Chem. Eng. J.* 2016;306:369–381. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.073>.
2. Tofik A.S., Taddesse A.M., Tesfahun K.T., Girma G.G. Fe–Al binary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property. *J. Environ. Chem. Eng.* 2016;4:2458–2468. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.023>.
3. Bagheri H., Asgharinezhad A.A., Ebrahimzadeh H. Determination of trace amounts of Cd(II), Cu(II), and Ni(II) in food samples using a novel functionalized magnetic Nanosorbent. *Food Anal. Methods.* 2016;9:876–888. <https://doi.org/10.1007/s12161-015-0264-x>.
4. Crini G., Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog. Polym. Sci.* 2008;33:399–447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
5. Tan K.L., Hameed B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017;74:25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
6. Alberti G., Amendola V., Pesavento M., Biesuz R. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coord. Chem. Rev.* 2012;256:28–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.08.022>.
7. Ma A., Abushaikha A., Allen S.J., McKay G. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. *Chem. Eng. J.* 2019;358. 135. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.135>.
8. Dadwhal M., Ostwal M.M., Liu P.K.T., Sahimi M., Tsotsis T.T. Adsorption of arsenic on conditioned layered double hydroxides: Column experiments and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009;48:2076–2084. <https://doi.org/10.1021/ie800878n>.
9. Sperlich A., Schimmelpfennig S., Baumgarten B., Genz A., Amy G., Worch E., Jekel M. Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters. *Water Res.* 2008;42:2073–2082. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.019>.
10. Chu K.H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models. *J. Hazard. Mater.* 2010;177:1006–1012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.019>.
11. Lagergren S. Zur Theorie der sogenannten Adsorption Geloster Stoffe. *K. Sven. vetensk. akad. handl.* 1898;24:1–39.

12. Khamizov R. KhA pseudo-second order Kinetic equation for sorption processes. *Russian Journal of Physical Chemistry A: Focus on Chemistry*. 2020;94:171–176. <https://doi.org/10.1134/S0036024420010148>.
13. Douven S., Paez C.A., Gommaes C.J. The range of validity of sorption kinetic models. *J. Colloid Interface Sci.* 2015;448:437–450. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.053>.
14. Malash G.F., El-Khaiary M.I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption Data by the intraparticle-diffusion models. *Chem. Eng. J.* 2010;163:256–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.07.059>.
15. Hu Q., Xie Y., Feng C., Zhang Z. Fractal-like kinetics of adsorption on heterogeneous surfaces in the fixed-bed column. *Chem. Eng. J.* 2019;358:1471–1478. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.165>.
16. Hu Q., Xie Y., Feng C., Zhang Z. Prediction of breakthrough behaviors using logistic, hyperbolic tangent and double exponential models in the fixed-bed column. *Sep. Purif. Technol.* 2019;212:572–579. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.071>.
17. Chu K.H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart–Adams model. *Chem. Eng. J.* 2020;380. 122513. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122513>.
18. Długosz O., Banach M. Sorption of Ag^+ and Cu^{2+} by vermiculite in a fixed-bed column: Design, process optimization and dynamics investigations. *Appl. Sci.* 2018;8. 2221. <https://doi.org/10.3390/app8112221>.
19. Figaro S., Avril J.P., Brouers F., Ouensanga A., Gaspard S. Adsorption studies of molasse’s wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models. *J. Hazard. Mater.* 2009;161:649–656. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.006>.
20. Park H.-J., Tavlarides L.L. Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions using an imidazole functionalized adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008;47:3401–3409. <https://doi.org/10.1021/ie7017096>.
21. Marczewski A.W., Deryło-Marczewska A., Słota A. Adsorption and desorption kinetics of benzene derivatives on mesoporous carbons. *Adsorption.* 2013;19:391–406. <https://doi.org/10.1007/s10450-012-9462-7>.
22. Bohart G.S., Adams E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine. *J. Franklin Inst.* 1920;189:669. [https://doi.org/10.1016/s0016-0032\(20\)90400-3](https://doi.org/10.1016/s0016-0032(20)90400-3).
23. Azizian S. A novel and simple method for finding the heterogeneity of adsorbents on the basis of adsorption kinetic data. *J. Colloid Interface Sci.* 2006;302:76–81. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.06.034>.
24. Kuan W.H., Lo S.L., Chang C.M., Wang M.K. A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetic constants. *Chemosphere.* 2000;41:1741–1747. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00054-0).
25. Novak L.T., Adriano D.C. Phosphorus movement in soils: 1. Soil-orthophosphate reaction kinetics. *J. Environ. Qual.* 1975;4:261. <https://doi.org/10.2134/jeq1975.00472425000400020028x>.
26. Liu Y., Shen L. From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption. *Langmuir.* 2008;24:11625–11630. <https://doi.org/10.1021/la801839b>.
27. Zhang J. Physical insights into kinetic models of adsorption. *Sep. Purif. Technol.* 2019;229. 115832. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115832>.
28. Salvestrini S. Analysis of the Langmuir rate equation in its differential and integrated form for adsorption processes and a comparison with the pseudo first and pseudo second order models. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018;123:455–472. <https://doi.org/10.1007/s11144-017-1295-7>.
29. Svitel J., Balbo A., Mariuzza R.A., Gonzales N.R., Schuck P. Combined affinity and rate constant distributions of ligand populations from experimental surface binding kinetics and equilibria. *Biophys. J.* 2003;84:4062–4077. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)75132-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)75132-7).
30. Kirchner G., Baumgartner D. Migration rates of radionuclides deposited after the Chernobyl Accident in various North German soils. *Analyst.* 1992;117:475. <https://doi.org/10.1039/an9921700475>.
31. Garnier J.-M., Ciffroy P., Benyahya L. Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter. *Sci. Total Environ.* 2006;366:350–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.07.015>.
32. Choi H., Al-Abed S.R. PCB congener sorption to carbonaceous sediment components: Macroscopic comparison and characterization of sorption kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.* 2009;165:860–866. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.100>.
33. Monazam E.R., Shadle L.J., Miller D.C., Pennline H.W., Fauth D.J., Hoffman J.S., Gray M.L. Equilibrium and kinetics analysis of carbon dioxide capture using immobilized amine on a mesoporous silica. *AIChE J.* 2013;59:923–935. <https://doi.org/10.1002/aic.13870>.

34. Warrinier R., Goossens T., Braun S., Gustafsson J.P., Smolders E. Modelling heterogeneous phosphate sorption kinetics on iron oxyhydroxides and soil with a continuous distribution approach. *Eur. J. Soil Sci.* 2018;69:475–487. <https://doi.org/10.1111/ejss.12549>.
35. Scott K.F. Extraction of rate constant distributions from heterogeneous chemical kinetics. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. Phys. Chem. Condens. Phases.* 1980;76:2065–2079. <https://doi.org/10.1039/F19807602065>.
36. Rudzinski W., Panczyk T. The Langmuirian adsorption kinetics revised: A farewell to the XXth century theories? *Adsorption.* 2002;8:23–34. <https://doi.org/10.1023/A:1015214406179>.
37. Rietsch E. On an Alleged Breakdown of the Maximum-Entropy Principle. In: *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems.* Dordrecht: Springer Netherlands; 1985. P. 67–82.
38. Phillips D.L.L.D. A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind. *J. ACM.* 1962; 9:84–97. <https://doi.org/10.1145/321105.321114>.
39. Golikov A., Malakhova I., Azarova Y., Eliseikina M., Privar Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution model for sorption in heterogeneous systems. 1: Application to kinetics of metal ion sorption on polyethyleneimine cryogels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59:1123–1134. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06000>.
40. Malakhova I., Golikov A., Azarova Y., Bratskaya S. Extended Rate Constants Distribution (RCD) model for sorption in heterogeneous systems. 2. Importance of diffusion limitations for sorption kinetics on cryogels in batch. *Gels.* 2020;6. 15. <https://doi.org/10.3390/gels6020015>.
41. Golikov A., Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution model for sorption in heterogeneous systems. 3. From batch to fixed-bed application and predictive modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020;59:19415–19425. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03516>.
42. Golikov A., Privar Y., Balatskiy D., Polyakova N., Bratskaya S. Extended Rate Constants Distribution (RCD) model for sorption in heterogeneous systems. 4. Kinetics of metal ions sorption in the presence of complexing agents – application to Cu(II) sorption on polyethyleneimine cryogel from acetate and tartrate solutions. *Int. J. Mol. Sci.* 2023;24. 12385. <https://doi.org/10.3390/ijms241512385>.
43. Malakhova I., Privar Y., Azarova Y., Eliseikina M., Golikov A., Skatova A., Bratskaya S. Supermacroporous monoliths based on polyethyleneimine: Fabrication and sorption Properties under static and dynamic conditions. *J. Environ. Chem. Eng.* 2020;8. 104395. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104395>.
44. Malakhova I.A. Macroporous monolith materials based on polyethyleneimine. Dissertation (Candidate of Sciences, Chemistry). Vladivostok; 2022. (In Russ.).
45. Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest. *Trends Biotechnol.* 2003;21:445–451. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2003.08.002>.
46. Baimenov A., Berillo D.A., Pouloupoulos S.G., Inglezakis V.J. A review of cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020;276. 102088. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102088>.

Обзорная статья
УДК 577.114+541.183
DOI: 10.31857/S0869769824060108
EDN: HRJXFL

Композитные материалы на основе хитозана – сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов

Л. А. Земскова✉, А. М. Егорин

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

Андрей Михайлович Егорин
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
andrey.egorin@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2599-2213>

Аннотация. В обзоре рассмотрены подходы к получению хитозансодержащих композитов, предназначенных для удаления радионуклидов из водных растворов. Описаны методы получения сорбентов на основе хитозана для удаления металлов – основных источников радиоактивных загрязнений (U, Sr, Cs). Эффективность использования биополимера для этих целей значительно повышается в результате физической или химической модификации, а также внесения наполнителей. Среди рассмотренных сорбентов выделены наиболее дешевые и эффективные для сорбции Sr и Cs материалы и приведены упрощенные схемы для их получения. Основная цель данного обзора – предоставить актуальную информацию о наиболее важных свойствах композитов в сочетании с неорганическими наполнителями и показать их преимущества в качестве сорбентов при очистке загрязненных водных растворов.

Ключевые слова: хитозан, хитозановые композиты, сорбция, металлы, радионуклиды, очистка воды

Для цитирования: Земскова Л.А., Егорин А.М. Композитные материалы на основе хитозана – сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 144–158. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060108>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ FWFN (0205)-2022-0002).

Chitosan-based composite materials – sorbents for the purification of liquid radioactive waste

L. A. Zemskova, A. M. Egorin

Larisa A. Zemskova

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

Andrei M. Egorin

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
andrey.egorin@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-2599-2213>

Abstract. The approaches to production of chitosan-containing composites designed to remove radionuclides from aqueous solutions were considered in this review. Methods for obtaining chitosan-based sorbents for the removal of metals, the main sources of radioactive contamination (U, Sr, Cs), are described. The efficiency of using a biopolymer for these purposes is significantly increased as a result of physical or chemical modification, as well as the introduction of inorganic fillers. From the sorbents which were considered, the cheapest and most effective Sr and Cs materials for sorption are highlighted and simplified schemes for their production are given. The main purpose of this review is to provide up-to-date information on the most important properties of composites in combination with inorganic fillers and to show their advantages as sorbents in the purification of contaminated aqueous solutions.

Keywords: chitosan, chitosan composites, sorption, metals, radionuclides, water purification

For citation: Zemskova L.A., Egorin A.M. Chitosan-based composite materials – sorbents for the purification of liquid radioactive waste. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):144–158. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060108>

Funding. This study was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project no. FWFN (0205)-2022-0002).

Хитозан как основа для создания композитных сорбентов

Хитозан (ХТЗ) является наиболее важным производным хитина, второго по распространенности полисахарида в мире после целлюлозы. Представляет интерес не только с точки зрения как имеющий возобновляемые источники сырья, но и как новый функциональный материал с широким спектром использования в различных областях: биомедицина, биотехнология, микробиологические и фармацевтические исследования, охрана окружающей среды и пр. [1, 2]. Можно отметить три из них как наиболее перспективные – медицина, биотехнология и водоподготовка [1–9].

Для удаления загрязнителей хитозан и хитин используются в процессах коагуляции, осаждения, флокуляции, флотации, фильтрации, мембранной фильтрации и главным образом адсорбции [10], поскольку хитозан может быть кондиционирован в разных физических формах: в виде порошка, наночастиц, гранул геля, мембран, губок, волокон или полых волокон [7].

Хитозан, его производные и композиты на их основе используются для удаления из воды тяжелых металлов и мышьяка [11], токсичных органических загрязнителей [1], красителей [6, 12, 13], а также радионуклидов [6, 10].

Хитозан в его первоначальном виде малопримочен для практического применения в качестве сорбента, так как он обладает заметными недостатками (например, низкой кислотостойкостью, неадекватными механическими свойствами, низкой термостабильностью, сопротивлением массопереносу, незначительной пористостью и площадью поверхности), что приводит к снижению адсорбционной способности к загрязняющим веществам. Более того, хитозан в его первоначальном виде не обладает специфической селективностью по отношению к определенному типу тяжелых металлов или, например, высокой сорбционной способностью при извлечении из вод сложного состава. Кроме того, хитозан демонстрирует отсутствие или малую сорбцию по отношению к щелочным или щелочноземельным элементам. Чтобы преодолеть эти недостатки, некоторые исследовательские группы получали хитозановые композиты физическими и/или химическими методами. Иными словами, требуется модификация хитозана для создания на его основе сорбентов. Физическая модификация путем превращения порошка хитозана в гель (гранулы, мембраны, пленки и т.д.) или наночастицы может увеличить его пористость, площадь поверхности и доступность мест адсорбции, улучшить его механические свойства, расширить полимерные цепи хитозана, снизить его кристалличность и усилить его способность к набуханию и диффузии. Химическая модификация может повысить его гибкость и химическую стабильность, а также снижает его восприимчивость к кислотным средам [10, 11]. В настоящее время методы химической модификации в основном включают прививку (grafting), сшивание (crosslinking) и нанесение на подложку [4, 14].

Среди различных методов модификации чаще всего используется привитая сополимеризация. Прививка хитозана позволяет получать функциональные производные путем ковалентного присоединения молекулы – прививки к каркасу хитозана. Хитозан имеет два типа реакционноспособных групп, которые могут быть привиты. Первый тип – свободные аминогруппы на деацетилированных звеньях, второй тип – гидроксильные группы на атомах углерода C3 и C6 на ацетилированных (или) деацетилированных звеньях. Недавно исследователи показали, что после первичного получения и последующей модификации трансплантата хитозан приобретает улучшенную растворимость в воде, антибактериальные и антиоксидантные свойства, а также улучшенные адсорбционные свойства [1, с. 460].

Реакция сшивания хитозана – это реакция, при которой сшивающие агенты образуют ионные связи или физическое сшивание, в результате чего формируется прочная трехмерная структура. Низкомолекулярный хитозан подвергается сшивке для получения соответствующих структурных, термических и механических свойств [8, с. 6].

Подходы к созданию специальных свойств сорбентов на основе хитозана для того, чтобы улучшить сорбционную емкость, усилить сродство к металлам, изменить селективность для сорбции целевого компонента и изменить оптимум рабочей области pH, рассмотрены в работах [4, 14]. Мобильность хелатирующих групп является ключевым параметром, поскольку он влияет на сорбционную емкость, диффузионные свойства и кинетику извлечения. На мобильность хелатирующих групп не влияет прививка, тогда как поперечная сшивка уменьшает мобильность групп лигандов и, как результат, снижает эффективность хелатирующих групп [4].

Осаждение хитозана на подложку (носитель, наполнитель, матрицу) дает определенные преимущества. При правильно выбранной недорогой подложке количество полимера, используемого для получения сорбента, существенно меньше, чем если бы использовали в качестве сорбента объемный полимер. Кроме того, этот подход позволяет ввести в материал другие лиганды, существующие в матрице, способные координировать с широким кругом металлов с введением дополнительных взаимодействий, так что сорбционная емкость возрастает. Таким образом, гибридный материал проявляет большую сорбционную емкость, чем каждый компонент в отдельности [4].

Если, напротив, рассматривать биополимер в качестве «хозяина» (или в качестве тем-плата), то применение хитозана позволяет проще внедрять наноматериалы – металлы/оксиды металлов (Ag, TiO₂, углеродные нанотрубки CNTs, оксид графена GO, SiO₂, глинистые материалы) в практику водоподготовки [9, 15–18].

Среди них важное место занимают сорбенты, содержащие оксиды железа, немагнитные гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнитный магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и водные оксиды железа. Они считаются эффективными и недорогими адсорбентами для устранения различных загрязнений. Растущий интерес к использованию наноразмерных оксидов железа для очистки сточных вод обусловлен их высокой сорбционной способностью, простотой эксплуатации и возможностью последующего удаления магнитных сорбентов методами магнитной сепарации [19, 20].

Синтез гибридных материалов может быть осуществлен двумя путями: диспергирование предварительно полученных или коммерческих наночастиц оксидов металлов в хитозан в процессе осаждения полимера или синтез наночастиц непосредственно в матрице полимера. Второй способ представляет больший интерес в связи с возможностью регулирования состава получаемых композитов, размера частиц, однородности, повышения устойчивости сорбционно-активной составляющей [17, 19, 20].

Принципы и подходы к получению сорбентов для извлечения различных загрязнителей примерно одинаковы, однако для сорбентов на радионуклиды требуется учитывать некоторые особенности. К примеру, часть радионуклидов плохо сорбируются хитозаном или не сорбируются вовсе. Извлечение радионуклидов может осуществляться из сложных по составу сред, например из морской воды, отличающейся соленостью и наличием растворенных органических веществ, что требует использования сорбентов с высокой селективностью. Кроме того, отработанные сорбенты должны быть в дальнейшем кондиционированы в форму, удобную для захоронения.

Анализ числа публикаций за период с 2019 по 2024 г. демонстрирует сохранение интереса к хитозановым сорбентам для извлечения радионуклидов. За предыдущие пять лет была опубликована 141 работа, посвященная сорбентам на основе хитозана для извлечения радионуклидов. На рис. 1 приведена диаграмма с числом упоминаний радиоактивных элементов в проанализированных научных статьях, согласно которой наибольший интерес сохраняется к созданию материалов для извлечения урана и цезия. Для оценки числа работ использовались следующие базы данных: GoogleScholar (<https://scholar.google.ru/>), Refseek (<https://www.refseek.com/>), Base-search (<https://www.base-search.net/>).

Композитные сорбенты для извлечения урана

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) от работы предприятий ядерного топливного цикла содержат продукты деления, невыгоревший уран и трансурановые элементы. Удаление и регенерация урана из ЖРО представляет значительный практический интерес вследствие больших периодов полураспада изотопов урана, высокой радиологической токсичности и возможности повторного использования урана [21, 22]. Считается, что ис-

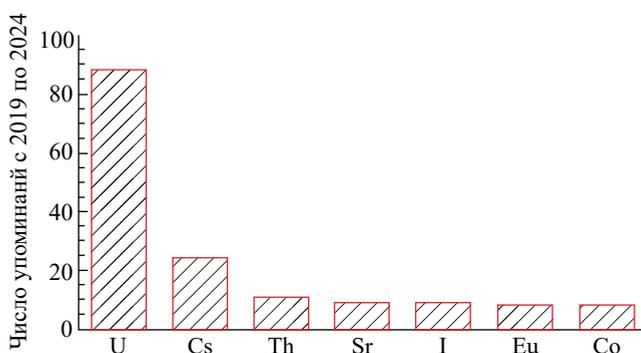


Рис. 1. Распределение радиоактивных элементов, упомянутых в работах, опубликованных в период с 2019 по 2024 г.

пользование хитозана, его производных и композитов на его основе для извлечения урана имеет большой потенциал [22, 23].

Многочисленные композиционные сорбенты на основе ХТЗ получены с применением перечисленных методов сшивки, прививки, нанесения на подложку, ионного гелирования, в том числе с использованием в качестве темплата целевого иона U(VI). Некоторые типичные примеры сорбционных материалов приведены в табл. 1.

Принимая во внимание анализ затрат на производство композитных материалов, необходимо учитывать тот факт, что цена производства таких сорбентов может оказаться выше, чем стоимость исходного биополимера. Однако существуют приемы, позволяющие снизить стоимость, которые основаны на оптимизации и упрощении методов производства. К примеру, наночастицы наполнителя могут не просто быть внесены в готовом виде в композиционный сорбент, а синтезированы непосредственно в матрице полимера с использованием простых методов.

Композиционные материалы для удаления стронция

До настоящего времени проблема извлечения из водных сред Sr-90 (период полураспада 28 лет) остается актуальной в связи с высокой радиотоксичностью, сопряженной с подвижностью водорастворимых форм в окружающей среде. Установлено, что для Sr-90 сорбционные методы с применением слоистых алюмосиликатов и карбонатных минералов остаются малоэффективными. Удаление стронция осуществляют, как правило, с использованием синтетических цеолитов, гидроксидов титана и оксидов марганца или смешанных оксидов Mn-Ti (Zr) [35]. За период с 2019 по 2024 г. в сравнении с общим количеством проанализированных публикаций число работ, посвященных созданию сорбентов на стронций, относительно невелико (рис. 1).

В табл. 1 приведен пример хитозансодержащего сорбента на уран, который также может быть использован для извлечения стронция. Композит хитозан/мезопористый кремнезем МСМ-48, являющийся полифункциональным сорбентом (U, Sr, тяжелые металлы), обладает значительной емкостью по отношению к стронцию. Сорбент был испытан для извлечения стронция из реальной подземной воды, концентрация стронция была снижена на 86,3% (до 2 мг/л при исходной концентрации 14,6 мг/л) [34].

Из хитозансодержащих сорбентов эффективным по отношению к стронцию является композит хитозан/титанат натрия, который был получен из порошка TiO_2 и ХТЗ при обработке гидротермальным методом при 140 °C в щелочном растворе. Сорбент получен для извлечения стронция из раствора, содержащего 5 г/л $NaNO_3$, в динамическом режиме при пропускании 2000 колоночных объемов (pH 8) и 5000 к.о. (pH 11,3); устойчив при высоких pH [35]. Для полученного композитного сорбента на основе хитозана, наполненного оксидом цинка, наблюдается увеличение сорбционной емкости с 51,8 до 83,39 мг/г по отношению к стронцию в сравнении с исходной неорганической фазой, а также снижение величины точки нулевого заряда с 9,0 до 6,8 [36], что позволяет использовать материал для природных вод. Таким образом, описанные сорбенты в результате модификации приобрели важные характеристики с точки зрения их практического использования.

Перспективным направлением является применение доступных и экологически совместимых магнитных железосодержащих хитозановых сорбентов, которые могут быть легко отделены от очищаемого раствора магнитной сепарацией. Нами были испытаны магнитные сорбенты на полимерной основе, а именно ионообменной смолы КУ 2-8 и хитозана [37, 38].

Хитозановые композиты, содержащие оксиды/гидроксиды железа, были получены в соответствии со стратегией, разработанной Редди [19]. Получение железосодержащих хитозановых сорбентов осуществляли из растворов, содержащих соли железа в разной степени окисления и раствора хитозана, при осаждении аммиаком в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2. Такой подход позволяет контролировать состав неорганической фазы и ее количество в композитном сорбенте. Было показано, что аморфные композитные сорбенты превосходят магнитные материалы по величине коэффициента распределения Sr-90 в питьевой воде, однако имеют узкий диапазон устойчивости по pH [38].

Композитные сорбенты на основе хитозана для извлечения урана

Материал	Извлекаемый металл	Особенности адсорбционного процесса	Лит. источник
Сшитая глутаровым альдегидом магнитная хитозановая смола, полученная методом ионного отпечатка	U(VI)	Адсорбционная емкость по урану – 187,3 мг/г в сравнении смолой «без отпечатка» – 160,8 мг/г. Селективен по отношению к Th и ряду тяжелых металлов	[23]
Магнитная хитозановая смола, поперечно сшитая трифосфатом натрия	U(VI), Th(IV)	Сорбционная емкость по U(VI) – 169,5 мг/г, по Th(IV) – 146,8 мг/г	[24]
Хитозан/Ni(OH) ₂ гранулы, сшитые эпихлоргидрином	U(VI)	Сорбционная емкость – 164,2 мг/г. Уран может быть десорбирован 0,1 М Na ₂ CO ₃ . Вымывание никеля из сорбента около 3%	[25]
Хитозан, модифицированный сульфидом молибдена (ХТЗ/МоS ₂)	U(VI), Eu(III), Cr(VI)	Максимальная емкость для удаления металлов U(VI) – 0,71 ммоль/г, Eu(III) – 0,86 ммоль/г, Cr(VI) – 3,04 ммоль/г. Присутствие Cr(VI) благоприятствует улавливанию U(VI), в то время как присутствие Eu(III) приводило к снижению удаления U(VI)	[26]
Сшитый аэрогель хитозана, наполненный аморфным оксидом кремния	U(VI)	Значение предельной адсорбции (по Ленгмюру) – 482,6 мг/г	[27]
Пена хитозана, модифицированного полиэтиленгликолем и наполненного TiO ₂	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) – 259,91 мг/г	[28]
Аэрогель хитозана, наполненного оксидом графена	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) – 1247 мг/г, при pH 6	[29]
Хитозан, модифицированный монохлоруксусной кислотой и сшитый триполифосфатом калия	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) – 1487,72 мг/г при pH 5. Эффективность извлечения урана из питьевой воды и природных вод превышает 80%	[30]
Хитозан, содержащий магнитные частицы, ковалентно модифицированный аминокислотами	U(VI)	Максимальная емкость (по Ленгмюру) для хитозана, модифицированного аланином – 658,88 мг/г, серином – 616,10 мг/г, глицином – 646,38 мг/г, цистеином – 653,96 мг/г при pH 6,5	[31]
Хитозан с гуминовой кислотой, сшитый глутаровым альдегидом	U(VI)	Статическая обменная емкость – 37,8 мг/г. Динамическая обменная емкость – 1909 мг/г	[32]
C ₂ ,C ₆ -амидоксим-функционализированный хитозановый пористый сорбент	U(VI)	Значение предельной адсорбции (по Ленгмюру) при pH 6 – 470,36 мг/г, что в 1,3 выше, чем для монозамещенного хитозана. Коэффициент распределения урана – 62 200 мл/г	[33]
Хитозан, наполненный МСМ-48	U(VI), Sr(II), тяжелые металлы	Значение предельной адсорбции по урану (по Ленгмюру) – 261,3 мг/г, по стронцию – 328,6 мг/г	[34]

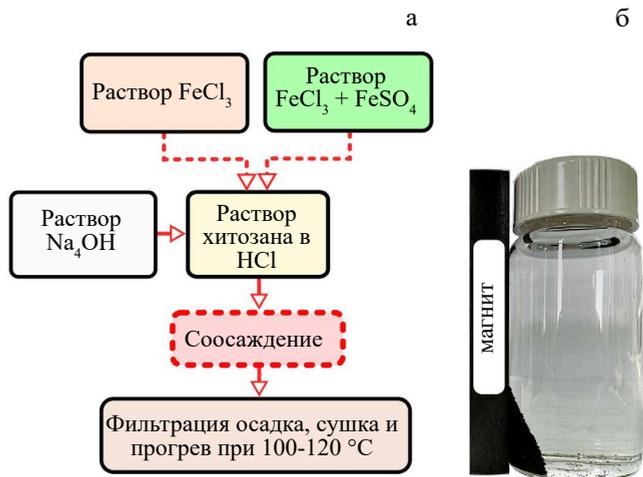


Рис. 2. Схема получения хитозановых сорбентов, содержащих оксиды железа (а); удержание магнитного сорбента постоянным магнитом (б)

Композиционные материалы для удаления цезия

Радиоцезий является β -излучателем и представлен двумя значимыми изотопами Cs-134 ($T_{1/2}$ 2 года) и Cs-137 ($T_{1/2}$ 30,2 года). Для извлечения цезия из природных и сточных вод разработаны различные методы, в том числе основанные на использовании ферроцианидов (ФОЦ) переходных металлов, селективных к цезию соединений.

В связи с легкостью пептизации ферроцианидов и вследствие этого трудностью их использования в колоннах ФОЦ удобнее применять в составе композиционных материалов, в которых ферроцианид нанесен на носитель с высокоразвитой поверхностью, либо иммобилизован в полимерную матрицу, в том числе хитозан, который в исходной форме не сорбирует цезий.

Самым известным хитинсодержащим материалом, модифицированным, смешанными ферроцианидами переходных металлов (Cu, Ni, Fe, Zn), является хитин-хитозан-меланин-глюкановый комплекс (ХМГК) Микотон-Cs [39]. Однако нанесение ФОЦ на поверхность носителей не может решить проблему устойчивости сорбционно-активной фазы сорбента. В работе [40] было предложено иммобилизовать смешанные ферроцианиды переходных металлов в хитин через последовательность операций: получение твердого ФОЦ из прекурсоров, приготовление суспензии из ФОЦ и раствора хитозана, кондиционирование материала в виде гранул путем вымораживания полученного раствора. Материал переводили в хитин путем реацетилирования аминогрупп хитозана.

Упростить способ получения композитных хитозан-ферроцианидных сорбентов можно, совместив получение ФОЦ переходного металла с одновременным осаждением хитозана гелирующими агентами (щелочью и ФОЦ щелочного металла). Для этого в раствор хитозана вносили соль переходного металла и затем одновременно осаждали малорастворимые смешанные ФОЦ калия/переходного металла (Ni, Cu, Zn) и хитозан щелочным раствором ферроцианида калия [41, 42]. Схема получения материалов приведена на рис. 3. Полученные материалы фильтровали, сушили и прогревали при 100–120 °С. При таком подходе проще регулировать количество неорганического ионообменника в составе композиционного материала, чем при использовании суспензии. Полученные органоминеральные композиты обладают определенной устойчивостью в минерализованных щелочных средах по сравнению с чистым порошком ФОЦ, сопоставимой с устойчивостью коммерческого сорбента Термоксид-35 (рис. 4) [42].

С ростом содержания сорбционно-активной фазы емкость по отношению к цезию возрастает, однако наблюдается снижение эффективного коэффициента диффузии за счет уплотнения наноструктуры, состоящей из полимерной цепочки хитозана и неорганиче-



Рис. 3. Схема получения композитных сорбентов на основе ферроцианида цинка (ФОЦ-Zn) и ферроцианида никеля (ФОЦ-Ni)

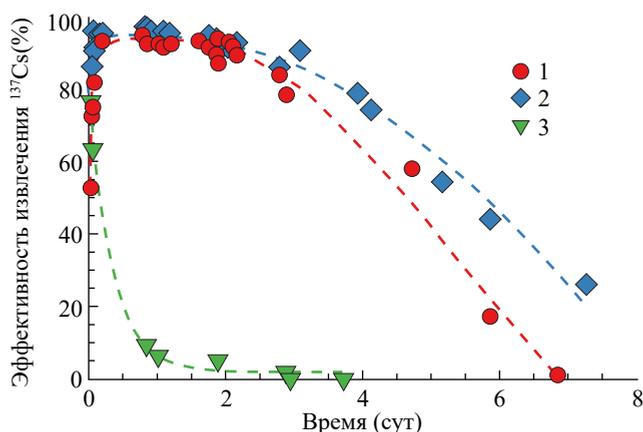


Рис. 4. Устойчивость ферроцианидных сорбентов в статических условиях в зависимости от времени экспозиции в 3 М растворе NaNO_3 , pH 13; 1 – хитозановый композитный сорбент, наполненный ФОЦ никеля, 2 – неорганический сорбент Термоксид-35, 3 – порошок ФОЦ никеля [42]

ской фазы [43]. Для улучшения характеристик сорбенты целесообразно получать в виде макропористых монолитов с высокоразвитой поверхностью, сшитых гексаметилендицианидом. Такие макропористые монолиты, дополнительно модифицированные ФОЦ кобальта, обеспечивают чрезвычайно высокую скорость извлечения цезия с сохранением высокой емкости и селективности [44].

Характеристики некоторых хитозан-ферроцианидных сорбентов приведены в табл. 2.

Заключение: перспективы на будущее

В последние годы было разработано много новых адсорбционных материалов на основе хитозана с превосходной адсорбционной способностью и селективностью по отношению к различным загрязняющим веществам, особенно в отношении ионов металлов и красителей, в том числе такой категории специфических загрязнителей, как радионуклиды. Количество новых сорбентов, содержащих модифицированный хитозан, описанных в литературе, впечатляет, но можно наблюдать определенные тенденции, связанные с разработкой новых сорбентов для удаления радионуклидов. Тенденции в разработке сорбентов развиваются как в направлении модификации хитозана путем сшивания или прививки хитозаном функциональных групп, так и в получении композитов на основе хитозана и его модифицированных аналогов с различными наполнителями.

Принимая во внимание, что для осуществления потенциального применения новых материалов не только в лабораторных исследованиях, но и в опытно-промышленных установках возникает потребность в определенных объемах дешевых сорбентов, появляется необходимость в разработке простых схем получения новых материалов, упрощенных схем их использования в процессах водоочистки и утилизации отработанных сорбентов.

Хитозан-ферроцианидные сорбенты для извлечения цезия

Материал	Извлекаемый металл	Особенности адсорбционного процесса	Лит. источник
Трековая мембрана, содержащая нановолокна хитозана, модифицированные ферроцианидом меди	Cs(I)	Емкость мембраны – 158 ± 15 мг/м ² . Производительность мембраны – $0,53 \pm 0,05$ л/(ч×см ²). Позволяет задерживать коллоидные формы цезия на мембране	[45]
Хитозан, наполненный ферроцианидом цинка, меди или никеля	Cs(I)	Коэффициент распределения Cs-137 в морской воде для ФОЦ-Ni – 501×10^3 мл/г, ФОЦ Cu – 155×10^3 мл/г, ФОЦ Zn – 8×10^3 мл/г. Адсорбция Cs-137 на ФОЦ Zn обратима, десорбция Cs-137 осуществляется 5 М раствором NH ₄ NO ₃	[42, 46]
Хитозан, наполненный слоистым Ni(OH) ₂ и дополнительно модифицированный K ₄ [Fe(CN) ₆]	Cs(I)	Коэффициент распределения радионуклида Cs-137 – $1,4 \times 10^5$ мл/г в 0,1 М NaNO ₃	[47]
Хитозан, наполненный магнитными частицами, дополнительно модифицированный аминогруппами и ФОЦ меди	Cs(I)	Емкость по Ленгмюру – 136,47 мг/г. Коэффициент распределения Cs-137 в дистиллированной воде – $1,85 \times 10^5$ мл/г, в морской воде – $3,27 \times 10^4$ мл/г	[48]
Криогель хитозана, модифицированный ФОЦ кобальта	Cs(I)	Емкость – 133 мг/г. Коэффициент распределения Cs-137 – $1,4 \times 10^5$ мл/г. Эффективен при высоких линейных скоростях потока (2,4 м/ч)	[44]

В этом контексте такие решения, как, в частности, методы синтеза сорбентов, отличающихся простотой получения и низкими энерго- и трудозатратами, приобретают немаловажное значение. К примерам подобного подхода можно отнести получение магнитных хитозансодержащих сорбентов в одну стадию путем осаждения аммиаком из растворов ХТЗ и солей прекурсоров, а также получение ферроцианидсодержащих хитозановых сорбентов в одну стадию.

К перспективным сорбентам для удаления радионуклидов следует отнести полифункциональные композиты, позволяющие извлекать комплексно несколько металлов (уран, цезий, стронций). Применение таких композиционных сорбентов на основе хитозана, обладающего малой зольностью, дает возможность минимизировать экологические риски и экономические затраты за счет уменьшения объемов ЖРО и обеспечения их дальнейшего долговременного хранения путем термической обработки отработанных сорбентов, что позволяет в результате образования новых оксидных фаз прочно иммобилизовать радионуклиды в неорганическом остатке.

Сорбенты на основе хитозана вписываются в будущую тенденцию получения экологически чистых сорбентов. Более того, в будущем они также могут быть применены в более широком масштабе (по экономическим и экологическим причинам).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ahmed S., Ikram S. Chitosan: derivatives, composites and applications. John Wiley & Sons, 2017. 519 p. ISBN 9781119364801.
2. Wiącek A.E. (ed.). Chitosan, Chitosan Derivatives and Their Applications. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. 376 p. DOI: 10.3390/books978-3-7258-0253-1.

3. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review // *Separation and Purification Technology*. 2004. Vol. 38, N 1. P. 43–74. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.004.
4. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // *Progress in Polymer Science*. 2005. Vol. 30, N 1. P. 38–70. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002.
5. Gerente C., Lee V.K., Cloirec P.L., McKay G. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption – Mechanisms and Models Review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007. Vol. 37, N 1. P. 41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>.
6. Bhatnagar A., Sillanpää M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 152, N 1. P. 26–38. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.
7. Elwakeel K.Z. Environmental application of chitosan resins for the treatment of water and wastewater: A Review // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2010. Vol. 31, N 3. P. 273–288. <https://doi.org/10.1080/01932690903167178>.
8. Suyambulingam I., Gangadhar L., Sana S.S., Divakaran D., Siengchin S., Kurup L.A., Iyyadurai J., Albert Bernad Noble K.E. Chitosan biopolymer and its nanocomposites: emerging material as adsorbent in wastewater treatment // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2023. Vol. 2023, N 1. 9387016. DOI: 10.1155/2023/9387016.
9. Gomez-Maldonado D., Vega Erramuspe I.B., Peresin M.S. Natural polymers as alternative adsorbents and treatment agents for water remediation // *BioResources*. 2019. Vol. 14, N 4. P. 10093–10160.
10. Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 160. P. 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
11. Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. Vol. 214. P. 175–191. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.013.
12. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review // *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 83, N 4. P. 1446–1456. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
13. Crini G., Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature // *Progress in Polymer Science*. 2008. Vol. 33, N 4. P. 399–447. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
14. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review // *Carbohydrate Polymers*. 2004. Vol. 55, N 1. P. 77–93. DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.08.005.
15. Kumar S., Ye F., Dobretsov S., Dutta J. Chitosan nanocomposite coatings for food, paints, and water treatment applications // *Applied Sciences*. 2019. Vol. 9, N 12. P. 2409. Doi: 10.3390/app9122409.
16. Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A.K. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications // *J. Nanopart. Res.* 2012. Vol. 14, N 2. P. 715. DOI: 10.1007/s11051-011-0715-2.
17. Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y., Pan B. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment // *NanoImpact*. 2016. Vol. 3/4. P. 22–39. DOI: 10.1016/j.impact.2016.09.004
18. Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013. Vol. 59. P. 46–58. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043.
19. Reddy D.H.K., Lee S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 201/202. P. 68–93. DOI: 10.1016/j.cis.2013.10.002.
20. Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 256. P. 187–204. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.119.
21. Muzzarelli R.A.A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review // *Carbohydrate Polymers*. 2011. Vol. 84, N 1. P. 54–63. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.025.
22. Hasan S., Ghosh T.K., Prelas M.A., Viswanath D.S., Boddu V.M. Adsorption of uranium on a novel bioadsorbent-chitosan-coated perlite // *Nuclear technology*. 2007. Vol. 159, N 1. P. 59–71. <https://doi.org/10.13182/NT07-A3856>.

23. Zhou L., Shang C., Liu Z., Huang G., Adesina A.A. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 366, N 1. P. 165–172. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.09.069.
24. Zhou L., Jia Y., Peng J., Liu Z., Al-Zaini E. Competitive adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solution using triphosphate-crosslinked magnetic chitosan resins // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2014. Vol. 302, N 1. P. 331–340. DOI: 10.1007/s10967-014-3125-y.
25. Zhou L., Li Z., Zeng K., Chen Q., Wang Y., Liu Z., Adesina A.A. Immobilization of in-situ formed Ni(OH)₂ nanoparticles in chitosan beads for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2017. Vol. 314, N 1. P. 467–476. DOI: 10.1007/s10967-017-5407-7.
26. Wang J., Ma R., Li L., Gu P., Wang X. Chitosan modified molybdenum disulfide composites as adsorbents for the simultaneous removal of U(VI), Eu(III), and Cr(VI) from aqueous solutions // *Cellulose*. 2020. Vol. 27, N 3. P. 1635–1648. DOI: 10.1007/s10570-019-02885-0.
27. Ding L., Tao C., Zhang S., Zheng B., Dang Z., Zhang L. One-step synthesis of phospho-rich, silica-enhanced chitosan aerogel for the efficient adsorption of uranium(VI) // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. Vol. 259. P. 129101. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.129101.
28. Ao X., Zhou L., Jin J., Liu Y., Ouyang J., Liu Z., Shehzad H. Macroporous and ultralight polyethyleneimine-grafted chitosan/nano-TiO₂ foam as a novel adsorbent with antibacterial activity for the efficient U(VI) removal // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023. Vol. 253. P. 126966. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126966.
29. Majeed M.D., Roushani M. Synthesis and characterization of novel chitosan/graphene oxide/poly(vinyl alcohol) aerogel nanocomposite for high efficiency uranium(VI) removal from wastewaters // *J. Clust. Sci*. 2024. Vol. 35, N 3. P. 903–914. DOI: 10.1007/s10876-023-02523-7.
30. Xia M., Gao R., Xu G., You Y., Li X., Dou J., Fan F. Fabrication and investigation of novel monochloroacetic acid fortified, tripolyphosphate-crosslinked chitosan for highly efficient adsorption of uranyl ions from radioactive effluents // *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 431. P. 128461. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128461.
31. Li Y., Dai Y., Tao Q., Gao Z., Xu L. Ultrahigh efficient and selective adsorption of U(VI) with amino acids-modified magnetic chitosan biosorbents: Performance and mechanism // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. Vol. 214. P. 54–66. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.06.061.
32. Hizal J., Kanmaz N., Yilmazoğlu M. Evaluation of humic acid embedded Chitosan/PVA composite performance in the removal of uranyl ions // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. Vol. 299. P. 127483. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127483.
33. Zhu R., Zhang C., Bi C., Zhu L., Wang C., Wang Y., Liu L., Ma F., Dong H. Highly efficient and antibacterial uranium adsorbents derived from disubstituted amidoxime functionalized chitosan // *Cellulose*. 2023. Vol. 30, N 3. P. 1669–1684. DOI: 10.1007/s10570-022-04996-7.
34. Abukhadra M.R., Eid M.H., El-Meligy M.A., Sharaf M., Soliman A.T. Insight into chitosan/mesoporous silica nanocomposites as eco-friendly adsorbent for enhanced retention of U(VI) and Sr(II) from aqueous solutions and real water // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. Vol. 173. P. 435–444. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.136.
35. Kamble P., Sinharoy P., Pahan S., Neogy S., Ananthanarayanan A., Banerjee D., Sugilal G. Synthesis and characterization of chitosan-sodium titanate nanocomposite beads for separation of radionuclides from aqueous radioactive waste // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. Vol. 327, N 2. P. 691–698. DOI: 10.1007/s10967-020-07548-0.
36. Dakrouy G.A., El-Shazly E.A.A., Hassan H.S. Preparation and characterization of ZnO/Chitosan nanocomposite for Cs(I) and Sr(II) sorption from aqueous solutions // *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 2021. Vol. 330, N 1. P. 159–174. DOI: 10.1007/s10967-021-07935-1.
37. Egorin A., Tokar E., Matskevich A., Ivanov N., Tkachenko I., Sokolnitskaya T., Zemszkova L. Composite magnetic sorbents based on iron oxides in different polymer matrices: comparison and application for removal of strontium // *Biomimetics*. 2020. Vol. 5, N 2. P. 22. DOI: 10.3390/biomimetics5020022.
38. Zemszkova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V., Bratskaya S. New chitosan/iron oxide composites: fabrication and application for removal of Sr²⁺ radionuclide from aqueous solutions // *Biomimetics*. 2018. Vol. 3, N 4. P. 39. DOI: 10.3390/biomimetics3040039.
39. Kosyakov V.N., Veleshko I.E., Yakovlev N.G., Gorovoi L.F. Preparation, properties, and application of modified mikoton sorbents // *Radiochemistry*. 2004. Vol. 46, N 4. P. 385–390. DOI: 10.1023/B:RACH.0000039117.10307.d0.

40. Vincent T., Vincent C., Barré Y., Guari Y., Le Saout G., Guibal E. Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, N 26. P. 10007–10021. DOI: 10.1039/C4TA01128G.
41. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. Chitosan-ferrocyanide sorbent for Cs-137 removal from mineralized alkaline media // *Radiochimica Acta*. 2016. Vol. 104, N 9, P. 657–661. DOI: 10.1515/ract-2015-2536.
42. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V. Chitosan-based biosorbents: immobilization of metal hexacyanoferrates and application for removal of cesium radionuclide from aqueous solutions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. Vol. 92, N 2. P. 459–466. DOI: 10.1007/s10971-019-05019-x.
43. Fujisaki T., Kashima K., Hagiri M., Imai M. Isothermal adsorption behavior of cesium ions in a novel chitosan – prussian blue – based membrane // *Chem Eng & Technol.* 2019. Vol. 42, N 4. P. 910–917. DOI: 10.1002/ceat.201800603.
44. Bratskaya S., Privar Y., Slobodyuk A., Shashura D., Marinin D., Mironenko A., Zhelezov V., Pestov A. Cryogels of carboxyalkylchitosans as a universal platform for the fabrication of composite materials // *Carbohydrate Polymers*. 2019. Vol. 209. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.094.
45. Vinogradov I.I., Andreev E.V., Yushin N.S., Sokhatskii A.S., Altynov V.A., Gustova M.V., Vershinina T.N., Zin'kovskaya I., Nechaev A.N., Apel' P.Y. A hybrid membrane for the simultaneous selective sorption of cesium in the ionic and colloid forms // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023. Vol. 57, N 4. P. 549–562. DOI: 10.1134/S0040579523040498.
46. Tokar' E., Zemskova L., Tutov M., Tananaev I., Dovhyi I., Egorin A. Development and practical evaluation of the scheme for ¹³⁷Cs concentrating from seawater using chitosan and mixed ferrocyanides of Zn-K and Ni-K // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 325, N 2. P. 567–575. DOI: 10.1007/s10967-020-07248-9.
47. Zemskova L., Tokar E., Shlyk D., Egorin A. Sorbents based on Ni(OH)₂/chitosan, immobilization of metal hexacyanoferrates, and application for removal of radionuclide Cs from aqueous solutions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022. Vol. 108, N 2. P. 250–255. DOI: 10.1007/s10971-022-05861-6.
48. Roh H., Kim Y., Kim Y.K., Harbottle D., Lee J.W. Amino-functionalized magnetic chitosan beads to enhance immobilization of potassium copper hexacyanoferrate for selective Cs⁺ removal and facile recovery // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9, N 2. P. 1106–1114. DOI: 10.1039/C8RA09386E.

REFERENCES

1. Ahmed S., Ikram S. Chitosan: Derivatives, Composites and Applications. John Wiley & Sons; 2017. 519 p. ISBN 9781119364801.
2. Wiącek A.E. (ed.). Chitosan, Chitosan Derivatives and Their Applications. MDPI – Multidisciplinary Digital Publishing Institute; 2024. DOI: 10.3390/books978-3-7258-0253-1.
3. Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*. 2004;38(1):43–74. DOI: 10.1016/j.seppur.2003.10.004.
4. Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*. 2005;30(1):38–70. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002.
5. Gerente C., Lee V.K., Cloirec P.L., McKay G. Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption – Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2007;37(1):41–127. <https://doi.org/10.1080/10643380600729089>.
6. Bhatnagar A., Sillanpää M. Applications of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2009;152(1):26–38. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.003.
7. Elwakeel K.Z. Environmental Application of Chitosan Resins for the Treatment of Water and Wastewater: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2010;31(3):273–288. <https://doi.org/10.1080/01932690903167178>.
8. Suyambulingam I., Gangadhar L., Sana S.S., Divakaran D., Siengchin S., Kurup L.A., Iyyadurai J., Albert Bernad Noble K.E. Chitosan Biopolymer and Its Nanocomposites: Emerging Material as Adsorbent in Wastewater Treatment. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2023;2023(1):9387016. DOI: 10.1155/2023/9387016.

9. Gomez-Maldonado D., Vega Erramuspé I.B., Peresin M.S. Natural Polymers as Alternative Adsorbents and Treatment Agents for Water Remediation. *BioResources*. 2019;14(4):10093–10160. DOI: 10.15376/biores.14.4.Gomez-Maldonado.
10. Wang J., Chen C. Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides. *Bioresource Technology*. 2014;160:129–141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.110>.
11. Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. *Journal of Molecular Liquids*. 2016;214:175–191. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.12.013.
12. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review. *Carbohydrate Polymers*. 2011;83(4):1446–1456. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.004.
13. Crini G., Badot P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*. 2008;33(4):399–447. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001.
14. Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*. 2004;55(1):77–93. DOI: 10.1016/j.carbpol.2003.08.005.
15. Kumar S., Ye F., Dobretsov S., Dutta J. Chitosan Nanocomposite Coatings for Food, Paints, and Water Treatment Applications. *Applied Sciences*. 2019;9(12):2409. DOI: 10.3390/app9122409.
16. Sarkar S., Guibal E., Quignard F., SenGupta A.K. Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *J. Nanopart. Res.* 2012;14(2):715. DOI: 10.1007/s11051-011-0715-2.
17. Zhang Y., Wu B., Xu H., Liu H., Wang M., He Y., Pan B. Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*. 2016;3/4:22–39. DOI: 10.1016/j.impact.2016.09.004.
18. Shukla S.K., Mishra A.K., Arotiba O.A., Mamba B.B. Chitosan-based nanomaterials: A state-of-the-art review. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2013;59:46–58. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2013.04.043.
19. Reddy D.H.K., Lee S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2013;201/202:68–93. DOI: 10.1016/j.cis.2013.10.002.
20. Gómez-Pastora J., Bringas E., Ortiz I. Recent progress and future challenges on the use of high performance magnetic nano-adsorbents in environmental applications. *Chemical Engineering Journal*. 2014;256:187–204. DOI: 10.1016/j.cej.2014.06.119.
21. Muzzarelli R.A.A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review. *Carbohydrate Polymers*. 2011;84(1):54–63. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.025.
22. Hasan S., Ghosh T.K., Prelas M.A., Viswanath D.S., Boddu V.M. Adsorption of uranium on a novel bioadsorbent-chitosan-coated perlite. *Nuclear Technology*. 2007;159(1):59–71. <https://doi.org/10.13182/NT07-A3856>.
23. Zhou L., Shang C., Liu Z., Huang G., Adesina A.A. Selective adsorption of uranium(VI) from aqueous solutions using the ion-imprinted magnetic chitosan resins. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;366(1):165–172. DOI: 10.1016/j.jcis.2011.09.069.
24. Zhou L., Jia Y., Peng J., Liu Z., Al-Zaini E. Competitive adsorption of uranium(VI) and thorium(IV) ions from aqueous solution using triphosphate-crosslinked magnetic chitosan resins. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2014;302(1):331–340. DOI: 10.1007/s10967-014-3125-y.
25. Zhou L., Li Z., Zeng K., Chen Q., Wang Y., Liu Z., Adesina A.A. Immobilization of in-situ formed Ni(OH)₂ nanoparticles in chitosan beads for efficient removal of U(VI) from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017;314(1):467–476. DOI: 10.1007/s10967-017-5407-7.
26. Wang J., Ma R., Li L., Gu P., Wang X. Chitosan modified molybdenum disulfide composites as adsorbents for the simultaneous removal of U(VI), Eu(III), and Cr(VI) from aqueous solutions. *Cellulose*. 2020;27(3):1635–1648. DOI: 10.1007/s10570-019-02885-0.
27. Ding L., Tao C., Zhang S., Zheng B., Dang Z., Zhang L. One-step synthesis of phospho-rich, silica-enhanced chitosan aerogel for the efficient adsorption of uranium(VI). *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024;259:129101. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.129101.
28. Ao X., Zhou L., Jin J., Liu Y., Ouyang J., Liu Z., Shehzad H. Macroporous and ultralight polyethyleneimine-grafted chitosan/nano-TiO₂ foam as a novel adsorbent with antibacterial activity for the efficient

U(VI) removal. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2023;253:126966.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2023.126966.

29. Majeed M.D., Roushani M. Synthesis and Characterization of Novel Chitosan/Graphene Oxide/Poly (Vinyl Alcohol) Aerogel Nanocomposite for High Efficiency Uranium (VI) Removal from Wastewaters. *J. Clust. Sci.* 2024;35(3):903–914. DOI: 10.1007/s10876-023-02523-7.

30. Xia M., Gao R., Xu G., You Y., Li X., Dou J., Fan F. Fabrication and investigation of novel monochloroacetic acid fortified, tripolyphosphate-crosslinked chitosan for highly efficient adsorption of uranyl ions from radioactive effluents. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;431:128461.

DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128461.

31. Li Y., Dai Y., Tao Q., Gao Z., Xu L. Ultrahigh efficient and selective adsorption of U(VI) with amino acids-modified magnetic chitosan biosorbents: Performance and mechanism. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022;214:54–66. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2022.06.061.

32. Hizal J., Kanmaz N., Yılmazoğlu M. Evaluation of humic acid embedded Chitosan/PVA composite performance in the removal of uranyl ions. *Materials Chemistry and Physics*. 2023;299:127483.

DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.127483.

33. Zhu R., Zhang C., Bi C., Zhu L., Wang C., Wang Y., Liu L., Ma F., Dong H. Highly efficient and antibacterial uranium adsorbents derived from disubstituted amidoxime functionalized chitosan. *Cellulose*. 2023;30(3):1669–1684. DOI: 10.1007/s10570-022-04996-7.

34. Abukhadra M.R., Eid M.H., El-Meligy M.A., Sharaf M., Soliman A.T. Insight into chitosan/mesoporous silica nanocomposites as eco-friendly adsorbent for enhanced retention of U(VI) and Sr(II) from aqueous solutions and real water. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021;173:435–444.

DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2021.01.136.

35. Kamble P., Sinharoy P., Pahan S., Neogy S., Ananthanarayanan A., Banerjee D., Sugilal G. Synthesis and characterization of Chitosan-sodium titanate nanocomposite beads for separation of radionuclides from aqueous radioactive waste. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021;327(2):691–698.

DOI: 10.1007/s10967-020-07548-0.

36. Dakrouy G.A., El-Shazly E.A.A., Hassan H.S. Preparation and characterization of ZnO/Chitosan nanocomposite for Cs(I) and Sr(II) sorption from aqueous solutions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021;330(1):159–174. DOI: 10.1007/s10967-021-07935-1.

37. Egorin A., Tokar E., Matskevich A., Ivanov N., Tkachenko I., Sokolnitskaya T., Zemskova L. Composite Magnetic Sorbents Based on Iron Oxides in Different Polymer Matrices: Comparison and Application for Removal of Strontium. *Biomimetics*. 2020;5(2):22.

DOI: 10.3390/biomimetics5020022.

38. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V., Bratskaya S. New Chitosan/Iron Oxide Composites: Fabrication and Application for Removal of Sr²⁺ Radionuclide from Aqueous Solutions. *Biomimetics*. 2018;3(4):39. DOI: 10.3390/biomimetics3040039.

39. Kosyakov V.N., Veleshko I.E., Yakovlev N.G., Gorovoi L.F. Preparation, Properties, and Application of Modified Mikoton Sorbents. *Radiochemistry*. 2004;46(4):385–390.

DOI: 10.1023/B:RACH.0000039117.10307.d0.

40. Vincent T., Vincent C., Barré Y., Guari Y., Saout G.L., Guibal E. Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization. *J. Mater. Chem. A*. 2014;2(26):10007–10021. DOI: 10.1039/C4TA01128G.

41. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. Chitosan-ferrocyanide sorbent for Cs-137 removal from mineralized alkaline media. *Radiochimica Acta*. 2016;104(9):657–661. DOI: 10.1515/ract-2015-2536.

42. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V. Chitosan-based biosorbents: immobilization of metal hexacyanoferrates and application for removal of cesium radionuclide from aqueous solutions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019;92(2):459–466. DOI: 10.1007/s10971-019-05019-x.

43. Fujisaki T., Kashima K., Hagiri M., Imai M. Isothermal Adsorption Behavior of Cesium Ions in a Novel Chitosan-Prussian Blue-Based Membrane. *Chem. Eng. & Technol.* 2019;42(4):910–917.

DOI: 10.1002/ceat.201800603.

44. Bratskaya S., Privar Y., Slobodyuk A., Shashura D., Marinin D., Mironenko A., Zhelezov V., Pestov A. *Carbohydrate Polymers*. 2019;209:1–9. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.12.094.

45. Vinogradov I.I., Andreev E.V., Yushin N.S., Sokhatskii A.S., Altynov V.A., Gustova M.V., Vershinina T.N., Zin'kovskaya I., Nechaev A.N., Apel' P.Y. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2023;57(4):549–562.

DOI: 10.1134/S0040579523040498.

46. Tokar' E., Zemskova L., Tutov M., Tananaev I., Dovhyi I., Egorin A. Development and practical evaluation of the scheme for ^{137}Cs concentrating from seawater using chitosan and mixed ferrocyanides of Zn-K and Ni-K. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020;325(2):567–575.

DOI: 10.1007/s10967-020-07248-9.

47. Zemskova L., Tokar E., Shlyk D., Egorin A. Sorbents based on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /chitosan, immobilization of metal hexacyanoferrates, and application for removal of radionuclide Cs from aqueous solutions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2022;108(2):250–255. DOI: 10.1007/s10971-022-05861-6.

48. Roh H., Kim Y., Kim Y.K., Harbottle D., Lee J.W. Amino-functionalized magnetic chitosan beads to enhance immobilization of potassium copper hexacyanoferrate for selective Cs^+ removal and facile recovery. *RSC Adv.* 2019;9(2):1106–1114. DOI: 10.1039/C8RA09386E.

Обзорная статья

УДК 546.831'185:548.75:543.429.23:544.016.2'034

DOI: 10.31857/S0869769824060119

EDN: HRCBXN

Строение, спектры ЯМР, ионная подвижность и фазовые переходы в комплексных фторидоцирконатах

А. Б. Слободюк✉, Н. А. Диденко

Арсений Борисович Слободюк

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

amru@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

Нина Алексеевна Диденко

научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

ndidenko@ich.dvo.ru

<http://orcid.org/0009-0007-4663-4702>

Аннотация. В кратком обзоре приведены результаты исследований ионно-транспортных свойств фторидных комплексов циркония с щелочными катионами и аммонием. Рассмотрена связь между строением (размерностью) соединения, степенью допирования и природой металла допанта, наличием и характером фазовых переходов, формой спектров ЯМР, ионной подвижностью и проводимостью этих соединений.

Ключевые слова: фториды циркония(IV), ионная подвижность, ионная проводимость, термические свойства, ЯМР

Для цитирования: Слободюк А.Б., Диденко Н.А. Строение, спектры ЯМР, ионная подвижность и фазовые переходы в комплексных фторидоцирконатах // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 159–186. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060119>

Финансирование. Работа была выполнена в рамках государственного задания FWFN (0205)-2022-0004 Института химии ДВО РАН.

Structure, NMR spectra, ionic mobility and phase transitions in complex fluoride zirconates

A. B. Slobodyuk, N. A. Didenko

Arseny B. Slobodyuk

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ampy@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-1363-493X>

Nina A. Didenko

Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ndidenko@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0009-0007-4663-4702>

Abstract. The brief review presents the results of ion-transport properties studies of zirconium fluoride complexes with alkali cations and ammonium. The relationship between the structure (dimensionality) of the compound, the degree of doping and the nature of the dopant metal, the presence and nature of phase transitions, the shape of the NMR spectra, ionic mobility and conductivity of these compounds is considered.

Keywords: zirconium(IV) fluorides, ionic mobility, ionic conductivity, thermal behavior, NMR

For citation: Slobodyuk A.B., Didenko N.A. Structure, NMR spectra, ionic mobility and phase transitions in complex fluoride zirconates. Vestnik of the FEB RAS. 2024;(6):159–186. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060119>

Funding. The work was carried out within the framework of state assignments to the Institute of Chemistry, FEB RAS. Project no. FWFN(0205)-2022-0004.

Введение

Поиск материалов, предназначенных для применения в первичных и вторичных химических источниках тока (ХИТ), является одним из наиболее востребованных направлений исследования на сегодняшний день. Согласно термодинамическим расчетам, твердотельные фторидные ХИТ могут обладать большей удельной энергоемкостью, чем оксидные или сульфидные [1], являясь в некотором смысле антиподами гальванических элементов на основе лития, обладающего наименьшим стандартным электродным потенциалом. В этой связи сохраняется интерес к поиску фторид-ионных проводников, которые могут быть использованы в конструкции химических источников тока, химических сенсоров, суперконденсаторов и других устройств [1]. Интересными и редкими исключениями среди ионных проводников являются координационные соединения, в которых перенос ионов осуществляется вдоль цепи ковалентных связей. Как отмечается, например, в [2, 3], фтор, образующий ковалентную связь, зачастую менее активно участвует в диффузионном движении. Для $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ был предложен механизм такого переноса, заключающийся в сочетании конформационных переходов, происходящих в координационных полиэдрах соединения, и обмене фторид-лигандом между соседними полиэдрами. Эффект приводит к появлению ионной электропроводности, достигающей $1,3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 420 К. Поскольку элемент,

участвующий в ковалентной связи, как правило, обладает высокой анизотропией магнитного экранирования, развитие конформационных движений и трансляционной диффузии сопровождается характерными изменениями вида спектров ЯМР ^{19}F .

Цирконий, взаимодействуя со фтором, образует целую гамму различных комплексов мономерного и полимерного строения [4]. Координационное число (КЧ) циркония во фторидах принимает значения от 6 до 8, причем последнее встречается наиболее часто [5]. Геометрия координационного полиэдра циркония в большинстве случаев может быть отнесена к одной из 8 характерных предельных форм [5] или быть некоторой промежуточной.

Атом фтора во фторидоцирконатах может выступать в качестве связующего или «мостикового» и образовывать две связи Zr-F-Zr , близкие по длине. Встречаются также и тройные мостиковые связи, когда атом фтора является общим для трех полиэдров циркония. Объединение полиэдров циркония происходит по общим вершинам, ребрам или граням. Степень связи полиэдров между собой зависит от состава соединения – отношения числа атомов фтора к числу атомов циркония в комплексном анионе, которое может быть положено в основу систематики кристаллических структур фтороцирконатов и фторогафнатов [6]. В большинстве этих структур фтор входит в координацию атомов циркония, и отношение F:Zr , взятое по брутто-формуле, совпадает с отношением, положенным в основу классификации в [6], однако имеется и ряд исключений. Катион в структуре выступает как агент, приводящий к деполимеризации соединения, и, таким образом, с увеличением отношения F:Zr имеется тенденция к переходу от каркасных структур к слоистым, цепочечным, олигомерным и, наконец, к островным [6–8]. Интересно, что тот же эффект наблюдается и для смешанно-лигандных соединений – введение в структуру ионов фтора приводит к понижению ее размерности [9]. Можно заметить, что полностью размерность структуры указанными отношениями не определяется – так, структуры $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и K_2ZrF_6 являются цепочечными, а структуры гексафторидоцирконатов лития, рубидия и цезия – островными. Структура фтороцирконата, несомненно, определяется количеством и ионными радиусами внешнесферных катионов, приходящихся на один атом циркония, а также наличием гетеролигандов, в качестве которых могут выступать кислород или молекулы воды.

В данном обзоре приведены сведения об известных на сегодня ионпроводящих кристаллических фтористых соединениях циркония. Внимание в основном было направлено на описание строения, наличия и особенностей фазовых переходов, характера ионной подвижности и электропроводности, достигнутой для данных соединений.

Островные соединения

Фторидоцирконаты островного строения могут представлять интерес как модельные соединения для экспериментального изучения химической связи в комплексном анионе (методами ЯМР и колебательной спектроскопии) с целью получения данных, которые могут быть использованы при анализе кристаллических и аморфных соединений более сложного строения. Определенную ценность представляет анализ условий для развития реориентационных движений комплексных анионов, проделанный в [10]. Описаны особенности динамики октаэдрических ионов в M_2AF_6 , где M – щелочной металл, а A – Si , Ge , Sn(IV) , Zr . Результаты подобного анализа могут быть использованы для выбора направления синтеза новых суперионных проводников, поскольку условия для вращения аниона представляются более слабыми по сравнению с условиями для анионной диффузии и могут рассматриваться как необходимые для последней. Одним из направлений поиска новых проводников может являться получение соединений с органическими азотсодержащими катионами, энергия активации реориентаций комплексных анионов в которых значительно понижена. Так, в работе [11] при помощи РСА, ЯМР ^1H , ^{19}F , ЯМР-релаксометрии исследовались строение и ионная подвижность гептафтороцирконата гуанидиния. Было установлено, что ионы ZrF_7^{3-} переходят к изотропному вращению при 200 К, что соответствует энергии активации этого движения 0,32 эВ. Значение, определенное из релаксационных измерений, составляет 0,40 эВ. Вращение характерно

также и для ионов гуанидиния – соответствующая энергия активации равна 0,50 кДж/моль. Ранее в аналогичном исследовании гексафтороцирконата гуанидиния соответствующие энергии составили 0,47 и 0,42 эВ [12].

Следует отметить, что диссоциация ZrF_6^{2-} (отщепление от него F^-) представляется достаточно маловероятной, учитывая результаты квантово-механического расчета устойчивости фторцирконатных ионов [13]. В соответствии с расчетами ZrF_6^{2-} является наиболее устойчивым из ионов этого типа, тогда как в соединениях M_3ZrF_7 ($M = (NH_4)^+, K, Rb, Tl$) диссоциации менее устойчивого иона ZrF_7^{3-} не наблюдается как минимум до 500 К (см. ниже). Вместе с тем переход в твердых растворах в системе PbF_2-ZrF_4 всех фторид-ионов к диффузии [14] указывает на то, что при определенных условиях такая диссоциация является возможной. Другим аргументом о возможности диссоциации фтороцирконатных ионов могут служить результаты изучения скорости лигандного обмена от вида химической связи, полученные при помощи ЯМР растворов [15].

Гексафтороцирконат рубидия относится к тригональной сингонии [16] и изоструктурен Cs_2ZrF_6 , Rb_2TiF_6 , Cs_2TiF_6 . Координационным полиэдром циркония в структуре Rb_2ZrF_6 является искаженный октаэдр. Октаэдры отделены друг от друга ионами рубидия, таким образом, эта структура представляет собой пример предельной деполимеризации [17] во фтороцирконате. При температурах 743 и 773 К в Rb_2ZrF_6 и Cs_2ZrF_6 соответственно имеется полиморфный фазовый переход [18–21] в кубическую модификацию, ионная проводимость которой в случае соединения рубидия выше 10^{-2} См/см, хотя тригональная фаза при 420 К имеет проводимость лишь $1,8 \times 10^{-6}$ См/см [22]. Плавление Rb_2ZrF_6 происходит при температуре 888 К (968 К для Cs_2ZrF_6), таким образом, соединение можно отнести к высокотемпературным суперионным проводникам.

Характер температурной трансформации спектров ЯМР ^{19}F Rb_2ZrF_6 и Cs_2ZrF_6 в температурном интервале 350–440 К [23] указывает на развитие изотропных реориентаций октаэдрических анионов. Интересно, что переход к этому типу движений происходит при близких температурах у обоих соединений, хотя энергия активации вращения комплексных ионов в них различна (более высока у соединения цезия) [24]. После участка с постоянной шириной линии ЯМР ^{19}F , при температуре 490–560 и 650 К в соединениях рубидия и цезия соответственно начинается сужение и переход к лоренцевой форме линии ЯМР ^{19}F , интерпретируемые как проявление трансляционно-диффузионных анионных движений, хотя вид подвижных анионов (F^- или ZrF_6^{2-}) в работе не определен. По температуре начала сужения линии в соответствии с формулой Уо–Федина определена энергия активации трансляционной диффузии анионов, равная 0,90 и 1,08 эВ. Радиус комплексного аниона ZrF_6^{2-} или ZrF_7^{3-} представляется слишком большим для его движения как целого. Диффузия ионов рубидия и цезия при температурах выше 650 К наблюдалась в их гексафторотитанатах [25]. Поэтому не исключено, что второй этап сужения линии ЯМР ^{19}F в [23] обусловлен, как и в случаях гексафтороцирконатов и гексафторотитанатов, движением катионов. В таком случае становится легко объяснима более высокая температура второго этапа сужения линии ЯМР у соединения цезия, обладающего более высокой поляризуемостью, но большим радиусом.

Кривые температурной зависимости T_{1c} соединений M_2ZrF_6 , M_2HfF_6 ($M = Rb, Cs$) имеют два минимума, отнесенных в [22] к реориентационному движению комплексных анионов и трансляционному движению ионов фтора. Кривая спин-решеточной релаксации T_1 имеет один минимум, соответствующий реориентации комплексных анионов. На основании близких значений энергии активации вращения октаэдров ZrF_6^{2-} , определенной при помощи ЯМР, и энергии активации диффузии, полученной из электрофизических измерений, был предложен следующий механизм диффузии ионов фтора: ион совершает перескок в соседний полиэдр, в котором имеется вакансия. Затем полиэдр с образовавшейся вакансией совершает поворот. Процесс повторяется, и таким образом происходит вакансионная диффузия по всему кристаллу. Существенной разницы в температурном поведении соответствующих соединений циркония и гафния в работе не выявлено. Влияние внешнесферного катиона, напротив, значительно и заключается в появлении диффузионных движений у соединений рубидия при более низких температурах, чем у соединений цезия. К улучшению диффузионных свойств у $Rb_2Zr(Hf)F_6$ приводит изменение обоих

параметров активационного процесса – τ_0 и E_a , определенных из соответствующего участка релаксационной кривой (T_{1c}). Аналогичная картина наблюдается и при анализе значений электропроводности этих соединений, вероятно, являясь проявлением правила Мейера–Нелделя [26].

Из соединений циркония островного строения наиболее перспективны как ионные проводники соединения структуры $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$, включающие кроме аммонийной соли калия, рубидия [27] и таллия [28]. Комплексный анион представляет собой пентагональную бипирамиду, а симметрия соединения относится к группе Fm3m [29] или F23 [30]. По данным [29], одна из двух неэквивалентных позиций аммония в структуре $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ ориентационно разупорядочена. Также разупорядочена и позиция циркония. В работах [31–33] предпринимались попытки изучить природу этой разупорядоченности. При помощи РФА было показано, что $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и K_3ZrF_7 претерпевают фазовые переходы из низкотемпературной орторомбической в высокотемпературную кубическую модификацию при -60 и -19 °C (213 и 254 К) соответственно, причем температурная область, соответствующая переходу, является довольно широкой, занимая 20–30 °C [34]. В работе [35] в интервале 238–280 К было выявлено пять различных полиморфных модификаций соединения. Особенности фазовых переходов в гексафтороцирконатах продолжают являться объектом исследований [30, 35, 36].

При исследовании методом ЯМР широких линий [37–39] было обнаружено, что второй момент спектров ^1H и ^{19}F соединения $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ начинает уменьшаться при 150–180 К, что связано с реориентациями полиэдров NH_4^+ и ZrF_7^{3-} . Из температурной зависимости изменения второго момента с применением варианта формулы Гутовского–Пейка была определена энергия активации вращения анионов, оказавшаяся равной 0,20 и 0,19 эВ для ZrF_7^{3-} и HfF_7^{3-} соответственно [39]. Из приводимого в [39] рисунка видно, что температурные интервалы, в которых происходят основные изменения второго момента, разнесены не менее чем на 100 °C, что соответствует разнице энергий активации 0,16 эВ. В публикации [40] отмечается, что температуры начала сужения протонных спектров $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ слишком высоки для того, чтобы отнести их к реориентации ионов аммония, и спектральные изменения ниже 125 К связываются со стабилизацией водородных связей. В качестве альтернативного объяснения двухэтапного изменения ширины спектров рассматриваемых соединений можно предположить, что первый этап изменения спектров обусловлен развитием реориентаций ионов ZrF_7^{3-} , а на втором этапе ионы начинают испытывать конформационные («флюкциональные» [41, 42]) переходы, при которых ион фтора последовательно занимает все позиции в комплексном анионе.

Наиболее низкой энергией активации движения фтора в этой группе соединений обладает гексафтороцирконат таллия [28]. При температуре 270 К полуширина спектра фтора сужается до 100 Гц, а его форма становится лоренцевой, что соответствует возникновению трансляционной диффузии фтора. Энергия активации этого процесса, определенная из температуры сужения линии ЯМР ^{19}F , составила 0,47 эВ.

Анализ значений проводимости соединений M_3ZrF_7 , проделанный в [26], показывает, что наибольшее влияние на нее оказывает соотношение ионного радиуса и поляризуемости щелочного катиона или аммония. В соответствии с этим наибольшая электропроводность получена у соединения таллия ($6,8 \cdot 10^{-4}$ См/см при 415 К [26] или $3,5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 200 °C [43]), а наименьшая – для соединения калия ($3,1 \cdot 10^{-9}$ См/см при 415 К).

В соответствии с гипотезой о механизме «гребного колеса» вращение комплексного аниона ZrF_7^{3-} в рассматриваемой группе соединений способствует повышению подвижности в катионной подрешетке. Для проверки этой гипотезы в работе [26] были рассмотрены твердые растворы состава $\text{K}_{3-x}\text{M}_x\text{ZrF}_7$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}$; $0 \leq x \leq 3$; x – целое), изоструктурные $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$. Возможность трансляционной анионной диффузии в работе исключалась. Для соединений с аммонием отмечены широкие минимумы релаксационных кривых фтора и водорода в области 190 К. Более выраженный минимум, связываемый в [26] с вращением иона ZrF_7^{3-} , наблюдается на кривых спин-решеточной релаксации фтора соединений с аммонием и калием при 250–270 К, а у Tl_3ZrF_7 в этой области температур наблюдается резкое изменение величин релаксации. Таким образом, совпадение температур минимумов на релаксационных кривых указывает на то, что релаксации ^{19}F и ^1H коррелированы

и обусловлены наиболее быстрым движением, т.е. вращением катиона NH_4 и, по мнению авторов, доказывает существование предлагаемого механизма катионной диффузии. Более ранняя интерпретация [44] связывает изменение угла наклона релаксационной кривой с фазовым переходом.

Результаты исследований изоструктурных $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ твердых растворов $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$, $(\text{NH}_4)_{2,7}\text{Rb}_{0,3}\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_{2,75}\text{Cs}_{0,25}\text{ZrF}_7$ указывают на заметные отличия в динамическом состоянии ионов в последних по сравнению с исходным соединением [45, 46]. Как можно видеть из рис. 1, этап развития реориентаций ионов ZrF_7^{3-} завершается для твердых растворов раньше по сравнению с исходным соединением. Аналогично начало трансляционных движений иона аммония и переход спектров к диффузионному сужению происходит для твердых растворов при более низких температурах.

При охлаждении соединений от 420 до 300 К наблюдается гистерезис формы, ширины и второго момента спектров ЯМР ^1H , ^{19}F . Это свидетельствует о том, что при фазовом переходе (выше 380 К) образуется метастабильная β -модификация гептафтороцирконата аммония–рубидия (цезия). Модификация характеризуется пониженными температурами начала соответствующих этапов диффузионных движений. Высокотемпературные фазы исследованных соединений нестабильны и по истечении максимум суток переходят в исходную модификацию.

Только для стехиометрического гептафтороцирконата аммония наблюдается выход температурных зависимостей второго момента спектров ЯМР ^{19}F на плато ниже 160 К, что свидетельствует о существенном положительном влиянии замещений в катионной подрешетке на подвижность комплексных анионов. Переход ионов ZrF_7^{3-} от жесткой решетки к конечной форме ионных движений условно можно разделить на два этапа. На первом этапе (160–230 К) происходит сужение резонансной линии и уменьшение второго момента спектров ЯМР ^{19}F до промежуточной величины $\sim 9\text{--}5,5 \text{ Гс}^2$, сохраняющейся при дальнейшем

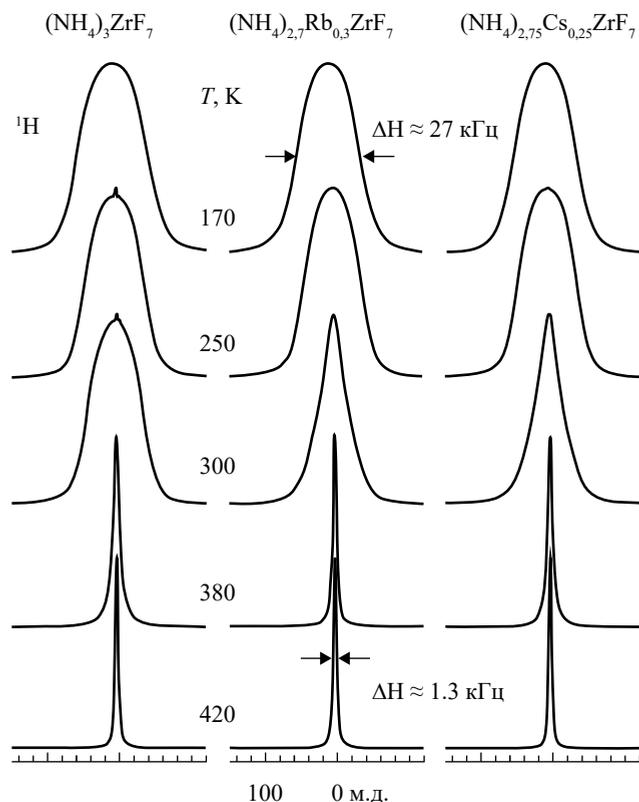


Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H исходного и допированного гептафтороцирконата аммония при вариациях температуры

повышении температуры до 270–300 К. Одним из объяснений наличия этого плато на температурной зависимости второго момента является предположение о том, что промежуточным этапом развития реориентаций полиэдров ZrF_7^{3-} является этап реориентаций вокруг оси пятого порядка. Трансформация спектра ЯМР ^{19}F на втором этапе (300–420 К) связывается с переходом ионов ZrF_7^{3-} от анизотропных реориентаций к изотропным ($E_a \approx 0,47$ эВ) и представляет собой дальнейшее сужение резонансной линии (до 3,3–2,3 кГц).

Для соединения $Cs_{0,25}(NH_4)_{2,75}ZrF_7$ форма линии ЯМР ^{19}F изменяется практически непрерывно. Это позволяет предположить, что этап реориентаций комплексных анионов в этом соединении наступает раньше и развивается одновременно с трансляционной диффузией ионов аммония.

Хотя данные ЯМР указывают на значительное понижение энергии активации трансляционных движений ионов аммония в рассматриваемых твердых растворах, следует учитывать тот факт, что замещение в катионной подрешетке наряду с увеличением разупорядоченности может приводить и к уменьшению числа мобильных носителей заряда.

Установлено, что соединения состава $(NH_4)_xRb_{3-x}ZrF_7$ обладают относительно высокой ионной проводимостью ($\sigma \geq 5 \cdot 10^{-5}$ См/см при 420 К). Величина проводимости возрастает с ростом концентрации ионов аммония (рис. 2). Увеличение концентрации ионов рубидия приводит к исчезновению фазового перехода и падению проводимости. Добавление более крупных катионов цезия приводит к увеличению параметра решетки, и, несмотря на уменьшение числа носителей заряда, облегчает протекание ФП и ионного транспорта. Электропроводность соединений $Cs_{0,25}(NH_4)_{2,75}ZrF_7$ и $Rb_{0,3}(NH_4)_{2,7}ZrF_7$ при высоких температурах превосходит электропроводность $(NH_4)_3ZrF_7$.

Структура Li_4ZrF_8 представляет собой бесконечные двойные цепи, состоящие из октаэдров LiF_6 , связанных по ребру [10]. Цепи формируют гофрированные бесконечные плоские слои, между которыми находятся ионы циркония. Координационный полиэдр Zr имеет форму двухшапочной тригональной призмы (КЧ = 8). Полиэдры ZrF_8^{4-} выстроены в линейные каналы, в которых они чередуются с пустотами близкого объема. В работе [47] исследовались соединения стехиометрического состава Li_4ZrF_8 и твердый раствор $Li_{3,72}Mg_{0,14}ZrF_8$. Согласно данным ЯМР ^{19}F и спин-решеточной релаксации (T_1) фтора движения во фторидной подрешетке с частотой выше 10^4 Гц, включая реориентации полиэдров ZrF_8 , отсутствуют. В то же время ширина спектральной линии выше $T = 320$ К и величина T_1 лития в значительной мере зависят от температуры. Ход температурных зависимостей второго момента спектров ЯМР 7Li указывает на заметное снижение энергии активации диффузии лития в твердом растворе по сравнению с Li_4ZrF_8 . Значения энергии активации, полученные из анализа ширины линии ЯМР 7Li , оказались равными 0,37 и 0,32 эВ соответственно. Значения, полученные на основании релаксационных измерений, несколько отличаются от полученных выше и составляют соответственно 0,22 и 0,21 эВ.

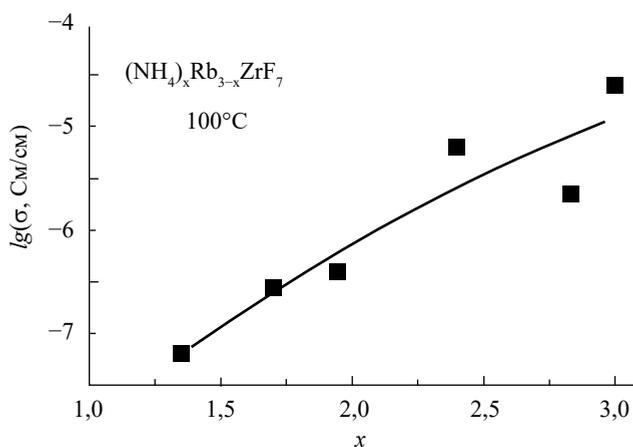


Рис. 2. Зависимость величины ионной проводимости σ от состава катионной подрешетки твердых растворов $(NH_4)_xRb_{3-x}ZrF_7$

Цепочечные соединения

Важнейшим примером ионпроводящего фтороцирконата является $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Структуру соединения (рис. 3) образуют параллельные бесконечные цепи, сформированные из восьмивершинников ZrF_8 , объединенных по общей грани через три атома фтора в димеры, соединенные между собой, в свою очередь, по вершине [48]. Восьмивершинники имеют различную конфигурацию – один из них представляет собой двухшапочную тригональную призму, а другой имеет форму, промежуточную между двухшапочной тригональной призмой и додекаэдром Хорда. Бесконечные фтороцирконатные цепи разделены между собой ионами аммония, связанными со фтором водородными связями, причем аммоний также расположен линейно в сформированных анионными цепочками каналах.

Температурная зависимость второго момента спектров ЯМР ^1H $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ [40, 49] содержит три участка, на которых его величина сравнительно неизменна: $T < 270 \text{ K}$, $340 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$ и $T > 420 \text{ K}$. Температурные интервалы изменения второго момента спектров ЯМР ^1H и ^{19}F хорошо соответствуют друг другу. В результате изучения трансформации спектров ЯМР $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ с учетом кристаллической структуры соединения авторами работ [40, 50] был предложен следующий механизм развития ионных движений в нем. Ниже 200 K фторидная подрешетка в терминах ЯМР является жесткой. При более высоких температурах наиболее вероятной формой движения, приводящей к трансформации спектральной линии, являются реориентации димеров Zr_2F_{12} вокруг мостиковых атомов, связывающих димеры по вершинам во фтороцирконатные цепочки, хотя не исключается также и возможность конформационных переходов. Сужение линии ЯМР ^1H на данном этапе обусловлено частичным усреднением взаимодействий фтора и протонов аммонийных групп. При температурах $370\text{--}400 \text{ K}$ в спектрах ЯМР начинают проявляться диффузионные движения ионов аммония. При этом происходит некоторое уменьшение «жесткости» анионных цепочек, становится возможен проворот полиэдров димера друг относительно друга и превращение мостиков «вершина» в мостик «грань», и наоборот, что приводит к трансляционной диффузии ионов фтора. Высокотемпературный спектр ЯМР ^{19}F имеет характерную «палаткообразную» форму, определяющуюся аксиально-симметричным тензором магнитного экранирования [10], что свидетельствует о неполном

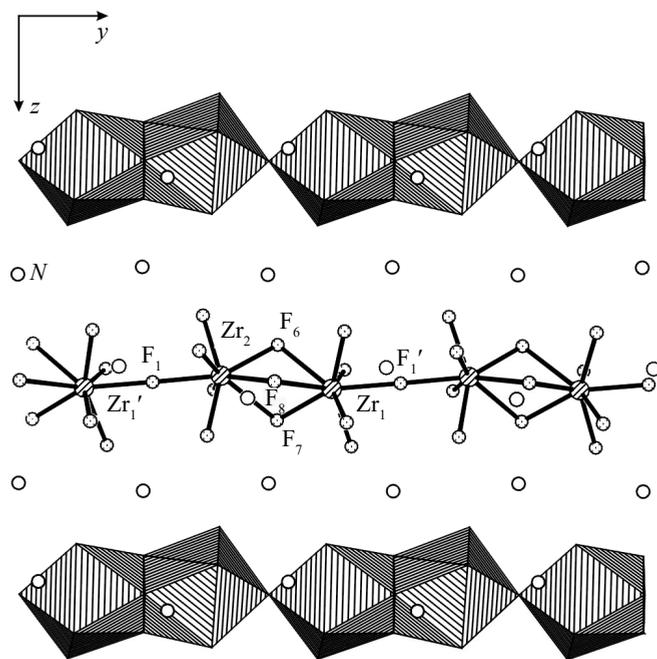


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры соединения $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$

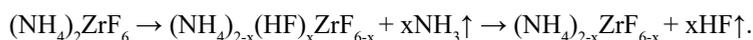
усреднении тензоров магнитного экранирования всех позиций, «пробегаемых» ионом фтора при его диффузии.

Формы движения анионов и катионов (реориентации, трансляционная диффузия) в этом веществе изучались также при помощи измерения времен релаксации в [51]. Изменение времени спин-решеточной релаксации ^{19}F и ^1H с температурой происходит по сложному закону, приблизительно от 1 с при 10–20 К до 1 мс при 400 К. По участкам релаксационной кривой 146–240 К и 300–400 К определены параметры реориентационной и трансляционной диффузии аммония соответственно. На основании низкотемпературных релаксационных данных ^1H подробно проанализировано туннелирование протонов в ионе аммония. Релаксационные данные фтора обработаны менее подробно – указывается лишь на совпадение энергий активации движения протонов и фтора (13,6 и 13 кДж/моль соответственно) в температурном диапазоне реориентаций аммония (106–200 К) и на резкое увеличение скорости релаксации ^1H и ^{19}F выше 395 К, соответствующее диффузии в анионной и катионной подрешетках. Первое указывает на определяющую роль реориентаций NH_4 в процессе релаксации фтора при данных температурах.

Фазовому переходу при 415 К соответствует переход к диффузии ионов фтора и аммония. Высокотемпературная модификация $\beta\text{-(NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ метастабильна и характеризуется пониженными температурами перехода ионов аммония и фтора к локальным движениям и диффузии. Электропроводность соединения при температуре 420 К составляет $1,5 \times 10^{-2}$ См/см.

Соединение Ti_2ZrF_6 изоструктурно гексафтороцирконату аммония. На температурной зависимости ширины спектра ЯМР ^{19}F Ti_2ZrF_6 температуры эффектов, соответствующие началу локальных реориентационно-конформационных движений в анионных цепочках и фазовому переходу, при котором и фторид-ионы и катионы таллия переходят к стадии диффузионных движений, значительно понижены по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ и равны 200 и 275 К соответственно [28]. Ионная проводимость Ti_2ZrF_6 составляет $1,1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 200 °С [43].

Особенностью соединений аммония является то, что наряду с классическими вакансионными дефектами при нагревании аммонийных фтороцирконатов при температурах фазового перехода и выше имеет место частичное удаление из образца NH_3 и HF [52, 53] с образованием связанной, не рекомбинирующей при охлаждении образца пары дефектов в катионной и анионной подрешетках. Можно предположить, что механизм частичного термического разложения фтороцирконатов аммония имеет общие черты с разложением, например, $\text{NH}_4\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, в результате которого образуется кислый фосфат $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_4$ [54]. При этом, поскольку безводные кислоты фтороцирконатов не существуют [4, 55], возникающая частично кислотная форма разлагается с выделением HF и формированием нестехиометрической соли дефектного строения:



Образующиеся нестехиометрические фазы $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($0 < x \leq 0,25$) обладают существенно отличающимся ходом трансформации спектров ЯМР с температурой. Отличия связаны в основном с развитием локальной подвижности при более низкой температуре [53]. При этом следующий этап – переход к трансляционным ионным движениям происходит приблизительно при тех же температурах, что и у исходной фазы $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, а ионная электропроводность имеет сопоставимые по порядку величины значения ($4,3\text{--}8,2 \cdot 10^{-3}$ См/см при 413 К). Можно отметить, что фаза, получающаяся при $x = 0,25$, имеет состав $(\text{NH}_4)_7\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ и может являться родоначальной для ряда соединений типа $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

В системах $\text{RbF-NH}_4\text{F-ZrF}_4$ и $\text{KF-NH}_4\text{F-ZrF}_4$ обнаружены значительные области гомогенности твердых растворов со структурами гексафтороцирконатов Rb_2ZrF_6 , K_2ZrF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Согласно данным ЯМР и РФА структурный тип гексафтороцирконата аммония сохраняется до состава $\text{Rb}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{ZrF}_6$, а тип рубидиевого соединения – до $\text{Rb}_{1,7}(\text{NH}_4)_{0,3}\text{ZrF}_6$ [56, 57]. Как и для фаз $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$, спектры ЯМР ^{19}F , ^1H и ход их температурных трансформаций для нестехиометрических фаз на основе $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ с замещением иона аммония другим катионом близки к таковым для исходного соединения [50]. При этом наблюдаются опреде-

ленные изменения в форме спектров и температурах этапов развития ионной подвижности. Так, для соединений $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ с $x = 1,5, 1,6$ и $1,7$ изменение формы ионной подвижности аммония (от реориентаций к диффузии) происходит выше 375, 365 и 350 К соответственно, о чем свидетельствует появление в спектре ЯМР ^1H узкой компоненты с шириной менее 1 кГц выше 400 К. Доминирующим этот процесс становится (в зависимости от величины x) в области температур 390–420 К. Форма спектров ЯМР ^{19}F в области температур, соответствующей развитию локальных ионных движений (220–350 К), содержит две компоненты, что свидетельствует о том, что на различных участках фтороцирконатной цепи локальные движения развиваются с различной энергией активации. По величине электропроводности при $T = 420$ К указанные фазы незначительно уступают исходному соединению, причем скачок электропроводности, связанный с фазовым переходом образца с $x = 1,5$ в высоко-температурную модификацию, оказывается выражен очень слабо.

В работах [58–60] был синтезирован и исследован ряд соединений состава $\text{K}_{2-n}(\text{NH}_4)_n\text{ZrF}_6$ ($0,2 \leq n \leq 1,7$). Было установлено, что соединения с $n < 0,5$ изоструктурны K_2ZrF_6 . Резкое изменение структуры соединений происходит при $n > 0,5$. Исследование монокристалла $\text{K}_{1,22}(\text{NH}_4)_{0,78}\text{ZrF}_6$ показало, что структура этого соединения имеет отличия и от гексафтороцирконата аммония, и от соединения калия [60]. При $n \approx 1,5$ симметрия элементарной ячейки становится ромбической и соединения с $n > 1,5$ изоструктурны $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ [58]. Во всем диапазоне составов катионы NH_4^+ статистически замещают катионы K^+ . Изучена динамика ионных движений, фазовые переходы, электрофизические свойства этих соединений и сопоставлены с характеристиками исходных фаз [58–60]. По данным ДТА фазовый переход в $\text{K}_{0,35}(\text{NH}_4)_{1,65}\text{ZrF}_6$ наблюдается при ~ 418 К. Образующаяся β -модификация достаточно стабильна и может быть охлаждена до комнатных температур. На дифференциальной кривой нагревания β -фазы наблюдается хорошо выраженный эндоэффект при 398 К. Рентгенограммы α - и β -фаз соединения $\text{K}_{0,35}(\text{NH}_4)_{1,65}\text{ZrF}_6$ при температурах 295–300 К различаются незначительно, что может говорить о близком строении обеих модификаций.

Температурные зависимости ширины спектров ЯМР ^1H , ^{19}F и трансформация последних при вариациях температуры для соединения $\text{K}_{0,35}(\text{NH}_4)_{1,65}\text{ZrF}_6$ сходны с рассмотренными выше. Заметные изменения формы линии и величины второго момента начинаются выше 250 К. Значительное уменьшение величины второго момента спектра $S_2(\text{F})$ в переходной области (250–350 К) связано с переходом фторсодержащих группировок к реориентациям. В диапазоне 350–400 К спектр ЯМР ^{19}F остается практически неизменным, представляя собой узкую симметричную линию. По данным ЯМР ^1H процесс перехода ионов аммония от состояния изотропных реориентаций к трансляционной диффузии наступает в интервале температур 350–410 К. Как и в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, образовавшаяся после фазового перехода метастабильная модификация характеризуетсся более низкими температурами начала соответствующих трансформаций спектров ЯМР. Ионная электропроводность фазы $\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{ZrF}_6$ составляет $2,7 \cdot 10^{-5}$ См/см при 430 К [58], что меньше электропроводности $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ на два порядка.

В ту же группу соединений можно включить $\text{NH}_4\text{TlZr}(\text{Hf})\text{F}_6$, ионная подвижность в которых исследовалась методом ЯМР в работах [61, 62]. Поскольку гексафтороцирконаты(гафнаты) таллия и аммония изоструктурны и обладают суперионными свойствами, ожидалось, что соединение со смешанными катионами будет обладать более высокой электропроводностью за счет того, что катионная подрешетка в нем разупорядочена.

Заметные изменения формы и ширины линии ЯМР ^{19}F $\text{NH}_4\text{TlZr}(\text{Hf})\text{F}_6$ начинаются выше 225 К и вызваны появлением в решетке движений с частотами выше 10^4 Гц [61]. С повышением температуры происходит дальнейшее сужение резонансной линии фтора и уменьшение величины ее второго момента до $\sim 0,3$ Гс². Изменения параметров спектров ЯМР ^{19}F на этом этапе связаны с началом диффузии ионов фтора в кристаллической решетке. Этот процесс становится доминирующим в области температур 340–350 К ($E_a \approx 0,54$ эВ). Для сравнения можно отметить, что диффузионная подвижность в анионной подрешетке Tl_2ZrF_6 проявлялась в этом же температурном интервале [63], тогда как в $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ диффузия ионов фтора становилась заметной лишь выше 390 К.

Движение в аммонийной подсистеме $\text{NH}_4\text{TlZrF}_6$ в диапазоне температур 160–300 К представлено характерными для тетраэдрических ионов изотропными реориентациями. Наблюдаемое уменьшение величины $S_2(\text{H})$ в диапазоне 250–300 К вызвано уменьшением

межмолекулярного вклада от взаимодействий протонов со фтором вследствие перехода фтороцирконатных цепочек к конформационно-реориентационным движениям. Выше 320 К в спектрах ЯМР ^1H появляется узкая компонента, параметры которой свидетельствуют о возникновении диффузии в аммонийной подсистеме, и доминирующим этот процесс становится при $T \geq 350$ К. В области температур 370–390 К $\text{NH}_4\text{TlHfF}_6$ испытывает ФП, в результате которого образуется β -модификация, соответствующие этапы диффузионного движения для которой реализуются при более низких температурах.

Как следует из вышеизложенного, природа внешнесферного катиона оказывает существенное влияние на строение и свойства комплексных фторидов [6, 10, 61, 64]. В частности, замещение одного из внешнесферных катионов M в гексафторидокомплексах $M_2\text{AF}_6$ на катион другой природы M' во многих случаях приводит к понижению энергии активации ионных движений в анионной и катионной подрешетках [10]. В рамках получения и исследования соединений со смешанной катионной подрешеткой на основе $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ было получено упорядоченное соединение $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_4\text{F}_{23}$ [65], также характеризующееся цепочечным строением и высокой ионной проводимостью, обусловленной как катионным, так и анионным переносом [66]. В ходе систематического изучения фтороцирконатов этого типа были синтезированы упорядоченные фазы $(\text{NH}_4)_6M\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6M\text{Hf}_4\text{F}_{23}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), изучены их строение, динамика комплексных ионов, термические и электрофизические свойства [65–69]. Было установлено, что соединения характеризуются более низкими энергиями активации движений в катионной и анионной подрешетках и более высокими значениями ионной проводимости по сравнению с гексафторидоцирконатом аммония. Кроме цирконатов и гафнатов были синтезированы и исследованы также соединения $(\text{NH}_4)_6M\text{Zr}_3\text{HfF}_{23}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}$) [70], $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ [71], $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$ [72] с замещениями в комплексном анионе.

Гексафторидоцирконат аммония, являющийся «родоначальником» рассматриваемых соединений, имеет обратимый фазовый переход вблизи 420 К, при котором у соединения имеет место потеря NH_3 и HF . Образовавшаяся нестехиометрическая модификация метастабильна, характеризуется высокой фторид-ионной подвижностью и имеет уже собственный, обратимый фазовый переход при более низкой температуре. Аналогичным, но несколько более сложным и разнообразным термическим поведением отличаются соединения семейства $(\text{NH}_4)_6AZr(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$. На кривых ДСК соединений $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$ наблюдаются тепловые эффекты с максимумами при 448 и 442 К соответственно, которые не воспроизводятся при охлаждении и повторном нагреве соединений. При охлаждении (473→300 К) высокотемпературные β -модификации сохраняются, и при повторном нагреве на кривых ДСК появляются новые эндоэффекты небольшой интенсивности с максимумами при 406 и 407 К, которые можно связать с ФП уже в этих β -модификациях. При повторном термодублировании температуры тепловых аномалий остаются неизменными.

Для соединений $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$ в ходе первого нагрева на кривой ДСК наблюдаются три тепловых эффекта с максимумами при температурах 358, 382 и 419 К (366, 392, 431 К в соединении Hf). При повторных нагревах образцов на кривой ДСК сохраняется аномалия при 419 К (431 К), два эффекта в области низких температур не воспроизводятся, и, вероятно в результате размытого фазового перехода или частичного разложения соединения при 450–470 К, появляется тепловой эффект с максимумом при 431 К (445 К). Эффекты при 419 и 431 К (431 и 445 К) воспроизводятся при охлаждении с некоторым гистерезисом. Таким образом, пара низкотемпературных фазовых переходов, характерных для высокотемпературных модификаций $\text{Li}(\text{Na})(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$, имеет место в низкотемпературной модификации $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$, а пара воспроизводимых эффектов высокотемпературных модификаций смещается для соединений калия в область высоких температур.

Как можно видеть из табл. 1, температуры фазовых переходов несколько повышаются при переходе от соединений циркония к гафнатам и снижаются с увеличением атомного номера катиона, причем для соединений цезия вследствие гистерезиса область температур фазовых переходов β -модификации перекрывается с соответствующей областью низкотемпературной фазы.

Спектры ЯМР ^{19}F рассматриваемых соединений представляют собой широкие асимметричные линии, форма которых определяется анизотропией магнитного экранирования,

Температуры фазовых переходов в соединениях $A(\text{NH}_4)_6\text{M}_4\text{F}_{23}$

Катион А, ссылка	M = Zr		M = Hf	
	ФП при первом нагреве	ФП при последующих нагревах	ФП при первом нагреве	ФП при последующих нагревах
Li [66]	424	360, 380	Нет данных	Нет данных
Na [66]	413	365, 380	Нет данных	Нет данных
K [67]	358, 382, 419	419, 431	366, 392, 431	431, 445
Rb [68]	354, 386	420, 446	357, 388	425, 452
Cs [69]	349, 379	387, 397	351, 379	389, 407

неэквивалентностью позиций ионов фтора и диполь-дипольными взаимодействиями в основном ядер фтора между собой и с протонами ионов аммония. Необходимо отметить, что для соединений гафния и для соединений, содержащих гафний, характерны более узкие спектры ЯМР ^{19}F при низкой температуре, что можно связать с меньшей величиной магнитной анизотропии фтора в этих соединениях. Отсутствие низкотемпературного плато на зависимостях ширины спектров ЯМР ^{19}F соединений указывает на то, что «жесткая решетка» реализуется ниже 150 К. Повышение температуры со 150 до 350 К приводит к общему сужению спектров ЯМР, изменению их формы – появлению расположенной в центре тяжести спектра узкой линии, росту ее интенсивности с повышением температуры и уменьшению величины $S_2(\text{F})$. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ($E_a \approx 0,32$ эВ). При 350 К спектры ЯМР ^{19}F трикозафторотетрацирконатов(гафнатов) состоят из одиночных лоренцевых линий с шириной 18–17 кГц. Учитывая структуру соединений, можно предполагать, что выше 200 К в рассматриваемых соединениях начинаются реориентации тетрадерных фторидных фрагментов ($-\text{[MF}_7\text{-MF}_8\text{-MF}_8\text{-MF}_7\text{-}]$, M = Zr, Hf) вокруг мостиковых ионов фтора, объединяющих эти тетрамеры в бесконечные цепи. Подобные процессы предполагаются и для других фторидов циркония и гафния цепочечного строения – $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$ [40, 50], Ti_2ZrF_6 [63] и др. Число реориентирующихся группировок растет по мере повышения температуры, и к 350 К практически все фторсодержащие группировки находятся в движении, о чем свидетельствуют форма спектров ЯМР (практически симметричная одиночная линия) и уменьшение величины второго момента спектров ЯМР ^{19}F до ~ 15 –11 Гс². Таким образом, можно предположить, что в области температур 200–350 К исходная цепочечная структура исследуемых соединений претерпевает переход в разупорядоченное состояние.

Выше 350 К начинается новая трансформация спектров ЯМР ^{19}F , связанная с началом диффузионных движений ионов фтора: относительно симметричная линия в спектре ЯМР трансформируется в две компоненты, одна из которых представляет собой линию, соответствующую аксиальной анизотропии тензора химического сдвига, а другая – лоренцеву линию с интегральной интенсивностью, достигающей 6 и 19% от общей площади спектров ЯМР ^{19}F соединений $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$ соответственно. Значения параметров тензоров равны: $\delta_{\parallel} \approx 178$ м.д., $\delta_{\perp} \approx 131$ м.д. и $\delta_{\text{iso}} \approx 146$ м.д. для $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$, $\delta_{\parallel} \approx 162$ м.д., $\delta_{\perp} \approx 117,5$ м.д. и $\delta_{\text{iso}} \approx 132$ м.д. для $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_3\text{F}_{23}$ (сдвиги приведены относительно C_6F_6). Охлаждение образцов $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ и $\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ (нагретого до 440 К) до 330 К указывает на наличие гистерезиса в изменении величины второго момента и формы спектров ЯМР, что с учетом данных ДСК свидетельствует образовании метастабильных разупорядоченных β -фаз с высокой ионной подвижностью (диффузией) в аммонийной и фторидной подсистемах.

Температурная трансформация спектров ЯМР соединений $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{KHf}_4\text{F}_{23}$ аналогична рассмотренной выше, однако температуры начала развития локальной подвижности и трансляционной диффузии в аммонийной и фторидной подсистемах несколько

отличаются. Так, температура трансформации спектра ЯМР ^{19}F $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ к характерной палаткообразной форме, свидетельствующей о переходе ионов фтора к диффузии, составляет 370 К [67]. Параметры тензора магнитного экранирования фтора при 400 К для этого соединения равны: $\delta_{11} = 180$ м.д., $\delta_{22} = \delta_{33} = 135,5$ м.д. и $\delta_{\text{iso}} = 155$ м.д. Развитие локальной подвижности и трансляционной диффузии в аммонийной и фторидной подсистемах соединения $(\text{NH}_4)_6\text{KNHf}_4\text{F}_{23}$ начинается при несколько более низких температурах, чем в $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$. Кроме того, форма спектра ЯМР ^{19}F $(\text{NH}_4)_6\text{KNHf}_4\text{F}_{23}$ описывается более узкой палаткообразной кривой с параметрами ТМЭ равными: $\delta_{\parallel} = 148$ м.д., $\delta_{22} = \delta_{33} = 109$ м.д. и $\delta_{\text{iso}} = 122$ м.д. ($T = 460$ К). Схожие характеристики имеет $\text{Rb}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$, температура перехода ионов фтора к диффузии в котором также составляет 370 К [68], а параметры тензора магнитного экранирования при $T = 450$ К равны: $\delta_{\parallel} = 180$ м.д., $\delta_{\perp} = 137$ м.д. и $\delta_{\text{iso}} = 152$ м.д. Форма спектра ЯМР ^{19}F $\text{Rb}(\text{NH}_4)_6\text{Hf}_4\text{F}_{23}$ выше 400 К описывается более «узкой» палаткообразной кривой с параметрами ТМЭ равными: $\delta_{\parallel} = 147$ м.д., $\delta_{\perp} = 110$ м.д. и $\delta_{\text{iso}} = 122$ м.д. ($T = 420$ К).

Так же как и для $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$ [10, 40, 50], в соединениях рассматриваемого типа наблюдается диффузия ионов аммония, проявляющаяся в изменении спектров ЯМР ^1H с температурой. В области температур 150–320 К для всех соединений имеет место некоторое сужение спектров ЯМР ^1H и уменьшение величины второго момента, вызванное появлением локальной подвижности во фторидной подрешетке этих соединений, приводящим к уменьшению диполь-дипольных взаимодействий Н–F. При более высоких температурах на вид спектров начинает оказывать влияние характер динамических процессов в аммонийной подрешетке соединений $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{M}_x\text{M}'_{4-x}\text{F}_{23}$, зависящий от природы катиона А и комплексообразователя М, М', а также термической предыстории образца. В соответствии с изменениями энергии активации меняются диапазоны температур, в которых реализуются те или иные виды ионных движений. Так, спектр ЯМР ^1H соединения $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{ZrHf}_3\text{F}_{23}$ при 350 К [66] состоит из относительно широкой гауссовой линии $\approx 18,7$ кГц, свидетельствующей о наличии в аммонийной подрешетке соединения только изотропных реориентаций ионов NH_4^+ . При тех же условиях в аммонийной подрешетке $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_3\text{HfF}_{23}$ наблюдаются два разных вида ионных движений, о чем свидетельствует наличие в спектре ЯМР ^1H этого соединения узкой компоненты ($\Delta\text{H}_{1/2} \approx 6$ кГц), соответствующей мобильным ионам аммония, и широкой ($\Delta\text{H}_{1/2} \approx 16$ кГц) компоненты, отвечающей ионам, движения которых ограничены изотропными реориентациями. Появление высокоподвижных ионов аммония в соединении $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{ZrHf}_3\text{F}_{23}$ наблюдается только выше 360 К. Оценка энергии активации локальных движений E_a в аммонийной подрешетке рассмотренных соединений составляет соответственно 0,54 и 0,59 эВ. С повышением температуры площадь узкой компоненты растет, а широкой падает, и выше 420 К данные ЯМР ^1H свидетельствуют о доминирующей роли диффузии ионов NH_4^+ во всех соединениях состава $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{MF}_{23}$.

Наиболее вероятным механизмом диффузии ионов NH_4^+ для рассматриваемых соединений является вакансионный, т.е. прыжки катионов, расположенных в каналах межслоевого пространства [48], по образующимся в процессе нагревания образца «собственным» аммонийным вакансиям [10, 73].

Электропроводность рассматриваемых соединений до и после фазового перехода подчиняется аррениусовской зависимости: $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$, где A – предэкспоненциальный множитель, значение которого определяется механизмом проводимости, E_a – энергия активации переноса заряда, рассчитываемая из тангенса угла наклона прямолинейных участков. В результате фазового перехода в области 378–393 К происходит резкое увеличение значений проводимости на порядок и уменьшение энергии активации переноса заряда. При охлаждении и повторном нагреве, как правило, наблюдался гистерезис значений электропроводности, причем как величина гистерезиса, так и вообще детали температурной зависимости электропроводности имели индивидуальные особенности для разных соединений. Так, хотя величина ионной электропроводности $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ при 420 К совпадает с электропроводностью $(\text{NH}_4)_6\text{NaZr}_4\text{F}_{23}$, ход температурной зависимости электропроводности последнего отличается намного меньшим гистерезисом [66]. Для $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ и $\text{K}(\text{NH}_4)_6\text{Hf}_4\text{F}_{23}$ при повторных прогревах низкотемпературный участок был линейным только при охлаждении (рис. 4).

Сравнивая величины ионной электропроводности соединений общей формулы $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_{23}$ (табл. 2) при 420 К, можно сделать вывод о том, что электрофизиче-

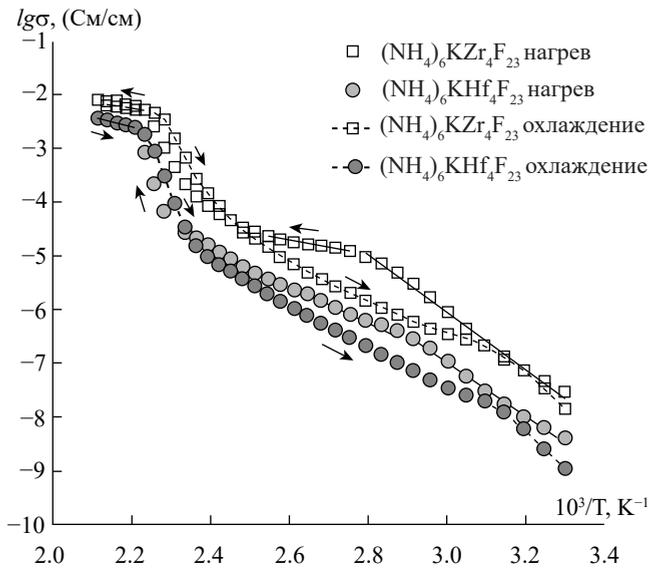


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости для образцов $(\text{NH}_4)_6\text{KHF}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$

ские свойства слабо зависят от природы катиона А, несколько ухудшаясь с увеличением его атомного номера, несмотря на сопутствующее увеличение параметра решетки. Также имеется незначительная связь электропроводности с природой металла-комплексобразователя. В этом случае уменьшение параметра ячейки при переходе от соединений циркония к гафнатам, как правило, ожидаемо сопровождается уменьшением электропроводности соединения. Исключением является $(\text{NH}_4)_6\text{RbZr}_4\text{F}_{23}$, низкая электропроводность которого может объясняться плохими свойствами конкретного образца.

Анионный комплекс K_2ZrF_6 представляет собой бесконечную вдоль оси z зигзагообразную цепь из восьмивершинников циркония, связанных между собой по ребру [74, 75]. Строение анионной цепи в этом фтороцирконате более регулярное по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$. Координационным полиэдром атома Zr^{4+} является слегка искаженная квадратная антипризма с атомами фтора в вершинах. Цепи окружены со всех сторон катионами калия и образуют бесконечные анионные каналы. В области температур 513–518 К соединение

Таблица 2

Величины электропроводности соединений $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$

Соединение	Область температур, К	E_a , эВ	$\lg(A)$, См/см·К	Проводимость, См/см	T, К	Ссылка
$\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$	385–420	0,33	4,2	$4 \cdot 10^{-3}$	420	[66]
$\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$	385–420	0,46	5,7	$4 \cdot 10^{-3}$	420	[66]
$(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$	388–323	0,69	7,1	$3,8 \cdot 10^{-3}$	423	[67]
$(\text{NH}_4)_6\text{KHF}_4\text{F}_{23}$	428–453	0,77	9,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	423	[67]
$(\text{NH}_4)_6\text{RbZr}_4\text{F}_{23}$	438–463	0,49	4,1	$2,7 \cdot 10^{-5}$	423	[68]
$(\text{NH}_4)_6\text{RbHF}_4\text{F}_{23}$	438–463	0,22	2,9	$2,3 \cdot 10^{-3}$	423	[68]
$\text{Cs}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$	378–463	0,39	3,57	$1,8 \cdot 10^{-4}$	423	[69]
$\text{Cs}(\text{NH}_4)_6\text{Hf}_4\text{F}_{23}$	418–453	0,54	0,54	$1,3 \cdot 10^{-4}$	423	[69]

K_2ZrF_6 претерпевает полиморфное превращение из α -модификации в β -фазу [22], структура которой неизвестна.

Исследования при помощи ЯМР ^{19}F не выявили ионной диффузии в K_2ZrF_6 при температурах до 420 К [76], а значение электропроводности при 430 К составляет лишь $2,6 \times 10^{-9}$ См/см [59]. Сравнительно высокой электропроводностью ($1,2 \times 10^{-4}$ См/см при 540 К) соединение начинает обладать лишь после фазового перехода в β -модификацию при 513 К. Согласно данным [77] активация ионных движений во фторидной подрешетке этого соединения (реориентации полиэдров фторцирконатных цепочек вокруг направления цепей) начинается выше 465 К. Резкое уменьшение величины $S_2(F)$ спектров ЯМР (до $\sim 0,8$ Гс²) происходит в сравнительно узкой области температур 490–505 К, при этом резонансная линия становится узкой и симметричной. Выше 515 К спектр ЯМР трансформируется в односкатную палатку с $S_2(F) \rightarrow 0$.

Высокопроводящая модификация, образующаяся после фазового перехода, метастабильна, что следует из данных по измерению электропроводности образца при его охлаждении и повторном нагреве [77]. В частности, проводимость при 420 К в β -фазе K_2ZrF_6 более чем на три порядка превышает аналогичную величину в α -фазе при той же температуре, составляя $2,1 \cdot 10^{-6}$ См/см. Значение энергии активации электропроводности β - K_2ZrF_6 в диапазоне 312–550 К составляет 0,76 эВ.

Факт отсутствия высокой электропроводности α - K_2ZrF_6 может служить иллюстрацией необходимости наличия структурной разупорядоченности [78] в соединении для осуществления фторид-ионной диффузии. Вследствие регулярности строения фтороцирконатной цепи α - K_2ZrF_6 возможность для реализации механизма переноса вдоль нее фторид-иона, предложенного в [40] для $(NH_4)_2ZrF_6$, по-видимому, отсутствует (в отличие от высокотемпературной модификации соединения).

Как и для $(NH_4)_2ZrF_6$, предпринимались исследования твердых растворов $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$ с замещением части внешнесферных катионов катионами другой природы. Ожидалось, что вследствие разупорядоченности катионной подрешетки, изменения параметра решетки и увеличения средней поляризуемости катиона, получится твердый раствор, в котором диффузионные процессы будут развиваться при более низких температурах, чем в исходном соединении.

Как упоминалось выше, в работах [58–60] были исследованы твердые растворы состава $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$ ($0,2 \leq n \leq 1,7$), причем соединения с $n < 0,5$ изоструктурны K_2ZrF_6 . Катионы NH_4^+ статистически замещают ионы калия в решетке. Структура $K_{1,22}(NH_4)_{0,78}ZrF_6$ отлична от структуры K_2ZrF_6 , однако строение фтороцирконатных цепей этих соединений схожее, и имеет смысл рассмотреть $K_{1,22}(NH_4)_{0,78}ZrF_6$ как твердого раствора на основе K_2ZrF_6 .

Как можно видеть из табл. 3, с увеличением степени замещения калия на аммоний существенно снижаются температура фазового перехода в ионпроводящую модификацию, начала развития конформационно-реориентационных движений в анионной цепи по данным ЯМР, начала диффузионных движений ионов аммония. Вместе с тем следует отметить, что присутствие ионов аммония в составе соединения снижает его термическую устойчивость.

В области температур 200–390 К спектр ЯМР ^{19}F соединения $K_{1,8}(NH_4)_{0,2}ZrF_6$ отвечает жесткой решетке в терминах ЯМР. Локальные движения во фторидной подрешетке начинаются при 390 К, и при максимальной температуре нагрева образца (460 К) доля высокоподвижных ионов фтора в решетке не превышает 25%. Согласно данным ЯМР 1H переход ионов аммония к диффузии наблюдается в области 410–420 К. Число диффундирующих ионов аммония при повышении температуры от 425 до 460 К увеличивается с $\sim 8,5$ до 34%. Дальнейшее нагревание образца приводит к его разложению. Для образца $K_{1,3}(NH_4)_{0,7}ZrF_6$ состояние жесткой решетки по данным ЯМР ^{19}F сохраняется в области температур 200–290 К. Заметные изменения формы линии происходят выше 295 К.

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F соединений $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$ с температурой заключается в сужении спектров вследствие развития локальной ионной подвижности до температуры, приблизительно соответствующей фазовому переходу. Для соединений с $n \leq 0,85$ выше этой температуры спектр ЯМР ^{19}F состоит из узкой компоненты, отвечающей локальным диффузионным движениям ионов фтора, и широкой компоненты, соответствующей участкам фтороцирконатных цепей, движения в которых ограничиваются конформационно-реориента-

Составы, температуры полиморфных превращений ($T_{\text{ФП}}$) и перехода фторидных группировок и ионов аммония (T_c) соответственно к конформационному и диффузионному движению в гексафтороцирконатах калия–аммония.
 E_a – оценочные значения энергии активации этих движений (эВ)

Состав соединения	$T_{\text{ФП}}$, К	Конформации анионов		Диффузия ионов NH_4^+	
		T_c , К	E_a	T_c , К	E_a
K_2ZrF_6	513–518	470	0,76	–	–
$\text{K}_{1,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{ZrF}_6$	458	400	0,64	415	0,66
$\text{K}_{1,3}(\text{NH}_4)_{0,7}\text{ZrF}_6$	≈420	290	0,47	400	0,64
$\text{K}_{1,15}(\text{NH}_4)_{0,85}\text{ZrF}_6$	410–415	280	0,45	395	0,63
$\text{K}_{1,1}(\text{NH}_4)_{0,9}\text{ZrF}_6$	408–418	272	0,44	385	0,61
$\text{K}(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$	393–398	260	0,41	375	0,60

ционными переходами [59]. Для соединений с $n > 0,85$ выше температуры перехода широкая компонента спектра отсутствует, а спектр ЯМР ^{19}F трансформируется в асимметричную полосу, напоминающую односкатную палатку и характерную для соединений, в которых резонирующие ядра обладают аксиальной анизотропией тензора магнитного экранирования. Данное изменение осуществляется в области фазового перехода при температурах от ~393 до 420 К, в зависимости от состава катионной подрешетки.

По мере увеличения числа ионов аммония в составе соединения уменьшается энергия активации конформационно-реориентационного и диффузионного движения соответственно в комплексном анионе и катионной подрешетке [59]. Переход ионов аммония к диффузии в соединениях с $n = 0,85, 0,9$ и $1,0$ начинается при ~395, ~385 и ~375 К соответственно. В области температур 430–410 К практически все ионы NH_4^+ участвуют в диффузионном движении. Характер трансформации спектров ЯМР ^1H всех соединений со смешанными катионами свидетельствует о динамической неоднородности аммонийной подсистемы.

Аналогичным образом возрастает по мере увеличения числа ионов NH_4^+ в решетке и ионная проводимость рассматриваемых твердых растворов [59]. Так, удельная проводимость $\text{K}_{1,8}(\text{NH}_4)_{0,2}\text{ZrF}_6$ при ~450 К равна $\sim 3,2 \times 10^{-7}$ См/см, тогда как у исходного K_2ZrF_6 она не превышает $\sim 1,6 \times 10^{-8}$ См/см при тех же условиях. Наибольшие значения электропроводности соединений рассматриваемого ряда, составляющие $3,0 \times 10^{-6}$ и $2,7 \times 10^{-5}$ См/см, были получены для KNH_4ZrF_6 и $\text{K}_{0,5}(\text{NH}_4)_{1,5}\text{ZrF}_6$ соответственно. Таким образом, явно прослеживается процесс «размягчения» решетки при введении в состав калиевого образца ионов аммония.

Строение фтороцирконатных цепей низкотемпературных модификаций изоструктурных соединений KSnZrF_7 и $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$ аналогично таковому у K_2ZrF_6 [79]. Кажущееся существенное нарушение систематики [6, 8] (цепочечное строение при отношении $\text{F}:\text{Zr} = 7$) объясняется наличием в структуре некоординированного к цирконии атома фтора. Согласно данным ДТА и ЯМР соединения калия и аммония при 568 и 583 К соответственно испытывают фазовый переход в метастабильные модификации, характеризующиеся повышенной фторид-ионной подвижностью. При температурах 663 и 668 К происходит плавление, сопровождающееся пиролизом первого и частичным разложением второго из соединений.

Данные ЯМР ^{19}F свидетельствуют об отсутствии во фторидной подрешетке рассматриваемых соединений в диапазоне 290–370 К движений с частотами выше 10^4 Гц. Трансформация спектров ЯМР начинается выше ~380 К для KSnZrF_7 и ~410 К для $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$ и сопровождается постепенным исчезновением асимметрии линии, ее сужением и уменьшением величины второго момента, что свидетельствует о возникновении ионных движений во фторидной подрешетке. Протекание фазового перехода приводит к трансформации спектра выше 520 К

в асимметричную узкую линию с тонкой структурой, форма которой напоминает «односкатную палатку» и свидетельствует о наличии трансляционной диффузии ионов фтора.

Несмотря на наличие высокополяризуемых катионов аммония в $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$, вид его спектров при 500 К не указывает на наличие трансляционной диффузии ионов фтора. Авторами [79] сделан вывод о том, что различие диффузионных свойств соединений обусловлено влиянием водородных связей, присутствующих в соединении аммония. Исследования методом ЯМР ^1H не выявили и диффузии ионов аммония в $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$. Поскольку диффузия фтора была выявлена методом ЯМР только для калиевого соединения, только для него были проведены и импедансные измерения. Вероятно, благодаря наличию легко поляризуемых ионов Sn электропроводность KSnZrF_6 несколько выше, чем у K_2ZrF_6 ($\sim 6,6 \cdot 10^{-4}$ См/см при 540 К), хотя энергия активации электропроводности довольно высока и равна 0,70 эВ. Фазовый переход приводит к увеличению ионной электропроводности, существенно не изменяя энергию активации диффузионной подвижности фтора.

Структура $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ построена из бесконечных цепей $[\text{Zr}_6\text{F}_{35}]^{11-}$, молекул H_2O , катионов K и Li [80]. Из шести кристаллографически независимых атомов циркония один (Zr(6)) имеет координационным полиэдром слегка искаженный тригональный додекаэдр (CN = 8), а остальные – искаженные одношапочные октаэдры (CN = 7). Zr-полиэдры связаны в цепи по общим ребрам и вершинам. Атомы лития соединяют бесконечные циркониевые цепочки в трехмерный каркас, координируя шесть атомов фтора от трех соседних цепей. В полученном каркасе можно выделить два сорта полостей, которые заполнены катионами K и молекулами H_2O .

Процесс дегидратации соединения протекает в широкой области температур 453–543 К. Убыль массы соответствует удалению из структуры двух молекул H_2O . После дегидратации соединения на кривой ДТА регистрируются два эндоэффекта при 458 и 578 К (без изменения массы), которые соответствуют обратимым фазовым переходам. По данным РФА продукт после дегидратации имеет индивидуальную рентгенограмму.

При температурах ниже 270 К спектр ЯМР ^{19}F $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет собой широкую асимметричную линию с полушириной ~ 80 кГц (рис. 5). В интервале температур 270–370 К в спектре появляется сравнительно узкая компонента с полушириной 18 кГц. При 420 К полуширина спектра уменьшается до 14 кГц и при дальнейшем повышении температуры до 520 К спектр принимает характерную форму «односкатной палатки», соответствующую аксиально-симметричному тензору магнитного экранирования иона фтора. Форма спектра свидетельствует о том, что и в этом случае перенос ионов фтора осуществляется вдоль фтороцирконатной цепи. При температуре 570 К после дегидратации и фазового перехода спектр состоит из двух компонент – симметричной лоренцевой и асимметричной «односкатной палатки». Каждая из компонент соответствует отдельному пути диффузии ионов фтора. Ход температурной трансформации спектров ЯМР ^{19}F дегидратированного образца напоминает таковой для исходного соединения, однако соответствующие этапы ионной подвижности наступают при температурах, пониженных на ~ 20 К.

Измерения ионной проводимости $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не проводились, однако, учитывая данные ЯМР, следует ожидать для этого соединения величин, сопоставимых с проводимостью K_2ZrF_6 .

Слоистые соединения

Несмотря на высказанное в ряде работ мнение о том, что цепочечное строение фтороцирконата необходимо для наличия в нем фторид-ионной проводимости, известен пример оксофторида циркония таллия, обладающего заметной величиной электропроводности, обусловленной диффузией ионов фтора и таллия ($2,3 \cdot 10^{-6}$ См/см при 420 К) [81]. Структура $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ построена из двойных фтороцирконатных слоев, между которыми находятся слои катионов таллия [82]. Часть катионов Tl^+ также расположена в пустотах анионных блогов. Кислород образует тройную мостиковую связь, объединяя три атома Zr. В работе были исследованы изоструктурные фазы $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ и твердые растворы $\text{Tl}_2\text{Zr}_{3-x}\text{M}_x\text{OF}_{12-x}$ ($\text{M} = \text{Y}^{3+}$, $x \leq 0,1$; In^{3+} , $x \leq 0,35$). Допирование трехвалентным элементом

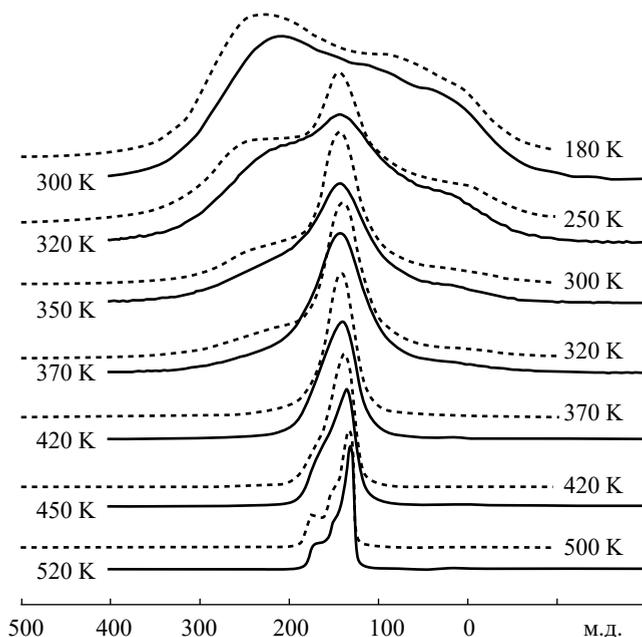


Рис. 5. Спектры ЯМР ^{19}F $\text{K}_{10}\text{LiZr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (сплошные линии) и $\text{K}_{10}\text{LiZr}_6\text{F}_{35}$ (пунктир) при различных температурах

позволило увеличить ионную электропроводность до $1,5 \cdot 10^{-5}$ См/см. Электропроводность $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ приблизительно на порядок ниже, чем у соединения таллия, что на основании результатов измерения спин-решеточной релаксации и релаксации во вращающейся системе координат объяснено наличием диффузионного движения ионов таллия в $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$. На температурных зависимостях электропроводности $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ и $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ имеются изломы, по всей видимости, объясняющиеся наличием фазовых переходов, тогда как на зависимостях допированных соединений изломов нет. Можно отметить, что фазовый переход в $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ происходит при более высокой температуре, чем у $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$, и наличие катионной диффузии может быть не единственной причиной различия в электропроводности рассматриваемых соединений.

Структуры TlZrF_5 и $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ принадлежат моноклинной сингонии (пр.гр. $\text{P2}_1/\text{c}$) и состоят из чередующихся катионных и анионных слоев [83]. Последние образованы додекаэдрами ZrF_8 , близкими к правильным. Каждый полиэдр соединен с пятью другими полиэдрами четырьмя вершинными и одной реберной связью, при этом все атомы циркония эквивалентны. Кроме указанных фаз такой способ соединения полиэдров встречается в $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [84] и отличается от того, который имеет место в KZrF_5 [85]. Катионы располагаются в узлах квадратной сетки, образуя гофрированные слои. Ионная электропроводность TlZrF_5 при 420 К составляет $2,5 \cdot 10^{-4}$ См/см [83]. Как показали исследования методом ЯМР релаксации на ядрах ^{205}Tl и ^{19}F , электропроводность соединения обеспечивается исключительно ионами таллия [86]. В работе [87] на основании данных ЯМР $^{203,205}\text{Tl}$ было установлено наличие необычной химической связи внутри катионного слоя TlZrF_5 , характеризующейся высокими значениями скалярного взаимодействия между атомами таллия. Обнаруженная аномалия может объяснять высокую ионную проводимость TlZrF_5 и других соединений таллия.

Ионные движения в $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ были исследованы методом ЯМР ^1H , ^{19}F в работе [88]. Было установлено, что спектры ЯМР ^1H NH_4ZrF_5 при температуре ниже 370 К имеют форму функции Абрагама, а их полуширина составляет 25 кГц, это свидетельствует о том, что движения в катионной подрешетке ограничены реориентациями ионов аммония. Выше 370 К спектры испытывают сужение вследствие начала локальных движений катионов. Трансформация спектров продолжается до максимально достигнутой в эксперименте

температуры 520 К. Лоренцева форма спектра с полушириной $\Delta\nu_{1/2} \approx 3$ кГц указывает на наличие трансляционной диффузии ионов аммония. Широкий температурный диапазон сужения линии ЯМР (более 100 К) свидетельствует о том, что развитие диффузии включает несколько этапов. Как и для TlZrF_5 , данные ЯМР не указывают на наличие трансляционной диффузии ионов фтора, однако при нагревании $\gamma\text{-NH}_4\text{ZrF}_5$ выше 420 К и до 520 К имеют место некоторое сужение и трансформация линии ЯМР ^{19}F , которые главным образом связаны с усреднением диполь-дипольных взаимодействий $^{19}\text{F}\text{-}^1\text{H}$ вследствие начала диффузии ионов аммония, но могут быть частично обусловлены и локальными движениями ионов фтора (конформациями в анионном слое). Можно также отметить, что в исследованных в [88] $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеющем цепочечное строение, и $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$, фтороцирконатный анион в котором построен из больших десятичленных циклов, по данным ЯМР отсутствуют как катионные, так и анионные движения до начала разложения соединений (350 и 360 К соответственно).

Заключение

Представленный обзор позволяет заключить, что наряду с подробно изученными ионпроводящими фтороцирконатами, такими как $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, $\text{A}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}(\text{Hf})_4\text{F}_{23}$, A_3ZrF_7 , включая твердые растворы, синтезированные на основе данных фаз, имеются малоизученные ионные проводники, принадлежащие к семейству фторидоцирконатов, такие как Li_4ZrF_8 , а также неисследованные в рассматриваемом отношении соединения, строение которых позволяет предполагать возможность ионной проводимости, такие как $\text{NaBaZr}_2\text{F}_{11}$, $\text{NaPbZr}_2\text{F}_{11}$, $\text{M}_3\text{Zr}_4\text{F}_{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MZrF}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, $\text{M}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}$) и др. Можно заметить, что число работ, посвященных определенной группе проводников, до некоторой степени коррелирует с величиной полученного для них значения ионной электропроводности. С точки зрения достижения высокой подвижности анионов перспективными представляются слоистые и цепочечные соединения. Поскольку для этих структур расстояния катион–катион уменьшены по сравнению с островными, не исключена в них и высокая катионная подвижность. Последняя может наблюдаться также и в соединениях островного строения, таких как K_3ZrF_7 или Rb_2ZrF_6 . Примеры же ионпроводящих каркасных фтороцирконатов, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. Вместе с этим каркасные соединения составляют большую группу среди катионных проводников и ионообменных соединений, включающую, например, NASICON и цеолиты. Это свидетельствует о том, что в рамках поиска новых ионпроводящих материалов и этот класс фтороцирконатов не может быть исключен из рассмотрения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design, and applications // *J. Phys. Condens. Matter*. 2023. Vol. 35 (29). DOI: 10.1088/1361-648X/accb32.
2. Физика электролитов / под ред. Дж. Хладика. М.: Мир, 1978. 555 с.
3. Reau J.M., Grannec J., Lucat C., Chartier C., Matar S., Portier J., Hagenmuller P. Anionic conductivity of some bismuth fluorides with fluorite-type structure // *Journal of Fluorine Chemistry*. 1982. Vol. 19, N 3/6. P. 363–368. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)83138-3.
4. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971. 115 с.
5. Герасименко А.В. Кристаллохимия фтороцирконатов с водородсодержащими катионами и геометрические параметры N–H...F связи: дис. ... канд. хим. наук / ИХ ДВО АН СССР. Владивосток, 1989. 190 с.
6. Давидович Р.Л. Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния. Координационная химия. 1998. Т. 24, № 11. С. 803–821.
7. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V., Whitmire K.H. Stereochemistry of fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of zirconium and hafnium // *Coordination Chemistry Reviews*. 2013. Vol. 257, N 21. P. 3074–3088. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.06.016.

8. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов циркония(IV) // Вестник ДВО РАН. 2022. № 2. С. 49–62. DOI: 10.37102/0869-7698_2022_222_02_4.
9. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A solid-state route to molecular clusters: access to the solution chemistry of $[\text{Re}_6\text{Q}_8]^{2+}$ (Q = S, Se) core-containing clusters via dimensional reduction // Journal of the American Chemical Society. 1996. Vol. 118, N 19. P. 4603–4616. DOI: 10.1021/ja960216u.
10. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.
11. Grottel M., Kozak A., Pajak Z. ^1H and ^{19}F NMR study of ion dynamics in tris-guanidinium heptafluorozirconate $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3\text{ZrF}_7$ // Physica Status Solidi (B). 1998. Vol. 207, N 2. P. 333–339. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199806)207:2<333::AID-PSSB333>3.0.CO;2-#.
12. Grottel M., Kozak A., Pajak Z. ^1H and ^{19}F NMR study of cation and anion motions in guanidinium hexafluorozirconate // Zeitschrift für Naturforschung. 1996. Bd 51a. S. 991–996.
13. Войт Е.И. Особенности электронного и геометрического строения фторидов циркония, ниобия и молибдена по данным неэмпирических квантово-химических исследований : дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 1999. 145 с.
14. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Гончарук В.К., Котенков А.Ю., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и суперионная проводимость в твердых растворах $(100-x)\text{PbF}_2-x\text{ZrF}_4$ и кристаллах K_2ZrF_6 , $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, KSnZrF_6 и $\text{M}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ (M = Li, Na) // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 5. С. 573–582.
15. Щербаков В.А. Исследование водных растворов фторидов титана-IV и некоторых других переходных элементов методом ядерного магнитного резонанса фтора: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ленинград: Радиевый институт им. В.Г.Хлопина, 1967. 24 с.
16. Bode H., Teufer G. Überstrukturen von hexafluorozirconaten und hexafluorohafnaten // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1956. Bd 283. S. 18–25.
17. Давидович Р.Л. Структурная деполимеризация комплексных фторидов металлов. Современные неорганические фториды // III Международный сибирский семинар ISIF-2008 по химии и технологии современных неорганических фторидов: сборник трудов. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 2008.
18. Тананаев И.В., Гузеева Л.С. Термическая устойчивость фторцирконатов и фторгафнатов щелочных металлов // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1968. Т. 4, № 2. С. 207–212.
19. Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–V групп. М.: Наука, 1975. 284 с.
20. Robbins G.D., Thoma R.E., Insley H. Phase equilibria in the system CsF-ZrF_4 // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1965. Vol. 27, N 3. P. 559–568.
21. Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor: scientific report. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2006. 70 p.
22. Черкасов Б.И., Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Давидович Р.Л. Исследование движений в новом семействе суперионных кристаллов M_2ZrF_6 и M_2HfF_6 методом ЯМР ^{19}F // Физика твердого тела. 1988. Т. 30, № 6. P. 1652–1661.
23. Москвич Ю.Н., Черкасов Б.И., Давидович Р.Л. Исследование анионного движения в гексафторцирконатах и гексафторгафнатах рубидия и цезия // Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах: сб. науч. тр. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1978. С. 112–121.
24. Черкасов Б.И., Москвич Ю.Н., Давидович Р.Л. Анионное движение в гексафторцирконатах рубидия и цезия // Ядерный магнитный резонанс и внутренние движения в кристаллах: сб. науч. тр. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1981. С. 117–132.
25. Москвич Ю.Н., Черкасов Б.И., Суховский А.А., Давидович Р.Л. Ионные движения и проводимость в гексафтортитанатах рубидия и цезия // Физика твердого тела. 1988. Т. 30, № 2. С. 504–511.
26. Gaumet V., Latouche C., Avignant D., Dupuis J. Enhancement of cationic conductivity in some heptafluorozirconates due to a paddle-wheel mechanism // Solid State Ionics. 1994. Vol. 74, N 1/2. P. 29–35. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90433-2.
27. Давидович Р.Л., Кайдалова Т.А., Левчишина Т.Ф., Сергиенко В.И. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп. М.: Наука, 1972.

28. Габуда С.П., Давидович Р.Л., Козлова С.Г., Мороз Н.К. Фазовые переходы и ионная подвижность во фтороцирконатах таллия // Журнал структурной химии. 1996. Т. 37, № 2. С. 388–390.
29. Hurst H.J., Taylor J.C. The crystal structure of ammonium heptafluorozirconate and the disorder of the heptafluorozirconate ion // Acta Crystallographica. 1970. Vol. B26. P. 417–421.
30. Удовенко А.А., Лапташ Н.М. Ориентационный беспорядок в кристаллических структурах $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ и $(\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6$ // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49, № 3. С. 500–506.
31. Dova M.T., Caracoché M.C., Rodriguez A.M., Martinez J.A., Rivas P.C., Lopez Garcia A.R., Viturro H.R. Time-differential perturbed-angular-correlation study of phase transitions and molecular motions in $\text{K}_3(\text{Hf,Zr})\text{F}_7$ // Physical Review B. 1989. Vol. 40, N 16. P. 11258–11263. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11258.
32. Boyer P., de Damasceno O., Fabris J.D., Ferreira J.R.F., de Oliveira A.L., de Oliveira J. Etude par correlation angulaire γ - γ perturbee des aspects statiques et dynamiques de la structure du heptafluorohafniate de sodium // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1976. Vol. 37, N 11. P. 1019–1029. DOI: 10.1016/0022-3697(76)90125-6.
33. Krylov A.S., Krylova S.N., Laptash N.M., Vtyurin A.N. Raman scattering study of temperature induced phase transitions in crystalline ammonium heptafluorozirconate, $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ // Vibrational Spectroscopy. 2012. Vol. 62. P. 258–263.
34. Buslaev Y., Pachomov V.I., Tarasov V.P., Zege V.N. F^{19} spin-lattice relaxation and X-ray study of phase transition in solid K_3ZrF_7 and $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ // Physica Status Solidi (B). 1971. Vol. 44, N 1. P. K13–K15. DOI: 10.1002/pssb.2220440150.
35. Мисюль С.В., Мельникова С.В., Бовина А.Ф., Лапташ Н.М. Оптические и рентгеновские исследования симметрии искаженных фаз кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{ZrF}_7$ // Физика твердого тела. 2008. Т. 50, № 10. С. 1871–1876.
36. Bogdanov E.V., Molokeev M.S., Gorev M.V., Kartashev A.V., Laptash N.M., Flerov I.N. Phase transition in RbCdZrF_7 : Structure and thermal properties // Journal of Fluorine Chemistry. 2021. Vol. 245. P. 109748. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109748.
37. Lahajnar G., Pintar M., Slivnik J. Preliminary NMR data of ammonium heptafluorozirconate // Croatica Chemica Acta. 1966. Vol. 38. P. 63–64.
38. Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. Молекулярное движение и конфигурация ZrF_7^{3-} // Журнал структурной химии. 1969. Т. 10, № 5. С. 930–932.
39. Тарасов В.П., Буслаев Ю.А. Заторможенное вращение тяжелых ионов в аммонийных фторокомплексах циркония и гафния // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1969. № 5 (6). С. 1150–1151.
40. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Чернышов Б.Н., Буквецкий Б.В., Диденко Н.А., Бакеева Н.Г., Игнатъева Л.Н. Особенности внутренней подвижности атомных группировок и суперионная проводимость в гексафтороцирконатах (гафнатах) аммония по данным ЯМР ^1H , ^{19}F // Журнал неорганической химии. 1991. Т. 36, № 4. С. 1004–1010.
41. McKee M.L. Fluxional molecules // WIREs Computational Molecular Science. 2011. Vol. 1, N 6. P. 943–951. DOI: 10.1002/wcms.47.
42. Udovenko A., Slobodyuk A., Emelina T., Laptash N. Fluxional seven-coordinated fluoro- and oxofluorotantalates // Acta Crystallographica Section B. 2019. Vol. 75. P. 1115–1125. DOI: 10.1107/S2052520619013465.
43. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C. Study of the ionic conductivity of some fluorides of monovalent and tetravalent elements // Journal of Fluorine Chemistry. 1980. Vol. 16, N 7. P. 592–593. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)84101-9.
44. Reynhardt E.C., Pratt J.C., Watton A., Petch H.E.. NMR study of molecular motions and disorder in K_3ZrF_7 and K_2TaF_7 // Journal of Physics C: Solid State Physics. 1981. Vol. 14, N 31. P. 4701–4715.
45. Кавун В.Я., Ткаченко И.А., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Сергиенко В.И. Ионная подвижность в гептафтороцирконатах со смешанной катионной подрешеткой по данным ЯМР (^1H , ^{19}F) // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 8. С. 1253–1257.
46. Кавун В.Я., Ткаченко И.А., Диденко Н.А., Сергиенко В.И. Ионная подвижность в гептафтороцирконате аммония–рубидия $(\text{NH}_4)_{2,4}\text{Rb}_{0,6}\text{ZrF}_7$ по данным ЯМР (^1H , ^{19}F) // Журнал структурной химии. 2008. Т. 49, № 6. С. 1081–1085.
47. Слободюк А.Б., Кавун В.Я., Диденко Н.А. Ионная подвижность и спектры MAS ЯМР ^{19}F октафтороцирконата лития Li_4ZrF_8 // Журнал структурной химии. 2013. Т. 54 (Прил.). С. S167–S172.

48. Буквецкий Б.В., Герасименко А.В., Давидович Р.Л. Кристаллические структуры фтороцирконатов аммония $\text{NH}_4\text{ZrF}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ // Координационная химия. 1991. Т. 17, № 1. С. 35–43.
49. Войт Е.И., Войт А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Квантово-химическое исследование гексафтороцирконатов калия и аммония // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45, № 4. С. 644–650.
50. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И., Давидович Р.Л., Сорокин Н.И. О механизме возникновения суперионной проводимости во фторокомплексах циркония и гафния с катионами аммония, таллия (I) и щелочных металлов // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73, № 6. С. 966–970.
51. Mallikarjunaiah K., Ramesh K., Damle R.¹H and ¹⁹F NMR relaxation time studies in $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ superionic conductor // Applied Magnetic Resonance. 2009. Vol. 35, N 3. P. 449–458. DOI: 10.1007/s00723-009-0176-2.
52. Гордиенко П.С., Васильев А.М., Эпов Д.Г. Полиморфные превращения в гексафтороцирконате аммония // Журнал физической химии. 1982. Т. 56, № 3. С. 542–545.
53. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Didenko N.A., Polyantsev M.M. Synthesis, thermal properties, ion mobility, and conductivity in non-stoichiometric phases $(\text{NH}_4)_{2-x}\text{ZrF}_{6-x}$ ($0 < x \leq 0.25$) // Journal of Solid State Chemistry. 2021. Vol. 296. P. 122025. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122025.
54. Clearfield A. Structural concepts in inorganic proton conductors // Solid State Ionics. 1991. Vol. 46, N 1. P. 35–43. DOI: 10.1016/0167-2738(91)90126-V.
55. Войт Е.И., Диденко Н.А. Строение кристаллогидратов пентафторидоциркониевой кислоты по данным колебательной спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130, № 9. С. 1355–1365. DOI: 10.21883/OS.2022.09.53295.3042-22.
56. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Синтез, строение, ионная подвижность, фазовые переходы и ионный транспорт в гексафтороцирконатах рубидия–аммония // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52 (5). С. 778–791.
57. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Слободюк А.Б., Диденко Н.А., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Ионная подвижность и строение фтороцирконатов $\text{Rb}_{(2-x)}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($x > 1,5$) по данным ЯМР, РСА и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 5. С. 563–570.
58. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионный транспорт в гексафтороцирконатах калия–аммония // Журнал структурной химии. 2005. Т. 46, № 5. С. 869–878.
59. Кавун В.Я., Диденко Н.А., Герасименко А.В., Слободюк А.Б., Ткаченко И.А., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия–аммония. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях $\text{K}_{2-n}(\text{NH}_4)_n\text{ZrF}_6$ по данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 4. С. 565–572.
60. Герасименко А.В., Ткаченко И.А., Кавун В.Я., Диденко Н.А., Сергиенко В.И. Синтез и комплексные исследования гексафтороцирконатов калия–аммония. I. Синтез и рентгеноструктурное исследование кристаллов $\text{K}_{(2-x)}(\text{NH}_4)_x\text{ZrF}_6$ ($0 < x < 2$) // Журнал неорганической химии. 2006. Т. 51, № 1. С. 15–28.
61. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Давидович Р.Л., Габуда С.П. Внутренняя подвижность и фазовые переходы в гексафтороцирконатах аммония–таллия по данным ЯМР // Журнал структурной химии. 2000. Т. 41, № 1. С. 186–190.
62. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Габуда С.П., Давидович Р.Л. Спектры ЯМР (¹⁹F, ¹H), ионная подвижность и фазовые переходы в гексафторогафнатах аммония–таллия(I) // Журнал структурной химии. 2000. Т. 41, № 4. С. 730–736.
63. Габуда С.П., Давидович Р.Л., Козлова С.Г., Мороз Н.К. Фазовые переходы и ионная подвижность во фтороцирконатах таллия // Журнал структурной химии. 1996. Т. 37, № 2. С. 388–390.
64. Hagenmuller P. Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics. New York: Academic Press, 1985. 628 p.
65. Герасименко А.В., Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Антохина Т.Ф. Кристаллическая структура, фазовые переходы и динамика ионов в соединении $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ // Координационная химия. 1999. Т. 25, № 8. С. 604–610.
66. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Уваров Н.Ф., Антохина Т.Ф. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях $\text{Na}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ и $\text{Li}(\text{NH}_4)_6\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43, № 3. С. 464–471.
67. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Подгорбунский А.Б., Кайдалова Т.А. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{KNf}_4\text{F}_{23}$ // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60, № 5. С. 681–690. DOI: 10.7868/S0044457X15050098.

68. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Подгорбунский А.Б., Кайдалова Т.А. Фазовые переходы, ионная подвижность и проводимость во фторокомплексах $(\text{NH}_4)_6\text{RbZr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{RbHf}_4\text{F}_{23}$ // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61, № 6. С. 776–786. DOI: 10.7868/S0044457X16060118.
69. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Полянцев М.М., Подгорбунский А.Б., Кайдалова Т.А. Термические и транспортные свойства, ионная подвижность и фазовые переходы в соединениях $(\text{NH}_4)_6\text{CsZr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{CsHf}_4\text{F}_{23}$ // Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63, № 1. С. 83–93. DOI: 10.7868/S0044457X18010129.
70. Антохина Т.Ф., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Кайдалова Т.А. Синтез и характеристика новых фторокомплексов элементов IV группы состава $(\text{NH}_4)_6\text{MA}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{MA}_3\text{A}'\text{F}_{23}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{A}, \text{A}' = \text{Zr}, \text{Hf}$) // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 9. С. 1425–1431.
71. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н., Полянцев М.М., Бровкина О.В. Синтез, ионная подвижность и фазовый переход в соединении $(\text{NH}_4)_6\text{LiHf}_2\text{Zr}_2\text{F}_{23}$ // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59, № 8. С. 1888–1895. DOI: 10.26902/JSC20180810.
72. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Podgorbunskii A.B. Ion mobility, phase transitions and conductivity in the fluorides $(\text{NH}_4)_6\text{LiZr}_3\text{HfF}_{23}$ and $(\text{NH}_4)_6\text{LiZrHf}_2\text{F}_{23}$ // Journal of Solid State Chemistry. 2019. Vol. 270. P. 524–530. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.12.024.
73. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
74. Hoppe V.R., Mehlhorn D. Die Kristallstruktur von K_2ZrF_6 // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. 1976. Bd 425, N 3. S. 200–208.
75. Ткаченко И.А. Особенности строения и динамики ионных движений в комплексных фторидах циркония, гафния и ниобия(V) с гетероатомной катионной подрешеткой: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 2005. 183 с.
76. Тарасов В.П. Динамические состояния комплексных гекса- и гептафтороанионов в кристаллах: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1969. 115 с.
77. Кавун В.Я., Сергиенко В.И., Уваров Н.Ф. Ионная подвижность и электрофизические свойства гексафтороцирконата калия K_2ZrF_6 // Журнал структурной химии. 2003. Т. 44, № 5. С. 865–870.
78. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1976. 312 с.
79. Ткаченко И.А., Герасименко А.В., Меркулов Е.Б., Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Синтез, строение, внутренняя подвижность и ионная проводимость в соединениях NH_4SnZr_7 и KSnZrF_7 // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49, № 8. С. 1322–1330.
80. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y. Synthesis, crystal structure, NMR data and thermogravimetric properties of novel zirconium fluoride $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Journal of Fluorine Chemistry. 2011. Vol. 132, N 12. P. 1159–1164. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.07.007.
81. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C., Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H. NMR study of ionic motions in both $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ and $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ oxyfluorides // Materials Research Bulletin. 1982. Vol. 17, N 9. P. 1103–1109. DOI: 10.1016/0025-5408(82)90057-5.
82. Mansouri I., Avignant D. Crystal structure of a new oxyfluoride: $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ // Journal of Solid State Chemistry. 1984. Vol. 51, N 1. P. 91–99. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90319-0.
83. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. Crystal structure and fast ionic conduction of TlZrF_5 // Journal of Solid State Chemistry. 1981. Vol. 38, N 1. P. 121–127.
84. Gao Y., Guery J., Le Bail A., Jacoboni C. Synthesis, X-ray single crystal structure determination, and dehydration study of $\text{BaZr}_2\text{F}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by X-ray powder thermodiffraction // Journal of Solid State Chemistry. 1992. Vol. 98, N 1. P. 11–24. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90065-4.
85. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignant D. Crystal Structure of KZrF_5 // Eur. J. Solid State Inorganic Chemistry. 2010. Vol. 34. P. 283–293. DOI: 10.1002/chin.199738010.
86. Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H., Mansouri I., Avignant D. NMR study of both ^{19}F and ^{205}Tl motions in TlZrF_5 // Solid State Communications. 1983. Vol. 47, N 12. P. 969–972. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90980-8.
87. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L. Unexpected chemical bonding in quantum confined layers in TlZrF_5 // Chemical Physics Letters. 1996. Vol. 254. P. 89–93. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00281-3.
88. Войт Е.И., Слободюк А.Б., Диденко Н.А. Исследование строения, ионной, молекулярной подвижности и термических свойств гидратов пентафторидоцирконата аммония // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 146, № 2. С. 147–155. DOI: 10.21883/OS.2019.02.47196.233-18.

REFERENCES

1. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design, and applications. *J Phys Condens Matter*. 2023;35(29). DOI: 10.1088/1361-648X/accb32.
2. Hladik J. (ed.). *Physics of Electrolytes*. New York: Academic Press; 1972. Vol. 1.
3. Reau J.M., Grannec J., Lucat C., Chartier C., Matar S., Portier J., Hagenmuller P. Anionic conductivity of some bismuth fluorides with fluorite-type structure. *Journal of Fluorine Chemistry*. 1982;19(3/6):363–368. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)83138-3.
4. Godneva M.M., Motov D.L. *Khimiya foristykh soedinenii tsirkoniya i gafniya*. Leningrad: Nauka; 1971. (In Russ.).
5. Gerasimenko A.V. *Kristallohimiya fluorocirkonatov s vodorodosoderzhaschimi kationami i geometricheskiye parametryi N-H..F svyazi*: diss. ... kand. him. nauk., Vladivostok: IH DVO AN SSSR; 1989. 190 p. (In Russ.).
6. Davidovich R.L. Stereokhimiya kompleksnykh ftoridov tsirkoniya i gafniya. *Koordinatsionnaya Himiya*. 1998;24(11):803–821. (In Russ.).
7. Davidovich R.L., Marinin D.V., Stavila V., Whitmire K.H. Stereochemistry of fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of zirconium and hafnium. *Coordination Chemistry Reviews*. 2013;257(21):3074–3088. DOI: 10.1016/j.ccr.2013.06.016.
8. Davidovich R.L. Strukturnaya depolimerizatsiya kompleksnykh ftoridov tsirkoniya(IV) = [Structural depolymerization of zirconium(IV) fluoride complexes]. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022(2):49–62. DOI: 10.37102/0869-7698_2022_222_02_4. (In Russ.).
9. Long J.R., McCarty L.S., Holm R.H. A solid-state route to molecular clusters: access to the solution chemistry of $[Re_6Q_8]^{2+}$ (Q = S, Se) core-containing clusters via dimensional reduction. *Journal of the American Chemical Society*. 1996;118(19):4603–4616. DOI: 10.1021/ja960216u.
10. Kavun V.Ya., Sergienko V.I. *Diffuzionnaya podvizhnost' i ionnyy transport v kristallicheskih i amorfnykh ftoridah elementov IV gruppy i sur'my(III) = [Diffusive Mobility and Ion Transport in Crystalline and Amorphous Group IV Element and Antimony(III) Fluorides]*. Vladivostok: Dal'nauka; 2004. (In Russ.).
11. Grottel M., Kozak A., Pajak Z. 1H and ^{19}F NMR study of ion dynamics in tris-guanidinium heptafluorozirconate $[C(NH_2)_3]_3ZrF_7$. *Physica Status Solidi (B)*. 1998;207(2):333–339. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199806)207:2<333::AID-PSSB333>3.0.CO;2-#.
12. Grottel M., Kozak A., Pajak Z. 1H and ^{19}F NMR study of cation and anion motions in guanidinium hexafluorozirconate. *Zeitschrift fur Naturforschung*. 1996;51a:991–996.
13. Voit E.I. *Osobennosti elektronogo i geometricheskogo stroyeniya ftoridov tsirkoniya, niobiya i molibdena po dannym neyempiricheskikh kvantovo-himicheskikh issledovaniy = [Peculiarities of electronic and geometric strictures of zirconium, niobium and molibdenum fluorides according to on-empirical quantum chemical studies]*. Vladivostok: IKH DVO RAN; 1999. (In Russ.).
14. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Goncharuk V.K., Kotenkov A.Yu., Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I. Ionic mobility, phase transitions, and superionic conduction in solid solutions $(100-x)PbF_{2-x}ZrF_4$ and crystals K_2ZrF_6 , $(NH_4)_2ZrF_6$, $KSnZrF_7$, and $M(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ (M = Li, Na). *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005;41(5):501–509. DOI: 10.1007/s11175-005-0096-x.
15. Scherbakov V.A. *Issledovaniye vodnykh rastvorov ftoridov titana(IV) i nekotorykh drugikh perekhodnykh elementov metodom yadernogo magnitnogo rezonansa ftora = [Study of water solutions of titanium(IV) fluorides and some other transition elements by method of fluorine nuclear magnetic resonance]: avtoreferat dis. ... kand. him. nauk*. Leningrad: Radiyevy Institutim. V.G. Hlopina; 1967. (In Russ.).
16. Bode H., Teufer G. *Uberstrukturen von hexafluorozirconaten und hexafluorohafnaten*. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1956;283:18–25.
17. Davidovich R.L. *Structural depolymerization of complex metal fluorides*. In: *Third International Siberian Workshop on Advanced Inorganic Fluorides INTERSIBFLUORINE-2008*. Vladivostok: ICH DVO RAN; 2008. (In Russ.).
18. Tananaev I.V., Guzeeva L.S. *Termicheskaya ustoychivost' ftorocirkonatov i ftorgafnatov shelochnykh metallov = [Thermal stability of fluorozirconates and fluorohafnates of alkalimetal]*. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskiye Materialy*. 1968;4(2):207–212. (In Russ.).
19. Davidovich R.L. *Atlas derivatogramm kompleksnykh ftoridov metallov III–V grupp = [Atlas of derivatograms of complex metal III–V group fluorides]*. Moscow: Nauka; 1975. 284 p. (In Russ.).
20. Robbins G.D., Thoma R.E., Insley H. Phase equilibria in the system $CsF-ZrF_4$. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1965;27(3):559–568.

21. Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor: scientific report. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory; 2006. 70 p.
22. Cherkasov B.I., Moskvich Yu.N., Sukhovskoi A.A., Davidovich R.L. F-19 NMR—study of internal motions in the new family of superionic crystals M_2ZrF_6 and M_2HfF_6 . *Solid State Phys.* 1988;30:1652–1661. (In Russ.).
23. Moskvich Yu.N., Cherkasov B.I., Davidovich R.L. Investigation of anion motions in rubidium and cesium hexafluorozirconates and hexafluorohafnates. In: *Nuclear Magnetic Resonance in Crystals*. Krasnoyarsk: IF SO AN SSSR; 1978. P. 112–121. (In Russ.).
24. Cherkasov B.I., Moskvich Yu.N., Davidovich R.L. Anionnoe dvizhenie v geksaftortsirkonatakh rubidiya i tseziya = [Anionic motion in rubidium and cesium hexafluorozirconates]. In: *Nuclear Magnetic Resonance in Crystals*. Krasnoyarsk: IF SO AN SSSR; 1981. P. 117–132. (In Russ.).
25. Moskvich Yu.N., Cherkasov B.I., Sukhovskoi A.A., Davidovich R.L. Ionnye dvizheniya i provodimost' v geksaftorotitanatakh rubidiya i tseziya = [Ionic motions and conductivity in rubidium and cesium hexafluorotitanates]. *Solid State Phys.* 1988;30:504–511. (In Russ.).
26. Gaumet V., Latouche C., Avignant D., Dupuis J. Enhancement of cationic conductivity in some heptafluorozirconates due to a paddle-wheel mechanism. *Solid State Ionics*. 1994;74(1/2):29–35. DOI: 10.1016/0167-2738(94)90433-2.
27. Davidovich R.L., Kaidalova T.A., Levchishina T.F., Sergienko V.I. Atlas of Infrared Absorption Spectra and X-ray Diffraction Data for Group IV and V Metal Fluoride Complex. Moscow: Nauka; 1972. 250 p. (In Russ.).
28. Gabuda S.P., Davidovich R.L., Kozlova S.G., Moroz N.K. Phase transitions, and ionic mobility in thallium fluorozirconates. *J. Structur. Chem.* 1996;37:340–342.
29. Hurst H.J., Taylor J.C. The crystal structure of ammonium heptafluorozirconate and the disorder of the heptafluorozirconate ion. *Acta Crystallographica*. 1970;B26:417–421.
30. Udovenko A.A., Laptash N.M. Orientational disorder in crystal structures of $(NH_4)_3ZrF_7$ and $(NH_4)_3NbOF_6$. *J. Struct. Chem.* 2008;49(3):482–488.
31. Dova M.T., Caracoche M.C., Rodriguez A.M., Martinez J.A., Rivas P.C., Lopez Garcia A.R., Vitorro H.R. Time-differential perturbed-angular-correlation study of phase transitions and molecular motions in $K_3(Hf,Zr)F_7$. *Physical Review B*. 1989;40(16):11258–11263. DOI: 10.1103/PhysRevB.40.11258.
32. Boyer P., de Damasceno O., Fabris J.D., Ferreira J.R.F., de Oliveira A.L., de Oliveira J. Etude par correlation angulaire γ - γ perturbee des aspects statiques et dynamiques de la structure du heptafluorohafniate de sodium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1976;37(11):1019–1029.
33. Krylov A.S., Krylova S.N., Laptash N.M., Vtyurin A.N. Raman scattering study of temperature induced phase transitions in crystalline ammonium heptafluorozirconate, $(NH_4)_3ZrF_7$. *Vibrational Spectroscopy*. 2012;62:258–263.
34. Buslaev Y., Pachomov V.I., Tarasov V.P., Zege V.N. F¹⁹ spin-lattice relaxation and X-ray study of phase transition in solid K_3ZrF_7 and $(NH_4)_3ZrF_7$. *Physica Status Solidi (B)*. 1971;44(1):K13–K15.
35. Misyul S.V., Mel'nikova S.V., Bovina A.F., Laptash N.M. Optical and X-ray diffraction studies of the symmetry of distorted phases of the $(NH_4)_3ZrF_7$ crystal. *Physics of the Solid State*. 2008;50(10):1951–1956. DOI: 10.1134/S1063783408100272.
36. Bogdanov E.V., Molokeev M.S., Gorev M.V., Kartashev A.V., Laptash N.M., Flerov I.N. Phase transition in $RbCdZrF_7$; Structure and thermal properties. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2021;245:109748. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2021.109748.
37. Lahajnar G., Pintar M., Slivnik J. Preliminary NMR data of ammonium heptafluorozirconate. *Croatica Chemica Acta*. 1966;38:63–64.
38. Tarasov V.P., Buslaev Yu.A. Molecular motion and configuration of ZrF_7^{3-} . *Journal of Structural Chemistry*. 1969;10(5):930–932. (In Russ.).
39. Tarasov V.P., Buslaev Yu.A. Hindered motion of heavy ions in ammonium fluorocomplexes of zirconium and hafnium. *Izvestiya AN SSSR. Inorganic Materials*. 1969;5(6):1150–1151. (In Russ.).
40. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Chernyshov B.N., Bukveckiy B.V., Didenko N.A., Bakeeva N.G., Ignatyeva L.N. Osobennosti vnutrennei podvizhnosti atomnykh gruppirovok i superionnaya provodimost' v geksaftorotsirkonatakh (gafnatakh) ammoniya po dannym YAMR ¹H, ¹⁹F = [Peculiarities of the internal mobility of atomic groups and superionic mobility in hexafluorozirconates (hafnates) based on ¹H, ¹⁹F NMR data]. *Zhurnal Neorganicheskoy Himii*. 1991;36(4):1004–1010. (In Russ.).
41. McKee M.L. Fluctuational molecules. *WIREs Computational Molecular Science*. 2011;1(6):943–951. DOI: 10.1002/wcms.47.

42. Udovenko A., Slobodyuk A., Emelina T., Laptash N. Fluxional seven-coordinated fluoro- and oxofluorotantalates. *Acta Crystallographica Section B*. 2019;75:1115–1125. DOI: 10.1107/S2052520619013465.
43. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C. Study of the ionic conductivity of some fluorides of monovalent and tetravalent elements. *Journal of Fluorine Chemistry*. 1980;16(7):592–593.
44. Reynhardt E.C., Pratt J.C., Watton A., Petch H.E. NMR study of molecular motions and disorder in K_3ZrF_7 and K_2TaF_7 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1981;14(31):4701–4715.
45. Kavun V.Y., Tkachenko I.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Sergienko V.I. Ionic mobility in heptafluorozirconates with a mixed cationic sublattice as probed by 1H and ^{19}F NMR. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;55(8):1179–1183. DOI: 10.1134/S0036023610080048.
46. Kavun V.Ya., Tkachenko I.A., Didenko N.A., Sergienko V.I. Ionic mobility in ammonium-rubidium heptafluorozirconate $(NH_4)_{2.4}Rb_{0.6}ZrF_7$ by (1H , ^{19}F) NMR data. *Journal of Structural Chemistry*. 2008;49(6):1042–1047. DOI: 10.1007/s10947-008-0176-3.
47. Slobodyuk A.B., Kavun V.Y., Didenko N.A. Ionic mobility and $^{19}FMAS$ NMR spectra of lithium octafluorozirconate Li_4ZrF_8 . *Journal of Structural Chemistry*. 2013;54(Suppl. 1):168–173. DOI: 10.1134/S0022476613070172.
48. Bukvetskiy B.V., Gerasimenko A.V., Davidovich R.L. Kristallicheskiye strukturyi fotocirkonатов ammoniya $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$ ($(NH_4)_2ZrF_6 = [Crystal structures of $NH_4ZrF_5 \cdot 0.75H_2O$ and $(NH_4)_2ZrF_6$ ammonium fluorozirconates]. *Koordinatsionnaya Himiya*. 1991;17(1):35–43. (In Russ.).$
49. Voit E.I., Voit A.V., Kavun V.Ya., Sergienko V.I. Quantum-chemical study of potassium and ammonium hexafluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 2004;45(4):610–616. DOI: 10.1007/s10947-005-0035-4.
50. Kavun V.Ya., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I., Davidovich R.L., Sorokin N.I. O mekhanizme vozniknoveniya superionnoy provodimosti vo ftorokompleksah tsirkoniya s kationami ammoniya, talliya(I) i schelochnykh metallov = [About the mechanism of superionic conduction onset in zirconium and hafnium fluorocomplexes with ammonium, thallium(I) and alkali metal cations]. *Zhurnal Prikladnoy Khimii*. 2000;73(6):966–970. (In Russ.).
51. Mallikarjunaiiah K., Ramesh K., Damle R. 1H and ^{19}F NMR relaxation time studies in $(NH_4)_2ZrF_6$ superionic conductor. *Applied Magnetic Resonance*. 2009;35(3):449–458. DOI: 10.1007/s00723-009-0176-2.
52. Gordienko P.S., Vasilyev A.M., Epov D.G. Polimorfnyie prevrascheniya v geksaftorotsirkonate ammoniya = [Polymorphic transformations in ammonium hexafluorozirconate]. *Russian Journal of Physical Chemistry*. 1982;56(3):542–545. (In Russ.).
53. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Didenko N.A., Polyantsev M.M. Synthesis, thermal properties, ion mobility, and conductivity in non-stoichiometric phases $(NH_4)_{2-x}ZrF_{6-x}$ ($0 < x \leq 0.25$). *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;296:122025. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122025.
54. Clearfield A. Structural concepts in inorganic proton conductors. *Solid State Ionics*. 1991;46(1):35–43. DOI: 10.1016/0167-2738(91)90126-V.
55. Voit E.I., Didenko N.A. Stroyeniye kristallogidratov pentaftoridocirkonievoy kisloty po dannym kolebatel'noy spektroskopii = [Structure of pentafluorozirconic acid hydrates according to vibrational spectroscopy data]. *Optics and Spectroscopy*. 2022;130(9):1355–1365. DOI: 10.21883/OS.2022.09.53295.3042-22. (In Russ.).
56. Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Synthesis, structure, ion mobility, phase transitions, and ion transport in rubidium ammonium hexafluorozirconates. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2007; 52(5):713–726. DOI: 10.1134/S0036023607050117.
57. Kavun V.Ya., Gerasimenko A.V., Slobodyuk A.B., Didenko N.A., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Ionic mobility and structure of fluorozirconates $Rb_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$ ($x > 1.5$) by NMR, X-ray structure analysis, and impedance spectroscopy. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2007;43(5):537–544. DOI: 10.1134/S1023193507050060.
58. Kavun V.Ya., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Ion mobility, phase transitions, and ion transport in potassium-ammonium hexafluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 2005;46(5):839–847. DOI: 10.1007/s10947-006-0208-9.
59. Kavun V.Ya., Didenko N.A., Gerasimenko A.V., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Synthesis and complex study of potassium ammonium hexafluorozirconates: ion mobility, phase transitions, and ionic conductivity in $K_{2-n}(NH_4)_nZrF_6$ compounds as probed by NMR, DTA, and impedance

spectroscopy. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006;51(4):513–520.

DOI: 10.1134/S0036023606040012.

60. Gerasimenko A.V., Tkachenko I.A., Kavun V.Ya., Didenko N.A., Sergienko V.I. Synthesis and complex investigation of potassium ammonium hexafluorozirconates: I. Synthesis and X-ray diffraction study of $K_{2-x}(NH_4)_xZrF_6$ ($0 < x < 2$) crystals. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2006;51(1):9–22. DOI: 10.1134/S0036023606010037.

61. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Davidovich R.L., Gabuda S.P. NMR studies of internal mobility and phase transitions in ammonium-thallium hexafluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 2000;41(1):153–156. DOI: 10.1007/BF02684741.

62. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Gabuda S.P., Davidovich R.L. ^{19}F and 1H NMR spectra, ionic mobility, and phase transitions in thallium(I)/ammonium hexafluorohafnates. *Journal of Structural Chemistry*. 2000;41(4):597–602. DOI: 10.1007/BF02683921.

63. Gabuda S.P., Davidovich R.L., Kozlova S.G., Moroz N.K. Phase transitions and ionic mobility in thallium fluorozirconates. *Journal of Structural Chemistry*. 1996;37(2):340–342. DOI: 10.1007/bf02591066.

64. Hagemuller P. *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*. New York: Academic Press; 1985.

65. Gerasimenko A.V., Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Antokhina T.F. Crystal structure, phase transition, and ion dynamics in $Li(NH_4)_6Zr_4F_{23}$. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 1999;25(8):562–568.

66. Kavun V.Y., Sergienko V.I., Antokhina T.F., Uvarov N.F. Internal mobility, phase transitions, and ionic conductivity in $Na(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ and $Li(NH_4)_6Zr_4F_{23}$. *Journal of Structural Chemistry*. 2002;43(3):429–435. DOI: 10.1023/A:1020333031445.

67. Kavun V.Ya., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Podgorbunsky A.B., Kaidalova T.A. Internal mobility, phase transitions, and ionic conductivity in $(NH_4)_6KZr_4F_{23}$ and $(NH_4)_6KHf_4F_{23}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015;60(5):610–618. DOI: 10.1134/S0036023615050095.

68. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Podgorbunskii A.B., Kaidalova T.A. Phase transitions, ion mobility, and conductivity in fluoro complexes $(NH_4)_6RbZr_4F_{23}$ and $(NH_4)_6RbHf_4F_{23}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016;61(6):740–749. DOI: 10.1134/S0036023616060115.

69. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Podgorbunskii A.B., Kaidalova T.A. Thermal and transport properties, ion mobility, and phase transitions in compounds $(NH_4)_6CsZr_4F_{23}$ and $(NH_4)_6CsHf_4F_{23}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;63(1):78–88. DOI: 10.1134/S0036023618010102.

70. Antokhina T.F., Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Kaidalova T.A. Synthesis and characterization of new fluoro complexes of group IV elements: $(NH_4)_6MA_4F_{23}$ and $(NH_4)_6MA_3AF_{23}$ ($M = Li, Na; A, A' = Zr, Hf$). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2004;49(9):1314–1320.

71. Kavun V.Ya., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Brovkina O.V. Synthesis, ion mobility, and phase transition in the $(NH_4)_6LiHf_2Zr_2F_{23}$ compound. *Journal of Structural Chemistry*. 2018;59(8):1825–1832. DOI: 10.1134/S0022476618080103.

72. Kavun V.Y., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polyantsev M.M., Podgorbunskii A.B. Ion mobility, phase transitions and conductivity in the fluorides $(NH_4)_6LiZr_3HfF_{23}$ and $(NH_4)_6LiZrHf_3F_{23}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 2019;270:524–530. DOI: 10.1016/j.jssc.2018.12.024.

73. Gabuda S.P., Lundin A.G. Vnutrenniaya podvizhnost' v tverdom tele = [Internal mobility in the solid state]. Novosibirsk: Nauka; 1986. 176 p. (In Russ.).

74. Hoppe V.R., Mehlhorn D. Die Kristallstruktur von K_2ZrF_6 . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1976;425(3):200–208.

75. Tkachenko I.A. Osobennosti stroeniya i dinamiki ionnykh dvizheniy v kompleksnykh ftoridah tsirkoniya, gafniya i niobiya(V) s geteroatomnoy kationnoy podreshetkoy = [Peculiarities of the structure and ion motion dynamics in complex zirconium, hafnium and niobium(V) fluorides with heteroatomic cationic sublattice]: diss. ... cand. chem. sci. Vladivostok: ICH DVO RAN; 2005. 183 s. (In Russ.).

76. Tarasov V.P. Dinamicheskiye sostoyaniya kompleksnykh geksa- and heptaftoranionov v kristallah = [Dynamic states of complex hexa- and heptafluorideanions in crystals]: diss. ... cand. phys.-matem. sciences. Moskva: IONH AN SSSR; 1969. 115 s. (In Russ.).

77. Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Ion mobility and electrophysical properties of potassium hexafluorozirconate K_2ZrF_6 . *Journal of Structural Chemistry*. 2003;44(5):796–802. DOI: 10.1023/B:JORY.0000029817.42405.48.

78. Chebotin V.N., Perfiljev M.F. Elektrohimiya tverdykh elektrolitov = [Electrochemistry of solid electrolytes]. M.: Himiya; 1976. (In Russ.).

79. Tkachenko I.A., Gerasimenko A.V., Merkulov E.B., Kavun V.Ya., Sergienko V.I., Uvarov N.F. Synthesis, structure, internal mobility, and ionic conductivity in $\text{NH}_4\text{SnZrF}_7$ and KSnZrF_7 , *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2004;49(8):1217–1224.
80. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y. Synthesis, crystal structure, NMR data and thermogravimetric properties of novel zirconium fluoride $\text{LiK}_{10}\text{Zr}_6\text{F}_{35}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011;132(12):1159–1164. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.07.007.
81. Avignant D., Mansouri I., Cousseins J.C., Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H. NMR study of ionic motions in both $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ and $\text{Rb}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$ oxyfluorides. *Materials Research Bulletin*. 1982;17(9):1103–1109. DOI: 10.1016/0025-5408(82)90057-5.
82. Mansouri I., Avignant D. Crystal structure of a new oxyfluoride: $\text{Tl}_2\text{Zr}_3\text{OF}_{12}$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1984;51(1):91–99. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90319-0.
83. Avignant D., Mansouri I., Chevalier R., Cousseins J.C. Crystal structure and fast ionic conduction of TlZrF_5 . *Journal of Solid State Chemistry*. 1981;38(1):121–127.
84. Gao Y., Guery J., Le Bail A., Jacoboni C. Synthesis, X-ray single crystal structure determination, and dehydration study of $\text{BaZr}_2\text{F}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by X-ray powder thermodiffractometry. *Journal of Solid State Chemistry*. 1992;98(1):11–24. DOI: 10.1016/0022-4596(92)90065-4.
85. Gaumet V., El-Ghozzi M., Avignant D. Crystal Structure of KZrF_5 . *Eur. J. Solid State Inorganic Chemistry*. 2010;34:283–293. DOI: 10.1002/chin.199738010.
86. Alizon J., Battut J.P., Dupuis J., Robert H., Mansouri I., Avignant D. NMR study of both ^{19}F and ^{205}Tl motions in TlZrF_5 . *Solid State Communications*. 1983;47(12):969–972. DOI: 10.1016/0038-1098(83)90980-8.
87. Gabuda S.P., Kozlova S.G., Davidovich R.L. Unexpected chemical bonding in quantum confined layers in TlZrF_5 . *Chemical Physics Letters*. 1996;254:89–93. DOI: 10.1016/0009-2614(96)00281-3.
88. Voit E.I., Slobodyuk A.B., Didenko N.A. A study of the composition, ionic and molecular mobility, and thermal properties of ammonium pentafluoridozirconate hydrates. *Optics and Spectroscopy*. 2018;125:888–897. DOI: 10.1134/S0030400X19020243.

Обзорная статья
УДК 544.236.2
DOI: 10.31857/S0869769824060125
EDN: HRBLEV

Новые стекла в системах $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M –Mn, Cd, Zn)

Л. Н. Игнатъева[✉], Н. Н. Савченко, Ю. В. Марченко, В. А. Мащенко,
С. А. Сарин

Лидия Николаевна Игнатъева
доктор химических наук, главный научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ignatieva@ich.dvo.ru

Наталья Никифоровна Савченко
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
savchenko@ich.dvo.ru

Юрий Владимирович Марченко
кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
gor_dvo@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0494-9948>

Вадим Анатольевич Мащенко
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
mashchenko@ich.dvo.ru

Сергей Александрович Сарин
научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sarin@ich.dvo.ru

Аннотация. В статье обобщены результаты исследования новых стекол в системах $MnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 , $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 и $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 . Изучены термические характеристики стекол, выявлена роль фторинданных и фторниобатных компонентов в стеклообразовании и кристаллизационном поведении. Стекла в системах $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M = Mn, Zn, Cd) можно считать трехкомпонентными, их структуру формируют полиэдры NbO_2F_4 и NbO_3F_3 , InF_6 и полиэдры, формируемые MF_n . Показана возможность получения стеклокерамик. Для стекол в системах $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 и $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 зафиксирована фотолюминесценция, соответствующая уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм, зависящая от присутствия и концентрации в стекле трифторида индия. Люминесцентные свойства показывают только стекла, в которых по данным МУРР обнаружены наноразмерные включения, 9–13 нм.

Ключевые слова: стекла, структура, кристаллизация, люминесценция, стеклокерамика

Для цитирования: Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Машенко В.А., Сарин С.А. Новые стекла в системах $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M–Mn, Cd, Zn) // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 187–202. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060125>

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российским научным фондом, грант № 24-13-00133.

Review article

New glasses in the $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M–Mn, Cd, Zn) systems

L. N. Ignatieva, N. N. Savchenko, Yu. V. Marchenko, V. A. Mashchenko, S. A. Sarin

Lidiya N. Ignatieva

Doctor of Sciences in Chemistry, Chief Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ignatieva@ich.dvo.ru

Natalia N. Savchenko

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

Yuri V. Marchenko

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

Vadim A. Mashchenko

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

Sergey A. Sarin

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

Abstract. The article summarizes the results of studying new glasses in the $MnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 , $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 and $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 systems. The thermal characteristics of glasses were studied, the role of fluorindate and fluoroniobate components in glass formation and crystallization behavior was revealed. Glasses in the $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 systems can be considered three-component; their structure is formed by polyhedra of fluoroniobate (NbO_2F_4 and NbO_3F_3), InF_6 and polyhedra formed by MF_n . The possibility of obtaining glass ceramics has been demonstrated. For glasses in the $CdNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 and $ZnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 systems, the photoluminescence was detected corresponding to emission levels of 542, 573 and 673, 751 nm, depending on the presence and concentration of indium trifluoride in the glass. Luminescent properties are shown only by glasses in which nanoparticles, 9–13 nm, were detected according to SAXS data.

Keywords: glasses, structure, crystallization, luminescence, glass ceramics

For citation: Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Mashchenko V.A., Sarin S.A. New glasses in the $MNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 (M–Mn, Cd, Zn) systems. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):187–202. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060125>

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

Введение

Оксифторниобатные стекла, впервые полученные в 1991 г. [1], уже не одно десятилетие являются предметом интересов исследователей, занимающихся поиском стекломатериалов, пропускающих свет в инфракрасной и ультрафиолетовой областях, объектов для новых лазерных источников, возможных ионных проводников, магнетооптических материалов и др. [2–8]. Вследствие того что в эти стекла одновременно входят и фтор, и кислород, можно получить системы, сочетающие устойчивость оксидных стекол, способность к многокомпонентности, присущей фторидным стеклам, и, соответственно, возможность введения в стекла компонентов, обеспечивающих функциональные свойства [3, 9–13]. Стекла на основе NbO_2F – типичный представитель оксифторидных стекол [3, 5]. При использовании NbO_2F в качестве стеклообразователя получены стекла как в двухфазной системе $\text{NbO}_2\text{-BaF}_2$, так и в системах со вторым стеклообразователем, AlF_3 , GaF_3 , MnF_2 [4, 8]. В ранних работах [1, 2] сообщалось о стеклах в системах $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2\text{-MeF}_n$ ($\text{MeF}_n\text{-ZnF}_2$, CdF_2 , NaF). В дальнейшем были получены стекла, содержащие помимо названных компонентов BiF_3 , GaF_3 , InF_3 [6, 9, 10]. Интерес к стеклам с трифторидами алюминия, галлия и индия был вызван тем, что эти компоненты, являясь сильными стеклообразователями, образуют в стекле собственные полиэдры, и сформированные системы имеют особенности структуры, свойств и кристаллизации, отличные от стекол с одним стеклообразователем.

Работы в этом направлении привели к получению стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-PbF}_2$, которые, как выяснилось, характеризуются более широкой областью стеклообразования, чем известная бинарная система $\text{NbO}_2\text{F-BaF}_2$ [14]. Диапазон изменения концентраций MnNbOF_5 составляет 25–70 моль%. Особенностью этих стекол является то, что основным компонентом, отвечающим за стеклообразование, служит не оксид или фторид ниобия, а комплексное соединение MnNbOF_5 . Однако за счет того, что в расплаве при 650 °C образуется устойчивый NbO_2F [15], сетки таких стекол, так же как и в случае стекол на основе NbO_2F [8], формируются ионами $(\text{NbOF})_6$, а ионы марганца со фтором образуют высококоординируемые полиэдры и играют роль стабилизатора. Комплексные оксифториды ниобия оказались удобными модельными объектами. Это связано с многообразием составов и строения оксифторидов ниобия, многообразием их термических и физико-химических свойств [16]. Получены стекла в системе $\text{CuNbOF}_5\text{-BaF}_2$ и $\text{CuNbOF}_5\text{-PbF}_2$ [17], которые при сохранении структурного мотива и термических свойств оказались неустойчивыми к лазерному облучению, в отличие, например, от стекол систем $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2$ и $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$. Известны оксифторниобатные стекла, в состав которых входит K_2NbOF_5 [9], структурный мотив и способ их формирования отличается от стекол в вышеназванных системах, и очень важную роль для формирования этих стекол играет второй стеклообразователь, AlF_3 или GaF_3 . Приведенное выше ставит целый ряд вопросов: диоксифторид ниобия или комплексный фторниобат перспективнее использовать при получении стекол; какие ди- или трифториды возможно вводить в состав стекольных систем и какие свойства появляются при их введении; один или два стеклообразователя; какова роль катиона комплексного соединения в формировании структуры и кристаллизации, а зачастую и свойств стекол на основе оксифторида ниобия. Решение этих вопросов предполагает проведение большого цикла исследований, рассмотрения стекол с различных позиций и обобщений результатов для различных серий стекол, в том числе и новых составов. Новые, полученные нами в последние годы стекла в системах на основе MnNbOF_5 (M-Mn, Cd, Zn), входят в цикл этих исследований. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [18–20].

Материалы и методы

Для синтеза стекол использовали оксифторниобаты $\text{MnNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdNbOF}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnNbOF}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, специально полученные по методике [21] дифторид бария и трифторид индия. Для получения трифторида индия использовали индий уксуснокислый марки «ч», который прокачивали в муфельной печи при 600–700 °C в течение часа и получали

оксид индия. При растворении оксида индия и добавлении к раствору в избытке фторида аммония получали аммонийную соль индия. Эту соль в расчете на необходимое количество трифторида индия вводили в шихту для получения стекла. В качестве стабилизатора при синтезе стекол использовали реактив безводного BaF_2 марки «хч».

Синтез стекол проводили в платиновых тиглях в муфельной печи, время выдержки шихты при постоянной температуре (850–950 °С) составляло 10–15 мин. Расплав быстро охлаждали между двумя медными пластинами.

Наличие кристаллических фаз или их отсутствие (чистое стекло) определялось на Bruker D8 ADVANCE дифрактометре с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

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

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

Спектры комбинационного рассеяния света образцов были измерены с использованием трехрешеточного спектрометра KP TriVista 777, без селекции по поляризации при комнатной температуре. Использовался непрерывный твердотельный лазер Millenia ($\lambda = 532,1$ нм, мощность 650 мВт). Измерительная система НТ-МДТ NTegra Spectra II на объективе $\times 100$ (NA 0.9) была использована в режиме «микрораман» для измерения КР спектров при возбуждении комбинационного рассеяния лазерами длиной волны $\lambda = 532, 473, 633$ и 785 нм.

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

Измерения малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) проводили на рентгеновском спектрометре диффузного типа S3-MicroPIX (Hecus X-Ray Systems GmbH). Первичный рентгеновский пучок генерировали с использованием облучателя Genix (Хенос) с длиной волны $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,154$ нм) при 30 кВ и 0,3 мА. При наличии максимума на зависимостях $I(q) \times q^2$, значение q_{max} использовано для оценки среднего размера частиц с использованием радиуса псевдогинье [22] $R_{pg} = D / 2 = \sqrt{3} / q_{\text{max}}$ (1). Диаграммы рассеяния в геометрии пропускания были получены в диапазоне волновых векторов $q \approx 0,001\text{--}0,23 \text{ \AA}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Во всех системах, как видно из табл. 1, температуры стеклообразования (T_g) не претерпевают существенных изменений ни при изменении содержания в системе трифторида индия, ни при изменении катиона в комплексе MnNbOF_5 . Область температур стеклования 284–320 Т °С характерна для оксифторниобатных стекол. Это указывает на главную роль в стеклообразовании оксифторниобата в обсуждаемых стеклах, несмотря на то что трифторид индия относится к сильным стеклообразователям [23, 24]. Последний формирует собственные группировки в стекле, и нельзя сказать, что введение трифторида индия в систему совершенно не оказывает влияния на характеристики стекла. По данным, представленным в табл. 1, а также выводам ряда работ [19] следует, что введение в систему трифторида индия уменьшает температуры стеклования, увеличивает интервал термической устойчивости и в целом устойчивости стекла к кристаллизации.

Предполагается, что трифторид индия в системе является причиной многостадийной кристаллизации стекол. В зависимости от состава стекла кристаллизация проходит в один или два этапа (рис. 1). При этом основными кристаллическими фазами по данным РФА являются $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{F}_{12}$ и BaNbOF_5 . С другой стороны, стекла в бинарных системах, в которых трифторид индия отсутствует, также могут кристаллизоваться в два этапа. В продуктах кристаллизации тройных систем выявлены соединения, образуемые катионами комплекса MnNbOF_5 . В частности, при кристаллизации систем на основе MnNbOF_5 в кристаллической фазе присутствуют

Термические характеристики стекол в системах $MnNbOF_5-BaF_2-InF_3$
 $(T_g$ – температура стеклоперехода, T_x – температура начала кристаллизации, T_{p1} – температура первого пика кристаллизации, ΔT – интервал термической устойчивости, S – стабильность стекла к кристаллизации $S = (t_p - t_x)(t_x - t_g)/t_g$, К, по Сааде-Пуле [24])

Состав шихты	T_g , °C	T_x , °C	T_{p1} , °C	ΔT , °C	S , К
20MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	299	387	393	88	0,93
20CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	293	373	381	71	1,2
20ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	304	394	403	90	1,4
30MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	294	365	373	71	0,93
30CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	280	324	328	44	0,3
30ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	290	363	367	73	0,53
30MnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	293	341	344	48	0,28
30CdNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	297	325	328	26	0,14
30ZnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	319	369	375	51	0,49
40MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	304	414	424	110	1,95
40CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	286	296	305	19	0,32
40ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	296	356	367	60	1,3
40MnNbOF ₅ -60BaF ₂	300	330	332	30	0,08
40CdNbOF ₅ -60BaF ₂	311	341	344	25	0,15
40ZnNbOF ₅ -60BaF ₂	324	347	352	23	0,18
50MnNbOF ₅ -50BaF ₂	304	371	259	37	0,08
50CdNbOF ₅ -50BaF ₂	298	318	323	25	0,17
50ZnNbOF ₅ -50BaF ₂	309	351	358	40	0,51

MnO₂, Ba(MnO₄)₂, BaMnF₄, при кристаллизации систем на основе CdNbOF₅-CdF₂, CdNb₂F₆ и BaNbOF₅, ZnF₂, Ba₂Zn₇F₁₈, ZnNbF₇ – при кристаллизации систем на основе ZnNbOF₅.

Важным результатом является то, что, по данным изучения дифрактограмм стекол всех обсуждаемых систем, при нагреве после появления в стекле кристаллических фаз образец в целом остается аморфным (рис. 2). Этот результат указывает на возможность получения прозрачных стеклокерамик в стеклах системы $MnNbOF_5-BaF_2-InF_3$ путем термообработки. Для их получения необходимо тщательное наблюдение за процессом кристаллизации, чтобы при начале кристаллизации внутри образца остановить нагревание на требуемой стадии. Оксифторидные стеклокерамики являются уникальными материалами. Как правило, стеклокерамики обладают лучшими механическими и термическими свойствами [25] и в нашем случае легко могут быть получены при термической обработке исходных стекол. На рис. 2 наглядно проиллюстрирована возможность получения стеклокерамик, режимов получения стеклокерамик, получение стеклокерамик заданного состава.

ИК спектры поглощения стекол в системах $MnNbOF_5-BaF_2-InF_3$, $CdNbOF_5-BaF_2-InF_3$ и $ZnNbOF_5-BaF_2-InF_3$ показывают большое сходство между собой, равно как и с ИК спектрами изученных нами ранее образцов системы $NbO_2F-BaF_2-InF_3$, что говорит о сходстве строения стекольных сеток в оксифторниобатных системах, как предполагалось в [7], из $(NbOF)_6$. Во всех случаях в ИК спектрах наблюдаются полосы в областях 950–915 см⁻¹, 800–780 см⁻¹ и 560–440 см⁻¹ (табл. 2, рис. 3).

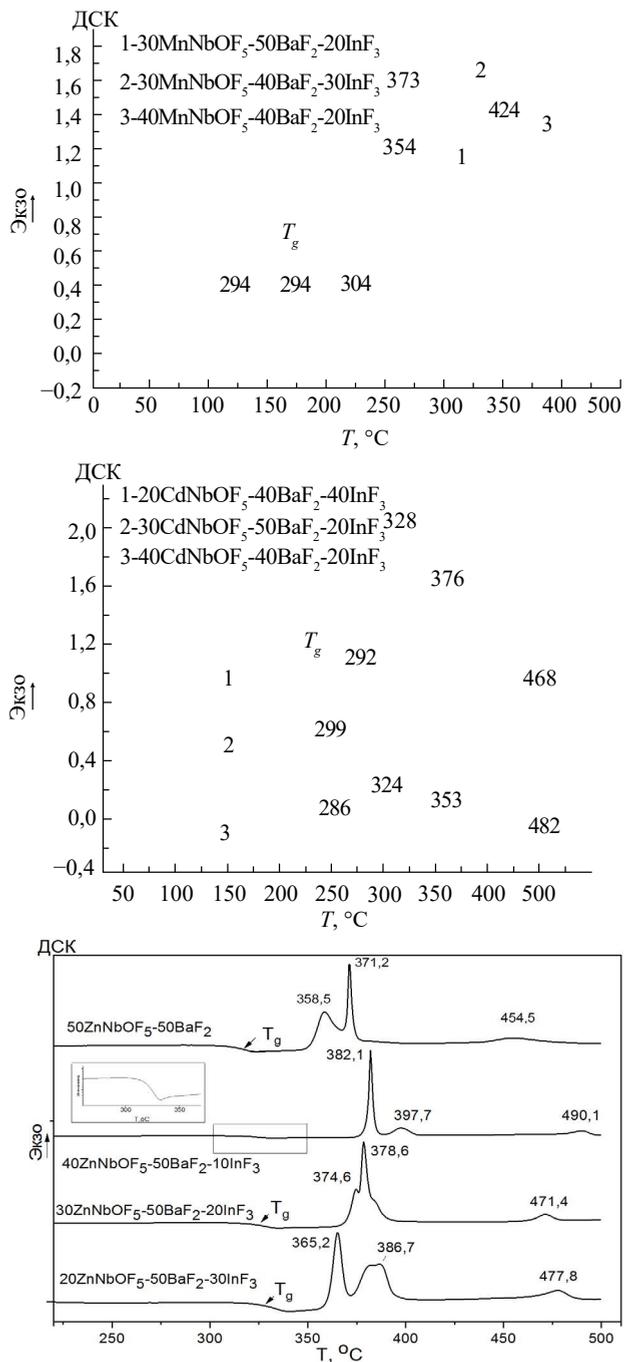


Рис. 1. ДСК-кривые образцов в системах $MnNbOF_5$ -BaF₂-InF₃ (Mn, Cd, Zn)

Согласно сделанным отнесениям [7, 14, 19], эти полосы характеризуют колебания Nb=O, -Nb-O-Nb-, Nb-F и In-F связей соответственно. Неоднократно было показано, в том числе и с привлечением теоретических рассмотрений [5], что структурные сетки стекол на основе оксифторниобатов формируются оксифторниобатными полиэдрами NbO₂F₄ или NbO₃F₃, являющихся структурными элементами стекольных сеток, полиэдры объединены кислородными мостиками, формирующими сетку стекла. К этому структурному типу, по-видимому, относятся рассматриваемые в работе стекла в системах $MnNbOF_5$ -BaF₂-InF₃,

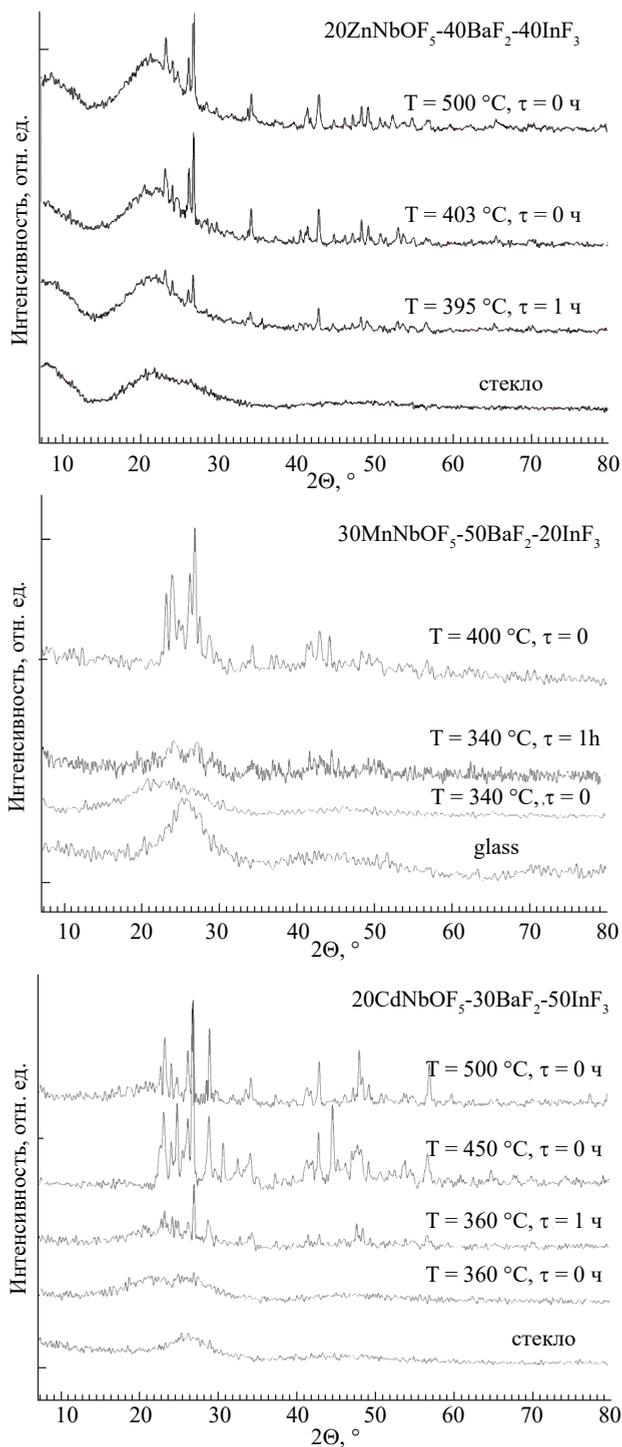
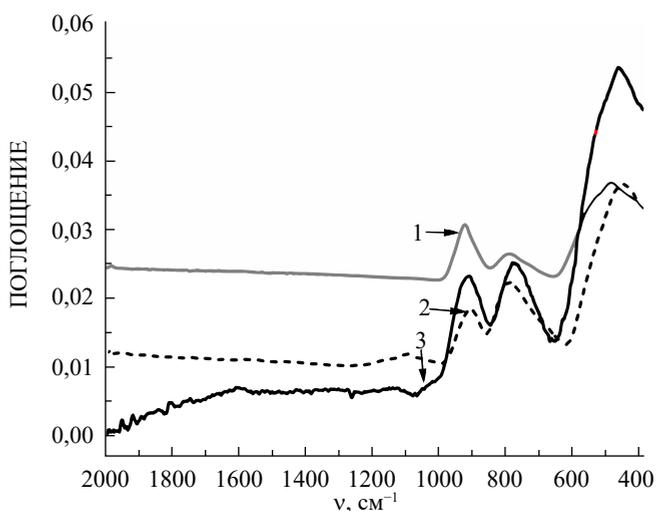


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных после термообработки исходных стекол в системах $M\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ ($M = \text{Zn, Mn, Cd}$) при разных режимах и температурах

$\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$. Однако это не единственный структурный тип оксифторниобатных стекол. Так, в работе [9] описаны стекла в системах $\text{K}_2\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{K}_2\text{NbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-GaF}_3$, в ИК спектрах которых не наблюдаются полосы, характеризующие

Значения частот полос в ИК спектрах

Состав шихты	$\nu(\text{Nb}=\text{O})$	$\nu(-\text{Nb}-\text{O}-\text{Nb}-)$	$\nu(\text{Nb}-\text{F})$	$\nu(\text{In}-\text{F})$
20MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	950	813	566	478
20CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	947	806	547	469
20ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -40InF ₃	924	797	530	499
30MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	943	801	556	472
30CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	947	792	540	483
30ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -30InF ₃	921	799 788	450	450
30MnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	943	801	556	472
30CdNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	924	786	544	488
30ZnNbOF ₅ -50BaF ₂ -20InF ₃	911	784	444	444
40MnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	942	781	555	497
40CdNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	954	785	547	480
40ZnNbOF ₅ -40BaF ₂ -20InF ₃	916	782 738	459	459

Рис. 3. ИК спектры стекол: 1 – 30MnNbOF₅-50BaF₂-20InF₃; 2 – 30CdNbOF₅-50BaF₂-20InF₃; 3 – 30ZnNbOF₅-50BaF₂-20InF₃

колебания -Nb-O-Nb- связей. ИК спектры стекол показывают присутствие NbOF₅ полиэдров, но оксифторниобатный анион NbOF₅²⁻ не образует кислородных мостиков, необходимых для формирования сетки стекла. В этом случае необходимым компонентом является трифторид (In, Ga), который формирует трехзарядные анионы InF₆³⁻, GaF₆³⁻, объединенные фторными мостиками. В структурных сетках рассматриваемых в нашей работе систем также формируются полиэдры InF₆, которые встраиваются между оксифторниобатными полиэдрами, модифицируя общую сетку или формируя собственные слои из InF₆ полиэдров. Такие полимерные структуры типичны для гексафторидов индия [26].

Если сравнивать значения частот в ИК спектрах систем с одним и тем же соотношением компонентов (табл. 2), можно заметить, хотя и не радикальное, изменение частот, $\nu(\text{Nb}=\text{O})$ и $\nu(\text{In}-\text{F})$ например. Это говорит о том, что определенные различия в строении стекольных сеток все-таки имеются, и определяются они составом оксифторидного компонента. Учитывая различия кристаллохимии фторидов Mn, Cd и Zn [27], можно предположить, что катионы Mn, Cd и Zn формируют группировки разной структуры, следствием чего является перераспределение электронной плотности в системе, приводящее к изменению прочности связей Nb-F и In-F и опосредованно Nb=O и кислородных мостиков. Возможно, и различие температурных режимов расплавов, может изменять соотношение полиэдров NbO_2F_4 и NbO_3F_3 в сетке стекла. В работе [28] показано, что оксифторниобатные полиэдры в структуре стекол на основе MnNbOF_5 объединены не только кислородными мостиками, но фторными мостиками, например связываются группировками MnF_n , предположительно MnF_6 . При сочленении оксифторниобатных и фтормарганцевых полиэдров изменяется число связанных (Nb-F-Mn) и концевых фторов, что должно приводить к изменению формы полосы, характеризующей валентные колебания Nb-F в полиэдре. Чувствительность формы данной полосы к составу стекла, в том числе и содержанию марганца, хорошо заметна и в ИК, и КР спектрах.

Анализ спектров КР стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ подтверждает выводы о строении стекол, сделанные на основании изучения ИК спектров. На рис. 4 на примере стекла $30\text{MnNbOF}_5\text{-50BaF}_2\text{-20InF}_3$ проиллюстрировано: в спектре КР хорошо идентифицируются полосы, характеризующие названные выше колебания связей во оксифторниобатных и фториндатных полиэдрах.

Совсем иная ситуация наблюдается в спектрах КР стекол в системах $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$. В области спектра ниже 700 см^{-1} располагаются широкие интенсивные полосы, на фоне которых можно выделить только полосу, характеризующую колебания $\nu(\text{Nb}=\text{O})$, и то только в случае низкого (10 моль%) содержания трифторида индия. С подобной ситуацией мы встречались неоднократно при изучении образцов, содержащих трифториды РЗЭ [7, 12, 19]. Во всех случаях было доказано, что причиной наблюдаемого эффекта является присутствие вклада фотолюминесценции в спектры неупругого рассеяния света, связанного с наличием в стеклах центров, обладающих люминесцентными свойствами. В данном случае мы также имеем дело со спектрами неупругого рассеяния света, в которые дают вклад фотолюминесценция и спектр комбинационного рассеяния. Вклад фотолюминесценции соответствует уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм. Интенсивность полос, обусловленных этим вкладом, растет с увеличением содержания трифторида индия

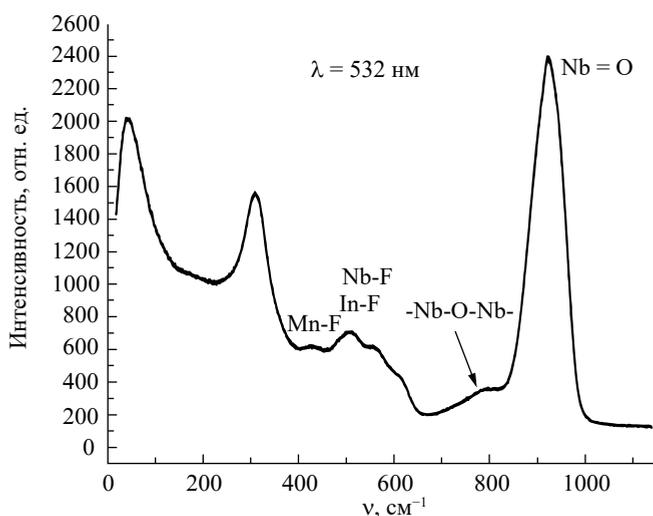


Рис. 4. Спектр КР стекла $30\text{MnNbOF}_5\text{-50BaF}_2\text{-20InF}_3$

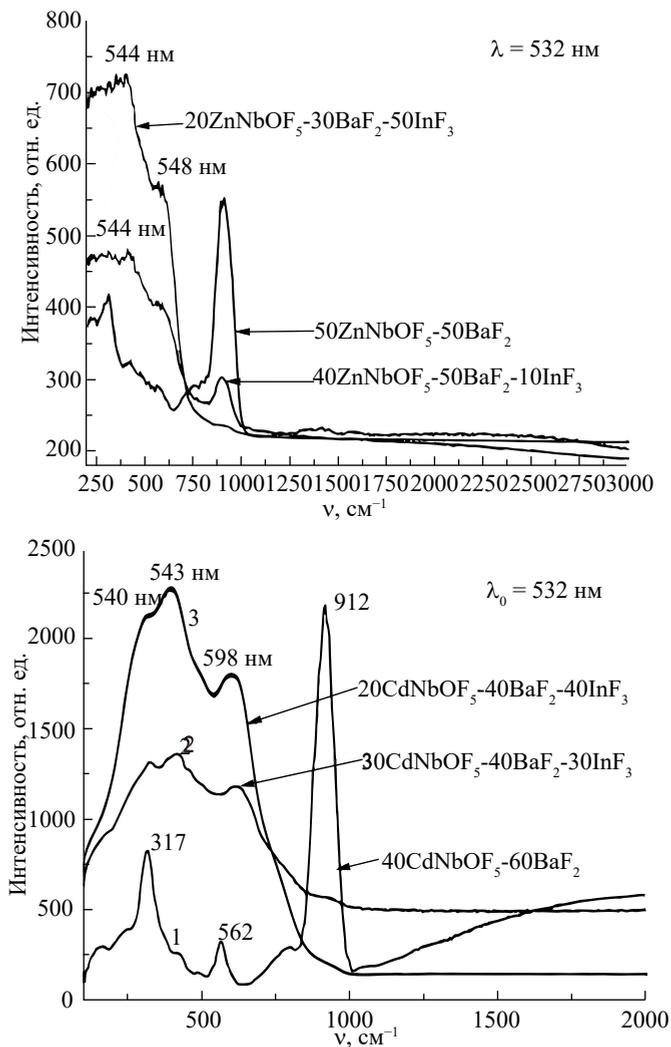


Рис. 5. Спектры неупругого рассеяния света стекол в системах $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$

в системе. Такой вклад отсутствует в спектрах стекол, не содержащих трифторид индия (рис. 5). В отсутствие в составе стекла трифторида индия мы наблюдаем спектр КР стекла, в котором присутствуют только полосы, характеризующие колебания оксифторниобатных полиэдров. Исходя из этого логично предположить, что вклад фотолюминесценции связан с присутствием в составе стекла трифторида индия.

Убедительным подтверждением вывода, сделанного на основании изучения спектров КР, являются результаты анализа спектров люминесценции обсуждаемых стекол, полученные в работах [12, 29, 30]. В спектрах фотолюминесценции стекло $40\text{ZnNbOF}_5\text{-50BaF}_2\text{-10InF}_3$ и $20\text{ZnNbOF}_5\text{-40BaF}_2\text{-40InF}_3$ при возбуждении фотолюминесценции излучением $\lambda = 470$ и 480 нм наблюдаются полосы при 542 , 573 , 658 и 751 нм, причем интенсивность полос чувствительна к содержанию трифторида индия в стекле (рис. 6). Этот факт убедительно подтверждает, что образцы исследуемой серии проявляют люминесцентные свойства, связанные с присутствием в стекле трифторида индия.

Спектры люминесценции не зависят от длины волны возбуждающего света (470 и 480 нм). Это указывает на наличие единого центра люминесценции в исследованных оксифторниобатных стеклах, однако природа фотолюминесценции все-таки не ясна. Фотолюминесценция индия в стеклах не является общеизвестным фактом, хотя имеются примеры фотолюми-

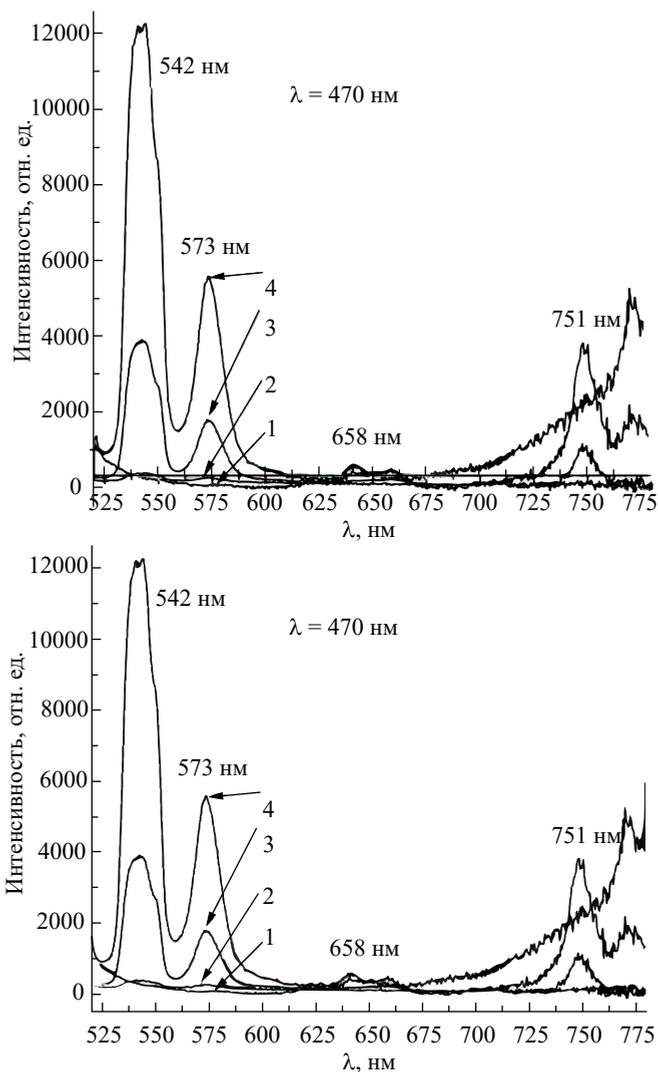


Рис. 6. Спектры люминесценции стекол: 1 – $50\text{ZnNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2$; 2 – $50\text{ZnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}10\text{InF}_3$; 3 – $20\text{ZnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{InF}_3$; 4 – $20\text{ZnNbOF}_5\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}50\text{InF}_3$ при возбуждении $\lambda = 470$ и 480 нм

несцентных свойств в соединениях, содержащих индий [31]. Есть интересное сообщение о фотолюминесценции пористых слоев InP n-типа, которая характеризуется полосой фотолюминесценции в области (535–560) нм [32]. Природу фотолюминесценции авторы связывают с квантово-размерными эффектами в нанокристаллитах пористого InP. Данное исследование навело на мысль, что и в стеклах определенную роль могут играть их морфологические особенности, в частности присутствие нанокристаллитов. Действительно, при изучении стекол в системе $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [18] методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) было выявлено присутствие в стекле не фиксируемых методом РФА наноразмерных включений размером ~ 9 нм (рис. 7).

Аналогичный результат был получен для стекол в системе $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [20], но не в стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$. В стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ не выявлено присутствия наноразмерных включений и, заметим, наличия люминесцентных свойств в отличие от $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ [18, 20]. Показательно, что наночастицы не обнаружены в стеклах, в которых трифторид индия отсутствует, и эти стекла, как показано выше, не обладают люминесцентными свойствами при возбуждении рассеяния лазером с дли-

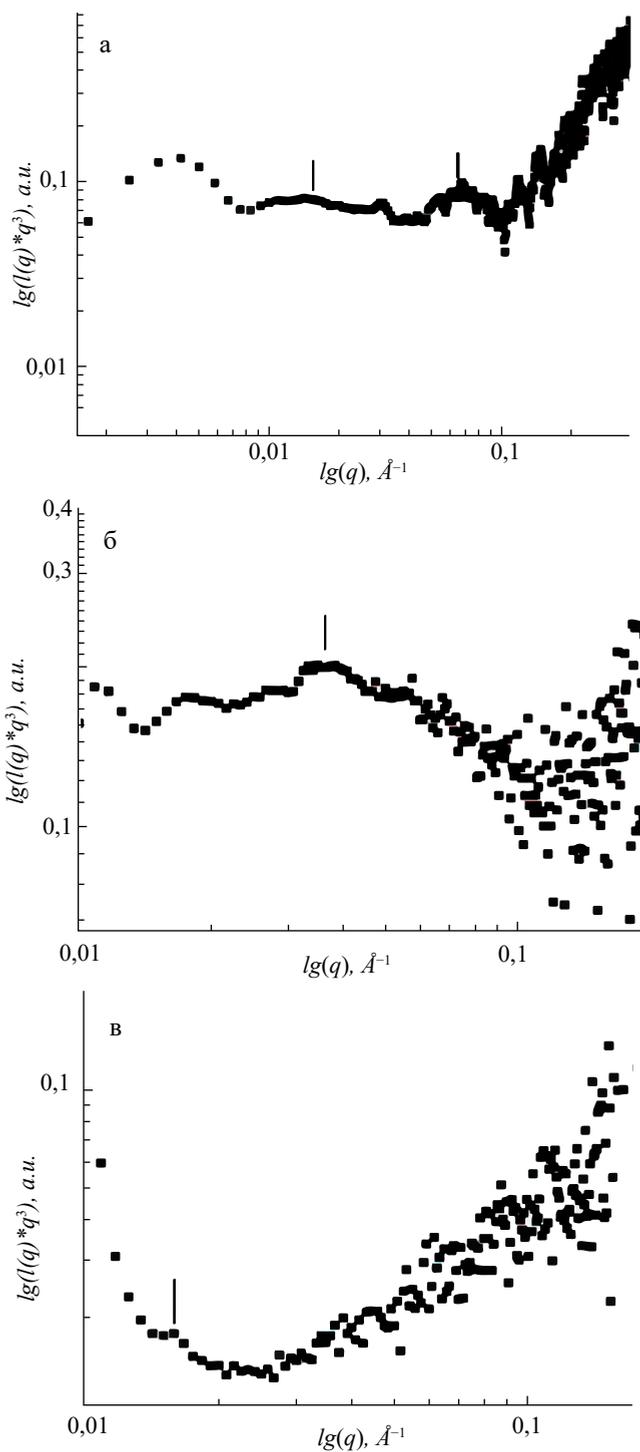


Рис. 7. Дифрактограммы малоуглового рентгеновского рассеяния стекол в системе: *a* – $30\text{ZnNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}20\text{InF}_3$, *б* – $30\text{CdNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}20\text{InF}_3$; *в* – $30\text{MnNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2\text{-}20\text{InF}_3$

ной волны $\lambda = 532$ нм. Учитывая выявленную взаимосвязь, можно предположить, что природа наблюдаемой фотолуминесценции в обсуждаемых стеклах связана с квантово-размерными эффектами в присутствующих в стекле наночастицах [31, 32], в состав которых входит индий.

Заключение

В работе обобщены результаты исследования новых оксифторниобатных стекол в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$, полученных в последние годы.

При изучении термических характеристик стекол выявлена главная роль в стеклообразовании оксифторниобат-иона. Трифторид индия относится к сильным стеклообразователям, формирует собственные группировки в стекле и оказывает модифицирующее влияние на термические характеристики. Введение в систему трифторида индия уменьшает температуры стеклования, увеличивает интервал термической устойчивости и в целом устойчивость стекла к кристаллизации. Предполагается, что трифторид индия в системе является причиной многостадийной кристаллизации стекол.

При нагреве до 500 °С после появления в стекле кристаллических фаз образец в целом остается аморфным. Выявлена возможность и определены режимы получения прозрачных стеклокерамик различного состава в стеклах систем $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ путем термообработки.

Стекла в системах $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ можно считать трехкомпонентными, их структуру формируют полиэдры NbO_2F_4 и NbO_3F_3 , InF_6 и полиэдры MF_n , формируемые катионом $\text{M} = \text{Mn, Zn, Cd}$.

Для стекол в системах $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ зафиксирован вклад фотолюминесценции, зависящий от присутствия и концентрации в стекле трифторида индия. Этот вклад соответствует уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм. По данным МУРР в стеклах в системах $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ и $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ присутствуют наноразмерные включения 9–13 нм. Прослеживается связь наличия люминесцентных свойств с присутствием таких включений в стекле. Люминесцентные свойства показывают стекла, в которых обнаружены нановключения, и только в присутствии в составе стекла трифторида индия. В стеклах в системе $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ не выявлено присутствия наноразмерных включений и не зафиксировано наличия люминесцентных свойств при возбуждении рассеяния лазером с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Сделано предположение, что природа наблюдаемой фотолюминесценции в обсуждаемых стеклах связана с квантово-размерными эффектами в присутствующих в стекле наноразмерных включениях, в состав которых входит индий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Poulain M., Poulain M. Oxyfluoride glasses // *Mater. Sci. Forum*. 1991. N 67/68. P. 129–36.
2. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamental and applications // *J. Fluorine Chem.* 2001. Vol. 107. P. 265–270. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
3. Klouche Bouchaour Z.C., Polain M., Belhadji M., Hager I., Mallawany R.E.I. New oxyfluoroniobate glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. Vol. 351. P. 816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.081>.
4. Ignat'eva L.N., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polishchuk S.A., Buznik V.M. A spectroscopic study of the structure of fluoroniobate glasses // *Glass Phys. Chem.* 1998. Vol. 24 (2). P. 97–100.
5. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. The quantum chemical study of the fluoride and oxyfluoride glass structure // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 258. P. 131–139. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00482-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00482-2).
6. Ignat'eva L.N. et al. Synthesis and characterization of bismuth-containing oxyfluoroniobate glasses // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55 (6). P. 925–931. <https://doi.org/10.1134/S003602361006015X>.
7. Ignatieva L., Savchenko N., Marchenko Yu.V. Glasses in the $\text{NbO}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$ system // *J. Fluorine Chem.* 2018. Vol. 213. P. 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.07.001>.
8. Nazabal V. et al. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications // *J. Fluorine Chem.* 2012. Vol. 134. P. 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
9. Kai J., Li W., Lin Y. // *Proc. XVII. Int. Congress on Glass*. Beijing; 1995. Vol. 5. P. 704.
10. Polyshchuk S.A. et al. Ionic conduction in glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-BiF}_3$ system // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2013. Vol. 58 (4). P. 387–391. <https://doi.org/10.1134/S003602361304013X>.

12. Aseev V.A., Kolobkova E.V., Nekrasova Ya.A., Nikonorov N.V., Rokhmin A.S. Oxy-fluoride glasses for red phosphors // *Mater. Phys. and Mech.* 2013. Vol. 17. P. 135–141.
13. Ignatieva L.N. et al. The glasses in the $30\text{BaZrF}_6\text{-}70\text{NaPO}_3\text{-}x\text{EuF}_3$ system // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022. Vol. 67. P. 1639–1645. <https://doi.org/10.1134/S0036023622100461>.
14. Polishchuk S.A., Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Buznik V.M. Bismuth-containing fluoride glasses // *J. Struct. Chem.* 2016. Vol. 57 (5). P. 901–909. <https://doi.org/10.1134/S0022476616050085>.
15. Ignatieva L.N., Polyshchuk S.A., Antokhina T.F., Bouzник V.M. Glasses in $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2$ and $\text{MnNbOF}_5\text{-PbF}_2$ systems // *Phys. Chem. Glasses.* 2005. Vol. 46 (2). P. 153–156.
16. Agulyansky A. *The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds.* Elsevier. B.V., 2004. 396 p.
17. Давидович Р.Л. Атлас дериватогрaмм комплексных фторидов металлов III–IV групп. М.: Наука, 1976. 284 с.
18. Ignat'eva L.N. et al. Glasses in the $\text{CuNbOF}_5\text{-BaF}_2$ and $\text{CuNbOF}_5\text{-PbF}_2$ systems // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007. Vol. 52 (9). P. 1328–1332. <https://doi.org/10.1134/S0036023607090021>.
19. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Sarin S.A. Synthesis, structure and crystallization of glasses in the $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ system // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 17737–17741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.343>.
20. Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Zverev G.A., Buznik V.M. Structure and Crystallization of Glasses in the $\text{MnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ System // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63 (11). P. 1389–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110062>.
21. Ignatieva L.N. et al. Oxyfluoroniobate glasses in the $\text{ZnNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ system // *J. Non-Cryst. Solids.* 2024. Vol. 623. P. 122691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122691>.
22. Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidalova T.A., Sergienko V.I. The synthesis and properties of oxofluoroniobates and fluorotantalates of bivalent metals // *J. Less Com. Metals.* 1972. Vol. 27 (1). P. 35.
23. Deschamps A., de Geuser F. On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems // *J. Appl. Cryst.* 2011. Vol. 44. P. 343–352. <https://doi.org/10.1107/S0021889811003049>.
24. Федоров П.П. Критерии образования фторидных стекол // *Неорганические материалы.* 1997. Т. 33 (12). С. 1415–1424.
25. Saad M., Poulain M. Glass forming ability Criterion // *Mater. Sci. Forum.* 1987. Vol. 19. P. 11–18. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>.
26. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics // *J. Fluorine Chem.* 2015. Vol. 172. P. 22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>.
27. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium (III) // *Rev. Inorg. Chem.* 2016. Vol. 36. P. 105–133. <https://doi.org/10.1515/revic-2016-0009>.
28. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988. 564 с.
29. Игнат'ева Л.Н., Полищук С.А., Савченко Н.Н., Антохина Т.Ф., Марченко Ю.В., Бузник В.М. Синтез и особенности строения и кристаллизации оксифторниобатных стекол // *Вестник ДВО РАН.* 2009. № 2. С. 64–71.
30. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Mirochnik A.G. Bismuth containing fluorozirconate glasses doped BiPO_4 . A glass formation, structural, crystallization and luminescent properties // *J. Phys. Chem. Solids.* 2021. Vol. 152. P. 109979. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109979>.
31. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouzник V.M. Raman study of glasses in the $\text{NbO}_2\text{-BaF}_2\text{-InF}_3\text{-ErF}_3$ and $\text{CdNbOF}_5\text{-BaF}_2\text{-InF}_3$ systems // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2020. Vol. 11 (3). P. 0–4. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-333-337>.
32. Midryi A.V., Ivanyukovich A.V., Korotkii A.V., Emtsev V.V., Yakushev M.V. Optical properties of indium nitride powder and films // *J. Apl. Spectrosc.* 2006. Vol. 73. P. 95–98. <https://doi.org/10.1007/s10812-006-0041-0>.
33. Сычикова Я.А. Фотолюминесценция пористого фосфида индия, обусловленная квантовыми переходами в объемно-ограниченных слоях // *Наноструктурированные материалы.* 2015. № 1. С. 25–31.

REFERENCES

1. Poulain Mi., Poulain Ma. Oxyfluoride glasses. *Mater. Sci. Forum.* 1991;67/68:129–136.
2. Adam J.L. Fluoride glass research in France: fundamental and applications. *J. Fluorine Chem.* 2001;107:265–270. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
3. Klouche Bouchaour Z.C., Polain M., Belhadji M., Hager I., Mallawany R.E.I. New oxyfluoroniobate glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* 2005;351:816. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2005.01.081>.
4. Ignat'eva L.N., Antokhina T.F., Savchenko N.N., Polishchuk S.A., Buznik V.M. A spectroscopic study of the structure of fluoroniobate glasses. *Glass Phys. Chem.* 1998;24(2):97–100.
5. Ignatieva L.N., Bouznik V.M. The quantum chemical study of the fluoride and oxyfluoride glass structure. *J. Non-Cryst. Solids.* 1999;258:131–139. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00482-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00482-2).
6. Ignat'eva L.N. et al. Synthesis and characterization of bismuth-containing oxyfluoroniobate glasses. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2010;55(6):925–931. <https://doi.org/10.1134/S003602361006015X>.
7. Ignatieva L., Savchenko N., Marchenko Yu.V. Glasses in the NbO₂F-BaF₂-InF₃-ErF₃ system
8. *J. Fluori. Chem.* 2018;213:37–41. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.07.001> 15. 15. L.
9. Nazabal V., et al. Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications. *J. Fluori. Chem.* 2012;134:18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
10. Kai J., Li W., Lin Y. Proc. XVII. Int. Congress on Glass. Beijing; 1995. Vol. 5. P. 704.
11. Polyshchuk S.A. et al. Ionic conduction in glasses in the MnNbOF₅-BaF₂-BiF₃ system. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2013;58(4):387–391. <https://doi.org/10.1134/S003602361304013X>.
12. Aseev V.A., Kolobkova E.V., Nekrasova Ya.A., Nikonorov N.V., Rokhmin A.S. Oxy-fluoride glasses for red phosphors. *Mater. Phys. and Mech.* 2013;17:135–141.
13. Ignatieva L.N. et al. The glasses in the 30BaZrF₆-70NaPO₃-xEuF₃ system. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2022;67:1639–1645. <https://doi.org/10.1134/S0036023622100461>.
14. Polishchuk S.A., Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Buznik V.M. Bismuth-containing fluoride glasses. *J. Struct. Chem.* 2016;57(5):901–909. <https://doi.org/10.1134/S0022476616050085>.
15. Ignatieva L.N., Polyshchuk S.A., Antokhina T.F., Bouznik V.M. Glasses in MnNbOF₅-BaF₂ and MnNbOF₅-PbF₂ systems. *Phys. Chem. Glasses.* 2005;46(2):153–156.
16. Agulyansky A. The Chemistry of Tantalum and Niobium Fluoride Compounds. Elsevier. B.V.; 2004. 396 c.
17. Davidovich R.L. Atlas of derivatograms of complex metal fluorides of groups III–V. M.: Nauka; 1976. 284 p. (In Russ.).
18. Ignat'eva L.N. et al. Glasses in the CuNbOF₅-BaF₂ and CuNbOF₅-PbF₂ systems. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2007;52(9):1328–1332. <https://doi.org/10.1134/S0036023607090021>.
19. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Sarin S.A. Synthesis, structure and crystallization of glasses in the CdNbOF₅-BaF₂-InF₃ system. *Ceram. Int.* 2019;45:17737–17741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.343>.
20. Ignat'eva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Yu.V., Zverev G.A., Buznik V.M. Structure and Crystallization of Glasses in the MnNbOF₅-BaF₂-InF₃ System. *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018;63(11):1389–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110062>.
21. Ignatieva L.N. et al. Oxyfluoroniobate glasses in the ZnNbOF₅-BaF₂-InF₃ system. *J. Non-Cryst. Solids* 2024;623:122691. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2023.122691>.
22. Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidalova T.A., Sergienko V.I. The synthesis and properties of oxofluoroniobates and fluorotantalates of bivalent metals. *J. Less Com. Metals.* 1972;27(1):35.
23. Deschamps A., de Geuser F. On the validity of simple precipitate size measurements by small-angle scattering in metallic systems. *J. Appl. Cryst.* 2011;44:343–352. <https://doi.org/10.1107/S0021889811003049>.
24. Fedorov P.P. Criteria for the formation of fluoride glasses. *Inorganic materials.* 1997;33(12):1415–1424. (In Russ.).
25. Saad M., Poulain M. Glass forming ability Criterion. *Mater. Sci. Forum.* 1987;19:11–18. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.19-20.11>.
26. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent oxyfluoride glass ceramics. *J. Fluorine Chem.* 2015;172:22–50. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009>.
27. Davidovich R.L., Fedorov P.P., Popov A.I. Structural chemistry of anionic fluoride and mixed-ligand fluoride complexes of indium (III). *Rev. Inorg. Chem.* 2016;36:105–133. <https://doi.org/10.1515/revic-2016-0009>.

28. Wells A. Structural inorganic chemistry. M.: Mir; 1988. 564 p.
29. Ignatyeva L.N., Polischuk S.A., Savchenko N.N., Antokhina T.F., Marchenko Yu.V., Buznik V.M. Synthesis and features of the structure and crystallization of oxyfluoroniobate glasses. *Vestnik of the FEB RAS*. 2009;(2):64–71. (In Russ.).
30. Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Mirochnik A.G. Bismuth containing fluorozirconate glasses doped BiPO₄. A glass formation, structural, crystallization and luminescent properties. *J. Phys. Chem. Solids*. 2021. Vol. 152. P. 109979. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2021.109979>.
31. Ignatieva L.N., Savchenko N.N., Marchenko Y.V., Mashchenko V.A., Bouznic V.M. Raman study of glasses in the NbO₂F-BaF₂-InF₃-ErF₃ and CdNbOF₅-BaF₂-InF₃ systems. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2020;11 (3):0–4. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-333-337>.
32. Midryi A.V., Ivanyukovich A.V., Korotkii A.V., Emtsev V.V., Yakushev M.V. Optical properties of indium nitride powder and films, *J. Apl. Spectrosc.* 2006;73:95–98. <https://doi.org/10.1007/s10812-006-0041-0>.
33. Sychikova Y.A. Photoluminescence of porous indium phosphide caused by quantum transitions in volume-confined layers. *Nanostructured materials*. 2015;1:25–31. (In Russ.).

Авторский указатель статей, опубликованных в 2024 году

- АВИЛОВ С.А. См. Калинин В.И.
АГАФОНОВА И.Г. См. Чайкина Е.Л.
АДИГАМОВА М.В., Лукиянчук И.В., Морозова В.П., Малышев И.В., Егоркин В.С., Ткаченко И.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Внедрение магнитоактивных частиц из электролитов-суспензий в ПЭО-покрытия на титане. № 6, с. 87.
АДИГАМОВА М.В. См. Егоркин В.С.
АМИНИН Д.Л. См. Чайкина Е.Л.
АНОХИНА Р.С. См. Тищенко П.Я.
АСЕЕВА Т.А. См. Кондратьева А.Ю.
АСЕЕВА Т.А. См. Хорняк М.П.
АТОПКИН Д.М. См. Ермоленко А.В.
БАКУНИНА И.Ю. См. Имбс Т.И.
БАЛАЦКИЙ Д.В., Будникова Ю.Б., Садовец Е.И. Мессбауэровские исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным атомным отношением Fe/Co, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане и алюминии. № 1, с. 156.
БАРАБАНЩИКОВ Ю.А. См. Тищенко П.Я.
БАРАНОВ А.А. См. Лобковский Л.И.
БАРДИНА Н.В., Павлов Д.А., Ким И.В. Вариабельность биохимического состава сортовой популяции тыквы столовой в поколениях отбора. № 4, с. 119.
БЕЛОВ Е.А. См. Надараина К.В.
БЕЛОКОНОВА Н.А. См. Тихонова И.Л.
БОНДАРЕНКО Г.А., Соловьева И.А., Трухина Т.И. Особенности гельминтофауны крупного рогатого скота в весенне-летний период в условиях Амурской области. № 4, с. 151.
БОНДАРЕНКО Л.Г., Смышляева О.П. Обзор местонахождений мезозойских рептилий Востока России и некоторые новые находки. № 5, с. 9.
БОРИСОВА К.Л. См. Дмитренко П.С.
БОРИСОВА К.Л., Дмитренко П.С. Научная школа академика В.А. Стоника, лауреата высшей награды СДВО РАН «Золотая медаль им. В.Л. Комарова» за 2023 год. № 3, с. 8.
БРАТСКАЯ С.Ю. См. Голиков А.П.
БУДНИКОВА Ю.Б. См. Балацкий Д.В.
БУРЫЛОВА А.Л. См. Чайкина Е.Л.
БЫКАНОВА А.Ю. См. Коноплин А.Ю.
ВЕЛИВЕЦКАЯ Т.А., Игнатьев А.В., Высоцкий С.В., Яковенко В.В. Изотопная аномалия серы в магматической сульфидной минерализации Мончегорского плутона как свидетельство процессов субдукции в архее. № 5, с. 40.
ВЛАДИМИРОВА И.С. См. Лобковский Л.И.
ВОДОПЬЯНОВ А.С. См. Чемисова О.С.
ВОДОПЬЯНОВ С.О. См. Чемисова О.С.
ВОЛКОВ Д.И., Гисюк А.А., Ким И.В., Морозова В.Н. Усовершенствование элементов технологии выращивания мини-клубней картофеля в защищенном грунте. № 4, с. 80.
ВОРОНЕЖЦЕВА Э.Е. См. Коновалов А.В.
ВЫСОЦКИЙ С.В. См. Веливецкая Т.А.
ВЯЛЫЙ И.Е. См. Егоркин В.С.
ВЯЛЫЙ И.Е. См. Харченко У.В.
ГАРСИЯ М.В.Ф.В. См. Ким Х.К.
ГЕРАСИМЕНКО М.С. См. Надараина К.В.
ГИСЮК А.А. См. Волков Д.И.

- ГНЕДЕНКОВ А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов. № 6, с. 41.
- ГНЕДЕНКОВ С.В. См. Адигамова М.В.
- ГНЕДЕНКОВ С.В. См. Гнеденков А.С.
- ГНЕДЕНКОВ С.В. См. Егоркин В.С.
- ГНЕДЕНКОВ С.В. См. Надараи К.В.
- ГНЕДЕНКОВ С.В. См. Сарицкий Д.А.
- ГНЕДЕНКОВ С.В. См. Харченко У.В.
- ГОЛИКОВ А.П., Малахова И.А., Братская С.Ю. Моделирование сорбционных равновесий: современное состояние и перспективы развития моделей сорбции на неоднородных сорбентах. № 6, с. 127.
- ГОМОЛЬСКИЙ А.С. Кульчин Ю.Н.
- ГРЕБЕННИКОВА А.А. Геологическая позиция и особенности состава, строения и генезиса золоторудных (с висмутовой минерализацией) месторождений Сихотэ-Алиня. № 5, с. 61.
- ДАВИДОВИЧ Р.Л. Структурная химия разнолигандных карбоксилато-фторидных и нейтральных фторидных комплексных соединений уранила (обзор). № 2, с. 170.
- ДАВИДОВИЧ Р.Л. Структурная химия разнолигандных неорганических фторидных комплексных соединений уранила (обзор). № 1, с. 92.
- ДИДЕНКО Н.А. См. Слободюк А.Б.
- ДМИТРЕНОК П.С. См. Борисова К.Л.
- ДМИТРЕНОК П.С., Борисова К.Л. Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН: научные результаты и перспективы исследований. № 1, с. 17.
- ДМИТРЕНОК П.С., Шепетова Н.М. Нам шестьдесят: вехи долгой жизни. № 3, с. 5.
- ДОЛГИХ Г.И., Долгих С.Г. Деформационный метод прогноза цунами. № 2, с. 5.
- ДОЛГИХ С.Г. См. Долгих Г.И.
- ДОЛМАТОВ И.Ю. ННЦМБ ДВО РАН – уникальный научно-исследовательский центр морской биологии России. № 1, с. 72.
- ЕГОРИН А.М. См. Земскова Л.А.
- ЕГОРКИН В.С. См. Адигамова М.В.
- ЕГОРКИН В.С. См. Харченко У.В.
- ЕГОРКИН В.С., Харченко У.В., Вялый И.Е., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Антиобледенительные покрытия: механизм формирования и физико-химические свойства. № 6, с. 73.
- ЕМЕЛЬЯНОВ А.Н. См. Пуртова Л.Н.
- ЕМЕЛЬЯНОВ А.Н., Мохань О.В., Потенко Т.А. Научные достижения Федерального научного центра агробιοтехнологий Дальнего Востока им. А.К. Чайки. № 1, с. 83.
- ЕРКИН А.А. Проблема антибиотикорезистентности. Вторичные метаболиты растений: антибактериальные свойства и перспективы применения. № 2, с. 199.
- ЕРМАКОВА С.П. См. Зуева А.О.
- ЕРМАКОВА С.П. См. Имбс Т.И.
- ЕРМОЛЕНКО А.В., Атопкин Д.М. Паразиты: некоторые аспекты стратегии выживания. № 2, с. 145.
- ЕРМОЛЕНКО А.В., Попов А.Ф., Захарова Г.А., Котельников В.Н. Возбудители цестодозов людей в Приморском крае. № 2, с. 133.
- ЖЕЛЕЗНОВ В.В. См. Сарицкий Д.А.
- ЗАХАРОВА Г.А. См. Ермоленко А.В.
- ЗВЕРЕВ Г.А. См. Курявый В.Г.
- ЗЕМСКОВА Л.А., Егорин А.М. Композитные материалы на основе хитозана – сорбенты для очистки жидких радиоактивных отходов. № 6, с. 144.
- ЗИАТДИНОВ А.М. См. Сарицкий Д.А.
- ЗУЕВ А.В. См. Филаретов В.Ф.
- ЗУЕВА А.О., Сильченко А.С., Ермакова С.П. Фуканазы 107 структурного семейства морской бактерии *Wenyngzhuangia fucanilytica* CZ1127^T. № 3, с. 37.

- ИВШИН В.М. Тектонические деформации в вулканическом поясе Курило-Камчатской дуги перед землетрясениями с $M \sim 7,0$ в зоне субдукции. № 2, с. 54.
- ИГНАТЬЕВ А.В. См. Веливецкая Т.А.
- ИГНАТЬЕВА Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В., Машенко В.А., Сарин С.А. Новые стекла в системах $MnNbOF_5$ - BaF_2 - InF_3 ($M - Mn, Cd, Zn$). № 6, с. 187.
- ИМБС Т.И., Маляренко О.С., Бакунина И.Ю., Шевченко Н.М., Суриц В.В., Ермакова С.П. Бурая водоросль *Costaria costata* – перспективный источник питательных веществ и биологически активных соединений. № 3, с. 57.
- ИМШИНЕЦКИЙ И.М. См. Надараиа К.В.
- КАЗАЧЕНКО В.Т. См. Перевозникова Е.В.
- КАЛИНИН В.И., Авиллов С.А., Сильченко А.С., Капустина И.И., Пономаренко Л.П. Исследование структур тритерпеновых гликозидов и стеринов из голотурий в Тихоокеанском институте биоорганической химии им. Г.Б. Елякова ДВО РАН. Последние достижения. № 3, с. 69.
- КАПУСТИНА И.И. См. Калинин В.И.
- КИМ И.В. См. Бардина Н.В.
- КИМ И.В. См. Волков Д.И.
- КИМ Х.К., Гарсия М.В.Ф.В., Шепетова Н.М., Хан Д. Морские природные продукты: долгий путь к открытию лекарств (на англ.яз.). № 3, с. 12.
- КИСЕЛЕВА И.В. См. Пуртова Л.Н.
- КЛОЧКОВА Н.Л., Мохань О.В., Теличко О.Н. Продуктивность и питательная ценность кормовой массы вики яровой. № 4, с. 72.
- КЛЫКОВ А.Г., Муругова Г.А., Коновалова И.В., Тимошинова О.А. Селекция зерновых и крупяных культур в условиях муссонного климата. № 4, с. 60.
- КОЖАНОВ С.О. См. Кульчин Ю.Н.
- КОЗИНЦЕВ В.М. См. Попов А.Л.
- КОЗЛОВСКАЯ Э.П. См. Монастырная М.М.
- КОЗЛОВСКИЙ С.А. См. Чайкина Е.Л.
- КОКОУЛИН М.С., Кузьмич А.С., Фильштейн А.П. Структурное разнообразие и свойства углеводсодержащих биополимеров морских грамотрицательных бактерий. № 3, с. 143.
- КОЛОСОВ В.П., Перельман Ю.М., Полянская Е.В., Манаков Л.Г. Дальневосточный научный центр физиологии и патологии дыхания – флагман медицинской науки на Дальнем Востоке России. № 1, с. 39.
- КОНДРАТЬЕВА А.Ю., Асеева Т.А. Фотосинтетическая деятельность и урожайность сортов фасоли зерновой в зависимости от уровня минерального питания. № 4, с. 108.
- КОНОВАЛОВ А.В., Воронежцева Э.Е., Степнова Ю.А. Пространственные неоднородности вектора подвижки протяженных очагов землетрясений в районе Курило-Камчатского сегмента Тихоокеанской зоны субдукции. № 2, с. 17.
- КОНОВАЛОВА И.В. См. Клыков А.Г.
- КОНОНЕНКО Я.И. См. Гнеденков А.С.
- КОНОПЛИН А.Ю., Красавин Н.А., Юрманов А.П., Пятавин П.А., Костенко В.В., Быканова А.Ю. Разработка комплекса методов для автономного выполнения технологических операций манипуляционными подводными аппаратами. № 1, с. 54.
- КОСТЕНКО В.В. См. Коноплин А.Ю.
- КОТЕЛЬНИКОВ В.Н. См. Ермоленко А.В.
- КОЧЕВА Н.С. См. Пуртова Л.Н.
- КРАДИН Н.Н. Триста лет академической исторической науки на Дальнем Востоке России. № 1, с. 5.
- КРАСАВИН Н.А. См. Коноплин А.Ю.
- КСЕНИК Т.В. См. Цыбульская О.Н.
- КУЗЬМИЧ А.С. См. Кокоулин М.С.
- КУЛЬЧИН Ю.Н., Кожанов С.О., Холин А.С., Субботин Е.П., Субботина Н.И., Гомольский А.С., Слугина О.О. Влияние состава почвенных смесей на морфогенез и продуктивность руколы, культивируемой в условиях светодиодного освещения. № 6, с. 5.

- КУЛЬЧИН Ю.Н., Шабанов Г.А., Рыбченко А.А., Кожанов С.О., Субботин Е.П. Низкочастотный акустический отклик растений на абиотический стресс. № 6, с. 18.
- КУРЯВЫЙ В.Г., Ткаченко И.А., Зверев Г.А., Устинов А.Ю. Синтезированный в плазме наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$, полученный из него нанодисперсный Co_3O_4 и их магнитные свойства. № 1, с. 113.
- ЛОБАНОВ В.Б. См. Тищенко П.Я.
- ЛОБКОВСКИЙ Л.И., Семилетов И.П., Баранов А.А., Владимирова И.С. Трудности обоснования антропогенной концепции глобального потепления и сейсмогенно-триггерный механизм климатических изменений. № 4, с. 44.
- ЛОБЫРЕВ Ф.С. Оценка плотности и биомассы арктических гольцов *Salvelinus alpinus* (L.) complex (Salmoniformes, Salmonidae) из двух олиготрофных озер Красноярского края. № 2, с. 107.
- ЛУКИЯНЧУК И.В. См. Адигамова М.В.
- ЛУКИЯНЧУК И.В. См. Егоркин В.С.
- МАКСИМОВ С.О. См. Сафронов П.П.
- МАЛАХОВА И.А. См. Голиков А.П.
- МАЛЫШЕВ И.В. См. Адигамова М.В.
- МАЛЫШЕВА Е.Н. Палеоэкологическая и генетическая характеристики органогенной постройки горы Безымянная (Южное Приморье). № 2, с. 62.
- МАЛЯРЕНКО О.С. См. Имбс Т.И.
- МАНАКОВ Л.Г. См. Колосов В.П.
- МАРЧЕНКО В.С. См. Гнеденков А.С.
- МАРЧЕНКО Ю.В. См. Игнатъева Л.Н.
- МАХАНЬКОВ В.В. Тритерпеновые гликозиды растений рода *Panax*. № 3, с. 90.
- МАШТАЛЯР Д.В. См. Надараиа К.В.
- МАЩЕНКО В.А. См. Игнатъева Л.Н.
- МЕЛЬНИКОВ А.В. См. Степанов В.А.
- МЕНЧИНСКАЯ Е.С. См. Чайкина Е.Л.
- МОКИЕВСКИЙ В.О. См. Попов А.Л.
- МОЛЧАНОВ В.П., Юдаков А.А. Возможности извлечения стратегических металлов из техногенных образований юга Дальнего Востока России. № 1, с. 144.
- МОНАСТЫРНАЯ М.М., Козловская Э.П. Лаборатория химии пептидов Тихоокеанского института биоорганической химии ДВО РАН им. Г.Б. Елякова: сорок лет исследований пептидов и белков морских анемонов. № 3, с. 101.
- МОРОЗОВА В.Н. См. Волков Д.И.
- МОРОЗОВА В.П. См. Адигамова М.В.
- МОХАНЬ О.В. См. Емельянов А.Н.
- МОХАНЬ О.В. См. Клочкова Н.Л.
- МУРУГОВА Г.А. См. Клыков А.Г.
- НАДАРАИА К.В., Имшинецкий И.М., Машталяр Д.В., Белов Е.А., Пяткова М.А., Плешкова А.И., Герасименко М.С., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. Последние достижения в создании антибактериальных покрытий на титановых материалах на основе метода ПЭО. № 6, с. 28.
- НАСЫБУЛЛИНА Г.М. См. Тихонова И.Л.
- НИКОЛАЕВА Л.И. См. Стучинская М.Д.
- НОМЕРОВСКИЙ А.Д. См. Гнеденков А.С.
- ОПРА Д.П. См. Сарицкий Д.А.
- ОСИПЕНКО Н.М. См. Попов А.Л.
- ОСТЯКОВА М.Е., Шульга И.С., Щербинина С.А. Лейкоз крупного рогатого скота в Дальневосточном федеральном округе. № 4, с. 145.
- ПАВЛОВ Д.А. См. Бардина Н.В.
- ПАВЛЮТКИН Б.И., Чекрыжов И.Ю., Петренко Т.И. Заключительный этап в эволюции позднекайнозойских флор тургайского экологического типа на территории Приморья. № 5, с. 27.
- ПАНИЧЕВ А.М. См. Руслан А.В.

- ПЕРЕВОЗНИКОВА Е.В., Казаченко В.Т. Геохимия и природа протолитов триасовых марганцево-силикатных пород и силикатно-магнетитовых руд Сихотэ-Алиня. № 5, с. 82.
- ПЕРЕЛЬМАН Ю.М. См. Колосов В.П.
- ПЕРФИЛЬЕВ А.В. См. Цыбульская О.Н.
- ПЕТРЕНКО Т.И. См. Павлюткин Б.И.
- ПЕТРУША Е.Н., Русакова Е.А. Использование генетического материала диких родичей жимолости камчатской (*Lonicera caerulea* var. *kamtschatika* Sevest.) в аналитической селекции. № 4, с. 126.
- ПИСЛЯГИН Е.А. См. Чайкина Е.Л.
- ПЛЕТНЕВ С.П. См. Утюпин Л.О.
- ПЛЕШКОВА А.И. См. Надараи К.В.
- ПОЛЯНСКАЯ Е.В. См. Колосов В.П.
- ПОНОМАРЕНКО Л.П. См. Калинин В.И.
- ПОПОВ А.Л., Чава А.И., Осипенко Н.М., Козинцев В.М., Челюбеев Д.А., Шифрин Е.И., Мокиевский В.О. Механическая прочность домиков усоногих рачков из отряда *Balanomorpha*. № 2, с. 123.
- ПОПОВ А.Ф. См. Ермоленко А.В.
- ПОПОВ Н.Ю. См. Руслан А.В.
- ПОСЕЛЮЖНАЯ А.В. См. Утюпин Л.О.
- ПОТЕНКО Т.А. См. Емельянов А.Н.
- ПУГАЧЕВ И.Н., Тормозов В.С. Разработка метода детектирования объектов транспортных потоков по спутниковым фотоснимкам сверхвысокого разрешения. № 2, с. 33.
- ПУРТОВА Л.Н., Киселева И.В., Кочева Н.С., Русакова Д.А., Емельянов А.Н. Влияние комплексной предпосевной обработки семян сои в Приморском крае на урожайность, микрофлору почв и процессы гумусообразования. № 2, с. 159.
- ПЯТАВИН П.А. См. Коноплин А.Ю.
- ПЯТКОВА М.А. См. Надараи К.В.
- РАЗАНЦВЕЙ Д.Р. См. Фокина Е.М.
- РОГИНСКАЯ М.О. См. Тищенко П.Я.
- РОМАНОВА А.В. См. Утюпин Л.О.
- РОМАНОВА А.В. См. Элбакидзе Е.А.
- РУСАКОВА Д.А. См. Пуртова Л.Н.
- РУСАКОВА Е.А. См. Петруша Е.Н.
- РУСЛАН А.В., Чекрыжов И.Ю., Паничев А.М., Попов Н.Ю. Формы нахождения редкоземельных элементов в туфогенных породах из районов активной геофагии в горах Сихотэ-Алиня (Приморский край, Россия). № 5, с. 50.
- РЫБЧЕНКО А.А. См. Кульчин Ю.Н.
- РЮМИНА А.А. См. Тищенко П.Я.
- САВЧЕНКО Н.Н. См. Игнатъева Л.Н.
- САГАКЯНЦ М.М. См. Чемисова О.С.
- САГАЛАЕВ С.Г. См. Тищенко П.Я.
- САДОВЕЦ Е.И. См. Балацкий Д.В.
- САПРОНОВ Г.В. См. Стучинская М.Д.
- САРИН С.А. См. Игнатъева Л.Н.
- САРИЦКИЙ Д.А., Зиятдинов А.М., Железнов В.В., Опра Д.П., Гнеденков С.В. Электронный парамагнитный резонанс на примесных ионах меди в трититанате натрия с иерархической двухуровневой архитектурой. № 1, с. 126.
- САФРОНОВ П.П., Максимов С.О., Чекрыжов И.Ю. Сферические формы вещества в минеральных комплексах Приморья. № 5, с. 102.
- СЕМИЛЕТОВ И.П. См. Лобковский Л.И.
- СЕМИЛЕТОВ И.П., Шахова Н.Е. Баланс парниковых газов и изменение климата: роль деградации мерзлоты в Арктике. № 4, с. 5.
- СЕМКИН П.Ю. См. Тищенко П.Я.
- СЕРГЕЕВ А.Ф. См. Тищенко П.Я.
- СЕРГИЕНКО В.И. См. Гнеденков А.С.

- СЕРГИЕНКО В.И. См. Надараи К.В.
- СИЛЬЧЕНКО А.С. См. Зуева А.О.
- СИЛЬЧЕНКО А.С. См. Калинин В.И.
- СИНЕБРЮХОВ С.Л. См. Адигамова М.В.
- СИНЕБРЮХОВ С.Л. См. Гнеденков А.С.
- СИНЕБРЮХОВ С.Л. См. Егоркин В.С.
- СИНЕБРЮХОВ С.Л. См. Надараи К.В.
- СИНЕБРЮХОВ С.Л. См. Харченко У.В.
- СЛОБОДЮК А.Б., Диденко Н.А. Структура, спектры ЯМР, ионная подвижность и фазовые переходы в комплексных фторидоцирконатах. № 6, с. 159.
- СЛУГИНА О.О. См. Кульчин Ю.Н.
- СМЫШЛЯЕВА О.П. См. Бондаренко Л.Г.
- СОЛОВЬЕВА И.А. См. Бондаренко Г.А.
- СТЕПАНОВ В.А., Мельников А.В. Геологическое и изотопное обоснование возраста оруднения Токурского золоторудного центра Приамурской провинции. № 2, с. 42.
- СТЕПНОВА Ю.А. См. Коновалов А.В.
- СТУЧИНСКАЯ М.Д., Николаева Л.И., Шевченко Н.Г., Сапронов Г.В., Шастина Н.С. Значимость обнаружения антител к отдельным В-эпитопам оболочечных белков вируса гепатита С. № 2, с. 70.
- СУББОТИН Е.П. См. Кульчин Ю.Н.
- СУББОТИНА Н.И. См. Кульчин Ю.Н.
- СУРИЦ В.В. См. Имбе Т.И.
- ТАРАСЕНКО И.А. См. Ханчук А.И.
- ТЕЛИЧКО О.Н. См. Клочкова Н.Л.
- ТИМОШЕНКО А.А. См. Филаретов В.Ф.
- ТИМОШИНОВА О.А. См. Клыков А.Г.
- ТИХОНОВА И.Л., Белоконова Н.А., Насыбуллина Г.М. Исследование адсорбционной способности некоторых пектинсодержащих продуктов питания и яблочного пектина по отношению к соединениям свинца с аминокислотами *in vitro*. № 2, с. 187.
- ТИЩЕНКО П.П. См. Тищенко П.Я.
- ТИЩЕНКО П.Я., Семкин П.Ю., Тищенко П.П., Лобанов В.Б., Сергеев А.Ф., Рогинская М.О., Анохина Р.С., Барабанщиков Ю.А., Рюмина А.А., Сагалаев С.Г., Швецова М.Г., Шкирникова Е.М., Уланова О.А. Лосось как основа функционирования экосистемы залива Академии (Охотское море). Возможные угрозы ее деградации. № 2, с. 90.
- ТКАЧЕНКО И.А. См. Адигамова М.В.
- ТКАЧЕНКО И.А. См. Курявый В.Г.
- ТОРМОЗОВ В.С. См. Пугачев И.Н.
- ТРУХИНА Т.И. См. Бондаренко Г.А.
- УЛАНОВА О.А. См. Тищенко П.Я.
- УСТИНОВ А.Ю. См. Курявый В.Г.
- УТЮПИН Л.О., Ушкова М.А., Романова А.В., Плетнев С.П., Поселюжная А.В. Применение методов рентгеновской микротомографии для выявления ранних диагенетических изменений раковин фораминифер. № 5, с. 135.
- УШКОВА М.А. См. Утюпин Л.О.
- ФИЛАРЕТОВ В.Ф., Зуев А.В., Тимошенко А.А. Особенности выполнения технологических операций с помощью автономных необитаемых подводных аппаратов, оснащаемых многозвенными манипуляторами. № 3, с. 165.
- ФИЛЬШТЕЙН А.П. См. Кокоулин М.С.
- ФОКИНА Е.М., Разанцев Д.Р. Отличительные особенности нового сорта сои ВНИИС-18. № 4, с. 98.
- ХАН Д. См. Ким Х.К.
- ХАНЧУК А.И., Тарасенко И.А. Маршрут, где нет конечной точки: ДВГИ ДВО РАН от истоков до наших дней. № 5, с. 5.
- ХАРЧЕНКО У.В. См. Егоркин В.С.

- ХАРЧЕНКО У.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Противобрастающие покрытия на основе природоподобных технологий. № 6, с. 56.
- ХИСАМУТДИНОВ А.А. Ботаник и педагог Тарас Петрович Гордеев. № 2, с. 213.
- ХОЛИН А.С. См. Кульчин Ю.Н.
- ХОРНЯК М.П., Асеева Т.А. Влияние агроклиматических условий на урожайность и качественные показатели коллекционных образцов сои в условиях Среднего Приамурья. № 4, с. 88.
- ЦЫБУЛЬСКАЯ О.Н., Ксеник Т.В., Юдаков А.А., Перфильев А.В. Неорганические сорбенты для очистки воды от нефтепродуктов на основе минерального и техногенного сырья: получение, применение, регенерация. № 6, с. 104.
- ЦЫРУЛИНА О.А. См. Чемисова О.С.
- ЧАВА А.И. См. Попов А.Л.
- ЧАЙКИНА Е.Л., Агафонова И.Г., Юрченко Е.А., Чингизова Е.А., Козловский С.А., Пислягин Е.А., Бурылова А.Л., Менчинская Е.С., Аминин Д.Л. Лаборатория биоиспытаний и механизма действия биологически активных веществ: недавние достижения в исследовании биологически активных соединений. № 3, с. 121.
- ЧЕКРЫЖОВ И.Ю. См. Павлюткин Б.И.
- ЧЕКРЫЖОВ И.Ю. См. Руслан А.В.
- ЧЕКРЫЖОВ И.Ю. См. Сафронов П.П.
- ЧЕЛЮБЕЕВ Д.А. См. Попов А.Л.
- ЧЕМИСОВА О.С., Цырулина О.А., Водопьянов А.С., Водопьянов С.О., Сагакянц М.М. INDEL-типирование штаммов парагемолитических вибрионов *in vitro* и *in silico*. № 2, с. 80.
- ЧИНГИЗОВА Е.А. См. Чайкина Е.Л.
- ЧУВИЛИНА В.А. Однолетние кормовые фитоценозы как звенья технологического конвейера в условиях острова Сахалин. № 4, с. 134.
- ШАБАНОВ Г.А. См. Кульчин Ю.Н.
- ШАСТИНА Н.С. См. Стучинская М.Д.
- ШАХОВА Н.Е. См. Семилетов И.П.
- ШВЕЦОВА М.Г. См. Тищенко П.Я.
- ШЕВЧЕНКО Н.Г. См. Стучинская М.Д.
- ШЕВЧЕНКО Н.М. См. Имбс Т.И.
- ШЕПЕТОВА Н.М. См. Дмитренко П.С.
- ШЕПЕТОВА Н.М. См. Ким Х.К.
- ШИФРИН Е.И. См. Попов А.Л.
- ШКИРНИКОВА Е.М. См. Тищенко П.Я.
- ШУЛЬГА И.С. См. Остякова М.Е.
- ЩЕРБИНИНА С.А. См. Остякова М.Е.
- ЭЛБАКИДЗЕ Е.А., Романова А.В. Использование метода главных компонент при интерпретации данных диатомового анализа голоценовых осадков озера Птичьё (Южное Приморье). № 5, с. 123.
- ЮДАКОВ А.А. См. Молчанов В.П.
- ЮДАКОВ А.А. См. Цыбульская О.Н.
- ЮРМАНОВ А.П. См. Коноплин А.Ю.
- ЮРЧЕНКО Е.А. См. Чайкина Е.Л.
- ЯКОВЕНКО В.В. См. Веливецкая Т.А.
- Авторский указатель статей, опубликованных в 2024 году. № 6, с. 203.
- Академику РАН В.И. Сергиенко – 80 лет. № 5, с. 158.
- Правила для авторов. № 1, с. 164.

*Подписка на журнал «Вестник Дальневосточного отделения РАН»
принимается с любого номера Агентством подписки
и доставки периодических изданий Урал-Пресс (www.ural-press.ru).
Подписной индекс 70193 в Каталоге периодических изданий «Газеты и журналы»
Урал-Пресс.*

*Полнотекстовые варианты статей можно найти в Интернете:
<http://elibrary.ru/issues.asp?id=2774>, <http://journals.rcsi.science/0869-7698/issue/view/>*

Ответственные за номер: Ю.Н. Кульчин, С.Ю. Братская
Над номером работали: В.С. Жердев, Л.А. Русова, Н.С. Мун, Г.А. Веренцова

Учредители
Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Российская академия наук»
119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 14
Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Дальневосточное отделение
Российской академии наук»
690091, г. Владивосток, ул. Светланская, д. 50

Адрес редакции:
690091, Владивосток, ул. Светланская, 50, к. 51
Тел. +7(423)222-25-88
E-mail: vestnikdvo@hq.febras.ru
<http://www.vestnikdvo.ru>, <https://vestdvoras.ru>

Издатель
Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Российская академия наук»
119991, Москва, Ленинский просп., д. 14
Исполнитель по контракту 4У-ЕП-038-24
ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

Подписано к печати
Дата выхода в свет
Формат 70 × 108 1/16
Усл. печ. л.
Уч.-изд. л.
Тираж экз.
Заказ
Цена свободная