

На правах рукописи



**Ахметшин Булат Салаватович**

**СИНТЕЗ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ АГЛОМЕРАЦИИ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ  
(КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ, СТРОНЦИЯ) И СЕРЫ, ПОЛУЧАЕМЫХ  
ИЗ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ РАСТВОРОВ**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии и химической экологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

**Научный руководитель:** доктор технических наук, профессор  
**Массалимов Исмаил Александрович**

**Официальные оппоненты:** **Борисов Иван Михайлович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

**Галялтдинов Шамиль Фазлурович**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник научной исследовательской лаборатории «Материалы для «зеленой» энергетики» химического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара

Защита состоится «12» декабря 2024 г. в 14<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета 24.2.479.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, e-mail: [ismagilovaas@yandex.ru](mailto:ismagilovaas@yandex.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.ф.-м.н., доцент



А.С. Исмагилова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В связи с развитием нанотехнологий актуальна задача синтеза наночастиц неорганических соединений разного химического состава. Привлекательны с точки зрения применения на практике наночастицы различных щелочноземельных металлов (ЩЗМ), в том числе карбонаты, сульфаты и фосфаты. Эти наносоединения являются основными строительными блоками многих современных материалов, применяемых в таких областях, как электроника, медицина, катализ и др., например, в электронике они могут использоваться для создания наноэлектронных устройств и квантовых точек, в медицине – для создания наномедицинских препаратов и систем доставки лекарств, а в катализе – для разработки эффективных катализаторов для промышленных процессов. Таким образом, изучение и развитие наночастиц карбонатов, сульфатов и фосфатов щелочноземельных металлов играет важную роль в создании инновационных материалов и технологий, что открывает новые перспективы для различных отраслей науки и промышленности.

В литературе [1, 2] предложен достаточно большой набор методов, позволяющих получать соединения наноразмерного диапазона. В то же время, эти методы не универсальны и достаточно дороги. В связи с изложенным, разработка простого и сравнительно дешевого способа получения наноразмерных солей ЩЗМ и серы с возможностью их последующего разделения и контроля за размерами получаемых частиц, представляется крайне важной и актуальной задачей.

Синтез наночастиц с контролем их размеров имеет решающее значение, так как дает возможность регулировать потребительские качества наноматериалов и определять направления их применения. Контроль процессов агломерации нанообъектов позволяет эффективнее использовать ресурсы при производстве наноматериалов, так как он способствует формированию более стабильных структур. Это может привести к сокращению потребления ресурсов, уменьшению количества отходов и энергозатрат, что в свою очередь снизит негативное воздействие на окружающую среду. Кроме того, использование наночастиц с контролируемой агломерацией может способствовать созданию более эффективных и экологически чистых технологий и продуктов, что будет способствовать устойчивому развитию общества. Таким образом, учет агломерации наночастиц при разработке новых материалов и технологий играет важную роль в минимизации негативного воздействия человеческой деятельности на окружающую среду и способствует созданию более устойчивой и экологически чистой промышленности.

**Цель диссертационной работы.** Разработка способа получения наноразмерных солей щелочноземельных металлов (Ca, Ba, Sr) и серы с

установлением кинетических закономерностей агломерации, способов разделения получаемых суспензий и контроля за их размерами.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

1. Разработка способа получения наноразмерных солей – карбонатов, сульфатов, фосфатов щелочноземельных металлов (кальция, бария, стронция) – и серы с возможностью их последующего разделения.
2. Исследование кинетических закономерностей агломерации наноразмерных соединений, получаемых в водной среде из полисульфидных растворов.
3. Идентификация полученных высокодисперсных соединений металлов и серы физико-химическими методами анализа.
4. Исследование возможностей практического применения наноразмерных солей щелочноземельных металлов и серы.

#### **Научная новизна.**

1. Предложен сравнительно простой и удобный способ одновременного осаждения нанодисперсных частиц карбонатов, сульфатов, фосфатов щелочноземельных металлов и серы путем смешения растворов полисульфидов ЩЗМ и соответствующих неорганических кислот. Показана возможность разделения получаемых смесей на отдельные компоненты.
2. Выявлены кинетические закономерности агломерации наноразмерных смесей (солей ЩЗМ и серы) и отдельных компонентов этих смесей (солей ЩЗМ, серы), которые позволяют регулировать протекание данных процессов во времени.
3. Проведены исследования по влиянию температуры, концентрации использованных кислот, добавок неонла (поверхностно активного вещества) на скорости совместной агломерации смесей. Полученные результаты открывают возможности для контроля за размерами изучаемых смесей.

#### **Практическая значимость.**

1. Предложенный универсальный метод синтеза позволяет получать смеси наноразмерных соединений (солей ЩЗМ и серы) с возможностью разделения их на отдельные компоненты и контроля за размерами образующихся частиц.
2. Обнаружено, что обработка составом на основе полисульфида кальция и серы пористых неорганических материалов позволяет придать им водоотталкивающие свойства, что может быть использовано для гидрофобизации строительных материалов.
3. Установлено, что обработка семян смесями наноразмерных соединений ( $\text{CaCO}_3 + \text{S}$  или  $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) приводит к стимуляции роста растений и значительному увеличению длины побегов и корешков растений, что позволяет рекомендовать данные смеси для повышения урожайности сельскохозяйственных культур.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Способ одновременного получения наноразмерных смесей (солей щелочноземельных металлов и серы) с возможностью их последующего разделения.
2. Кинетические закономерности совместной агломерации солей щелочноземельных металлов и серы, получаемых из полисульфидных растворов.
3. Результаты исследований по влиянию различных факторов (температуры, концентрации использованных в работе кислот, добавок поверхностно активного вещества) на скорости совместной агломерации смесей.
4. Кинетические закономерности агломерации отдельных компонентов (солей ЩЗМ, серы), получаемых путем разделения осаждаемых смесей.
5. Результаты ИК- и УФ- спектроскопии, а также рентгенофазового анализа, позволяющие установить индивидуальность синтезированных соединений и присутствие характерных кристаллических решеток, соответствующих наночастицам индивидуальной серы и соединений ЩЗМ в твердой фазе.

**Достоверность и обоснованность результатов исследований.** Достоверность полученных результатов, теоретических и экспериментальных исследований обеспечивается корректностью используемых апробируемых методов и компьютерной обработки данных рентгенофазового анализа, электронного и зондового микроскопа. Общие выводы и конкретные результаты эквивалентны аналогичным результатам, полученным другими исследователями.

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы представлены на всероссийских и международных конференциях: Международная научно-практическая конференция «Современное состояние, традиции и инновационные технологии в развитии АПК» в рамках XXVIII Международной специализированной выставки «Агрокомплекс-2018» (Уфа, 2018); III Всероссийская конференция (с международным участием) «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам», посвященная 75-летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, 2019); V-VIII Всероссийские научно-практические молодежные конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов» (Уфа, 2020-2023); VI Международная молодежная научно-практическая конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения» (Уфа, 2020); Международная научно-практическая конференция «Концепции, теория и методика фундаментальных и прикладных научных исследований» (Стерлитамак, 2022); VII Всероссийская (заочная) молодежная конференция «Достижения молодых ученых: Химические науки» (Уфа, 2022); VI и VII Всероссийские молодежные конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2022, 2023) и др.

**Публикации.** Соискателем опубликовано 29 научных работ, из них по теме диссертационной работы опубликованы 11 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК (из которых 5 статей – в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus), 5 статей – в изданиях, входящих в базу данных РИНЦ, и 12 тезисов докладов в сборниках Всероссийских и Международных конференций. Получен 1 патент РФ на изобретение.

**Личный вклад автора.** Автором диссертационной работы самостоятельно проведены все эксперименты и расчеты. Результаты экспериментов, под руководством научного руководителя, были обработаны, обсуждены и оформлены в виде научных публикаций. Диссертация написана автором самостоятельно.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 168 страницах и включает 20 таблиц, 26 рисунков. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, заключения, выводов и списка использованных источников (245 наименований).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, указаны ее цель и задачи, представлены научная новизна, практическая значимость работы.

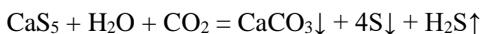
**Глава 1 (Литературный обзор)** содержит обзор полученных результатов в области применения серы и ее композитов, обсуждаемых с точки зрения их потенциала для практического применения. В данной главе исследованы возможности широкого использования солей ЩЗМ и серы в современном промышленном производстве в виде карбонатов, сульфатов и фосфатов вышеуказанных металлов, а также в виде серосодержащих соединений, которые обусловлены такими ценными свойствами, как бактерицидность, гидрофобность, низкая химическая активность при температурах, близких к комнатной. В литературе особое внимание уделяется широкому применению соединений ЩЗМ наноразмерного диапазона в металлургии, керамике, приборостроении. В настоящее время синтез наночастиц соединений ЩЗМ осуществляется с применением различных методов химического синтеза, но в данной работе предлагается универсальный метод, позволяющий получать карбонаты, сульфаты и фосфаты ЩЗМ совместно с серой. Предложенный метод основывается на применении класса многосернистых соединений, именуемых полисульфидами ЩЗМ, из которых реакцией с соответствующими неорганическими кислотами можно осаждать наночастицы серы и искомые соли ЩЗМ.

## Глава 2 (Экспериментальная часть)

Представлены данные исходных материалов и реактивов, использованных в работе, приведена их квалификация. В данной главе содержится описание методов исследования, представлена методика синтеза наночастиц серы и солей ЦЗМ. Приведена методика измерения размеров частиц с применением лазерного анализатора SALT 7101 фирмы «Shimadzu». Анализ размеров и формы частиц проводился также с помощью зондового микроскопа Solver PRO-M и электронно-ионного (двухлучевого) микроскопа Helios NanoLab 660 FEI. Фазовый анализ порошков осуществлен с помощью рентгенофазового дифрактометра Rigaku Ultima IV. ИК-спектры измерялись с помощью Фурье-спектрометра FTIR-8400S фирмы «Shimadzu».

## Глава 3. Получение и кинетика агломерации наноразмерных солей щелочноземельных металлов и серы

В работе показано, что самым удачным способом для осуществления соосаждения наночастиц карбонатов ЦЗМ ( $\text{MeCO}_3$ ) и серы (S) является барботаж углекислого газа через водные растворы полисульфидов состава  $\text{MeS}_x$ , где  $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $x \geq 3$ . При пропускании  $\text{CO}_2$  через раствор, например,  $\text{CaS}_5$ , происходит окислительно-восстановительная реакция согласно следующему уравнению:



Для процесса соосаждения сульфатов ( $\text{MeSO}_4$ ), фосфатов ( $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$ ) и серы использовался метод смешения полисульфидных водных растворов с растворами соответствующих кислот:



### 3.1. Кинетика совместной агломерации солей ЦЗМ и серы

Было обнаружено, что при взаимодействии полисульфидов с углекислым газом карбонаты ЦЗМ и серы осаждаются в виде наночастиц, затем они укрупняются и превращаются в частицы микронного размера. На рис. 1 в качестве примера представлены кривые распределения частиц  $\text{CaCO}_3$  и S по размерам после их химического осаждения (○) (средний размер соответствует 20 нм) и через 2 часа (достигается размер частиц, равный 30 мкм) (●).

Аналогичные процессы агломерации наблюдаются для наноразмерных частиц сульфатов, фосфатов ЦЗМ и серы, получаемых путем смешения соответствующих полисульфидов с растворами серной и фосфорной кислот.

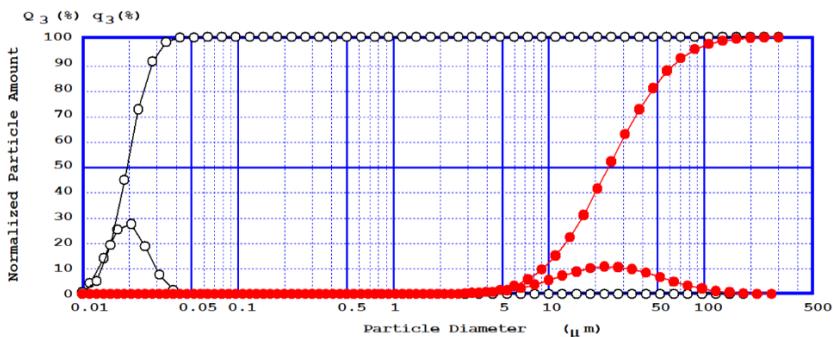


Рис. 1. Интегральные и дифференциальные кривые распределения частиц смеси ( $\text{CaCO}_3 + \text{S}$ ) по размерам сразу после их химического осаждения ( $\circ$ ) и по истечении 2 часов ( $\bullet$ ).

Для исследования процессов агломерации, синтезированных наночастиц в определенные промежутки времени после завершения реакции, проводился контроль за размерами выпавших осадков смесей (солей ЦЗМ и серы) с помощью лазерного анализатора SALT 7101 фирмы «Shimadzu». При этом, на начальной стадии образуются наноразмерные частицы, которые со временем укрупняются и спустя несколько десятков минут достигают микронных размеров.

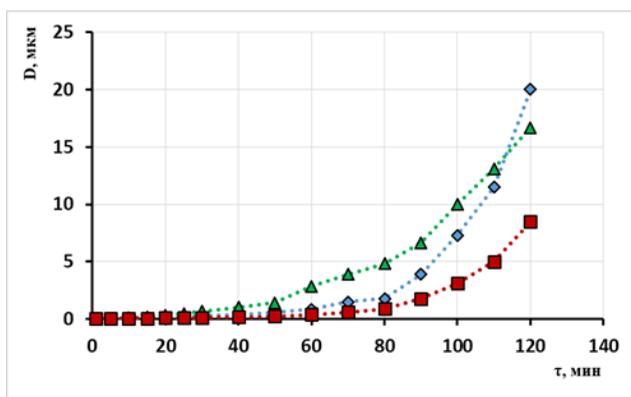


Рис. 2. Зависимости размеров частиц смесей сульфатов ЦЗМ и серы от времени:  $\blacklozenge$  – ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ),  $\blacktriangle$  – ( $\text{SrSO}_4 + \text{S}$ ),  $\blacksquare$  – ( $\text{BaSO}_4 + \text{S}$ ).

Результаты измерения размера частиц и их изменения через определенные промежутки времени приведены на рис. 2, которые указывают на экспоненциальное увеличение размеров частиц ( $D$ ) от времени. Анализ

приведенных кривых показал, что они достаточно хорошо линейризуются (рис. 3) в координатах следующего уравнения:

$$\ln(D) = \ln(D_0) + Q \cdot \tau,$$

где  $D_0$  – средний размер частиц смесей (солей ЩЗМ и серы) в момент времени  $\tau = 0$ ,  $Q$  – кажущаяся константа скорости агломерации.

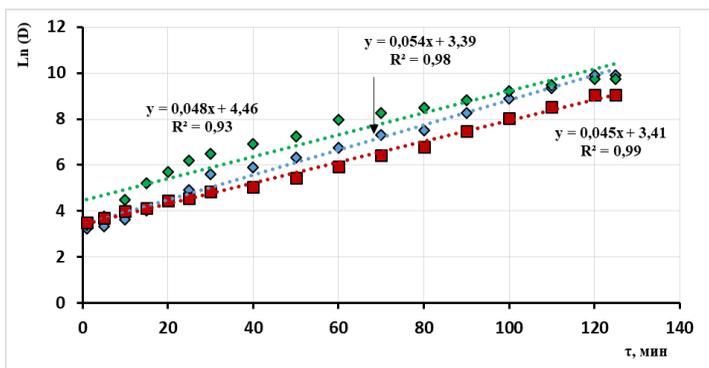


Рис. 3. Зависимости логарифмов размеров частиц смесей сульфатов ЩЗМ и серы от времени:  $\blacklozenge$  –  $(\text{CaSO}_4 + \text{S})$ ,  $\blacktriangle$  –  $(\text{SrSO}_4 + \text{S})$ ,  $\blacksquare$  –  $(\text{BaSO}_4 + \text{S})$ ;  $R$  – коэффициент корреляции.

Линейность функции  $\ln(D) = f(\tau)$  наблюдается до  $t = 120$  мин (рис. 3), частицы при этом достигают микронных размеров и укрупнение прекращается. Начальные размеры частиц, определяемые на анализаторе SALT 7101, для смесей  $(\text{CaSO}_4 + \text{S})$ ,  $(\text{SrSO}_4 + \text{S})$  и  $(\text{BaSO}_4 + \text{S})$  оказались равны 30 нм, 26 нм и 33 нм, соответственно. Начальные размеры частиц, найденные по данному рис. 3, для двух смесей  $(\text{CaSO}_4 + \text{S})$  и  $(\text{BaSO}_4 + \text{S})$  получились равными 30 нм, т. е. совпали с экспериментально найденными значениями  $D_0$  в пределах погрешности их определения. Для смеси  $(\text{SrSO}_4 + \text{S})$  величина  $D_0$  оказалась завышенной (80 нм), что очевидно связано с наблюдаемым (рис. 3,  $R^2 = 0,93$ ) разбросом экспериментальных точек.

В табл. 1 приведены значения кажущихся констант скорости агломерации для всех изученных смесей (карбонатов, сульфатов, фосфатов ЩЗМ и серы).

Табл. 1. Кажущиеся константы скорости агломерации солей ЩЗМ и серы

Исследуемые смеси	$\text{CaCO}_3 + \text{S}$	$\text{CaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{BaCO}_3 + \text{S}$	$\text{BaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{SrCO}_3 + \text{S}$	$\text{SrSO}_4 + \text{S}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$
$Q \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$	6,4	5,4	5,2	4,6	4,5	4,9	6,2	4,8	5,0

Анализ табл. 1 свидетельствует о следующем:

- 1) Значения  $Q$  в ряду изученных смесей изменяются незначительно.
- 2) Для всех смесей (карбонатов, сульфатов, фосфатов ШЗМ и серы) наблюдается один и тот же порядок изменения кажущихся констант скорости агломерации (соль кальция > соль стронция > соль бария), что вероятно связано с изменением размера иона металла.

Рентгеновский анализ смесей показал, что наночастицы солей ШЗМ и серы кристаллизуется в фазы, характерные для макроскопических образцов соответствующих соединений. Однако, при анализе смеси ( $\text{CaCO}_3 + \text{S}$ ) было найдено (см. рис. 4), что смесь состоит из орторомбической серы (64,73%), при этом наночастицы карбоната кальция кристаллизуются в фазы кальцита (12,51%) и ватерита (21,2%).

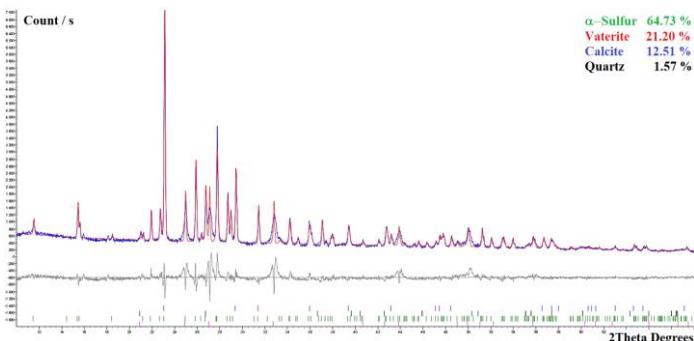


Рис. 4. Рентгенограмма смеси ( $\text{CaCO}_3 + \text{S}$ ), полученная пропусканием углекислого газа через раствор полисульфида кальция.

### 3.2. Влияние концентраций кислот на скорость агломерации солей ШЗМ и серы

На рис. 5 показаны зависимости  $\ln(D) = f(\tau)$  для различных концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , использованных в эксперименте при осаждении смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ). Из рис. 5 следует, что при увеличении концентрации кислоты значительно растёт угол наклона и, соответственно, скорость укрупнения частиц. Аналогичные зависимости наблюдались для других изученных смесей – сульфатов, фосфатов ШЗМ и серы.

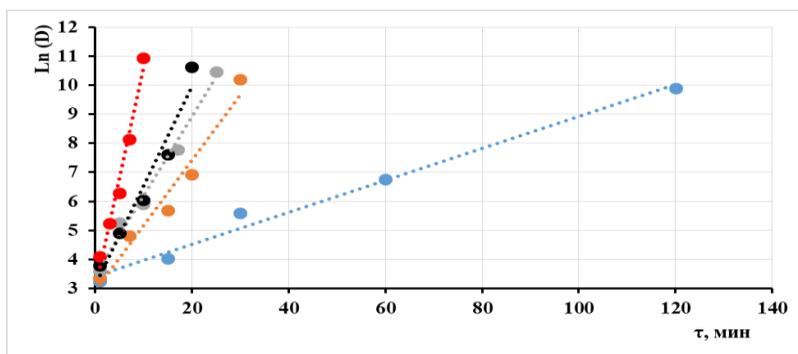


Рис. 5. Зависимость скорости агломерации частиц смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) от концентрации серной кислоты: ● – 10,0%; ● – 12,5%; ● – 15%; ● – 17,5%; ● – 20%.

В табл. 2 приведены данные по влиянию концентраций используемых кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) на скорость агломерации солей щелочноземельных металлов и серы.

Табл. 2. Зависимости кажущихся констант скорости агломерации солей ЩЗМ и серы от концентраций соответствующих кислот

Концентрация кислот, %	$Q \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$					
	$\text{CaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{BaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{SrSO}_4 + \text{S}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$
2,5-10,0%	5,4	5,2	4,5	4,9	4,8	5,0
12,5%	22,5	22,4	18,8	21,6	20,7	24,0
15,0%	27,2	28,7	22,3	26,4	24,6	28,9
17,5%	34,3	36,6	26,9	32,7	32,8	35,6
20,0%	76,2	77,0	64,0	70,0	70,5	73,1

Обращает на себя внимание следующий факт: использование концентраций кислот от 2,5% до 10,0% не влияет на значения  $Q$ , однако при дальнейшем увеличении концентраций кислот наблюдается существенный рост кажущихся констант скорости совместной агломерации солей ЩЗМ и серы (табл. 2). Следует также отметить, что при использовании концентраций, превышающих 17,5% наблюдается интенсивный неконтролируемый рост значений  $Q$  (табл. 2), приводящих к образованию достаточно крупных частиц.

### 3.3. Влияние температуры на скорость агломерации смесей

На рис. 6 показаны зависимости  $\ln(D) = f(\tau)$  для различных температур, использованных в эксперименте при осаждении смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ). Аналогичные зависимости наблюдались для других изученных в настоящей работе смесей – карбонатов, сульфатов, фосфатов ЦЗМ и серы.

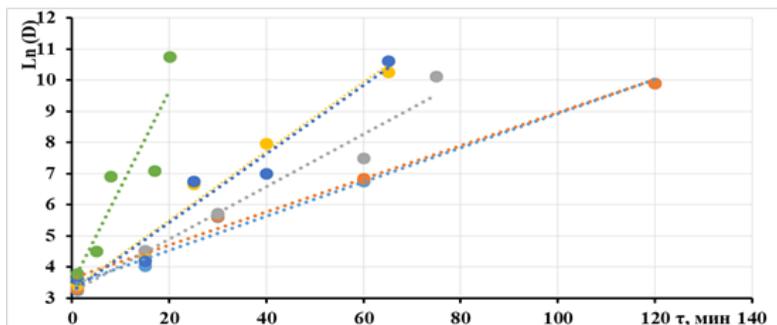


Рис. 6. Зависимость скорости агломерации частиц смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) от температуры: ● – 25°C; ● – 35°C; ● – 45°C; ● – 55°C; ● – 65°C; ● – 75°C.

Из рис. 6 видно, что повышение температуры существенно влияет на скорость совместной агломерации  $\text{CaSO}_4$  и серы. Это понятно, увеличение температуры ведет к увеличению интенсивности теплового движения, соответственно частицы чаще встречаются, и растет скорость их укрупнения. В табл. 3 суммированы данные по влиянию температуры на скорость агломерации солей щелочноземельных металлов и серы.

Табл. 3. Зависимости кажущихся констант скорости агломерации солей ЦЗМ и серы от температуры

Температура, °C	$Q \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$								
	$\text{CaCO}_3 + \text{S}$	$\text{CaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{BaCO}_3 + \text{S}$	$\text{BaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{SrCO}_3 + \text{S}$	$\text{SrSO}_4 + \text{S}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$
25	6,4	5,4	5,2	4,6	4,5	4,9	6,2	4,8	5,0
35	6,5	5,6	6,1	4,8	5,0	5,5	6,2	4,9	6,0
45	9,6	8,1	9,2	7,3	7,2	8,5	9,1	7,4	8,9
55	11,8	10,9	11,3	9,0	9,1	10,6	11,0	9,9	11,2
65	12,1	11,0	11,6	9,4	9,2	10,8	11,4	10,0	11,4
75	15,1	13,1	13,8	11,5	11,2	13,6	13,7	12,0	13,6
85	15,2	13,7	14,2	11,8	11,5	13,6	13,8	12,3	14,1
95	15,3	13,7	14,4	12,6	12,0	13,9	13,9	12,5	14,2

Увеличение температуры осложняет процесс измерения размеров частиц и значений  $Q$ , так как погрешности, вносимые тепловым движением частиц, также возрастают. Так, величина согласования экспериментальных точек и линии тренда со значения  $R^2 = 0,98$  при  $T = 25^\circ\text{C}$  уменьшается до значения  $R^2 = 0,83$  при  $T = 75^\circ\text{C}$ . Значения коэффициентов корреляции ( $R^2$ ) для температур, превышающих  $75^\circ\text{C}$ , оказались еще ниже из-за тепловых флуктуаций. Поэтому значения  $Q$ , приведенные в табл. 3 для температур  $85$  и  $95^\circ\text{C}$ , следует рассматривать как оценочные.

На рис. 7 приведены результаты обработки температурной зависимости  $Q$  для смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) в координатах уравнения Аррениуса, что позволило оценить энергию активации исследуемого нами процесса агломерации. Аналогичная работа была проделана для всех других смесей. Значения энергий активации ( $E$ ), полученные для карбонатов, сульфатов, фосфатов ЩЗМ и серы, представлены в табл. 4.

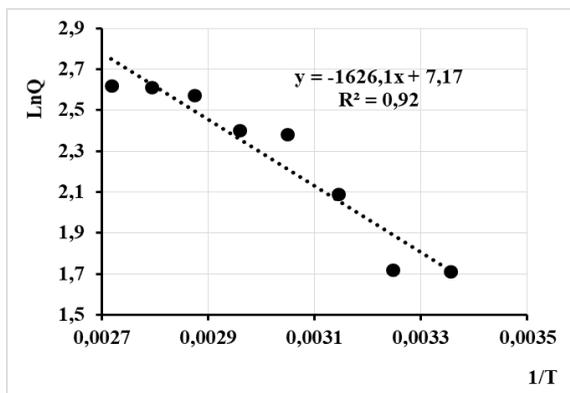


Рис. 7. Температурная зависимость  $Q$  для смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) в координатах уравнения Аррениуса.

Табл. 4. Энергии активации процессов укрупнения частиц солей ЩЗМ и серы

Исследуемые смеси	$\text{CaCO}_3 + \text{S}$	$\text{CaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{BaCO}_3 + \text{S}$	$\text{BaSO}_4 + \text{S}$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$	$\text{SrCO}_3 + \text{S}$	$\text{SrSO}_4 + \text{S}$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{S}$
$E$ , кДж/моль	12,9	13,5	13,0	14,0	13,6	13,8	12,3	14,1	13,0

Из табл. 4 видно, что при переходе от одной смеси к другой величина энергии активации меняется незначительно. В целом, диапазон изменения

Е лежит в интервале от 12,3 до 14,1 кДж/моль, т. е. представляет собой практически одну и ту же величину в пределах погрешности ее определения ( $13,2 \pm 1,3$  кДж/моль). Независимость энергии активации от природы соли металла указывает, скорее всего, на то, что агломерацию частиц смесей (солей ЩЗМ и серы) лимитирует один и тот же процесс – процесс диффузии.

### 3.4. Влияние ПАВ на скорость агломерации солей ЩЗМ и серы

Известно, что применение поверхностно активных веществ (ПАВ) может существенно замедлить укрупнение частиц, и в нашей работе было изучено влияние ПАВ на кинетику образования и дальнейшего поведения системы во времени. Исследования показали, что добавки ПАВ оказывают существенное влияние на процесс укрупнения частиц.

На рис. 8 приведена зависимость скорости агломерации частиц смеси сульфата кальция и серы от концентрации поверхностно активного вещества – неонла.

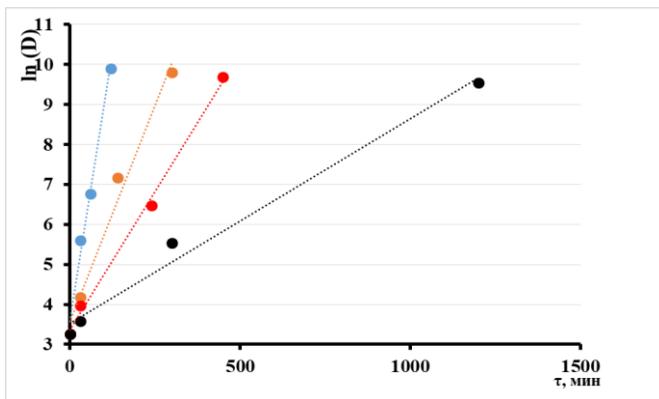


Рис. 8. Зависимость скорости агломерации частиц смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) от концентрации неонла: ● – 0%, ● – 0,1%, ● – 0,3%, ● – 0,5%.

В случае отсутствия ПАВ смесь частиц сульфата кальция и серы достигает максимального значения за время равное 120 мин, а в случае присутствия ПАВ (0,5%) частицы укрупняются значительно медленнее и достигают максимального значения за время  $\tau \approx 1200$  мин, после чего перестают укрупняться (рис. 8). Объясняется этот факт тем, что при отсутствии ПАВ укрупнение частиц смеси ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) происходит как обычно (см. рис. 2). При добавлении ПАВ частицы смеси адсорбируют это вещество на своей поверхности, что мешает их консолидации в единое целое. В результате скорость укрупнения частиц, как видно из рис. 8, падает.

В табл. 5 обобщены данные по влиянию поверхностно активного вещества (неонола) на скорость агломерации солей щелочноземельных металлов и серы.

Табл. 5. Зависимости кажущихся констант скорости агломерации солей ЩЗМ и серы от концентрации неонола

Концентрация неонола, %	Q·10 <sup>2</sup> , мин <sup>-1</sup>								
	CaCO <sub>3</sub> + S	CaSO <sub>4</sub> + S	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + S	BaCO <sub>3</sub> + S	BaSO <sub>4</sub> + S	Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + S	SrCO <sub>3</sub> + S	SrSO <sub>4</sub> + S	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + S
0	6,4	5,4	5,2	4,6	4,5	4,9	6,2	4,8	5,0
0,1	2,5	2,2	2,4	1,8	1,9	2,1	2,5	2,4	2,4
0,3	1,6	1,1	1,5	1,2	1,2	1,4	1,5	1,5	1,5
0,5-1,1	0,6	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,6	0,5	0,5

Из приведенной таблицы следует, что увеличение концентрации неонола от 0,1 до 0,5% приводит к уменьшению кажущихся констант скорости агломерации солей ЩЗМ и серы. Однако, дальнейшее увеличение концентрации неонола (от 0,5 до 1,1%) не оказывает влияния на скорости укрупнения частиц (табл. 5). Таким образом, оптимальное значение концентрации неонола равно 0,5% – меньшие значения концентрации ПАВ недостаточно замедляют процесс укрупнения, а значения большей концентрации не влияют на скорость агломерации.

#### **Глава 4. Разделение смесей и кинетика агломерации отдельных компонентов**

Для отделения наночастиц S от карбонатов и фосфатов ЩЗМ исходные смеси были обработаны соляной кислотой, а для отделения от сульфатов ЩЗМ – концентрированной серной кислотой. Для получения солей металлов серу удаляли из раствора добавлением смеси (95% гидразингидрата и 5% моноэтаноламина). Серу идентифицировали с помощью рентгенофазового анализа и УФ-спектроскопии, а размеры и форма частиц определялись с помощью лазерного анализатора, зондовой и электронной микроскопии.

##### **4.1. Кинетика агломерации серы**

Для того чтобы описать процесс укрупнения не смеси частиц, как это представлено на рис. 2, а индивидуальных частиц одной природы, рассмотрим процесс образования наночастиц серы при взаимодействии полисульфида кальция с соляной кислотой. В этом случае образуются наночастицы серы и растворимый в воде CaCl<sub>2</sub>, то есть в растворе находится один вид частиц серы. Было установлено, что со временем наночастицы серы укрупняются и превращаются в частицы микронного размера. На рис. 9 пред-

ставлена зависимость  $\ln(D) = f(\tau)$ , характеризующая процесс укрупнения частиц серы.

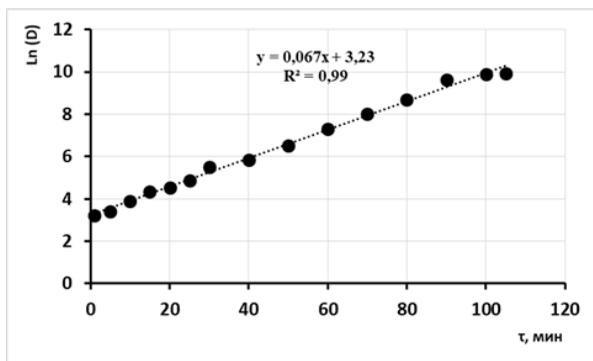


Рис. 9. Зависимость логарифма размера частиц серы от времени.

Из этого рисунка видно, что зависимость  $\ln(D) = f(\tau)$  для серы имеет очень высокий коэффициент корреляции ( $R^2 = 0,99$ ). При этом величина кажущейся константы скорости агломерации оказалась равной  $Q = 6,7 \cdot 10^{-2}$ ,  $\text{мин}^{-1}$ , что несколько превышает значения  $Q$ , характеризующие скорости укрупнения смесей (солей ШЗМ и серы) (табл. 1). Начальное значение размера частиц серы, найденное по данным рис. 9, оказалось равным  $D_0 = 25$  нм. Это значение оказалось достаточно близким к величине  $D_0 = 21$  нм, установленной экспериментально с помощью лазерного анализатора SALT 7101. По завершении процесса укрупнения размер частиц серы достиг величины 22 мкм.

На рис. 10а изображены кривые распределения частиц наноразмерной серы (пик соответствует частицам с размерами 21 нм). С помощью РФА (рис. 10б) установлена орторомбическая структура данных частиц, которая свойственна для макроскопических частиц серы. На рис. 10в представлено изображение частиц серы, полученное с помощью атомно-силового микроскопа, а на рис. 10г – УФ-спектр раствора наноразмерной серы с двумя характерными пиками при  $\lambda = 225$  нм и  $\lambda = 385$  нм.

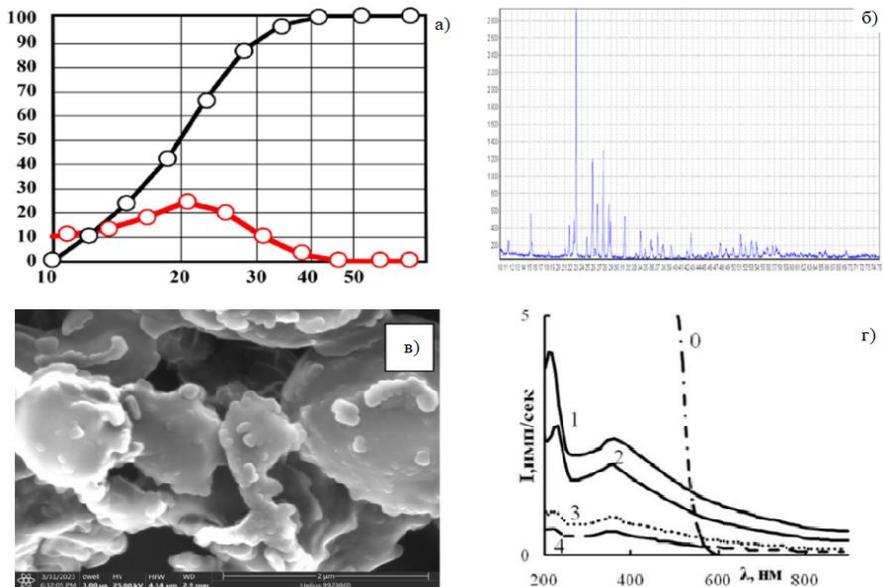


Рис. 10. Распределение частиц серы по размерам (а), рентгенограмма (б), изображение частиц, полученное с помощью атомно-силового микроскопа (в), и УФ-спектр серы (г).

#### 4.2. Кинетика агломерации солей щелочноземельных металлов

Рассмотрим процесс укрупнения частиц солей ЩЗМ отдельно от серы. Для этого, после осаждения соли ЩЗМ и серы, раствор обрабатывали смесью гидразингидрата с моноэтаноламином. В результате сера растворялась и в осадке оставалась только соль металла. Осадок отфильтровывался и промывался дистиллированной водой. Далее, перед проведением измерений, полученный порошок соли металла в водной среде подвергался ультразвуковому воздействию для того, чтобы вернуть частицам первоначальное наноразмерное состояние. После этого, через определенные промежутки времени проводились измерения размеров частиц (D) с помощью лазерного анализатора SALT 7101.

Замечено, что размеры частиц меняются со временем экспоненциально, что было подтверждено удовлетворительным спрямлением зависимости  $D = f(\tau)$  в координатах вышеприведенного уравнения:  $\ln(D) = \ln(D_0) + Q \cdot \tau$  (см., например, рис. 11).

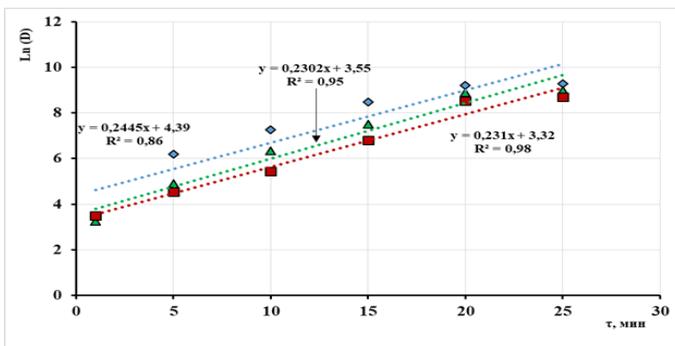


Рис. 11. Зависимости логарифмов размеров частиц сульфатов ЩЗМ от времени: ▲ –  $\text{CaSO}_4$ , ◆ –  $\text{SrSO}_4$ , ■ –  $\text{BaSO}_4$ .

Начальные размеры частиц, определяемые на анализаторе SALT 7101, для  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$  оказались равны 30 нм, 26 нм и 33 нм, соответственно. Начальные размеры частиц ( $D_0$ ), полученные из пересечения аппроксимирующих прямых с осью ординат (рис. 11), для  $\text{CaSO}_4$  и  $\text{BaSO}_4$  получились равными 33 нм и 28 нм соответственно, т. е. совпали с экспериментально найденными значениями  $D_0$  в пределах погрешности их определения. Для  $\text{SrSO}_4$  величина  $D_0$  оказалась завышенной (80 нм), что, по всей вероятности, обусловлено наблюдаемым (рис. 11,  $R^2 = 0,86$ ) разбросом экспериментальных точек.

В табл. 6 приведены размеры и кажущиеся константы скорости агломерации, полученные нами для всех изученных солей (карбонатов, сульфатов, фосфатов ЩЗМ).

Табл. 6. Размеры и кажущиеся константы скорости агломерации солей щелочноземельных металлов

Соли ЩЗМ	$\text{CaCO}_3$	$\text{SrCO}_3$	$\text{BaCO}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{SrSO}_4$	$\text{BaSO}_4$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$
$D$ , мкм (через 1 мин)	0,024	0,024	0,030	0,030	0,026	0,033	0,025	0,019	0,036
$D$ , мкм (через 25 мин)	23,5	16,5	5,5	10,6	8,0	6,0	14,0	6,8	5,8
$Q \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	38,4	27,5	22,6	24,5	23,4	23,1	23,6	24,5	24,0
$R^2$	0,96	0,91	0,97	0,95	0,86	0,97	0,94	0,94	0,93

Из приведенной таблицы следует, что применение ультразвука позволяет восстановить размер частиц в исходном диапазоне 19-36 нм, однако в течение 25 минут происходит агломерация и размер частиц достигает микронных размеров. Величина кажущейся константы скорости агломерации для  $\text{CaCO}_3$  оказалась самой высокой (табл. 6), что может быть объяснено возможностью данной соли кристаллизоваться в двух фазах (кальцит и ватерит) (см. ниже). Диапазон изменения  $Q$  остальных солей лежит в достаточно небольшом интервале от 22,6 до 27,5  $\text{мин}^{-1}$ . Следует отметить, что приведенные в табл. 6 значения кажущихся констант скорости агломерации существенно превышают значения  $Q$ , характеризующие скорости укрупнения соответствующих смесей (солей ЩЗМ и серы) (табл. 1). На основании данного факта можно сделать следующий вывод: присутствие серы в смеси мешает агломерации солей ЩЗМ.

Исходные размеры частиц карбонатов бария, кальция и стронция были установлены также при помощи зондового микроскопа (см. рис. 12). На всех рисунках четко видно, что наночастицы имеют квазисферическую структуру. Полученные снимки позволили установить, что средние размеры частиц карбонатов бария, кальция и стронция равны 30 нм, 24 нм и 24 нм, соответственно. Эти значения достаточно близки к значениям  $D_0$ , найденным с помощью лазерного анализатора SALT 7101.

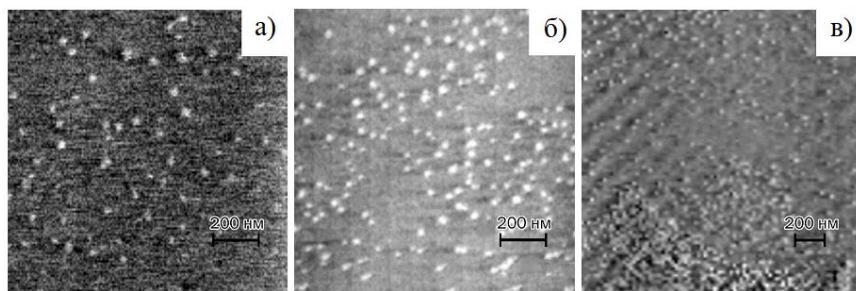


Рис. 12. Изображения карбонатов бария (а), кальция (б) и стронция (в), полученные с помощью зондового микроскопа.

Данные РФА и ИК-спектроскопии показали, что наночастицы карбонатов ЩЗМ соответствуют их устойчивым фазам – кальциту и ватериту ( $\text{CaCO}_3$ ), виттериту ( $\text{BaCO}_3$ ) и стронцианиту ( $\text{SrCO}_3$ ). Для сульфатов и фосфатов ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) также обнаружено формирование фаз, свойственных макромолекулярным фазам.

В настоящей работе соли щелочноземельных металлов, после процесса агломерации, были проанализированы с помощью электронного микроскопа. На рис. 13 представлены изображения агрегированных карбонатов кальция, стронция и бария. На рис. 13а видны игольчатые кристаллы

$\text{CaCO}_3$ , на рис. 13б и 13в отчетливо видно, что микронные частицы солей состоят из множества более мелких фрагментов.

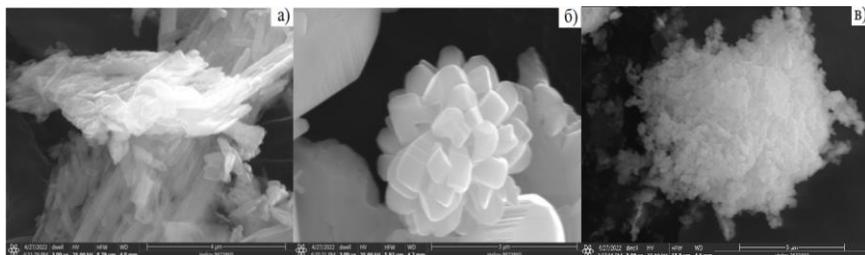


Рис. 13. Изображения карбонатов кальция (а), стронция (б), бария(в), полученные с помощью электронного микроскопа.

### Глава 5. Примеры практического применения исследуемых наноразмерных соединений

Сера по своей природе гидрофобное вещество. Для анализа на водоотталкивающие свойства порошок наноразмерной серы был спрессован, капля воды на этом образце показана на рис. 14а с краевым углом смачивания  $\approx 140^\circ$ . Был также спрессован серосодержащий наноккомпозит карбоната кальция – краевой угол смачивания капли воды на этом образце составил  $\approx 120^\circ$  (рис. 14б). Подобные высокие углы смачивания для капель воды на этих образцах указывают на супергидрофобные свойства смеси наноразмерной серы S и  $\text{CaCO}_3$ .

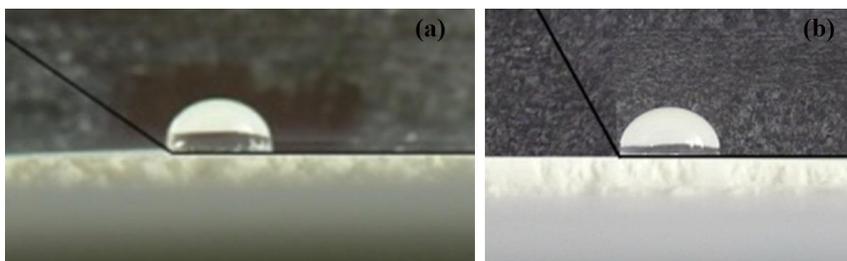


Рис. 14. Водоотталкивающие свойства спрессованных порошков из наноразмерной серы (а) и смеси серы и карбоната кальция (б).

Полисульфидные растворы кальция проявили себя как хорошие гидрофобизаторы неорганических пористых, в том числе строительных, материалов. Пропитка полисульфидным раствором материала с последующим высушиванием приводит к образованию на поверхности пор слоя из гидрофобных частиц серы, в результате чего материал приобретает водооттал-

квивающие свойства, что можно использовать для увеличения долговечности строительных материалов.

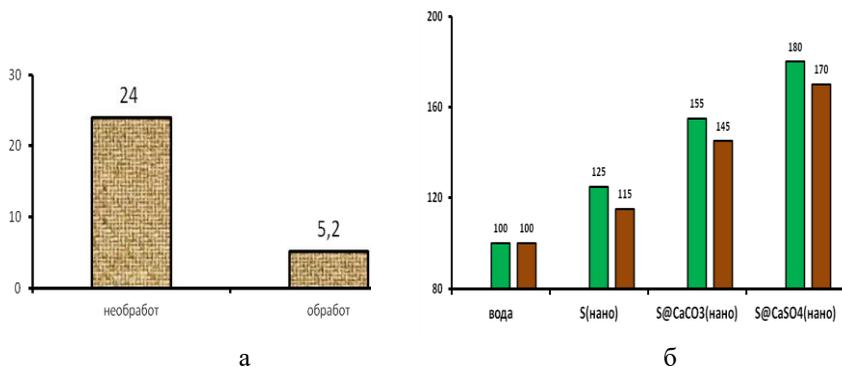


Рис. 15. Изменение коэффициента водопоглощения известняка (а) и величины побегов (■) и корешков (■) пшеницы (б) от обработки полисульфидом кальция.

В качестве примера можно привести обработку известняка (ракушечника) полисульфидом кальция, коэффициент водопоглощения которого снижается с 24,0% до 5,2% (см. рис. 15а), что обеспечивается заполнением пор смесью ( $\text{CaCO}_3 + \text{S}$ ). Необходимо отметить, что это свойство гидрофобности сохраняется в течение длительного времени даже в условиях постоянного присутствия воды. Наряду с полисульфидом кальция, продукты, полученные из него ( $\text{CaCO}_3 + \text{S}$ ), ( $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) (рис. 15б) проявляют ярко выраженные биологически-активные свойства: обработка ими семян пшеницы приводит к ускорению роста побегов на 40-80%.

### Закключение:

На основе предложенного в работе метода получены наночастицы серы и соли (карбонаты, сульфаты, фосфаты) ЦЗМ с использованием полисульфидных растворов. Установлены закономерности, по которым происходит агломерация полученных смесей. Установлено, что на стадии формирования образуются наночастицы в диапазоне 20-35 нм, которые в дальнейшем укрупняются по экспоненциальному закону до микронных размеров. Причем, процесс укрупнения зависит от температуры, концентрации использованной кислоты и наличия ПАВ. Полученные смеси наночастиц серы и солей ЦЗМ (карбонатов и сульфатов кальция) показали себя в качестве эффективных стимуляторов роста растений, а смесь наночастиц серы и карбоната кальция показала себя как эффективный гидрофобизатор строительных материалов.

## **Выводы:**

1. Предложен удобный способ получения наноразмерных смесей – карбонатов, сульфатов, фосфатов щелочноземельных металлов (кальция, бария, стронция) и серы, основанный на смешении растворов полисульфидов ЩЗМ и соответствующих неорганических кислот. Показана возможность разделения получаемых смесей на отдельные компоненты (соль ЩЗМ, сера).
2. Установлено, что агломерация наноразмерных смесей (солей ЩЗМ и серы) и отдельных компонентов (солей ЩЗМ, серы) протекает по экспоненциальному закону, что подтверждается хорошим спрямлением экспериментальных результатов в координатах следующего уравнения:  $\ln(D) = \ln(D_0) + Q \cdot \tau$ , где  $D$  и  $D_0$  – средние размеры частиц в моменты времени  $\tau$  и  $\tau = 0$ , соответственно;  $Q$  – кажущаяся константа скорости агломерации.
3. Найдено, что величина  $Q$  в процессе агломерации смесей (сульфатов, фосфатов ЩЗМ и серы) возрастает с увеличением концентраций соответствующих кислот и температуры. Обнаружено, что величина энергии активации ( $13,2 \pm 1,3$  кДж/моль), характеризующая процесс агломерации смесей (солей ЩЗМ и серы), не зависит от природы используемой соли.
3. Найдено, что применение неолола (ПАВ) приводит существенному снижению скорости агломерации наноразмерных смесей (солей ЩЗМ и серы). Установлена оптимальная концентрация неолола (0,5%), приводящая к самой низкой скорости агломерации исследуемых смесей. Превышение данной концентрации не приводит к дальнейшему уменьшению скорости укрупнения частиц.
4. Выявлено, что наночастицы серы, извлеченные из полисульфидных растворов, позволяют превращать пористые строительные материалы (бетон, кирпич и др.) в материалы, практически непроницаемые для воды (водопоглощение уменьшается в 5 и более раз), что позволяет повысить долговечность строительных материалов. Установлено также, что наноразмерные смеси ( $\text{CaCO}_3 + \text{S}$  или  $\text{CaSO}_4 + \text{S}$ ) оказывают положительное влияние на побеги и корешки растений, что позволяет рекомендовать их в качестве эффективных экологически безопасных стимуляторов их роста.

## **Список литературы:**

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2007. 336 с.
2. Nanochemistry: Synthesis, Characterization and Applications / Sharma A., Oza G., eds. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2023. 426 p.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих научных работах:**

*В ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:*

1. Массалимов И.А., Кинетика роста наночастиц серы при их осаждении из водных растворов полисульфида кальция / Массалимов И.А., Мас-

- салимов Б.И., Ахметшин Б.С., Урукаев Ф.Х., // Журнал физической химии. – 2024. – Т. 98, № 1, - С. 177-191.
2. Массалимов И.А., Гидрофобизация бетона и газобетона пропиткой полисульфидом кальция / Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н., Мустафакулов Ш.С., Мустафин А.Г. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2024. – Т. 16, № 2. – С. 140-151.
  3. Массалимов И.А., Преобразование отходов добычи известняка-ракушечника пропиткой полисульфидными растворами / Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Урукаев Ф.Х., Буркитбаев М.М. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2020. – Т. 12, № 2. – С. 77-83.
  4. Массалимов И.А., Долговременная защита строительных конструкций с использованием наноразмерных покрытий на основе серы / Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Урукаев Ф.Х., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. – 2019. – Т. 11, № 3. – С. 276-287.
  5. Массалимов И.А., Совместное осаждение из растворов полисульфидов нанокompозитов на основе коллоидных частиц серы и карбонатов щелочноземельных металлов / Массалимов И.А., Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С., Мустафин А.Г., Буркитбаев М.М., Шалабаев Ж.С., Урукаев Ф.Х. // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80, № 4. – С. 424-434.  
*В рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации:*
  6. Массалимов И.А., Химическое осаждение наночастиц серы в водно-органических средах/ Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Массалимов Б.И., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 75, № 8. – С. 48-59.
  7. Массалимов И.А., Формирование наноразмерных покрытий из наночастиц серы на поверхностях различной природы / Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Ханова А.Д., Хисматуллин И.Ф., Буркитбаев М.М., Урукаев Ф.Х. // Башкирский химический журнал. – 2019. - Т. 26, № 2. – С. 16-24
  8. Мухамедзянова А.А., Особенности выделения наночастиц серы из водного раствора полисульфида кальция при осаждении органическими кислотами / Мухамедзянова А.А., Ахметшин Б.С., Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Хисматуллин И.Ф., Ханова А.Д. // Вестник Башкирского университета. – 2019. – Т. 24, № 4. – С. 858-864.
  9. Массалимов И.А., Получение наночастиц серы в реакции тиосульфата натрия с одно- и двухосновными кислотами в области низких концентраций и изучение их антифунгальной активности / Массалимов И.А.,

- Берестова Т.В., Ахметшин Б.С., Садигов Э.И., Мустафин А.Г. // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 54, № 5. – С. 74-81.
10. Массалимов И.А., Структурные и термодинамические характеристики механически обработанной серы / Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Хусаинов А.Н. // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 50, № 6. – С. 56-60.
  11. Массалимов И.А., Получение дисперсных неорганических веществ с высоким энергосодержанием механической обработкой / Массалимов И.А., Шаяхметов А.У., Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С. // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20, № 3. – С. 132-134.  
*В рецензируемых научных журналах, входящих в РИНЦ*
  12. Массалимов И.А., Антифунгальные свойства наночастиц серы и ее значение в современном растениеводстве / Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Мустафин А.Г., Буркитбаев М.М., Уракаев Ф.Х. // Принципы экологии. – 2022. - № 1 (43). – С. 74-81.
  13. Массалимов И.А., Антифунгальное воздействие наночастиц серы на фитопатогенные грибы / Массалимов И.А., Ахметшин Б.С., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г. // Успехи медицинской микологии. – 2021. – Т. 22. – С. 73-80.
  14. Фархутдинов Р.Г., Влияние обработок препаратом на основе полисульфида кальция на всхожесть семян и урожайность растений пшеницы. / Фархутдинов Р.Г., Федяев В.В., Ахметшин Б.С., Гарипова М.И., Уфимцева М.Г. // Аграрный вестник Урала. – 2020. - № 4 (195). – С. 38-46.
  15. Мухамедзянова А.А., Получение наночастиц серы осаждением кислотами из водного раствора полисульфида кальция / Мухамедзянова А.А., Ахметшин Б.С., Массалимов И.А., Хисматуллин И.Ф. // Доклады Башкирского университета. – 2019. – Т. 4, № 6. – С. 576-581.
  16. Массалимов И.А., Фунгицидные свойства полисульфида кальция / Массалимов И.А., Ярмухаметова И.А., Ахметшин Б.С., Самсонов М.Р. // Защита и карантин растений. – 2018. - № 10. – С. 27-28.  
*Свидетельства о регистрации электронных ресурсов, патентов*
  17. Массалимов И.А., Способ безотходного производства композиции полисульфида кальция. / Ахметшин Б.С., Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Мустафин А.Г., Мустафакулов Ш.С., Хусаинов А.Н. // Патент № 2815352. Оpubл. 17.05.2023. Заявка № 20233112820.