

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ,
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 546.22;162.25;546.13;546.571;546.05;53.091

КИНЕТИКА РОСТА НАНОЧАСТИЦ СЕРЫ
ПРИ ИХ ОСАЖДЕНИИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИСУЛЬФИДА КАЛЬЦИЯ

© 2024 г. И.А. Массалимов ^{а,*}, Б.С. Ахметшин ^а, Б.И. Массалимов ^б, Ф.Х. Уракаев ^{с,**}

^а Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

^б Физический институт имени П.Н. Лебедева, Москва, Россия

^с Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: ismail_mass@mail.ru

**e-mail: urakaev@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023

После доработки 25.07.2023

Принята к публикации 28.07.2023

Растворы полисульфида кальция, приготовленные из механоактивированной серы, использованы для химического осаждения наночастиц серы (наносера) в водной среде и на разные подложки. Осажденные наночастицы были охарактеризованы с помощью лазерного анализатора размера частиц, рентгеновской дифракции, оптической микроскопии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии. Установлено, что из полисульфида кальция в водной среде синтезируется орторомбическая фаза наносеры сферической морфологии со средним размером 20 нм, которая укрупняется со временем до микронных размеров со скоростью, которая увеличивается с ростом температуры. Впервые установлены кинетические закономерности роста наносеры. Обнаружено, что при осаждении на стеклянную подложку раствора полисульфида кальция наблюдается равномерное распределение наносеры в виде капель со средним размером 2 мкм, которые по мере высыхания преобразуются в кристаллы. Пропускание углекислого газа через раствор полисульфида кальция приводит к со-осаждению нанокompозита серы с карбонатом кальция в фазах кальцита и витерита. При обработке пористой поверхности газобетона наносерой образуется устойчивое покрытие из гидрофобной серы, которая препятствует проникновению воды вглубь материала.

Ключевые слова: сера, полисульфид кальция, карбонат кальция, наночастицы, кинетика роста, нанокompозиты, биологические и гидрофобные свойства.

DOI: 10.31857/S0044453724010179, EDN: SESZYW

Элементарная сера является одним из наиболее используемых в современной промышленности химических продуктов, и применяется в различных товарных формах: техническая, комовая, измельченная, черенковая, чешуированная, полимерная, механоактивированная, смачивающийся 80%-ный порошок, гранулированная и т.д. [1]. В настоящее время в мире имеет место переизбыток производства серы, обусловленный сероочисткой нефти и газа в виде крупномасштабных бросовых отходов так называемой нефтегазовой серы [1–6]. Поэтому востребована задача утилизации избыточной серы в продукты с повышенной добавленной стоимостью [7]. С учетом быстрого роста числа работ по получению и применению наночастиц серы (наносера [8–12]) одним из перспективных направлений могло бы

стать применение наносеры [8–28] с более яркими противомикробными [10–12, 18, 19, 21–28] и гидрофобными [10, 15, 16, 18, 20, 23, 25] свойствами, чем у серы, например в медицине, сельском хозяйстве и стройиндустрии. Основными параметрами нанокристаллов являются морфологические, размерные и структурно-фазовые характеристики, что и составляет предмет их исследования. В то же время динамике их изменения в зависимости от окружающих условий уделяется намного меньше внимания. Это и будет ключевой темой данной статьи, и вот что пока известно.

Результаты исследований методов получения наносеры до 2014 года в водных средах и микроэмульсиях, их размеры и методы получения систематизированы и сведены в таблицу в работе [29], и с тех пор появилось много работ по синтезу

¹ Материалы XV симпозиума с международным участием. Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

наносеры с применением тиосульфата натрия, полисульфидов и сероводорода. Также появились работы типа [27, 28] по использованию выделенных из растений экстрактов для изучения антимикробных и противогрибковых свойств наносеры (глобулы 55 нм). Авторы [23] предложили метод одновременного со-осаждения двух типов наночастиц: серы и карбонатов щелочноземельных металлов из полисульфидных растворов с последующим акцентом на изучение биологических свойств нанокмполитов. В [30] наносеру из тиосульфата натрия осаждали водным раствором соляной кислоты в присутствии и отсутствии экстракта чеснока и обнаружили, что размер частиц серы 70 нм без экстракта существенно уменьшается до 55 нм с экстрактом. В [31] представлен электрохимический метод получения наносеры из тиосульфат-иона с регулированием размера частиц путем варьирования начальной концентрации тиосульфата, что дало возможность получить наносеру в интервале 35–65 нм. В [32] из раствора серы в органическом растворителе с применением микроволнового излучения была выделена наносера разных размеров, наименьшие из которых находились в интервале 25–30 нм. В обзорной статье [33] наносера была синтезирована с использованием H_2S (5–15 нм), тиосульфата натрия (≈ 30 нм), полисульфида натрия (≈ 20 нм). В работе [34] обнаружено, что полученные из $Na_2S_2O_3$ стабилизированные полимерами орторомбическая (≈ 10 нм) и моноклинная (≈ 15 нм) наносера из-за высокой стабильности нашли применение в качестве антимикробного препарата. В [35] из тиосульфата натрия реакцией с соляной кислотой в присутствии тетраоктиламмония в качестве ПАВ была получена наносера 2–9 нм орторомбической структуры, а размеры наносеры регулировали температурой и стабилизаторами. В [36] получена наносера с размерами ≈ 40 нм подкислением тиосульфата натрия щавелевой кислотой и добавкой растительных ПАВ для обработки побегов и корней томатов с констатацией, что при определенной концентрации наносеры происходит существенное ускорение роста растений. В [37] приготовлена наносера 10–70 нм с использованием $Na_2S_2O_3$, HCl и хитозана как защитного покрытия, приводящего к существенному уменьшению размеров наносеры. В [38], при использовании тиосульфата натрия, была получена наносера 5–50 нм, а в [39] осуществлен синтез наносеры с размером ≈ 6 нм.

Упомянутые в [28, 30, 36, 40, 41] исследования привлекают внимание тем, что они относятся к «зеленой химии». В [40] синтезировали наносеру с размерами в диапазоне 5–100 нм в присутствии водного экстракта стручков софоры японской, а в [41] — наносеру ≈ 50 нм с применением водного экстракта кожуры граната. В [42] наносера 20–70 нм была получена по реакциям из полисульфида натрия, а 10–100 нм — из по-

лисульфида аммония. Наносера сферической формы с размером 50–110 нм была успешно получена из водного раствора $Na_2S_2O_3$ [43], а наносера 65–70 нм была приготовлена подкислением раствора $Na_2S_2O_3$ лимонной кислотой с использованием экстракта листьев *Syzygium cumini* в качестве стабилизатора [44]. В [45] экологически безопасным методом с применением полисульфида натрия и серной кислоты в среде экстракта медицинских трав (индийской сирени, катарантуса, манго и ашока) получена наносера 70–80 нм, а в [46] из $Na_2S_2O_3$ в среде экстракта из фрукта *Albizia julibrissin* приготовлена наносера 10–100 нм со средним размером ≈ 20 нм. В [47] синтезирована наносера в диапазоне от 5 нм до 80 нм реакцией $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ и HCl с использованием экстракта листьев *A. Altissima*, а в [48] реакцией $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$ и лимонной кислоты с применением экстракта листьев *F. Bengalensis* получили наносеру 2–15 нм со средним размером ≈ 5 нм. Отметим и механохимический путь получения наносеры разбавлением конечным нецелевым продуктом механолиза системы $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O - C_4H_6O_4$ (янтарная кислота)– Na_2SO_3 (разбавитель) [8], в котором исходный размер наносеры ≈ 70 нм укрупнялся в водном растворе до ≈ 300 нм.

Из вышеприведенного обзора виден большой интерес к изучению наносеры, что обусловлено рядом ее (и самой серы) уникальных прикладных свойств [7, 10, 14, 16, 25]. В публикациях авторов [23, 29] изучено образование (≈ 20 нм) и укрупнение со временем (до ~ 1 мкм) частиц серы в водных растворах полисульфидов. Однако в них не была исследована кинетика роста наносеры, изменение скорости ее роста от температуры и характер распределения частиц наносеры по размерам при их нанесении на различные поверхности. В связи с этим цель данной работы — восполнить этот пробел. При получении растворов полисульфида кальция (CaS_n) использовалась механически активированная сера, приводящая к увеличению ее реакционной способности и способствующая получению более концентрированных растворов и уменьшению количества отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Элементная сера (ГОСТ 127.4-93) с массовой долей серы 99.98% была приобретена в АО «Лен-Реактив» (Санкт-Петербург, Россия), а окись кальция (ГОСТ 8677-76) с массовой долей основного вещества — в ООО «Гранхим» (Челябинск, Россия). Сульфанол порошок (ТУ 20.41.20-135-07510508-2020) — анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) алкилбензолсульфонат натрия (LAS), с массовой долей LAS не менее 80%, был куплен у ООО ТК «Фортис» (Дзержинск,

Россия). Для синтеза раствора полисульфида кальция применяли дистиллированную воду. Осадок нанокompозита, образующийся при пропускании через раствор полисульфида кальция углекислого газа, собирали на фильтре и промывали дистиллированной водой, а на финишной промывке порошков серы и карбоната кальция применяли изопропиловый спирт ($\geq 99.7\%$, ГОСТ 9805-84). Для тестирования гидрофобных свойств растворов полисульфида кальция был использован газобетон (ячеистый бетон автоклавного твердения), изготовленный по ГОСТ 31360-2007 РФ плотностью 0.673 кг/м^3 , а для анализа распределения частиц по размерам применялись предметные стекла ООО «СТЕКЛОМЕД» (Клин, Россия).

Синтез раствора полисульфида кальция

Исходным материалом была измельченная в промышленной роликовой мельнице комовая сера с размерами частиц 10–200 мкм (средний размер — 40 мкм), см. кривую (○) на рис. П1 (Приложение). Однако синтез полисульфида кальция с этой серой был замедленным и осложнялся увеличением содержания исходных и побочных реакционных продуктов. Поэтому было исследовано влияние дополнительной механической обработки серы в шаровой мельнице LE-101 и центробежной мельнице Alpine Z-160. LE-101 — обычная вращающаяся с частотой 90 об./мин шаровая мельница, применялась в исполнении фарфоровой фурнитуры с емкостью барабана 5 л, шаровая загрузка (диаметр шаров $\approx 1 \text{ см}$) составляла 1 кг, навеска исходной серы составляла 100 г, а с 5%-ным содержанием диспергаторов — 95 г.

В отличие от дезинтегратора, в Alpine Z-160 вращается только один ротор с фиксированной частотой 18000 об./мин, что при радиусе внешнего ряда зубьев 0.08 м соответствует максимальной относительной скорости соударений обрабатываемых частиц с зубьями около 300 м/с. При измельчении порошок исходной серы подавался дозатором равномерно со скоростью 30 г/мин. Кратность обработки образцов N связана с продолжительностью механической обработки τ на Alpine Z-160 соотношением $\tau \approx 0.01 N$, где N — безразмерная кратность обработки, а τ — время обработки в секундах.

При измельчении в шаровой мельнице для предотвращения слипания частиц серы использовали различные виды диспергаторов: арабиногалактан, аэросил, каолин, крахмал. Было установлено (рис. П1), что самый лучший результат получается при обработке серы в течение 30 минут с добавкой аэросила А-175 в концентрации 5 мас.%, позволившей достигнуть распределения частиц на кривой (□5, рис. 1) со средним размером 8 мкм. Наилучший результат при измельчении в центробежной мельнице был получен после двукратного пропускания серы ($N = 2$), показанного на рис. 1, кривая (△3). При этом образуются две фракции — мелкая (20 мас.%) в диапазоне 60–110 нм и крупная фракция 1–50 мкм. Дальнейшее увеличение кратности обработки приводит к слипанию частиц серы и увеличению их размеров (см. кривые ▲4, □5).

Именно эта (бимодальная с распределением частиц по размерам) сера применялась для

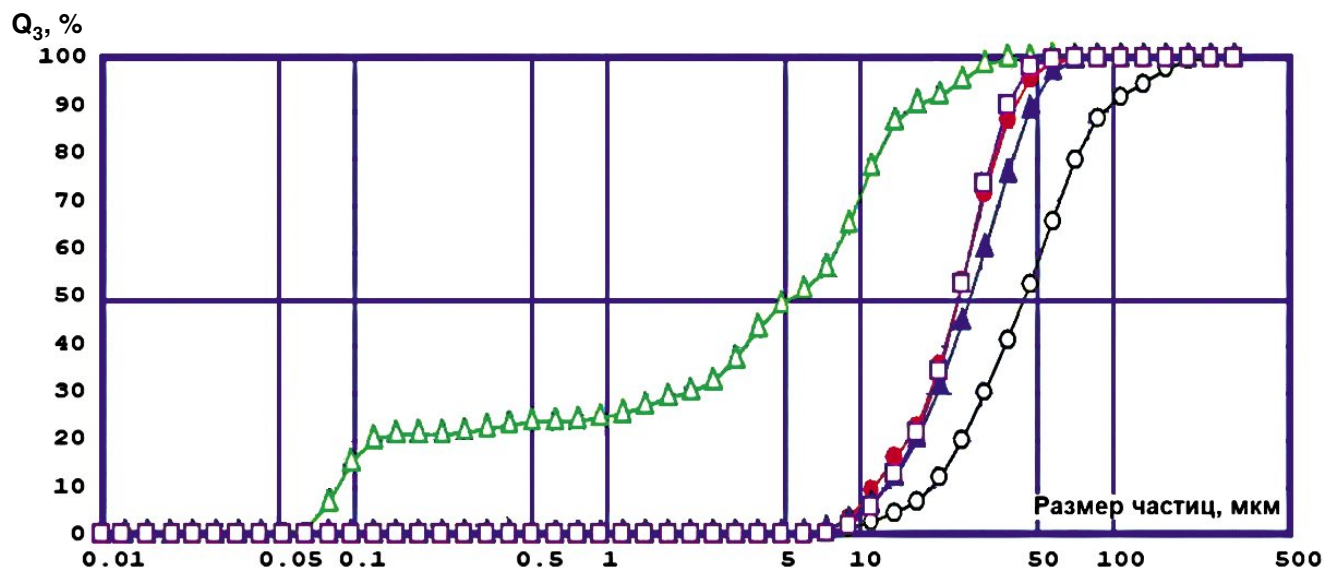


Рис. 1. Кривые интегрального распределения частиц серы по размерам после измельчения в центробежной мельнице: ○1 — исходная кривая; ●2 — после однократного измельчения; △3 — после двукратного измельчения; ▲4 — после трехкратного измельчения; □5 — после четырехкратного измельчения.

получения рабочего раствора полисульфида кальция. Синтез проводился по следующей схеме. В колбу объемом 2 литра, снабженную обратным холодильником и абсорбером сероводорода, заливали 0.850 л воды и нагревали ее до 50°C. Затем при постоянном перемешивании вносили в колбу 200 г серы (S) и 100 г окиси кальция (CaO). Нагрев продолжали до 90°C. Через 1 ч реакционная смесь начинала менять цвет со светло-желтого до бурого. Колбу выдерживали при 90°C еще 20 мин. Затем выключали мешалку и нагрев, а смесь оставляли остывать. После остывания раствор декантировали от осадка. При применении двукратно активированной на Alpine Z-160 серы объем декантированного раствора полисульфида кальция составлял ≈ 650 мл, с $\text{pH} \approx 10.5$ и плотностью ≈ 1.26 г/см³. В целом растворы полисульфида кальция, как и в нашем случае, вишневого цвета и оптически прозрачны (рис. П2а).

Характеристика серосодержащих образцов

До изучения процесса образования наносеры и измерения ее размера в раствор полисульфида кальция вносили ПАВ сульфанол в количестве, необходимом для получения его концентрации в растворе 0.5 мас.% с целью стабилизации размеров наночастиц. Полученный модифицированный раствор разбавляли водой в 100 раз (1 мл раствора вносили в 99 мл воды) и тотчас шприцем вводили его непосредственно в кювету анализатора объемом 28 мл. Измерения интегрального и дифференциального распределения частиц серы по размерам производили на лазерном анализаторе Shimadzu SALD-710, который позволяет регистрировать изменения распределения частиц в диапазоне от 10 нм до 300 мкм в режиме реального времени каждые 5 с и снабжен ультразвуковой приставкой для определения устойчивости частиц в жидких средах.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре MiniFlex-600 (Rigaku, Япония) с применением медного излучения с длиной волны $\lambda = 0.15405$ нм и программ определения соотношений фаз в многофазных образцах.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили в атмосфере азота на приборе DSC 1 МЕТТЛЕР ТОЛЕДО при скорости нагрева 10 К/мин.

Для определения размеров и формы микро- и/или нано-размерных частиц применялся прибор FEI Helios 660 – сканирующий электронный микроскоп (СЭМ). Для проведения СЭМ-снимков образцы порошков наносились на подложки из хастеллоя с приклеенным на них токопроводящим скотчем с последующим нанесением слоя титана толщиной ≈ 15 нм магнетронным распылением при давлениях не выше 10^{-2} торр.

Ультрафиолетовый спектр (УФ-спектр) растворов снимали на двухлучевом спектрометре Shimadzu UV-2600, который позволяет производить измерения в спектральном диапазоне 185–900 нм. При определении абсолютных значений содержания серы из УФ-спектров использовались перекрестные калибровочные данные, полученные с помощью атомно-эмиссионного спектрометра Shimadzu ICPE solution для ICPE-9000 с применением стандартных растворов серы производства High-Purity Standards (США) с пределом обнаружения серы при измерении 0.00001 мас.%.

Анализ распределения частиц твердой фазы по размерам, образующимся при нанесении раствора полисульфида кальция на стеклянную поверхность, проводился с применением оптического микроскопа «МИКМЕД-5».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

РФА и ДСК образцов серы

Данные РФА и ДСК показали, что в процессе обработки серы в центробежной мельнице не только происходит быстрое измельчение частиц, но также наблюдаются и существенные изменения ее структурных и термических характеристик. Основным параметром, характеризующим отклонения кристаллической решетки от идеального порядка, является интегральная ширина линий. Существенное изменение ширины линий в результате механической обработки серы можно заметить по высоте отражений даже на обзорной рентгенограмме (рис. 2). Уширение линий заметно, если анализировать отдельные линии, например (135) на рис. 3, (313) и (026) на рис. П3а, б. Видно, что ширина этих линий в результате двукратной обработки на Alpine Z-160 увеличивается в ≈ 1.5 раза. По формуле Дебая – Шеррера $D = n \lambda / (\beta \cos \theta)$, где λ — длина волны медного излучения дифрактометра, θ — угол рассеяния отражения с физическим уширением β , а n — коэффициент, близкий к единице (в предположении сферической симметрии области когерентного рассеяния он равен 1). Можно дать оценку размера кристаллитов серы D по данным рис. 3 и рис. П3а, б для линий: (135)—134 нм; (026)—40 нм; (313)—143 нм. При этом микродеформации ε (микроискажения решетки серы), оцененные по известной формуле $\beta(2\theta) = 4 \varepsilon \tan \theta$ для линии (135), достигают величины 0.13% (рис. П4а).

Известно, что в процессе механической обработки в мельницах происходит накопление энергии в частицах порошка, облегчающее протекание твердофазных и других процессов с участием активированных материалов. На кривой ДСК для исходного порошка серы (1 на рис. П5) расположено три эндотермических эффекта, первый из которых соответствует структурному

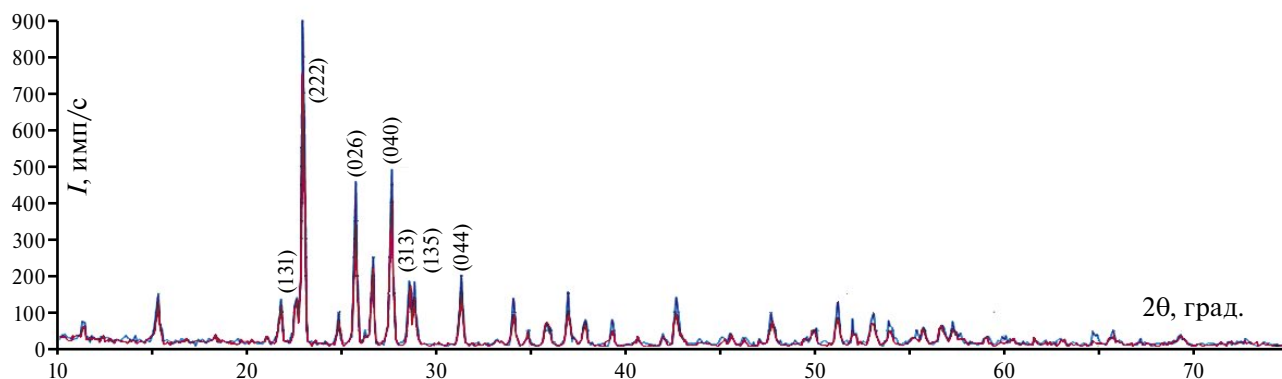


Рис. 2. Рентгенограммы исходной серы (светло-синяя линия, 1) и двукратно обработанной в центробежной мельнице (темно-красная линия, 2).

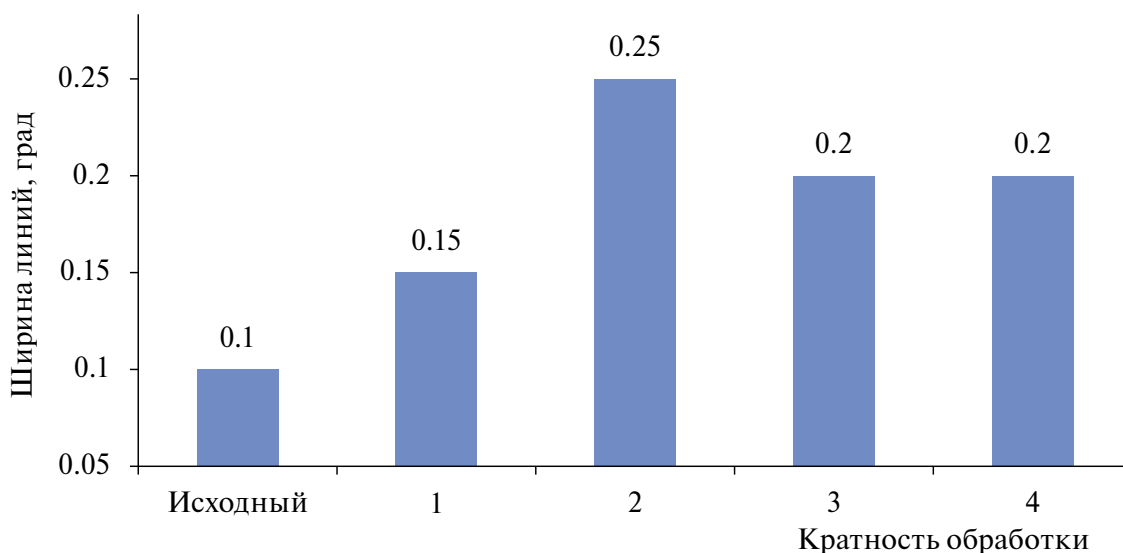


Рис. 3. Зависимость интегральной ширины линии (135) серы от кратности обработки в центробежной мельнице.

($E_{\text{стр}}$) переходу серы из решетки орторомбической симметрии α -S в моноклинную β -S (интервал температур — 104–118°C), второй — плавлению ($E_{\text{плав}}$) серы (интервал температур — 119–133°C), а третий в интервале 170–206°C отвечает полимеризации ($E_{\text{пол}}$) серы. Из сравнения данных ДСК для исходной (1) и двукратно активированной серы (2 на рис. П5), для которой на рис. 1, (кривая Δ 3) наблюдались наименьшие размеры частиц, а на рис. 3 максимальные значения уширения линии (135), следует, что тепловой эффект $E_{\text{стр}}$ практически не меняется, а величины $E_{\text{плав}}$ и $E_{\text{пол}}$ уменьшаются на $\approx 15\%$. Еще более интересно сравнение кривой ДСК для наночастиц серы (3 на рис. П5) с таковыми для исходного (1) и активированного (2) образца серы. В этом случае величины $E_{\text{стр}}$ и $E_{\text{плав}}$ превышают такие же значения для исходного образца на $\approx 15\%$. Это обусловлено тем, что наносера

имеет более совершенную кристаллическую структуру и для ее трансформации требуется большая энергия. В то же время для наносеры $E_{\text{пол}}$ уменьшается в 2.6 раза по сравнению с (1), а сам процесс в (3) сдвигается на 15°C в сторону низких температур [8].

Исследование серосодержащих образцов методами СЭМ и УФ-спектроскопии

Типичный СЭМ-снимок частиц серы, выделенных и высушенных из гидрозолей серы (рис. П26) приведен на рис. 4а. Видно, что частицы имеют округлую форму в интервале размеров от 50 нм до 1 мкм и представляют собой суперпозицию микронных частиц и наночастиц. Присутствие больших размеров частиц серы обусловлено их укрупнением в процессе подготовки подложек для СЭМ-измерений.

Определять присутствие частиц серы в жидких средах (рис. П2в) и их концентрацию также можно по УФ-спектрам коллоидных растворов [49]. Для того чтобы установить, происходит ли процесс образования частиц серы в разбавленном водой рабочем растворе полисульфида кальция, был приготовлен набор проб водных растворов с разной концентрацией полисульфида и были сняты их УФ-спектры (рис. 4б). В исходном растворе ионы полисульфида S_n^{2-} под действием УФ-облучения сохраняются, и спектрометр детектирует кривую с индексом «0», соответствующую спектру исходного полисульфида кальция. Переход полисульфид-ионов S_n^{2-} в молекулу S_8 сопровождается появлением в УФ-спектрах водных растворов новых колебаний серы. Визуально процесс образования гидрозоль серы сопровождается помутнением раствора, что в УФ-спектрах начинает проявляться при более чем 100-кратном разбавлении водой, и дает два характерных пика: при $\lambda = 225$ нм и $\lambda = 385$ нм. При оценке абсолютных значений содержания серы в водном растворе для одних и тех же растворов получали данные УФ-спектрометра и нормировали их с помощью спектрометра Shimadzu ICPE-9000. Далее на рис. 4б мы наблюдаем кривые: 1 — соответствует УФ-спектру серы в концентрации ≈ 0.7 г/л; 2 — УФ-спектр серы в концентрации ≈ 0.4 г/л; 3 — УФ-спектр для концентрации ≈ 0.04 г/л; 4 — УФ-спектр для ≈ 0.02 г/л. Минимальная концентрация серы, которую экспериментально можно обнаружить с помощью данного УФ-спектрометра, равна 0.002 г/л. Присутствие же особенностей на УФ-спектрах может служить индикатором

наличия элементарной серы в растворах. УФ-спектроскопию можно использовать для определения малых количеств серы в любых растворах, в том числе для серы в разных средах и для любых частиц, выделенных из тиосульфата натрия, полисульфидов кальция, натрия и др. [37, 48].

Кинетика укрупнения наносеры при осаждении из раствора полисульфида кальция

Как правило, синтез полисульфида кальция в системе $S-CaO-H_2O$ осуществляется при атмосферном давлении и температуре $100^\circ C$. Было установлено, что механическая активации серы не только в разы ускоряет процесс получения полисульфида кальция, но и позволяет существенно повысить выход целевого продукта реакции CaS_n ($n=2-6$ [50]) с увеличением его концентрации, которая напрямую связана с плотностью раствора. При этом уменьшается и количество исходных и побочных реакционных продуктов как в осадке, так и в растворе. Как подтверждение дадим сравнительные характеристики синтеза растворов полисульфида кальция из исходной серы и таковой, пропущенной 1 и 2 раза через центробежную мельницу на рис. П4: а — рост микроискажений решетки с 0% до 0.13% указывает на увеличение реакционной способности активированной серы; б — количество отходов уменьшается с 35% до 2%; в — плотность раствора возрастает с 1.10 до 1.24 г/см³; г — время синтеза сокращается с 8 до 2 ч, и это происходит при уменьшении температуры процесса с рекомендуемых 100 до $90^\circ C$.

При разбавлениях водой более чем в 100 раз прозрачный рабочий раствор полисульфида

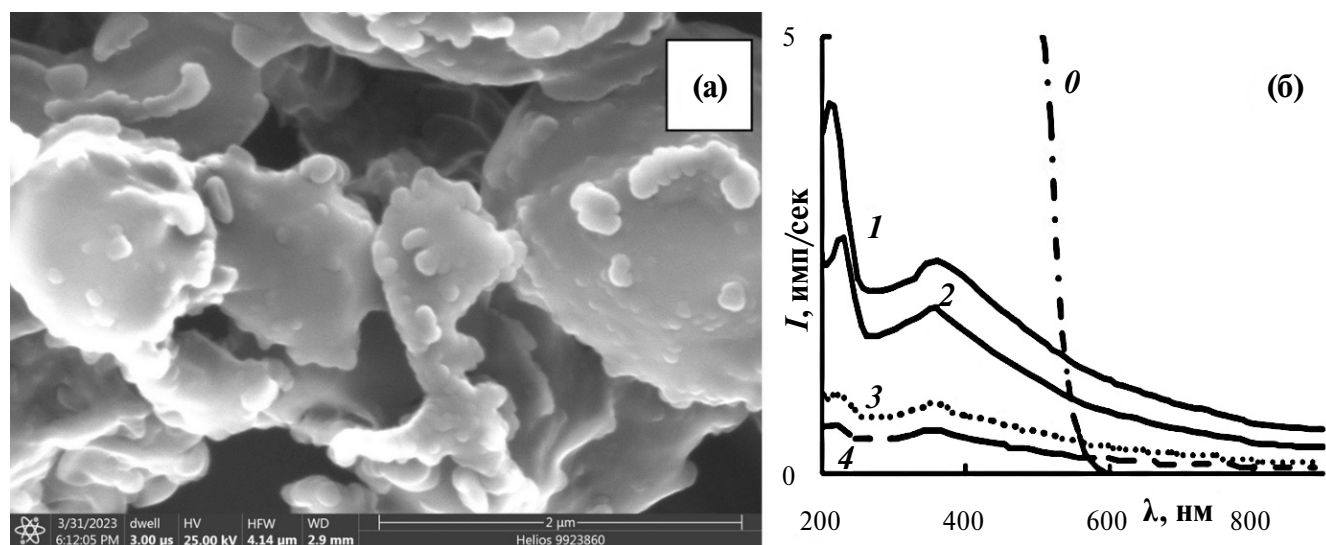


Рис. 4. СЭМ-снимок частиц порошка из гидрозолей серы (а) и УФ-спектры частиц серы в разбавленных водных растворах (б): 0 — исходный полисульфид кальция, 1 — концентрация серы в растворе 0.7 г/л, 2 — 0.4 г/л, 3 — 0.04 г/л, 4 — 0.02 г/л.

кальция (рис. П2а) с 0.5% содержанием ПАВ сульфоната мутнеет с образованием гидрозоля серы. На рис. П2б показано начало появления гидрозоля серы, завершающееся образованием непрозрачной коллоидной раствор-суспензии на рис. П2в. Сразу после добавления 1 мл рабочего раствора с 0.5% содержанием ПАВ в 99 мл воды начинается формирование наноразмерных частиц серы, которые со временем укрупняются [29]: размер первоначальных частиц располагается в интервале 10–50 нм (средний же размер частиц составляет ≈ 20 нм); со временем в течение 1 ч эти частицы дорастают до 1–50 мкм при среднем размере ≈ 10 мкм.

Это происходит и в нашем случае на рис. 5, где даны распределения по размерам в момент образования частиц и завершения процесса их укрупнения при комнатной температуре ($\approx 25^\circ\text{C}$): сначала формируются частицы ≈ 20 нм в диапазоне 10–40 нм; затем со временем они укрупняются и через 100 минут достигают размера ≈ 20 мкм в диапазоне 5–60 мкм, и дальнейший рост прекращается. Если образовавшиеся крупные частицы ≈ 20 мкм обработать ультразвуком, то они распадаются на исходные наноразмерные частицы ≈ 20 нм. Следовательно, укрупнение частиц серы происходит путем слияния первичных наночастиц. Можно проследить процесс укрупнения размеров частиц D от времени наблюдения t . На рис. 6 приведены такие зависимости для трех температур. На всех трех кривых размеры зависят от времени экспоненциально, а значения размеров меняются в нанометрах от 10 до 10^4 . Причем значения этих функций сильно зависят не только от времени наблюдения, но и от температуры. При повышенных температурах (50 и 75°C) значения функций быстро принимают большие значе-

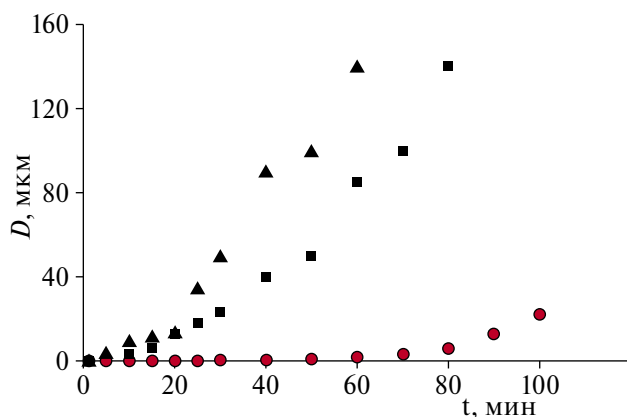


Рис. 6. Зависимости размеров частиц серы от времени, полученные при разных температурах: $\bullet$ 1 – при 25°C ; $\blacksquare$ 2 – при 50°C ; $\blacktriangle$ 3 – 75°C .

ния, связанные с ускорением укрупнения частиц. В диапазоне изменения величин трудно показать все три функции на одном графике. Поэтому эти три зависимости на рис. 6 мы представляем в диапазоне от 0 до 160 мкм, дающем возможность наблюдать все три зависимости.

Исследовать их в таком виде трудно, поэтому мы построили логарифмическую зависимость $\ln(D)$ от времени t (рис. 7). Полученные три новые зависимости аппроксимируются линейной функцией с разными наклонами, отвечающими разным скоростями укрупнения или изменения размера частиц $D(t) = D_0 + \text{tg}(\alpha) t$, где t — время наблюдения, D_0 — начальный размер, с которого начинается измерение, α — угол наклона линии тренда, а тангенс α — логарифм натуральный скорости укрупнения V . При построении этих логарифмических зависимостей необходимо учесть

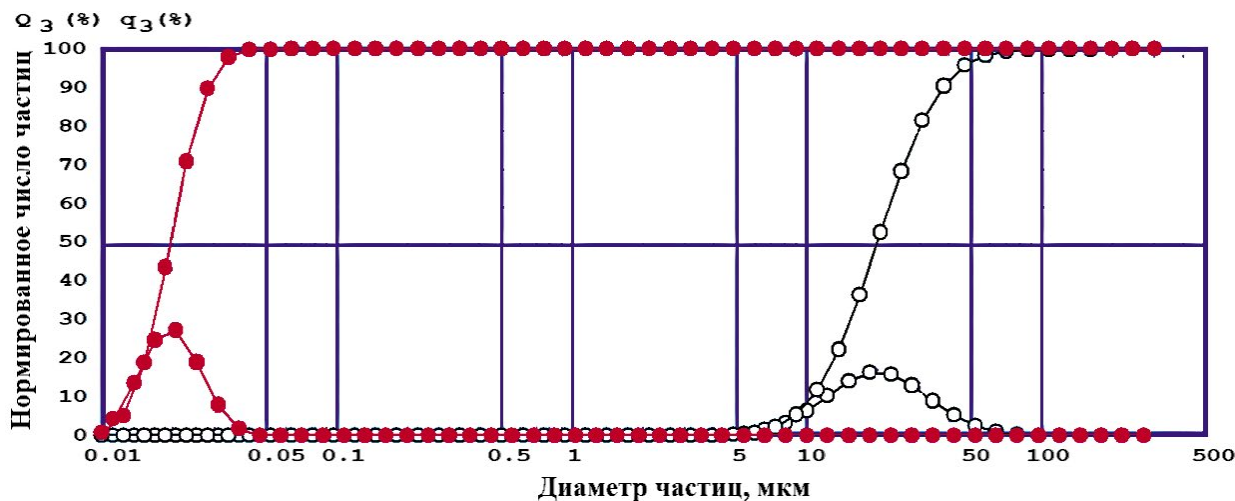


Рис. 5 Интегральное и дифференциальное распределение частиц серы в суспензии при 25°C в разные промежутки времени: ($\bullet$ 1) — в момент образования, ($\circ$ 2) — через 100 мин.

тот факт, что при температуре 25°C зависимость от времени наблюдения размеров частиц от нуля до 60 мин мала. Поэтому мы их при построении зависимостей на рис. 7 не учитываем и строим зависимость для 25°C со времени, равного 60 мин. Таким образом, учитывая экспоненциальную зависимость процесса укрупнения частиц при анализе последней, на рис. 6 мы обрезаем функции сверху, чтобы показать все три функции (показываем зависимости размеров от времени от 0 до 160 мкм), а на рис. 7 обрезаем снизу (приводим зависимости при 25°C для интервала времени наблюдения от 60 мин до 100 мин).

Укрупнение идет непрерывно со времени формирования частиц при комнатной температуре эксперимента, скорость укрупнения размера частиц равна $V \approx 0.2$ нм/мин при $D_0 \approx 20$ нм, а линейная функция определяется с фактором достоверности $R \approx 0.99$ (рис. 7). При 50°C скорость $V \approx 0.27$ нм/мин при $D_0 \approx 40$ нм и $R \approx 0.92$, а при 75°C с $V \approx 0.5$ нм/мин при $D_0 \approx 100$ нм и $R \approx 0.89$. Размер частиц серы D с ростом температуры увеличивается, причем возрастают и первичные размеры D_0 , и размер частиц D после завершения стадии укрупнения. Линейные функции на рис. 7 указывают, что чем больше температура, тем больше отклонения зависимости логарифма $D(t)$ от линейности.

Приведенные на рис. 7 результаты соответствуют данным [51] в плане зависимости размеров наносер от времени и температуры. Описание результатов укрупнения частиц можно объяснить теорией созревания по Освальду [51, 52], где кинетика роста частиц описывается уравнением $D(t) = D_0 + k t^{1/n}$. Здесь $D(t)$, размер частиц в момент времени t , является функцией начального размера частиц D_0 , константы скорости k и времени с показателем степени n^{-1} . Константа скорости k совпадает с $\lg(\alpha)$ в приведенной выше формуле $D(t) = D_0 + \lg(\alpha) t$ для укрупнения наносер.

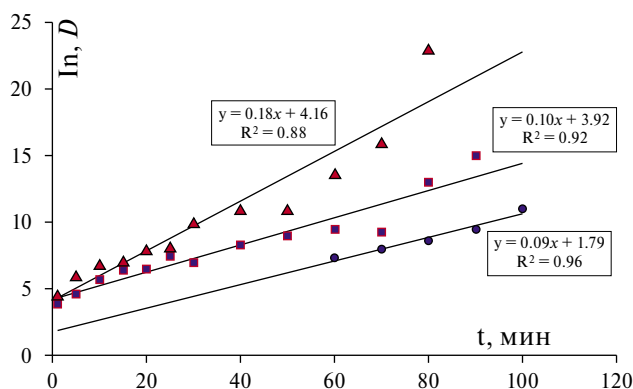


Рис. 7. Зависимости логарифма размеров частиц серы от времени, полученные для разных температур: ● 1 – при 25°C, ■ 2 – 50°C, ▲ 3 – 75°C.

На начальной стадии формируются критические зародыши со средним размером D_0 . Процессы на этой стадии протекают очень быстро, и возможности их измерения отсутствуют как методом динамического рассеяния света [8, 51, 52], так и лазерной дифракцией (рис. 5), где фиксируются лишь некие размеры наносер, близкие к размеру критического зародыша [20]. Далее частицы серы растут со временем путем присоединения молекул серы S_8 из объема либо в результате агрегации критических зародышей. Согласно существующим теории [52], значение n имеет следующий физический смысл, если: скорость роста размеров частиц контролируется диффузией в растворе, то $n \approx 1$; диффузией на поверхности частицы, то $n \approx 2$; растворением / осаждением на границе раздела, то $n \approx 3$. Линейные зависимости (рис. 7) указывают, что скорость роста контролируется диффузией в растворе. В целом отметим, что проблема описания кинетики роста наночастиц чрезвычайно сложна [53].

Получение, свойства и применение серосодержащих нанокмозитов и покрытий

Мы уже неоднократно говорили, что при разбавлении водой рабочего раствора полисульфида кальция выделяется наносера в виде гидрозоля, а гидроокись кальция остается в растворе. Если разбавленный водой полисульфид кальция пропустить через фильтр, то на нем останется желтый порошок элементной наносеры. РФА этого порошка представлен на рис. П6 с приведением индексов Миллера рефлексов, взятых для анализа уширения линий. Рисунок П6 указывает на самую стабильную орторомбическую α -фазу, характерную для макроскопической серы. Морфологии, размеры частиц и фазовый состав наносеры согласуются с данными большинства цитированной нами литературы.

Необходимо отметить [23], что из раствора полисульфида кальция его барботажем углекислым газом (CO_2) можно выделить нанокмозит серы с карбонатом кальция, при этом рабочий раствор мутнеет (рис. П26, в) с образованием осадка. РФА осадка на кварцевой подложке дал (рис. П7) содержание серы $\approx 65\%$, двух кристаллических модификаций карбоната кальция (витерита $\approx 21\%$ и кальцита $\approx 12\%$) и кварца ($\approx 1.6\%$).

Сера по своей природе — гидрофобное вещество. Для анализа на водоотталкивающие свойства порошок наносеры был спрессован и капля воды на этом образце показана на рис. П8а с краевым углом смачивания $\approx 140^\circ$. Был также спрессован серосодержащий нанокмозит карбоната кальция: краевой угол смачивания капли воды на этом образце составил $\approx 120^\circ$ (рис. П8б). Как и в [23], столь высокие углы смачивания для капель воды на этих образцах указывают на сверхгидрофобные свойства наносеры. Этот факт объясняет высокие

водоотталкивающие и ряд сопутствующих свойств строительных материалов, обработанных раствором полисульфида кальция [15, 54, 55].

В этом аспекте представляет интерес гидрофобизация неорганических пористых поверхностей, каковыми являются большинство строительных материалов (бетон, газобетон, кирпичи и плитки). В качестве такого объекта был выбран газобетон, который содержит много полостей и хорошо смачивается водой. Для модификации газобетона его образец окунали в рабочий раствор полисульфида кальция на 2 ч, затем образец сушили при 70°C в течение суток. На рис. 8а изображен исходный образец газобетона, на поверхности которого капля воды тотчас впиталась внутрь материала. На рис. 8б изображена капля воды на поверхности модифицированного газобетона. Видно, что, несмотря на многочисленные пустоты и гидрофильность газобетона, капля не проникает внутрь материала и находится на поверхности, вплоть до полного испарения. Этот эффект трансформации гидрофильной поверхности в гидрофобную может применяться на практике с целью улучшения эксплуатационных свойств строительных материалов.

Динамика изменения размеров частиц серы на рис. 4–7 касалась особенностей укрупнения частиц в водной среде. Вместе с тем практический интерес представляет исследование трансформации полисульфид-ионов на поверхности различных подложек, а наиболее приемлемыми являются предметные стекла для оптической

микроскопии. Для этого рабочий раствор полисульфида кальция пульверизатором наносился на стекло, и через определенные промежутки времени наблюдались изображения микроскопа. На рис. П9 представлены снимки, полученные при 100-кратном увеличении с размером изображения по горизонтальной оси, равным 25 микрон. Из снимка (а) видно, что через ≈ 4 ч наблюдаются сферические объекты (капли размером ≈ 2 мкм), распределенные равномерно по поверхности стекла. Из этих капель со временем испаряется вода, и через ≈ 24 ч на снимке (б) начинают проявляться признаки кристаллов. Снимок (в) через ≈ 72 ч отвечает полному завершению процессов испарения воды и формирования кристаллов. Таким образом, можно констатировать, что возможна кристаллизация полисульфида кальция из его раствора без существенной трансформации полисульфид-ионов S_n^{-2} .

В дополнение к таблице в [29] нами представлена таблица 1 с указанием значений размеров наносеры и метода ее получения, с соответствующей литературной ссылкой. Из данных табл. 1 следует, что большинство методов связано с осаждением наносеры из тиосульфата натрия [20]. Пенатагидрат тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) удобен для проведения лабораторных исследований, обладает постоянным составом и в реакции $Na_2S_2O_3$ с подкисляющими агентами образует наносеру в широком диапазоне размеров. Недостаток тиосульфатного метода состоит в возможности его применения только в достаточно кислых средах. Из водных же растворов полисульфидов

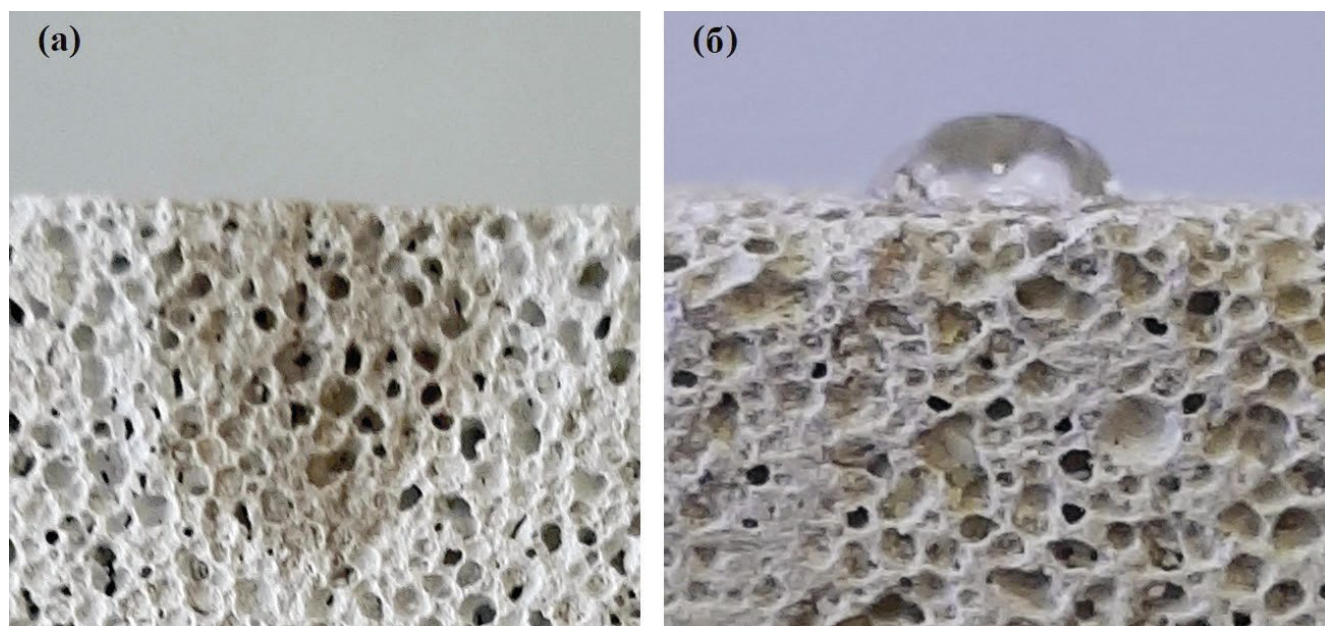


Рис. 8. Изображение капли воды на поверхности газобетона: а — на поверхности необработанного газобетона; б — на поверхности газобетона, обработанного раствором полисульфида кальция.

Таблица 1. Значения полученных в разных публикациях средних размеров наносеры

Размер частиц, нм	Метод синтеза наночастиц серы	Источник
≈70	механолизом системы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_3$	[8]
35±8	улавливанием элементной серы ПЭГ-400 подходом «снизу вверх» приготовлена катенированная наносера	[9]
10÷20	растворением $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в экстракте кожуры граната и капельным добавлением щавелевой кислоты приготовлена листовая наносера	[11]
47	наносера из US Research Nanomaterials (Хьюстон, Техас, США)	[12]
140÷170	из полисульфида натрия с 1,2,3-трихлорпропаном в качестве сшивающего агента и самоорганизующейся структуры блок-сополимера	[13]
≈485	масштабируемое и непрерывное производство наносеры с использованием замкнутого струйного смесителя	[17]
3-моды: ≈10/ ≈100/≈400	путем взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой в присутствии водорастворимого поли-N-винилпирролидона	[22]
15÷50	с использованием микрожидкостного метода преципитации антирастворителем с непрерывным синтезом в микроканалах	[24]
7÷10	низкотемпературным осаждением в системе соляная кислота — тиосульфат натрия — бромид тетрабутиламмония.	[26]
55÷70	присутствием экстракта чеснока из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ подкислением HCl	[30]
35÷65	электрохимическим методом из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	[31]
25÷30	микроволновым излучением из растворенной в ПЭГ и органическом растворителе серы	[32]
≈6	использованием ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[33]
10÷15	из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2SO_4	[34]
2÷9	осаждением HCl из полисульфида натрия с использованием тетраоктиламмония в качестве ПАВ	[35]
≈40	добавкой растительного ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и щавелевой кислоты	[36]
10÷70	использованием в качестве защитного покрытия раствора хитозана из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[37]
5÷50	добавками ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[38]
≈6	добавками ПАВ из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[39]
5÷100	использованием экстракта <i>Sophora japonica</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и HCl	[40]
≈50	использованием свежей коры граната из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и лимонной кислоты	[41]
20÷70	применением стабилизирующего агента PEG-400 из подкисленных муравьиной кислотой растворов полисульфидов натрия и аммония	[42]
50÷110	реакцией полисульфида натрия с HCl	[43]
65÷70	использованием в качестве стабилизатора экстракта листьев <i>Syzygium cumini</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с лимонной кислотой с	[44]
70÷80	присутствием экстрактов <i>Azadirachta indica</i> (Neev), <i>Catharanthus roseus</i> (Vinca), <i>Mangifera indica</i> (Mango) и <i>Polyalthia longifolia</i> (Ashoka) из полисульфида натрия подкислением H_2SO_4	[45]
≈20	присутствием экстракта из фрукта <i>Albizia julibrissin</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	[46]
5÷80	использованием экстракта листьев <i>A. altissima</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и HCl	[47]
2÷15	использованием экстракта листьев <i>F. benghalensis</i> из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты	[48]
≈20	барботажем CO_2 полисульфидов кальция, бария и стронция	[23]
70÷80	гидролизом полисульфида калия	[45]
≈20	гидролиз полисульфида бария	[46]
≈20	гидролиз полисульфида кальция	данная статья

аммония, щелочных и щелочноземельных металлов наносера синтезируется в нейтральной среде ($pH \approx 7$), поэтому этот способ предпочтителен, например, при обработке культурных растений.

В обзорных статьях [7, 10, 14, 17, 21, 24–28, 56] рассмотрены современные вопросы получения и применения наносеры, относящиеся к хранению и преобразованию энергии, фото/электрокатализу, оптическому и электрохимическому зондированию, сенсорам, биомедицинской терапии, противогрибковым и антибактериальным препаратам, положительному влиянию на рост растений и многим другим аспектам. Из этих работ следует, что наносера требуется для решения многих важных задач и желательно иметь относительно простой метод, позволяющий масштабировать производство наносеры. Метод выделения наносеры из полисульфидных растворов, в том числе из полисульфида кальция, — как здесь видно, один из наиболее подходящих по всем названным параметрам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что применение механически активированной серы улучшает условия протекания реакции образования раствора полисульфида кальция (CaS_n) в системе $S-CaO-H_2O$, существенно увеличивает выход целевого продукта реакции, значительно уменьшает время реакции, количество побочных продуктов и температуру синтеза.

Осаждение наночастиц серы из раствора полисульфида кальция разбавлением водой остается самым предпочтительным методом, который не только позволяет получать частицы размером 20 нм, но и дает возможности масштабирования процесса их приготовления.

Индикатором преобразования полисульфид-ионов S_n^{-2} в молекулы элементной серы служат линии поглощения при 225 нм и 385 нм на УФ-спектрах, а рентгеновский анализ показывает, что выделенные из разбавленного водой раствора полисульфида кальция наночастицы серы образуются в стабильной орторомбической фазе S_8 .

Изучены кинетические закономерности роста наночастиц серы со времени их синтеза. Установлено, что механизм укрупнения частиц серы состоит в обратимой агрегации первичных наночастиц. Так, при 25°C скорость укрупнения частиц серы равна 0.2 нм/мин при их исходном размере 20 нм, при 50°C скорость равна 0.27 нм/мин при исходном размере 40 нм, а при 75°C скорость уже равна 0.5 нм/мин при исходном размере 100 нм.

Из раствора полисульфида кальция его барботажем углекислым газом (CO_2) выделен нанокompозит серы с карбонатом кальция (содержание витерита и кальцита серы — 35%). Изучены

гидрофобные свойства наночастиц серы и серосодержащего нанокompозита. Краевые углы смачивания капли воды на поверхности этих материалов составили около 130°, что указывает на их супергидрофобные свойства, которые были экспериментально проверены на примере гидрофобизации пористого и гидрофильного газобетона.

Выявлено, что нанесенный методом пульверизации раствор полисульфида кальция распределяется на поверхности предметного стекла до 4 ч равномерно в виде сферических капель, затем по мере высыхания раствора (24 ч) начинают проявляться признаки кристаллов, а по завершении испарения воды через 72 ч формируются кристаллы полисульфида без существенной трансформации полисульфид-ионов S_n^{-2} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания «Разработка современных технологий, цифровых методов анализа и моделей, предназначенных для работы с большими объемами разрозненной биохимической, химической и технической информации с учетом и без учета влияния внешних условий» (FZWU-2023-0002), регистрационный № 1022033100240-2-1.7.1, и по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400031-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сангалов Ю.А., Карчевский С.Г., Теляшев Р.Г. Элементная сера. Состояние проблемы и направления развития. Сера, высокосернистые соединения и композиции на их основе. Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. 136 с. ISBN 978-5-902159-23-0 <http://inhp.ru/catalog/book/item/40>
2. Голубева И.А. // НефтеГазоХимия. 2015. № 1. С. 22. <https://gaschemistry.ru/publications/2015/ngh%201%20golubeva.pdf> (Golubeva I.A. // Oil & Gas Chemistry. 2015. No 1. P. 22)
3. Wagenfeld J.-G., Al-Ali Kh., Almheiri S. et al. // Waste Manage. 2019. V. 95 (15 July). P. 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.002>
4. Катасонова О.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 2. С. 109–115. DOI: 10.31857/S0044450220020073 <https://sciencejournals.ru/cgi/getPDF.pl?jid=ankhim&year=2020&vol=75&iss=2&file=AnKhim-2002007Katasonova.pdf> (Katasonova O.N., Savonina E.Y., Maryutina T.A. // J. of Analytical Chemistry. 2020. T. 75. No 2. C. 148.)
5. Khan S., Amani S., Amani M. // Int J Org Chem. 2021. V. 11. No 1. P. 14. doi: 10.4236/ijoc.2021.111002
6. Shi Q., Wu J. // Energy Fuels. 2021. V. 35. № 18. P. 14445. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02229>

7. *Cherumukkil S., Agrawal S., Jasra R.V.* // ChemistrySelect. 2023. V. 8. No 10. P. e202204428 (21 pp). <https://doi.org/10.1002/slct.202204428>
8. *Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М. и др.* // Коллоидн. журн. 2016. Т. 78. № 2. С. 193–202. DOI: 10.7868/S0023291216020154 (*Urakaev F.Kh., Bulavchenko A.I., Uralbekov B.M. et al.* // Colloid Journal. 2016. V. 78. No 2. P. 210. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16020150>)
9. *Nair K.K., Kumar R., Gopal M., Siddiqui W.A.* // Mater Res Express. 2018. V. 5. No 2. P. 025007 (7 pp). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa8bf>
10. *Teng Y., Zhou Q., Gao P.* // Crit Rev Env Sci Tec. 2019. V. 49. No 2. P. 2314. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1609856>
11. *Krishnappa S., Naganna C., Rajan H.K. et al.* // ACS OMEGA. 2021. V. 6. No 48. P. 32548. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04047>
12. *Kher L., Santoro D., Kelley K. et al.* // Appl Microbiol Biot. 2022. V. 106. No 8. P. 3201. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-11872-8>
13. *Nakabayashi K., Takahashi T., Watanabe K. et al.* // Polymer. 2017. V. 126 (Sep22). P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.08.033>
14. *Shi Y.-E., Zhang P., Yang D., Wang Z.* // Chem Commun. 2020. V. 56. No 75. P. 10982. <https://doi.org/10.1039/D0CC04341A>
15. *Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С. и др.* // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12. № 2. С. 77. DOI:10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83 (*Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S. et al.* // Nanotechnologies in Construction. 2020. V. 12. No 2. P. 77. DOI:10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83)
16. *Fediuk R., Amran Y.H.M., Mosaberpanah M.A. et al.* // Materials (Basel). 2020. V. 13. No 21. P. 4712 (23 pp). <https://doi.org/10.3390/ma13214712>
17. *Tan Z.L., Shi Y.L., Wei T.T. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. No 2. P. 466. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05035C>
18. *Jin H., Sun Y., Sun Z. et al.* // Coordin. Chem. Rev. 2021. V. 438. (1 July). P. 213913 (35 pp). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213913>
19. *Khan N., Baláz M., Burkitbayev M. et al.* // Appl Surf Sci. 2022. V. 601 (1 November). P. 154122 (15 pp). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154122>
20. *Urakaev F.Kh.* // IJCMSSE. 2011. V. 4. No 1. P. 69. <https://doi.org/10.1504/IJCMSSE.2011.037353>
21. *Rai M., Ingle A.P., Paralikar P.* // Expert Rev Anti-Infe. 2016. V. 14. No 10. P. 969–978. <https://doi.org/10.1080/14787210.2016.1221340>
22. *Urakaev F.K., Abuyeva B.B., Vorobyeva N.A. et al.* // Mendeleev Commun. 2018. V. 27. No 2. P. 161. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.017>
23. *Массалимов И.А., Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С. и др.* // Коллоидн. журн. 2018. Т. 80. № 4. С. 424. DOI:10.1134/S0023291218040080 (*Massalimov I.A., Samsonov M.R., Akhmetshin B.S. et al.* // Colloid Journal. 2018. V. 80. No 4. P. 407. <https://doi.org/10.1134/S1061933X18040087>)
24. *Xu P.-F., Liu Z.-H., Duan Y.-H. et al.* // Chem Eng J. 2020. V. 398 (15 October). P. 125293 (10 pp). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125293>
25. *Shankar S., Jaiswal L., Rhim J.-W.* // Crit Rev Env Sci Tec. 2021. V. 51. No 20. P. 2329. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1780880>
26. *Suleiman M., Al Ali A., Abu-Rayyan A. et al.* // Mor. J. Chem. 2023. V. 14. No 2. P. 434. <https://doi.org/10.48317/IMIST.PRSM/morjchem-v11i2.37722>
27. *Yuan H., Liu Q., Fu J. et al.* // J. Environ Sci. 2023. V. 124 (February). P. 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.09.040>
28. *Baloch H., Siddiqua A., Nawaz A. et al.* // Gels. 2023. V. 9 (1 April). P. 284 (16 pp). <https://doi.org/10.3390/gels9040284>
29. *Массалимов И.А., Хусаинов А.Н., Зайнитдинова Р.М. и др.* // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 6. С. 705. (*Massalimov I.A., Khusainov A.N., Zainitdinova R.M. et al.* // Rus. J. of Applied Chemistry. 2014. V. 87. No 6. P. 700. <https://doi.org/10.1134/S1070427214060068>).
30. *Kharairan K., Zahratunriaz, Jalil Z.* // Rasayan J. Chem. 2019. V. 12. No 1. P. 50. <http://dx.doi.org/10.31788/RJC.2019.1214073>
31. *Shamsipur M., Pourmortazavi S.M., Roushani M. et al.* // Microchim Acta. 2011. V. 173 (15 March). P. 445–451. <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0581-8>
32. *Meenatchi B., Renuga V.* // Chemical Science Transactions Chem Sci Trans. 2015. V. 4. No 2. P. 577. <https://doi.org/10.7598/cst2015.1028>
33. *Suleiman M., Anas A.A., Hussein A. et al.* // J. Mater. Environ. Sci. 2013. V. 5. No 6. P. 1029. http://www.jmaterenvirosci.com/Document/vol4/vol4_N6/139-JMES-554-2013-Warad.pdf
34. *Choudhury S.R., Dey K.K., Bera S., Goswami A.* // J. Exp Nanosci. 2013. V. 8. No 3. P. 267. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.667161>
35. *Suleiman M., Al Ali A., Hussein A., Aref D.* // An - Najah Univ. J. Res. (N. Sc.). 2016. V. 30. No 2. P. 303–322. DOI:10.35552/anjur.a.30.2.1281 https://journals.najah.edu/media/journals/full_texts/5_CWIKLbu.pdf
36. *Kouzegaran V.J., Farhadi K.* // Micro Nano Lett. 2017. V. 12. No 5. P. 329. <https://doi.org/10.1049/mnl.2016.0567>
37. *Shankar S., Pangen R., Park J.W., Rhim J.-W.* // Mater Sci Eng C. 2018. V. 92 (1 November). P. 508. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.015>
38. *Faten Z., Mustafa H., Muayad A.L.D.* // J. Microb. Biochemistry Technol. 2018. V. 10. No 3. P. 56. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.1000397>
39. *Suleiman M., Al-Masri M., Al Ali A. et al.* // J. Mater. Environ. Sci. 2015. V. 6. No 2. P. 513–518. http://www.jmaterenvirosci.com/Document/vol6/vol6_N2/60-JMES-1108-2014-Suleiman.pdf

40. Awwad A.M., Salem N.M., Abdeen A.O. // JAC. 2015. V. 11. No 3. P. 3426. <https://doi.org/10.24297/jac.v11i3.869>
41. Salem N.M., Albanna L.S., Awwad A.M. // Environ Nanotechnol Monit Manag. 2016. V. 6 (December). P. 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2016.06.006>
42. Choudhury S.R., Ghosh M., Mandal A. et al. // Appl Microbiol Biotechnol. 2011. V. 90. No 2. P. 733–743. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3142-5>
43. Bura-Nakić E., Marguš M., Jurašin D. et al. // Geochem Trans. 2015. V. 15. No 1. P. 25722648 (9 pp). <https://doi.org/10.1186/s12932-015-0016-2>
44. Ghodke V.V., Athare A.E. // IJIRT. 2022. V. 9. No 3. P. 231–236. https://www.ijirt.org/master/published-paper/IJIRT156302_PAPER.pdf
45. Paralakar P., Rai M. // IET Nanobiotechnol. 2018. V. 12. No 1. P. 25. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0079>
46. Awwad A.M., Salem N.M., Abdeen A.O. // Adv. Mat. Lett. 2015. V. 6. No 5. P. 432–435. DOI:10.5185/amlett.2015.5792
47. Salem N.M., Luma S.A., Abdeen A.O. et al. // J of Agricultural Science. 2016. V. 8. No 4. P. 179–185. DOI:10.5539/jas.v8n4p179
48. Tripathi R.M., Rao R.P., Tsuzuki T. // RSC Adv. 2018. V. 8. No 63. P. 36345. <https://doi.org/10.1039/C8RA07845A>
49. Liu G., Niu P., Yin L. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. No 22. P. 9070. <https://doi.org/10.1021/ja302897b>
50. Левченко Л.М., Галицкий А.А., Косенко В.В., Сагидиллин А.К. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. No 9. С. 1257–1262. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090049> (Levchenko L.M., Galitskii A.A., Kosenko V.V., Sagidullin A.K. // J. of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No 9. P. 1403.) <https://doi.org/10.1134/S1070427215090049>
51. Garcia A.A., Druschel G.K. // Geochem Trans. 2014. V. 15 (06 August). P. 11 (11 pp). <https://doi.org/10.1186/s12932-014-0011-z>
52. Gilbert B., Zhang H., Huang F. et al. // Geochem Trans. 2003. V. 4 (07 November). P. 20 (8 pp). <https://doi.org/10.1039/B309073F> <https://doi.org/10.1186/1467-4866-4-20>
53. Szabó R., Lente G. // J. Math Chem. 2021. V. 59 (26 June). P. 1808. <https://doi.org/10.1007/s10910-021-01265-z>
54. Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г. // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13. No 6. С. 343. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-343-349> (Massalimov I.A., Massalimov B.I., Mustafin A.G. // Nanotechnologies in construction. 2021. V. 13. No 6. P. 343. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2021-13-6-343-349>
55. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Мустафин А.Г. // Нанотехнологии в строительстве. 2023. Т. 15. No 1. С. 27. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36> (Massalimov I.A., Chuikin A.E., Massalimov B.I., Mustafin A.G. // Nanotechnologies in construction. 2023. V. 15. No 1. P. 27–36. <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2023-15-1-27-36>
56. Choudhury S.R., Goswami A. // J. Appl Microbiol. 2012. V. 114. No 1. P. 1. DOI:10.1111/j.1365-2672.2012.05422.x

ПРИЛОЖЕНИЕ

К Приложению (П) относится техническое обеспечение получения целевых продуктов (наносеры, S, и серосодержащих нанокомпозитов карбоната кальция, S/CaCO₃) путем реакционного разложения водного рабочего раствора полисульфида кальция (CaS_n, $n=4-6$, плотность 1.26 г/см³) более чем 100-кратным разбавлением

водой и/или его барботажем углекислым газом (CO₂). Также включен иллюстративный материал изучения образцов наносеры и S/CaCO₃ методами лазерной дифракции, оптической микроскопии, рентгенофазового и термического анализа, которые не только дублируют и дополняют, но и облегчают понимание основных рисунков и текста.

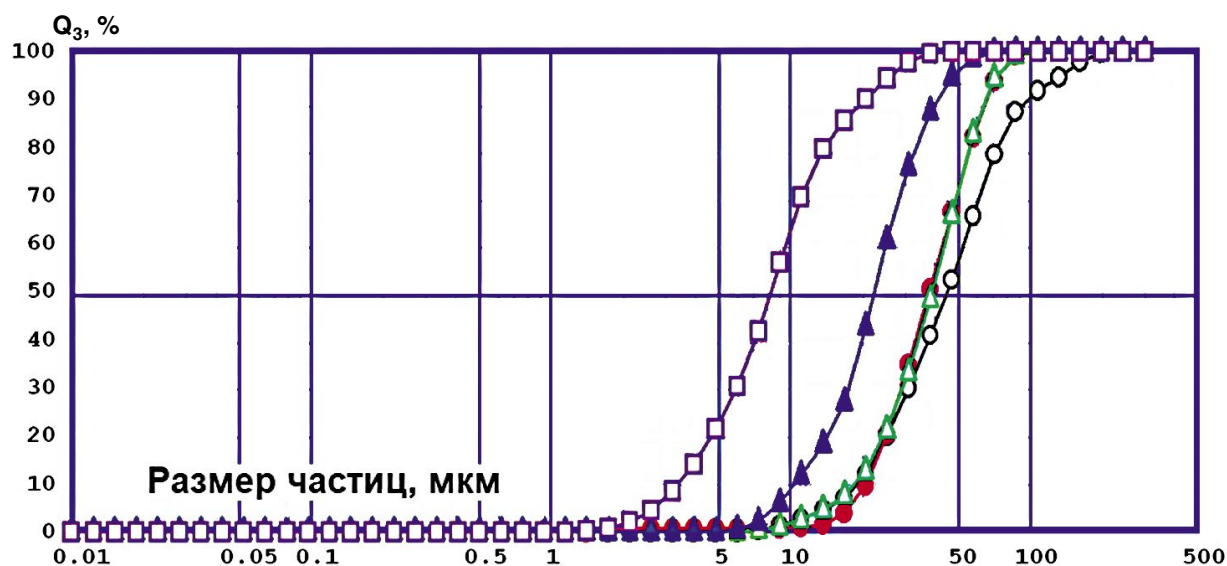


Рис. П1. Кривые интегрального распределения частиц серы по размерам после измельчения в шаровой мельнице с различными диспергаторами: ○1 – исходная сера; ●2 – с крахмалом; △3 – с каолином; ▲4 – с арабиногалактаном; □5 – с аэросилом.

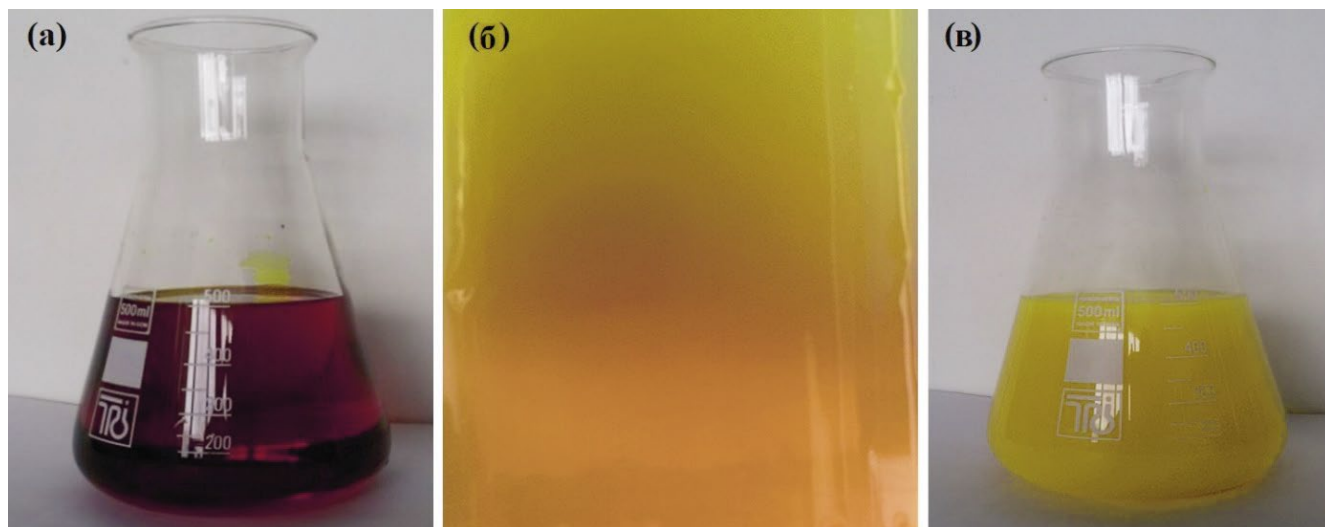


Рис. П2. Исходный (а) и разбавленный водой раствор полисульфида кальция (б, в).

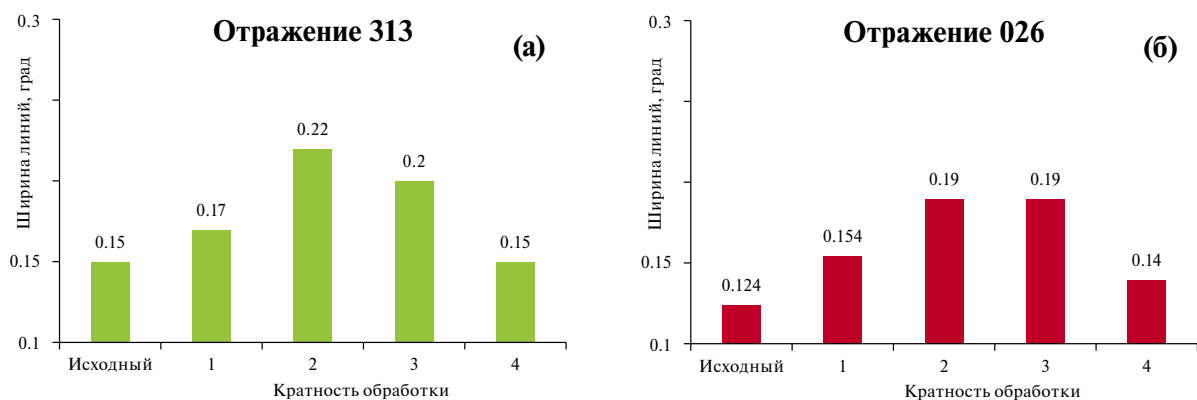


Рис. ПЗ. Зависимости интегральной ширины рентгеновских дифракционных линий серы от кратности обработки в центробежной мельнице.

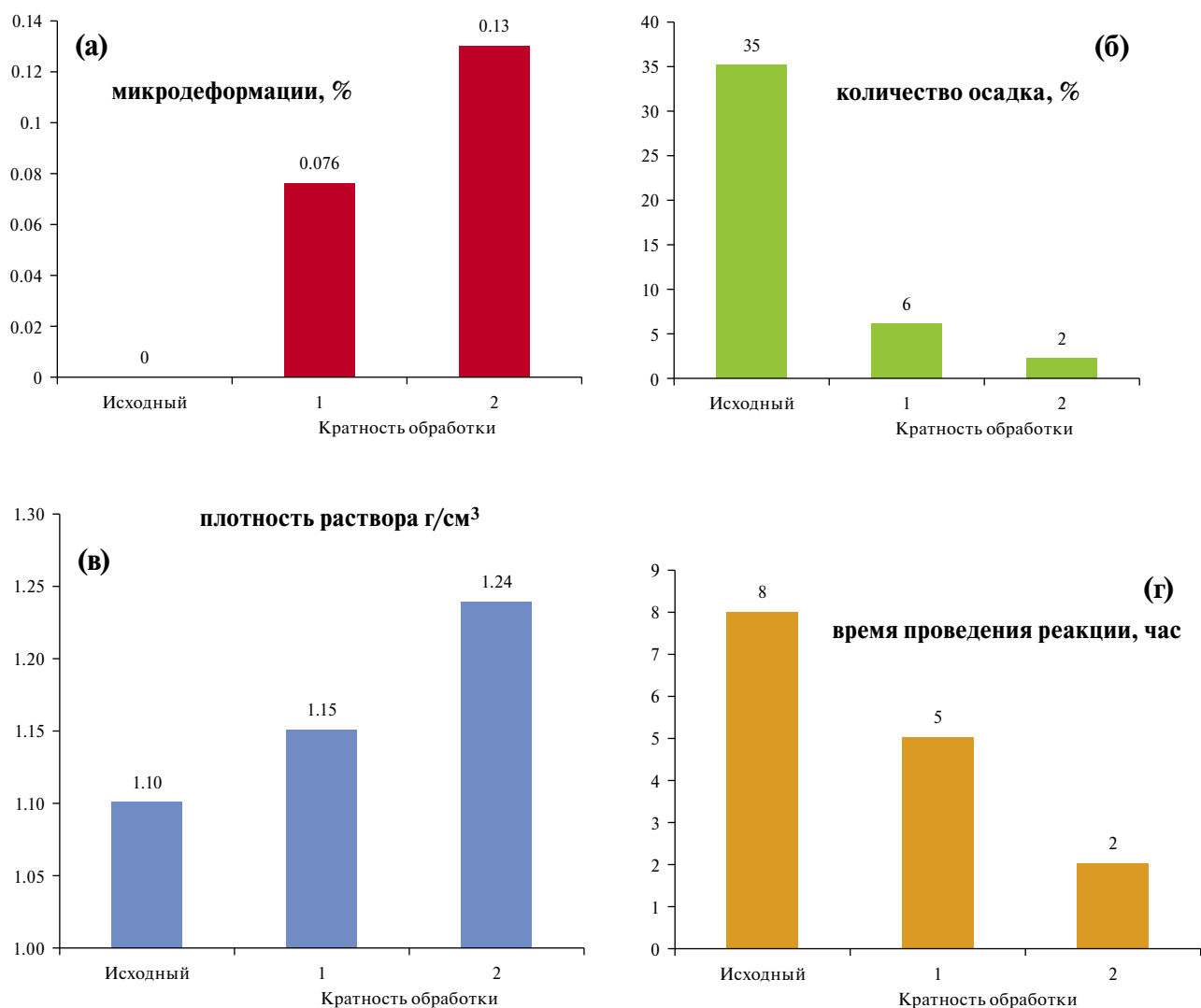


Рис. П4. Зависимости микродеформаций по уширению линии (135) – (а), количества осадка – (б), плотности раствора – (в) и времени проведения реакции образования полисульфида кальция – (г) от кратности обработки серы в центробежной мельнице.

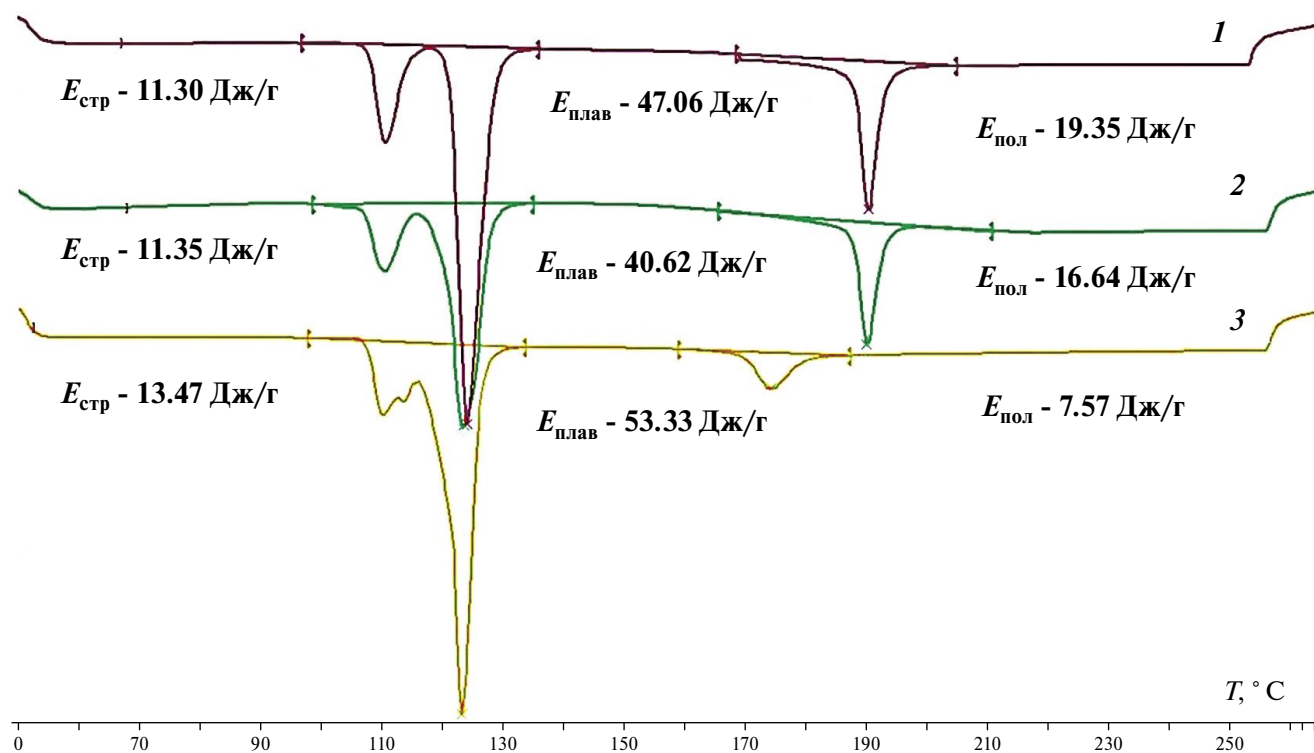


Рис. П5. Кривые ДСК разных образцов серы (тепловые эффекты в Дж/г): 1 – для исходной серы; 2 – для серы после двукратной обработки в центробежной мельнице; 3 – для наночастиц серы, осажденных из водных растворов полисульфида кальция.

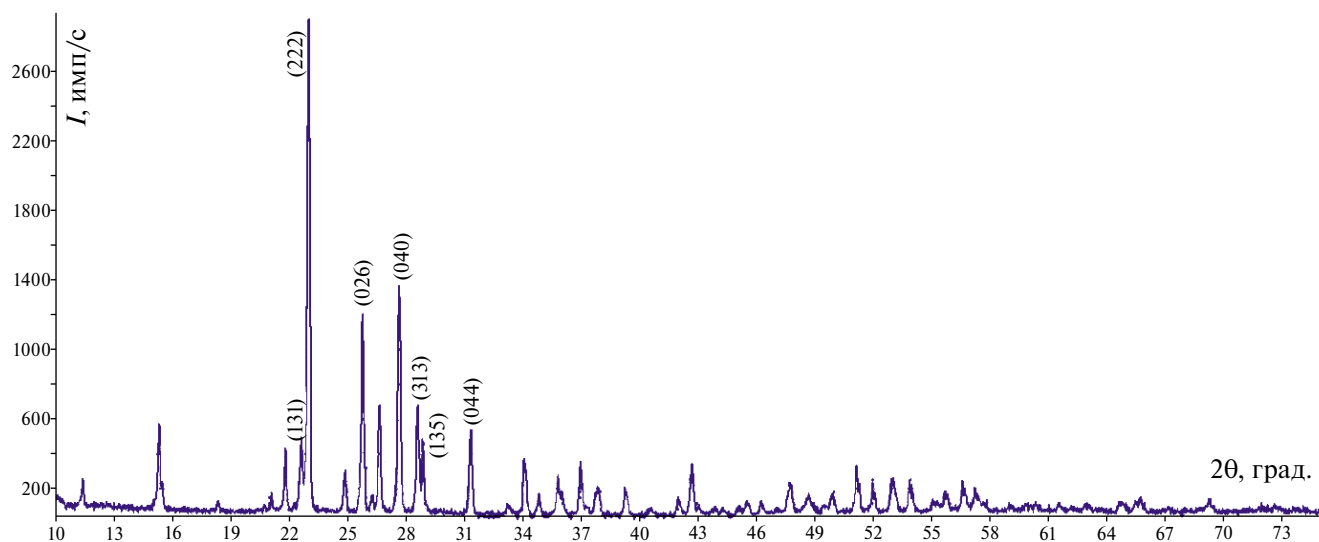


Рис. П6. Рентгенограмма наночастиц серы.

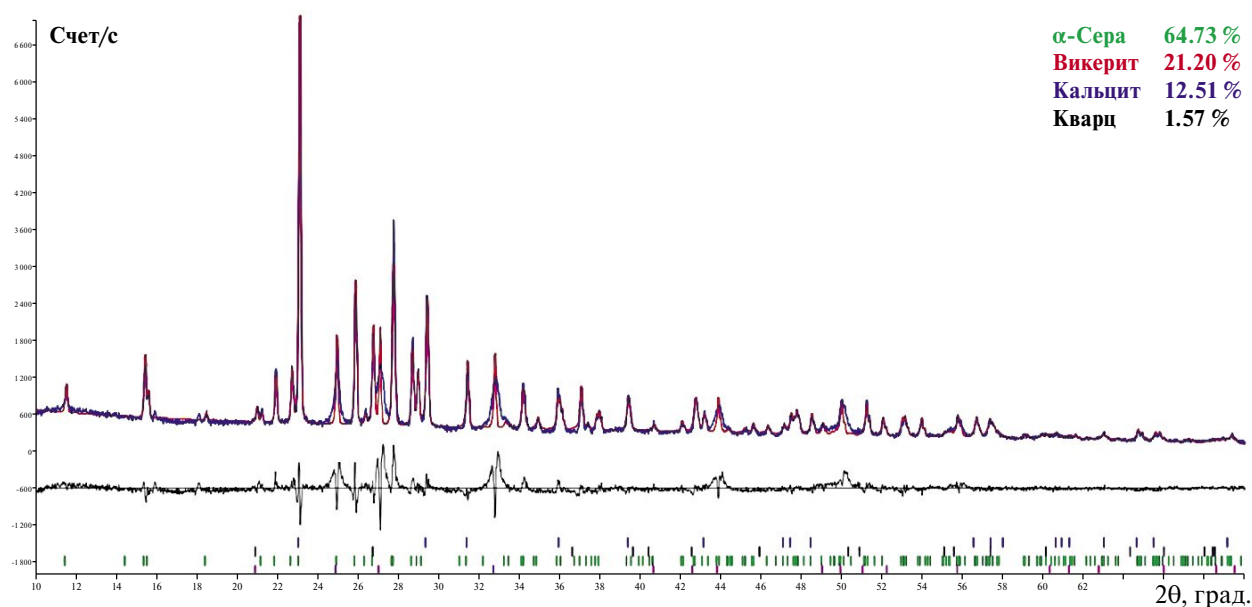


Рис. П7. Рентгенограмма смеси серы и карбоната кальция, полученная пропусканием углекислого газа через раствор полисульфида кальция.

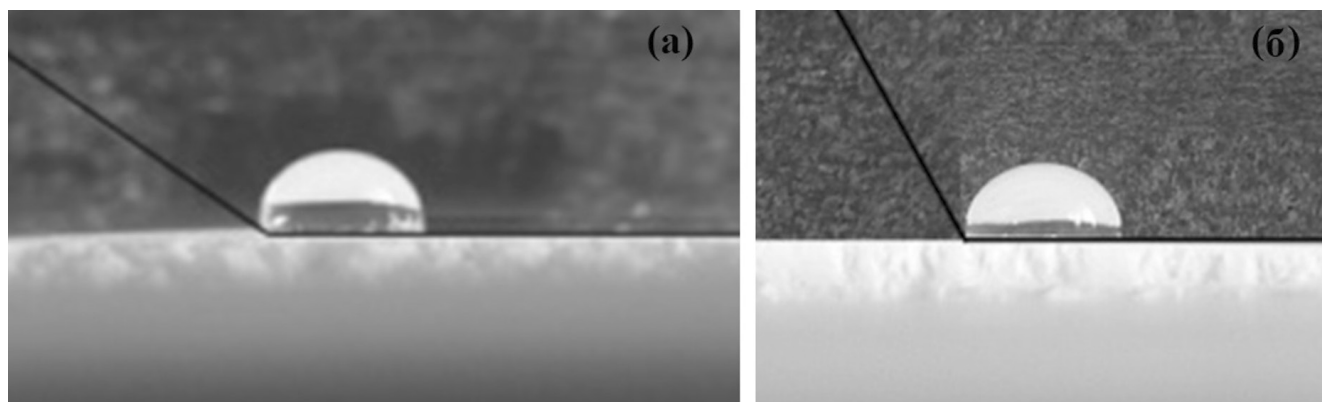


Рис. П8. Водоотталкивающие свойства поверхностей прессованных порошков наносеры (а) и нанокомпозита серы с карбонатом кальция (б).

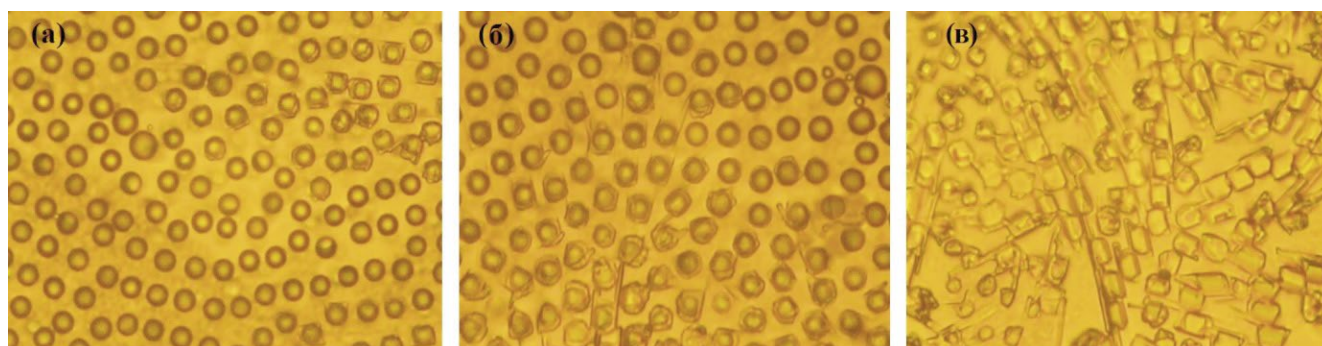


Рис. П9. Изображения частиц, осажденных на стеклянную подложку из неразбавленного рабочего раствора полисульфида кальция, через различные промежутки времени: а — через 4 ч, б — через 24 ч, в — через 72 ч после нанесения.