

ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

5 (419)

**ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2016 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2016 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2016**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р ы
х.ғ.д., проф., ҚР ҰҒА академигі **М.Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

Ағабеков В.Е. проф., академик (Белорус)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Ресей)
Газалиев А.М. проф., академик (Қазақстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Қазақстан)
Жармағамбетова А.К. проф. (Қазақстан), бас ред. орынбасары
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Қырғыстан)
Итқулова Ш.С. проф. (Қазақстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Қазақстан)
Баешов А.Б. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Бүркітбаев М.М. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. корр.-мүшесі (Қазақстан)
Молдахметов М.З. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Мансуров З.А. проф. (Қазақстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Қазақстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Белорус)
Тәшімов Л.Т. проф., корр.-мүшесі (Қазақстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Тәжікстан)
Фарзалиев В. проф., академик (Әзірбайжан)

«ҚР ҰҒА Хабарлары. Химия және технология сериясы».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Меншіктенуші: «Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы» Республикалық қоғамдық бірлестігі (Алматы қ.)

Қазақстан республикасының Мәдениет пен ақпарат министрлігінің Ақпарат және мұрағат комитетінде 30.04.2010 ж. берілген №1089-Ж мерзімдік басылым тіркеуіне қойылу туралы куәлік

Мерзімділігі: жылына 6 рет.

Тиражы: 300 дана.

Редакцияның мекенжайы: 050010, Алматы қ., Шевченко көш., 28, 219 бөл., 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
www.nauka-nanrk.kz / chemistry-technology.kz

© Қазақстан Республикасының Ұлттық ғылым академиясы, 2016

Типографияның мекенжайы: «Аруна» ЖК, Алматы қ., Муратбаева көш., 75.

Г л а в н ы й р е д а к т о р
д.х.н., проф., академик НАН РК **М. Ж. Журинов**

Р е д а к ц и о н н а я к о л л е г и я:

Агабеков В.Е. проф., академик (Беларусь)
Волков С.В. проф., академик (Украина)
Воротынцев М.А. проф., академик (Россия)
Газалиев А.М. проф., академик (Казахстан)
Ергожин Е.Е. проф., академик (Казахстан)
Жармагамбетова А.К. проф. (Казахстан), зам. гл. ред.
Жоробекова Ш.Ж. проф., академик (Кыргызстан)
Иткулова Ш.С. проф. (Казахстан)
Манташян А.А. проф., академик (Армения)
Пралиев К.Д. проф., академик (Казахстан)
Баешов А.Б. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Буркитбаев М.М. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Джусипбеков У.Ж. проф. чл.-корр. (Казахстан)
Мулдахметов М.З. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Мансуров З.А. проф. (Казахстан)
Наурызбаев М.К. проф. (Казахстан)
Рудик В. проф., академик (Молдова)
Стрельцов Е. проф. (Беларусь)
Ташимов Л.Т. проф., чл.-корр. (Казахстан)
Тодераш И. проф., академик (Молдова)
Халиков Д.Х. проф., академик (Таджикистан)
Фарзалиев В. проф., академик (Азербайджан)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии».

ISSN 2518-1491 (Online),

ISSN 2224-5286 (Print)

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://наука-nanrk.kz / chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz
Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief
doctor of chemistry, professor, academician of NAS RK **M.Zh. Zhurinov**

Editorial board:

Agabekov V.Ye. prof., academician (Belarus)
Volkov S.V. prof., academician (Ukraine)
Vorotyntsev M.A. prof., academician (Russia)
Gazaliyev A.M. prof., academician (Kazakhstan)
Yergozhin Ye.Ye. prof., academician (Kazakhstan)
Zharmagambetova A.K. prof. (Kazakhstan), deputy editor in chief
Zhorobekova Sh.Zh. prof., academician (Kyrgyzstan)
Itkulova Sh.S. prof. (Kazakhstan)
Mantashyan A.A. prof., academician (Armenia)
Praliyev K.D. prof., academician (Kazakhstan)
Bayeshov A.B. prof., corr. member (Kazakhstan)
Burkitbayev M.M. prof., corr. member (Kazakhstan)
Dzhusipbekov U.Zh. prof., corr. member (Kazakhstan)
Muldakhmetov M.Z. prof., corr. member (Kazakhstan)
Mansurov Z.A. prof. (Kazakhstan)
Nauryzbayev M.K. prof. (Kazakhstan)
Rudik V. prof., academician (Moldova)
Streltsov Ye. prof. (Belarus)
Tashimov L.T. prof., corr. member (Kazakhstan)
Toderash I. prof., academician (Moldova)
Khalikov D.Kh. prof., academician (Tadjikistan)
Farzaliyev V. prof., academician (Azerbaijan)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2518-1491 (Online),
ISSN 2224-5286 (Print)

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 5, Number 419 (2016), 28 – 38

UDC 541.135

G.K. Bishimbayeva, D.S. Zhumabayeva

¹ The D.V.Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
g.bishimbayeva@ifce.kz, dzhs@mail.ru

**TECHNOLOGICAL METHODS OF RECEIVING NEW COMPONENTS
OF CATHODIC MATERIALS BY DIRECT SULPHURATION
OF INDUSTRIAL POLYMERS**

Abstract: This article is devoted to the review of methods of receiving new components of cathodic materials on the basis of industrial polymers by direct sulphuration. Approaches to synthesis of the polyinterfaced and polycondensed high-sulphurous oxidation-reduction polymers on the basis of a direct deep sulfurization of available polymers are considered (polyethylene, polystyrene, polyacetylene, polyaniline, etc.) element sulfur. Conditions of synthesis of polymers are described, influence of catalysts and additives is specified. The chemical composition of composites and correlation of the operated characteristics from an amount of sulfur in the received sample is considered. Methods of a cyclic voltammetry, TGA, studied electrochemical characteristics of the received cathodic materials.

Key words: active cathodic materials, sulphuration, polymers

УДК 541.135

Г.К. Бишимбаева, Д.С. Жумабаева

¹ -Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы

**ТЕХНОЛОГИЧНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ
КОМПОНЕНТОВ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРЯМЫМ
ОСЕРНЕНИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Аннотация. Данная статья посвящена обзору методов получения новых компонентов катодных материалов на основе промышленных полимеров прямым осернением. Рассмотрены подходы к синтезу полисопряженных и поликонденсированных высокосернистых окислительно-восстановительных полимеров на основе прямой глубокой сульфуризации доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, полианилина, и др.) элементной серой. Описаны условия синтеза полимеров, указано влияние катализаторов и добавок. Рассмотрен химический состав композитов и корреляция эксплуатируемых характеристик от количества серы в полученном образце. Методами циклической вольтамперометрии, ТГА, изучены электрохимические характеристики полученных катодных материалов.

Ключевые слова: активные катодные материалы, осернение, полимеры.

Введение

В последнее время во всем мире наблюдается тенденция к росту энергопотребления, что обусловлено стремительными темпами развития мировой экономики, ростом народонаселения, а также эволюцией образа жизни людей. Основным источником энергии в мире на сегодняшний день является так называемое ископаемое топливо: нефть, природный газ, торф и каменный уголь. Истощение запасов ископаемого топлива, монополизация отрасли, постоянно возрастающие цены

на энергоносители, а также серьезные последствия его использования, в частности, глобальное потепление, создали угрозу энергетической и экологической безопасности в мировом масштабе. На этом фоне насущной необходимостью становится освоение экологически безвредных, доступных и возобновляемых энергетических ресурсов. Возобновляемые источники энергии, такие как солнечная энергия, биомасса и энергия ветра становятся важной частью современного мира, обеспечивая гибкость и экологическое качество. Тем не менее, прерывистость возобновляемых источников энергии ограничивает их применение [1].

Индустрия химических источников тока с каждым днем приближается к решению проблем энергоснабжения. Сегодня химические источники электрической энергии обеспечивают питанием огромное количество технических устройств, которые применяются как в повседневной жизни общества (часы, фотоаппараты, фонари, игрушки, телефоны, компьютеры, автомобили и пр.), так и в промышленности, аэрокосмических, военных, а также медицинских целях. Мировой рынок химических источников тока растет из года в год и в настоящее время, по оценкам экспертов, составляет более 100 млрд. долларов США [1-2].

Литий-ионная технология – наиболее актуальная и передовая аккумуляторная технология в современном мире, на её развитие тратится больше средств, чем на все остальные вместе взятые. Объём средств, инвестированных в мире в научную работу по усовершенствованию литий-ионной технологии, исчисляется миллиардами долларов [3]. В результате этого литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали самыми мощными, энергоёмкими и долгоживущими вторичными источниками тока. Наряду с этим себестоимость их производства постоянно падает, проблемы с безопасностью применения успешно решаются. В настоящее время литированный оксид кобальта (LiCoO_2) является самым распространённым катодным активным материалом для коммерческих литий-ионных аккумуляторов [4]. Он характеризуется пологой зарядно-разрядной кривой, высокой эффективностью, циклируемостью, приемлемой ёмкостью, малым саморазрядом и простотой производства.

Помимо перечисленных достоинств спрос обеспечивается также тем, что материал является традиционным для коммерческих ЛИА. Около 90% выпускаемых ЛИА работают на этом материале. Однако литированный оксид кобальта также обладает рядом существенных недостатков: высокая цена сырья (кобальта) [5]; проблема безопасности: экзотермическая реакция взаимодействия делитированного оксида кобальта с электролитом [5]; высокий рабочий потенциал, ускоряющий разложение контактирующего электролита [6]; фазовые переходы при повышении напряжения или температуры, приводящие к необратимому снижению ёмкости [7]; невозможность обратимо извлечь все ионы лития [5]; токсичность кобальтсодержащих материалов [5].

Таким образом, необходимы альтернативные катодные материалы с высокой плотностью энергии и низкой стоимостью.

Это обуславливает широкое финансирование исследовательских работ с целью модификации LiCoO_2 (оптимизация морфологии [8], замещение части атомов кобальта на другие элементы [9-11], нанесение защитных покрытий [6-7,12]), а также постепенного перехода на другие материалы. По мере развития новых материалов доля литированного оксида кобальта в используемых активных материалах для положительного электрода падает.

Электрохимия серы и её соединений в апротонных электролитных системах представляет большой теоретический и практический интерес, так как на основе системы Li-S могут быть разработаны аккумуляторы с рекордной удельной энергией, в 1,5-3 раза превышающей удельную энергию литий-ионных аккумуляторов. Но, несмотря на привлекательность электрохимической системы Li-S, попытки создания коммерчески пригодных литий-серных аккумуляторов (ЛСА) до сих пор не увенчались успехом. Во многих исследованиях показано, что, действительно, лабораторные прототипы литий-серных аккумуляторов обладают достаточно высокой удельной энергией. Однако им присущи и весьма серьезные недостатки: быстрое снижение емкости в процессе длительного циклирования, высокая скорость саморазряда, заниженная, по сравнению с ожидаемой, практическая удельная энергия, большое изменение объема при интеркаляционных процессах, около 80% за счет сокращения от элементарной серы до Li_2S (плотность S - $2,03 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, в то время как плотность Li_2S составляет $1,66 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) [13-16]; и осаждение нерастворимого Li_2S на поверхности обоих катода и анода. Именно эти недостатки являются главным препятствием выхода на рынок литий-серных аккумуляторов [17-20].

Область применения электроактивных органических материалов простирается за пределы простой замены металлов и включает в себя использование их в качестве проводников, сверхпроводников, полупроводников, аккумуляторов, транзисторов, сенсоров, светоизлучательных диодов и родственных электрохромных материалов, что имеет большое коммерческое значение [21].

Новым направлением исследований в технологии полимерной серы является разработка электропроводящих, электрохимически активных композитов полимерной серы для их использования в современных литий-серных батареях [22-23].

Методы осернения промышленных полимеров

С целью получения новых высокосернистых редокс-полимеров – перспективных активных связующих для катодных композиций литий-серных аккумуляторов нового поколения – изучена реакция олигомеров простых виниловых эфиров (на примере наиболее доступного олиго-*n*-бутилвинилового эфира) с элементной серой [24].

Авторами предпринята попытка использовать олигомеры простых виниловых эфиров в качестве макрономеров для синтеза полисульфидных полимеров путем взаимодействия за счет концевых двойных связей олиговиниловых эфиров с элементной серой. Предполагалось, что при повышенной температуре сера будет играть роль не только инициатора дальнейшей полимеризации, но и осерняющего реагента, при этом не исключалось и применение дополнительного катализатора. Это предположение подтвердилось [24].

Реакция олиго-*n*-бутилвинилового эфира с элементной серой была изучена в интервале 145-300°C при различном соотношении реагентов (табл. 1).

Таблица 1 – Реакция олиго-*n*-бутилвинилового эфира с элементной серой (1 масс.% $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Содержание S в реакционной смеси, %	T, °C	Время, ч	Выход, %	S, %	Продукт (ММ)
25	145	3	95	4.4	Смола (7600)
55	145	7	87	7.2	Эластичный материал
30	145	7	93	4.9	Смола (8300)
55	145	3	92	5.0	Смола (8700)
80	175	7	81	45.5	Эластичный материал
80	210	9	75	50.7	Черный порошок
60	220	7	67	54.6	Черный порошок
70	175	9	84	48.4	Черный порошок
80	260	9	49	55.6	Черный порошок
80	235	5	58	53.1	Черный порошок
80	300	4	43	56.7	Черный порошок

Установлено [24], что олигомер *n*-бутилвинилового эфира (ОБВ, ММ = 2800) реагирует с серой в присутствии каталитических количеств $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При этом сера входит в структуру макромолекул и не удаляется при переосаждении образцов или отмывании горячим бензолом в аппарате Сокслета. С ростом содержания серы увеличивается ММ модифицированных полимеров, консистенция образующихся полимеров изменяется от коричневых густых растворимых смол до эластичных нерастворимых материалов, далее до черных порошков. Сульфуризация олиго-*n*-бутилвинилового эфира сопровождается его дегидрированием, выделением сероводорода и встраиванием серы в макромолекулу.

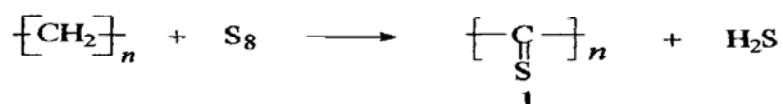
Методом циклической вольтамперометрии изучены их окислительно-восстановительные свойства и циклируемость в литиевых элементах дисковой конструкции. На циклической вольтамперограмме образца с содержанием серы 50.7% наблюдаются два катодных пика при потенциалах 2.36 и 2.00 В и один анодный при 2.5 В, характерных как для элементной серы, так и для полимеров с полисульфидными звеньями. Удельная разрядная емкость катода, содержащего этот полимер, составляет 395 и 299 мА·ч/г для 1 и 3 циклов соответственно. Эти электрохимические характеристики подтверждают перспективность применения

модифицированного серой олиго-н-бутилвинилового эфира в качестве активного катодного материала в литий-серных аккумуляторах нового поколения [24].

Учеными Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН [25] изучаются полимерные материалы для оптоэлектроники и литиевых аккумуляторов с высокой плотностью энергии, обладающие редокс-активностью и перспективные в качестве активных катодных материалов перезаряжаемых литиевых источников тока. Разработаны новые методы получения поликонденсированных тиофенов и родственных структур, обладающих редокс-активными свойствами, на основе осернения доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинилметилпиридина и др.) элементарной серой; созданы новые катодные материалы для литий-серных аккумуляторов.

Впервые осуществлена и систематически изучена реакция прямого осернения элементарной серой доступных полимеров и показано, что это может быть наиболее прямым путем к электроактивным и проводящим поликонденсированным тиофенам и родственными соединениям. В основу исследования положены известные факты о том, что элементарная сера при нагревании в присутствии катализатора или без него легко внедряется в связь С-Н различных органических соединений, давая наряду с сероводородом и сероуглеродом, в зависимости от условий реакции, полисульфиды, тиолы, тионы, сульфиды, тиофены, дитиолтионы, а также алкены, арены, асфальтены и др [26].

Реакция полиэтилена (ПЭ) с элементарной серой проводилась в интервале температур 160-365 °С при фиксированном соотношении S/ПЭ, равном 2 моля серы на каждую CH₂ группу в расчете на исчерпывающее осернение по уравнению:



Продолжительность реакции варьировалась от 0.5 до 6 ч. Исследовано влияние каталитических добавок, таких как 2-меркаптобензотиазол, дифенилгуанидин, дихлорид кобальта и дисульфид ванадила, которые позволили снизить продолжительность реакции и температуру (до 160-170 °С).

В результате получены черные, не растворимые в органических растворителях порошки с металлическим блеском и содержанием серы до 80%. На основе данных элементного анализа, ИК спектроскопии (включая фотоакустические ИК спектры), ЭПР спектров, электропроводности, ДСК-ТГА и циклической вольтамперометрии установлено, что полученные соединения содержат блоки полимерного сульфида углерода, его полиенполисульфидных таутомеров, лестничного поликонденсированного (тиено[3,2-b]тиофена) и родственных паркетных полиафтотиено-тиофеновых блоков.

Соотношение этих структур зависит от условий реакции. Выходы продуктов составляют 29-90%.

Согласно данным ТГА, продукты являются стабильными по сравнению с известными полимерами с высоким содержанием серы и при нагревании до ~560 °С за 1 ч теряют лишь ~15% своей массы.

По данным циклической вольтамперометрии электрохимическое восстановление полученных соединений происходит в две стадии при потенциалах 2.4 и 1.9 В (Li/Li⁺).

Удельные емкости разрядно — зарядных процессов коррелируют с содержанием серы в полимерах. Разрядные характеристики катодов на основе полученных материалов свидетельствуют об их способности к циклированию (емкость катода на основе осерненного ПЭ составляет 330 мАч/г) [25].

Известен способ осернения полиацетилена (ПА) [25], полученного дегидрохлорированием товарного суспензионного поливинилхлорида в сверхосновной системе NaOH – ДМСО, проведен элементарной серой в температурном диапазоне 120-300 °С.

Соотношение реагентов соответствовало 1-2 атомам серы на атом углерода. Реакция протекает гораздо легче, чем в случае полиэтилена: выделение сероводорода начинается уже при 120 °С (без использования катализатора). Выходы продуктов составляют 63-96%.

Полученные соединения представляют собой черные или темно-серые порошки с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях и содержащие 56-80% серы. Циклические вольтамперограммы полученных материалов указывают на их высокую редокс-активность и подтверждают наличие полисульфидных связей. Циклирование катодов на их основе в литиевых элементах в гальваностатическом режиме свидетельствуют о том, что увеличение содержания серы в полимере с 57 до 80% приводит к значительному росту электроемкости батареи [27].

Процесс осернения полистирола (ПС) проводили в интервале температур 190-370 °С в течение 2-4 ч при различном мольном соотношении ПС и серы с выделением сероводорода и образованием продуктов, содержащих 60-67% серы. Применение катализаторов (дифенилгуанидин или меркаптобензотиазол, 1 мас%) позволяет снизить время реакции до 1 ч. В результате реакции [25] получены черные, с металлическим блеском, не растворимые в органических растворителях порошки. Фотоакустические ИК спектры полимеров позволили исследователям увидеть, что молекулярная структура их поверхностного слоя отличается от структуры в массе и, главным образом, состоит из поликонденсированных бензотиофеновых блоков с пониженным содержанием связей S-S и C-S.

Циклические вольтамперограммы полученных поликонденсированных тиофенов имеют два пика восстановления при потенциалах 1.98 В и 2.38 В и один пик окисления при 2.4 В, положение, характер и интенсивность которых подтверждают наличие в полимерах редокс-активных полисульфидных связей. Разрядная емкость катода на основе полученного продукта составляет 330 мАч/г.

Осернение поли(5-винил-2-метилпиридина) (ПВМП) элементной серой проводилось при 140-320°С в течение 2-7 ч при различном мольном соотношении исходных реагентов с выделением сероводорода.

В результате получены черные, с металлическим блеском порошки, не растворимые в воде и органических растворителях, содержащие 16-45% серы, обладающие электропроводностью порядка 10^{-7} - 10^{-11} См/см.

Электрохимическое поведение дважды осерненного ПВМП подтверждает присутствие редокс-активных тиольных, тионовых и дисульфидных функций в образце: на циклических вольтамперограммах наблюдаются характерные пики восстановления при потенциалах 2.36, 2.12, 1.92 В и один пик окисления при 2.62 В. При циклировании катодов на основе осерненного ПВМП в литиевых элементах наблюдается корреляция значений разрядной емкости батареи от содержания серы в образце.

Таким образом, в результате комплексного исследования исследователями установлено [25], что осерненный ПВМП представляет собой сшитые изомерные поли(метилтиенопиридиновые) и поли(тиеноазепиновые) структуры, функционализированные тиольными, тионными, дисульфидными и полисульфидными группами.

Разработан общий метод синтеза поликонденсированных тиофенов и родственных структур, основанный на прямом осернении полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинилметилпиридина) элементной серой [28-30].

Одним из активных катодных компонентов является полипиррол (ПП), представляющий собой проводящий полимер (в зависимости от его морфологии и методики синтеза) с высокой способностью поглощения, изучался как материал для катода в литий-серных батареях [31-33].

Было показано, что наряду с улучшением проводимости, ПП выступает в качестве агента равномерного распределения серы в композите [32]. Сан и др. [32] синтезировали нанопроволоку сера/ПП с разветвленной структурой с помощью термообработки. Лян и др. [33] сообщили, что сера проникает в трубчатые волокна ПП с помощью капиллярных сил в процессе совместного нагрева. Композит, содержащий 30% масс. серы сохранил удельную ёмкость около 650 мАч/г после 80 циклов. Хотя комбинация серы с полипирролом показала значительное улучшение электрохимических характеристик по сравнению с порошком серы, стадия термообработки в этих исследованиях усложняет процесс, увеличивает время и расход энергии. Более того, при термообработке композита уменьшается выход продукта за счет выпаривания [33].

Так что разработка новых методов получения композита сера – полипиррол без термической обработки является актуальной.

Результатом совместных работ казахстанских и канадских ученых [34] является получение и наноструктурированного композита сера - полипиррол с помощью одноступенчатого измельчения в шаровой мельнице, без термической обработки, а также исследование его физических и электрохимических свойств в качестве катода для литиевых вторичных батарей.

Полипиррол синтезировали, как описано в работе Ву и др. [35], с некоторыми изменениями в процедуре подготовки. Синтез был проведен в диапазоне температур от 0 до 5 °С. Конечный осадок ПП отделяли фильтрацией, тщательно промывали деионизованной водой и этанолом, а затем сушили в вакуумной печи в течение 12 ч при 70 °С.

ПП смешивали с серой (100 меш, размер частиц порошка) в массовом соотношении ПП: S = 1: 2, измельчали в течение 3 ч при 600 оборотах в минуту.

Электрохимические свойства композитных образцов исследовали с помощью ячеек монетного типа (CR2032). Ячейка была составлена из металлического анода - лития и полученного композита - катода, катодное и анодное пространство разделено микропористой полипропиленовой мембраной. Электролит приготовлен на основе солевого компонента литий бис(трифторметилсульфонил)имида и апротонного растворителя *диметилового эфира тетраэтиленгликоля*.

Составной катод был приготовлен путем смешивания 80% по массе S/ПП, 10% по массе поливинилиденфторид в качестве связующего и 10 % масс ацетиленовой сажи.

В случае составного катода S/ПП, сложные обратимые окислительно-восстановительные пики отчетливо наблюдаются около 2 и 2.5 В, что возможно благодаря многоступенчатой электрохимической реакции из S с Li^+ [36, 37].

Это приводит к высокой пропускной способности композита катод, который стабилизировался после 25 циклов около 600 мАч/г и сохранил о 500 мАч/г после 40 циклов. S/ПП композит состоял из разветвленной проводящей матрицы полипиррола, равномерно покрывающей серу, что позволило улучшить электрохимические характеристики составного катода в литиевой батарее через расширенный перенос заряда в электроде. Кроме того, разветвленная структура нанокompозита и высокая пористость матрицы может вместить механические напряжения, вызванные изменениями объема при процессе заряда-разряда, и препятствует растворению полисульфида. Композитный катод показал повышенную электрохимическую производительность и позволило обеспечить стабильное заикливание лития полуэлемента с высоким использованием серы выражается в высокой мощности разряда и кулоновской эффективности аккумуляторной батареи литий / S. Исследования импеданса показали рост сопротивления во время стадии заряда-разряда, что может быть вызвано, главным образом, агломерацией серы. Исследования, проведенные в данной работе, позволили получать высокопроизводительный двухкомпонентный сера/ПП композитный катод с трехмерной разветвленной структурой [34].

Результатом следующей совместной работы исследователей Китая, Канады и Казахстана [38] явился новый трехкомпонентный композит, состоящий из серы / полипиррола / многослойной углеродной нанотрубки (МУНТ), полученный путем полимеризации пиррольного мономера с нано-серой и водной суспензией МУНТ с последующей низкотемпературной термообработкой.

Постадийный процесс получения композита (а) и его схематичная модель (b) представлены на рисунке 1.

Полипиррол синтезируют из мономера пиррола путем химического окислительного синтеза [39] в присутствии $FeCl_3$ в качестве окислителя. 3,3 г водной суспензии МУНТ смешивают с 6 г суспензии нано-серы (10% по весу) и тщательно перемешивают в течение 3 ч при комнатной температуре. 0,2 г пиррола добавляют к суспензии сера – МУНТ и перемешивают в течение 0,5 ч. 15 мл 0,5 моль⁻¹ раствора $FeCl_3$ добавляли по каплям к суспензии. После этого смесь обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч. Окончательное осаждение S / ПП / МУНТ проводили с помощью центрифуги, тщательно промывали деионизованной водой, а затем высушивали в вакуумной печи в течение 12ч при 70°С. И, наконец, приготовленную смесь нагревали до 150°С и выдерживали в течение 3 ч в атмосфере аргона. В полученном композите содержание серы составило 55.2%.

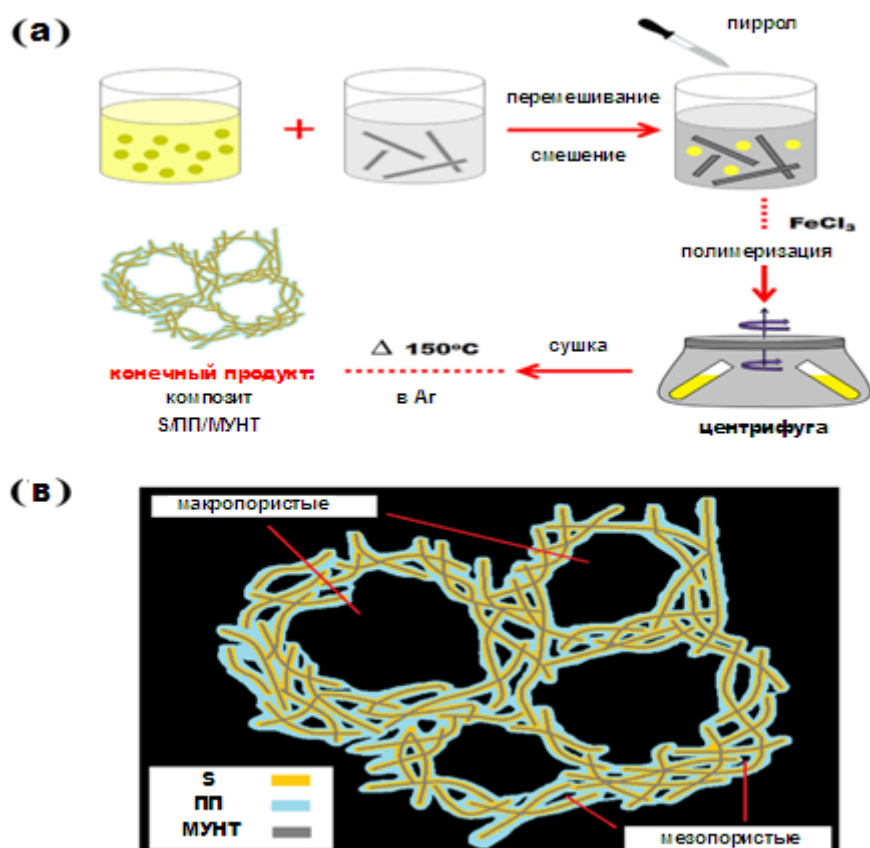


Рисунок 1 - Постадийный процесс получения композита (а) и его схематичная модель (б)

Электрохимические свойства композитных образцов исследовали с помощью ячеек монетного типа (CR2032). Ячейка составлена из металлического анода - лития и полученного композита - катода, катодное и анодное пространство разделено микропористой полипропиленовой мембраной. Электролит приготовлен на основе солевого компонента литий бис(трифторметилсульфонил)имида и *диметилового эфира тетраэтиленгликоля*.

Методом сканирующей электронной микроскопии была изучена структура полученного композита, частицы одинаковой дисперсности, что свидетельствует об однородности композита. В данном композите полипиррол с высокой адгезионной способностью к УМНТ действует в качестве связующего для соединения серы и МНТ матрицы, а также поглощает полисульфиды в свою пористую структуру, что в целом позитивно влияет на составную производительность в качестве катода в ячейке литий/сера. Полученный композитный катод показал высокую удельную ёмкость после 100 циклов 751 мАч/г.

Приготовленный сера/ПП /МУНТ композит состоит из высокоорганизованной структуры мезопор и макропор, взаимосвязанных друг с другом. Полученный композитный катод обладает высокой электрохимической активностью, электропроводностью и парамагнетизмом, являющиеся перспективными компонентами катодов перезаряжаемых литий-серных источников тока [38].

Неорганические керамические наполнители, такие как $Mg_{0.6}Ni_{0.5}O$ [40], Al_2O_3 [41-42], V_2O_5 [43], и TiO_2 [44] применяются для дальнейшего улучшения проводимости катода и для предотвращения проникновения полисульфидов в органические электролиты.

Было показано [45], что Al_2O_3 может эффективно «ловить» полисульфиды и повышать эффективность электрохимической ячейки литий/сера. Начальная разрядная ёмкость катода с добавлением оксида алюминия была 1171 мАч/г, а после 50 циклов составила 585 мАч/г при силе тока 0,25 мА /см².

Синтез $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ проводили с помощью метода высокотемпературного синтеза, как описано в предыдущей работе авторов [40]. Сера (100 меш размер частиц порошка), полианилина (20 мас.%

полианилина на саже) и $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ (подготовленный) или Al_2O_3 смешивают в массовом соотношении 4: 1: 0,25 в мокрой шаровой мельнице при 800 оборотах в минуту в течение 3 ч с этанолом в качестве диспергатора. Для получения бинарной системы сера / полианилин смешивали таким же образом, в массовом соотношении 4: 1.

Получившиеся композиты высушивают в воздушной вентилируемой печи в течение 2 ч при 60 °С для удаления оставшегося этанола; и, наконец, подвергают тепловой обработке в две стадии в течение 3 ч при 160 °С, а затем в течение 3 ч при 300 °С в атмосфере аргона в трубчатой печи.

Композиты на основе серы/полианилина (ПА) были приготовлены простым измельчением в шаровой мельнице с частицами Al_2O_3 и $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ в качестве добавки на основе оксидов металлов с последующей термической обработкой. Добавление $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ привело к уменьшению поляризации и улучшило характеристики. Для трехкомпонентного композита сера / ПА / $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$, начальная удельная ёмкость составила 1448 мАч/г и после 100 циклов равна ~ 900 мАч/г. Было показано, что добавление $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$ к композиту сера / ПА улучшило кинетические и электрохимические характеристики ячейки. Добавление Al_2O_3 также улучшили электрохимические характеристики композита сера / ПА, обеспечивая начальную разрядную ёмкость 1392 мАч/г с удерживаемой ёмкостью 612 мАч/г после 100 циклов, что было ниже, чем для добавки $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$.

Эти результаты указывают на то, что оксиды металлов повысили электрохимические характеристики из осерненных электродов. Композиционные материалы с добавками оксидов металлов имели более однородную морфологию по сравнению с исходным сера / ПА катодом. Тем не менее, добавка оксида алюминия оказала меньшую эффективность на композит сера / ПА по сравнению с добавкой $Mg_{0.6}Ni_{0.4}O$. Полученные новые композиты на основе серы и полимеров обладают высокой редокс-активностью, термо- и хемостойкостью, полупроводниковыми свойствами, парамагнетизмом [46].

Группой исследователей разработан [47] общий подход к синтезу полисопряженных и поликонденсированных гетероароматических высокосернистых окислительно-восстановительных полимеров на основе прямой глубокой сульфуризации доступных полимеров (полиэтилена, полистирола, полиацетилена, поливинил- метилпиридина, полидиалкилсилоксана) элементной серой. Полимеры содержат конденсированные политиофеновые, полинафтотиофеновые, полинафто- тиенотиофеновые и родственные структуры; и являются перспективными активными катодными материалами для современных перезаряжаемых литиевых источников тока. Предложен простой и эффективный метод синтеза новых редокс-полимеров, основанный на глубокой термодокаталитической сульфуризации поли-н-бутилвинилового эфира элементной серой в присутствии каталитических количеств $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, сопровождающейся дегидрированием полимера, встраиванием серы в полимерную цепь, с последующим формированием полиацетиленовых и политиенотиофеновых структур. Показано, что осерненные полимеры поли-н-бутилвинилового эфира улучшают рабочие характеристики катодных композиций литий-серных аккумуляторов нового поколения [48, 49].

Тенденции развития современных производств связаны с интенсификацией технологических процессов, оптимизацией их параметров, исключением ручного труда, возможно большей механизацией и автоматизацией производства. Это непосредственно относится и к производству современного поколения химических источников тока. Следствием автоматизации их производства является не только снижение себестоимости источников тока, но и повышение стабильности характеристик электродов и источников тока в целом при снижении брака, уменьшении потерь дорогостоящих материалов и улучшении экологических характеристик производства.

Но какими бы функциями и характеристиками не обладали современные химические источники тока, остается очень весомый недостаток - недостаточная ёмкость батарей для обеспечения продолжительной работы прибора в автономном режиме. Проблема создания химических источников тока, которые будут обеспечивать продолжительную работу приборов в автономном режиме, остается актуальной и позитивно решаемой. Над этой проблемой работают ученые всего мира [2]. Каждый год в научных лабораториях создаются более совершенные химические источники тока, которые успешно внедряются в промышленное производство.

Органические соединения, синтезируемые посредством экологически безвредных методик и способов, позиционируются рядом исследователей как основа эффективных электродных материалов, призванных в значительной мере снизить негативное воздействие, оказываемое химическими источниками электрической энергии на окружающую среду.

Таким образом, анализ литературы свидетельствует о наличии различных путей синтеза редокс-полимеров и широких возможностях по их реализации. Однако при всем их разнообразии актуальными остаются проблемы, связанные с вопросами экологичности синтезов, минимизирующих техногенную нагрузку на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930–2946.
- [2] Опра Д. П. Органические полимерные катодные материалы для первичных литиевых источников тока: физико-химические исследования //автореферат дис.... кандидата хим. наук. – Т. 2. – №. 04.
- [3] Тарнопольский В. А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов //Электрохимическая энергетика. – 2008. – Т. 8. – №. 1. – С. 3-11.
- [4] Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P. 185.
- [5] Goodenough J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 174. P.449.
- [6] Опра Д. П. и др. Высокоэнергоемкие литиевые источники тока на основе гидролизного лигнина //Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2012. – №. 2 162.
- [7] Chen Z., Dahn J. // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49 P. 1079.
- [8] Tan S., Reddy M., Subba Rao G., Chowdari B. // *J. Power Sources*. 2005. Vol. 147. P. 241.
- [9] Lee S. // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 163. P.274.
- [10] Ma M., Chernova N., Toby B., Zavalij P., Whittingham M. // *J. Power Sources*. 2007. Vol.165. P.517.
- [11] Gong Z., Liu H., Guo X., Zhang Z., Yang Y. // *J. Power Sources*. 2004. Vol.136. P.139.
- [12] Cho J., Kim Y., Park B. // *Chem. Mater.* 2000. N12. P. 3788.
- [13] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 3018.
- [14] L. Chen, L.L. Shaw, *J. Power Sources* 267 (2014) 770.
- [15] X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9821.
- [16] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9382.
- [17] Шакирова Н.В. Влияние природы электролитных систем на механизмы электрохимических процессов, протекающих на серном электроде: Дис. канд. хим. наук. Уфа. - 2008. - 170 с.
- [18] H. Kawamoto, *Science and Technology Trends* 36/July 20, 2011.
- [19] P. Bruce, S. Freunberger, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19.
- [20] P.U. Munshi, J. Pichel, E.S. Kwei, P. Jaffray, *Invest. Res.* (2009) 41.
- [21] Ефанова В. В. Особенности твердофазного электрохимического и химического синтеза органических полупроводников р-типа для преобразователей энергии и информации / В. В. Ефанова, Н. И. Васильченко, А. М. Михайлова // Интеллектуальный потенциал высшей школы – железнодорожному транспорту: сб. науч. тр. / под ред. проф. В. Т. Гуськова. –Саратов: Научная книга, 2006. – Т. 1. – С. 29–33.
- [22] Chung, W.J, Griebel, J.J, Kim, E.T, Yoon, H.S, Simmonds, A.G, Pyun.; *Utilization of Elemental Sulfur as an Alternative Feedstock for Polymeric Materials: Synthesis, Processing & Electrochemistry*//*Journal "Nature Chemistry"* 2012
- [23] Sun, Z., Xiao, M., Wang, S., Han, D., Song, S., Chen, G., Meng, Y. ; *Sulfur-rich polymeric materials with semi-interpenetrating network structure as a novel lithium-sulfur cathode* //*Journal of Materials Chemistry*, Volume 2, Issue 24, 28 June 2014, Pages 9280-9286.
- [24] Татарнинова И.В. Новые полимеры некоторых производных ацетилена: дис. – Иркутск [Иркут. ин-т химии им. АЕ Фаворского СО РАН], 2007.
- [25] Коржова С. А. Новые поликонденсированные тиофены и родственные структуры: синтез и электрохимические свойства: дис. – Иркутск : [Иркут. ин-т химии им. АЕ Фаворского СО РАН], 2005.
- [26] Myachina G.F., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Korzhova S.A., Mikhaleva A.I., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V., Trofimov B.A. Poly(vinylene polysulphide), Poly(thienothiophene) and Related Polymers from Polyacetylene and Elemental Sulfur // Abstracts: 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. Flagstaff, Arizona, USA., 2002. - P. PR4.
- [27] Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyreva V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Skotheim T.A., and Mikhailik Yu.V. New Active Cathode Materials based on Sulfurized Polyethylene, Polystyrene and Poly(5-vinyl-2-methyl)pyridine // Abstracts: VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials". - Novosibirsk, 2002. - P. 22.
- [28] Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Стоянов Е.С., Ковалев И.П. Сульфуризация полимеров. Сообщение 2. Политиенотиофен и родственные структуры из полиэтилена и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2000. - № 5. - С. 865-871.
- [29] Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В. Сульфуризация полимеров. Сообщение 4. Поли(4,5,6,7-

тетратионо-4,5,6,7-тетрагидробенотиофен-2,3-диил) и родственные структуры из полистирола и элементной серы // Изв. АН. Сер. хим. - 2001. - № 2. - С. 245-251.

[30] Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В. Осерненный поли(5-винил-2-метилпиридин): синтез и электрохимические свойства // Электрохимическая энергетика. - 2001.-Т.1, №3.-С.26-32.

[31] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4634–4638.

[32] M.M. Sun, S.C. Zhang, T. Jiang, L. Zhang, J.H. Yu, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1819–1822.

[33] X. Liang, Y. Liu, Z.Y. Wen, L.Z. Huang, X.Y. Wang, H. Zhang, *J. Power Sources* 196. (2011) 6951–6955.

[34] Y. Zhang et al. / *Journal of Power Sources* 208 (2012) 1–8.

[35] A. Wu, H. Kolla, S.K. Manohar, *Macromolecules* 38 (2005) 7873–78 D.

[36] Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLarnon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources* 89 (2000) 219–226.

[37] D.H. Han, B.S. Kim, S.J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 151. (2004) E283–E290.

[38] Y. Zhang et al. / *Electrochimica Acta* 143 (2014) 49–55.

[39] M.M. Chehimi, E. Abdeljalil, A study of the degradation and stability of polypyr-ole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements, *Synth. Met.* 145 (2004) 15–22.

[40] X. Han, Y. Xu, X. Chen, Y.-C. Chen, N. Weadock, J. Wan, H. Zhu, Y. Liu, H. Li, G. Rubloff, C. Wang, L. Hu, *Nano Energy* 2 (2013) 1197.

[41] Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang, J. Li, *Electrochim. Acta* 129 (2014) 55.

[42] K. Dong, S. Wang, H. Zhang, J. Wu, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2079.

[43] Y.J. Choi, B.S. Jung, D.J. Lee, J.H. Jeong, K.W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, H.B. Gu, *Phys. Scr.* T129 (2007) 62.

[44] Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, *Solid State Ionics.* 181 (2010) 835.

[45] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002) 615.

[46] A. Yermukhambetova, et al., Examining the effect of nanosized Mg_{0.6}Ni_{0.4}O and Al₂O₃ additives on S/polyaniline cathodes for lithium–sulphur batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.032>

[47] Мячина Г.Ф. Электропроводящие, фоточувствительные и редокс-активные полимеры: дис. ... докт. хим. наук. – Иркутск, 2004. – 291 с.

[48] Морозова Л.В., Михалева А.И., Татарина И.В. и др. Взаимодействие полибутилвинилового эфира с элементной серой // Высокомолек. соед. Б. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1088-1092.

[49] Trofimov B.A., Morozova L.V., Markova M.V. etc. Vinyl ethers with polysulfide and hydroxyl functions and polymers therefrom as binders for lithium-sulfur batteries // *Applied Polymer Science*. – 2006. – V. 101. – P. 4051-4055

REFERENCES

[1] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, **2008**, 2930–2946. (in Eng.).

[2] Opra D. P. Organicheskie polimernye katodnye materialy dlja pervichnyh litievych istochnikov toka: fiziko-himicheskie issledovanija // avtoreferat dis.... kandidata him. nauk. T. 2. №. 04. (In Russ).

[3] Tarnopol'skij V. A. *Jelektrohimicheskaja jenergetika*. **2008**, 8, 1, 3-11. (In Russ).

[4] Chung K., Yoon W., Lee H., McBreen J., Yang X., Oh S., Ryu W., Lee J., Cho W., Cho B. *J. Power Sources*. **2006**, 163, 185 (in Eng.).

[5] Goodenough J. *J. Power Sources*. **2007**, 174, 449 (in Eng.).

[6] Opra D. P. i dr. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk*. **2012**, 2, 162. (In Russ).

[7] Chen Z., Dahn J. // *Electrochim. Acta*. **2004**. Vol. 49 P. 1079 (in Eng.).

[8] Tan S., Reddy M., Subba Rao G., Chowdari B. *J. Power Sources*. **2005**, 147, 241 (in Eng.).

[9] Lee S. *J. Power Sources*. **2006**, 163, 274 (in Eng.).

[10] Ma M., Chernova N., Toby B., Zavalij P., Whittingham M. *J. Power Sources*. **2007**, 165, 517 (in Eng.).

[11] Gong Z., Liu H., Guo X., Zhang Z., Yang Y. *J. Power Sources*. **2004**, 136, 139 (in Eng.).

[12] Cho J., Kim Y., Park B. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3788. (in Eng.).

[13] Y. Yang, G. Zheng, Y. Cui, *Chem. Soc. Rev.* 42 (**2013**) 3018. (in Eng.).

[14] L. Chen, L.L. Shaw, *J. Power Sources* 267 (**2014**) 770 (in Eng.).

[15] X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mater. Chem.* 20 (**2010**) 9821 (in Eng.).

[16] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I.R. Gentle, G.Q.M. Lu, *J. Mater. Chem. A* 1 (**2013**) 9382. (in Eng.).

[17] Shakirova N.V. Vlijanie prirody jelektrolitnyh sistem na mehanizmy jelektrohimicheskikh processov, protekajushih na sernom jelektrode: Dis. kand. him. nauk. Ufa. - **2008**. - 170 s. (In Russ).

[18] H. Kawamoto, *Science and Technology Trends* 36/July 20, **2011**. (in Eng.).

[19] P. Bruce, S. Freunberger, *Nat. Mater.* 11 (**2012**) 19 (in Eng.).

[20] P.U. Munshi, J. Pichel, E.S. Kwei, P. Jaffray, *Invest. Res.* (**2009**) 41. (in Eng.).

[21] V. V. Efanova, N. I. Vasil'chenko, A. M. Mihajlova // Intellektual'nyj potencial vysshej shkoly – zheleznodorozhnomu transportu: sb. nauch. tr. / pod red. prof. V. T. Gus'kova. *Saratov: Nauchnaja kniga*, **2006**, 1, 29–33. (In Russ).

[22] Chung, W.J, Griebel, J.J, Kim, E.T, Yoon, H.S, Simmonds, A.G, Pyun.; *Journal "Nature Chemistry"* **2012** (in Eng.).

[23] Sun, Z., Xiao, M., Wang, S., Han, D., Song, S., Chen, G., Meng, Y. *Journal of Materials Chemistry, Volume 2, Issue 24, 28 June 2014*, 9280-9286 (in Eng.).

- [24] Tatarinova I.V. Novye polimery nekotorykh proizvodnyh acetilena: dis. – Irkutsk [Irkut. in-t himii im. AE Favorskogo SO RAN], **2007**. (In Russ).
- [25] Korzhova S. A. Novye polikondensirovannye tiofeny i rodstvennye struktury: sintez i jelektrohimicheskie svoystva : dis. – Irkutsk : [Irkut. in-t himii im. AE Favorskogo SO RAN], **2005**. (In Russ).
- [26] Myachina G.F., Vasil'tsov A.M., Petrova O.V., Korzhova S.A., Mikhaleva A.I., Skotheim T.A., Mikhailik Yu.V., Trofimov B.A. *Abstracts: 20th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur. - Flagstaff, Arizona, USA., 2002*, PR4. (in Eng.).
- [27] Trofimov V.A., Mal'kina A.G., Sokolyanskaya L.V., Nosyreva V.V., Myachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaya T.I., Skotheim T.A., and Mikhailik Yu.V. *Abstracts: VI Bilateral Russian-German Symposium "Physics and Chemistry of advanced materials". - Novosibirsk, 2002*. 22(in Eng.).
- [28] Trofimov B.A., Skotgejm T.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Stojanov E.S., Kovalev I.P. *Izv. AN. Ser. him.* **2000**, 5, 865-871. (In Russ).
- [29] Trofimov B.A., Skotgejm T.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Vakul'skaja T.I., Klyba L.V., Stojanov E.S., Kovalev I.P., *Izv. AN. Ser. him.* **2001**, 2, 245-251.
- [30] Trofimov B.A., Mal'kina A.G., Sokoljanskaja L.V., Nosyreva V.V., Mjachina G.F., Korzhova S.A., Rodionova I.V., Vakul'skaja T.I., Skotgejm T.A., Mihajlik Ju.V. *Jelektrohimicheskaja jenergetika.* **2001**, 1, 3, 26-32. (In Russ).
- [31] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S.H. Ng, G.X. Wang, Z.P. Guo, H.K. Liu, *Electrochim. Acta* **51**. **2006**, 4634–4638 (in Eng.).
- [32] M.M. Sun, S.C. Zhang, T. Jiang, L. Zhang, J.H. Yu, *Electrochem. Commun.* **10** **2008**, 1819–1822(in Eng.).
- [33] X. Liang, Y. Liu, Z.Y. Wen, L.Z. Huang, X.Y. Wang, H. Zhang, *J. Power Sources* **196**. **2011**, 6951–6955(in Eng.).
- [34] Y. Zhang et al. *Journal of Power Sources* **208**. **2012**, 1–8 (in Eng.).
- [35] A. Wu, H. Kolla, S.K. Manohar, *Macromolecules* **38**, **2005**, 7873–78 D (in Eng.).
- [36] Marmorstein, T.H. Yu, K.A. Striebel, F.R. McLamon, J. Hou, E.J. Cairns, *J. Power Sources* **89**, **2000**, 219–226 (in Eng.).
- [37] D.H. Han, B.S. Kim, S.J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* **151**, **2004**, E283–E290. (in Eng.).
- [38] Y. Zhang et al. *Electrochimica Acta* **143**, **2014**, 49–55(in Eng.).
- [39] M.M. Chehimi, E. Abdeljalil, A study of the degradation and stability of polypyr-ole by inverse gas chromatography, X-ray photoelectron spectroscopy, and conductivity measurements, *Synth. Met.* **145**, **2004**, 15–22. (in Eng.).
- [40] X. Han, Y. Xu, X. Chen, Y.-C. Chen, N. Weadock, J. Wan, H. Zhu, Y. Liu, H. Li, G. Rubloff, C. Wang, L. Hu, *Nano Energy* **2**, **2013**, 1197 (in Eng.).
- [41] Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang, J. Li, *Electrochim. Acta* **129**, **2014**, 55(in Eng.).
- [42] K. Dong, S. Wang, H. Zhang, J. Wu, *Mater. Res. Bull.* **48**, **2013**, 2079(in Eng.).
- [43] Y.J. Choi, B.S. Jung, D.J. Lee, J.H. Jeong, K.W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, H.B. Gu, *Phys. Scr.* **T129**, **2007**, 62. (in Eng.).
- [44] Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, *Solid State Ionics* **181**, **2010**, 835 (in Eng.).
- [45] J. Jagur-Grodzinski, *Polym. Adv. Technol.* **13**, **2002**, 615(in Eng.).
- [46] A. Yermukhambetova, et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2015**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.032> (in Eng.).
- [47] Mjachina G.F. *Jelektroprovodjashhie, fotochuvstvitel'nye i redoks-aktivnye polimery: dis. ... dokt. him. nauk.* – Irkutsk, **2004**. – 291 p. (In Russ).
- [48] Morozova L.V., Mihaleva A.I., Tatarinova I.V. *Vysokomolek soed. B.* **2004**, 46, 6, S. 1088-1092. (In Russ).
- [49] Trofimov B.A., Morozova L.V., Markova M.V. etc. *Applied Polymer Science.* **2006**, 101, 4051-4055 (in Eng.).

Г.К. Бишимбаева, Д.С. Жумабаева

Д.В.Сокольский атындығы органикалық катализ және электрохимия институты

ӨНЕРКӘСІП ПОЛИМЕРЛЕРІН ТІКЕЛЕЙ КҮКІРТТЕНДІРУ АРҚЫЛЫ КАТОД МАТЕРИАЛДАРЫНЫҢ ЖАҢА КОМПОНЕНТЕРІН АЛУДЫҢ ТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ТИІМДІ ӘДІСТЕРІ

Аннотация. Бұл шолу катод материалдардың жаңа компоненттерін өнеркәсіп полимерлерінің негізінде тікелей күкірттену алу әдістеріне арналады. Тікелей терең күкірттену негізінде политүйіндес және поликонденсациялық жоғарыкүкіртті тотығу-тотықсыздану полимерлерін (полиэтилен, полистирол, полиацетилен, полианилин және де басқа) элементті күкіртпен синтездеу тәсілдері қарастырылды. Синтез жағдайлары, катализатор мен қоспалардың әсері қарастырылды. Композиттердің химиялық құрамы мен синтезделген үлгідегі күкірт мөлшерінің әсері қаралды. Циклдік вольтамперометрия және ТГА әдістерімен алынған катод материалдарының электрохимиялық сипаттамалары зерттелді.

Түйін сөздер: актив катод материалдары, күкірттену, полимерлер.

МАЗМҰНЫ

Нурмаканов Е.Е., McSue A.J., Anderson J.A., Итқулова Ш.С., Кусанова Ш.К. Со-құрамды отырызылған катализаторларда CO ₂ немесе CO ₂ -H ₂ O көмегімен метанның конверсиясы	5
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Немжаева Р.Р., Яскевич В.И., Мить К.А. CdSe жұқа қабықтарын электротұндыруына ПАВ-тың әсері.....	12
Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Дальтон Алан Б. Түрлендірілген компоненттер негізіндегі пиротехникалық баяулатқыш құрам.....	21
Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С. Өнеркәсіп полимерлерін тікелей күкірттендіру арқылы катод материалдарының жаңа компоненттерін алудың технологиялық тиімді әдістері.....	28
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Тумабаев Н.Ж. ПВПД-мен түрлендірілген биметалды катализатордың н-октанды жұмсақ жағдайда тотықтырудағы каталитикалық қасиеттері.....	39
Туктин Б. Т., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б., Тенизбаева А.С. Модифицирленген цеолитқұрамды адьюксидті катализаторларында мұнай фракцияларын гидроөңдеу.....	46
Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Котова Г.Н., Богданова И.О. Азот оксидін көмірсутектермен тотықсыздандыруға арналған уларға төзімді және құрамында цеолит бар металл блоктарындағы катализаторлардың синтезі мен сынақтамасы.....	55
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Уразов К.А. Кварцты микробаланс пен вольтамперометрия әдістерімен күкірт қышқыл және сульфосалицил қышқыл негізіндегі электролиттерден мыстың электротұндыруының зерттелуі.....	65
Сағынтаева Ж.И., Қасенова Ш.Б., Исабаева М.А., Қасенов Б.Қ., Қуанышбеков Е.Е. NdNaFeCrMnO _{6,5} ферро-хром-манганиттің жылу сыйымдылығы мен термодинамикалық функциялары.....	74
Ахметкәрімова Ж.С., Молдахметов З.М., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Богжанова Ж.К., Ескендіров Т.Р. Антрацен және бензотиофен полиароматикалық қоспасының тепе-теңдік кинетикалық анализі.....	79
Алимжанова М.Б. ҚФМЭ-ГХ-МС әдісімен Алматы сүтұндырғысы суында ұшқыш органикалық ластаушылардың скринингі.....	85
Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Анодты импульстік токпен поляризацияланған никельдің фосфор қышқылы ерітіндісіндегі электрохимиялық қасиеті.....	93
Бектенов Н.А., Самойлов Н.А., Садықов К.А., Байдуллаева А.К., Абдралиева Г. Е. Мазут және эпоксиакрилаттар негізінде алынған жаңа фосфорқұрамдас иониттер көмегімен Cu (II) және Fe (II) иондарын сорбциялау.....	99
Закарина Н.А., Ақурпекова А.К., Далелханұлы О. Бағаналы алюминий монтмориллонитіне отырғызылған Pt-катализаторының Қ-гексан изомеризациясындағы тұрақтылығы.....	104
Рахметова К.С., Сасыкова Л.Р., Гильмундинов Ш.А., Нурахметова М.С., Бердібекова М.А., Калыкбердиев М.К., Масенова А.Т., Башева Ж.Т. Автокөлік және мұнай жылыту пештерінің улағыш шығарылуларын бейтараптандыруға арналған блок металдық тасымалдағыштары негізінде жасалған катализаторлар.....	111
Сасыкова Л.Р., Налибаева А., Гильмундинов Ш.А., Шынайы жағдайлардағы эксплуатация кезінде пайданылған газдарды тазартуға арналған металдық блоктардағы катализаторларды синтездеу және сынау.....	118
Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Бензин фракцияларын жоғары қысымда сұйық күйде гидрлеу.....	126
Сасыкова Л.Р., Нурахметова М.С., Гильмундинов Ш.А., Жумаканова А.С., Рахметова К.С., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Присадкалар мен экологиялық таза жанармайлардың катализдік синтезі.....	135
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Сулы-диметилсульфоксидті электролит ерітінділерден мыс ұнтақтарын алу.....	144
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Электролиттегі металл иондарының күйіне байланысты оның электротұндыру кезіндегі тазалығы.....	152
Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жексенбаева З.Т., Абдухалыков Д.Б., Жумабек М., Касымхан К., Сарсенова Р. Жеңіл алкандардың сутек пен сутекті қоспаға тотығуы.....	157
Бектұрғанова Н.Е., Керімқұлова М.Ж., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Айдарова С.Б. Алматы қаласы Әуезов ауданының ағын (коммуналды) суын табиғи отандық адсорбенттермен тазалау.....	168
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М., Богданова И.О. Азот оксидін көмірсутектердің көмегімен тотықсыздандыруға арналған металл блоқты тасымалдаушылар негізіндегі цеолит-құрамдас каталитикалық жүйелер.....	177
Сасыкова Л.Р., Налибаева А. Көмірсутектерді тотықтыруға және азот оксидін тотықсыздандыруға арналған металл блоқтық тасымалдауыштардағы каталитикалық жүйелердің зерттемелері.....	186
Стацюк В.Н., Султанбек У., Фогель Л.А. Сульфат ерітінділеріндегі фосфатталған темірге гидроксилминнің әсері.....	194
Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Таллий(III) оксидінің электрохимиялық тұну және еру ерекшеліктері.....	200
Қасенова Ш.Б., Мұқышева Г.К., Байсаров Ф.М., Қасенов Б.Қ., Сағынтаева Ж.И., Әдекенов С.М., Хасенова Р.Ж. Флавоноид туындылары цирсилинеол, артемизетиннің термодинамикалық қасиеттері.....	206
Кусанова Ш.К., Кустов Л.В., Итқулова Ш.С., Тумабаева А.И., Бөлеубаев Е.А., Шаповалов А.А. Құрамында Со бар биметалды катализаторлардағы CO ₂ –нің гидрленуі.....	211

СОДЕРЖАНИЕ

Нурмаканов Е.Е., McCue A.J., Anderson J.A., Иткуллова Ш.С., Кусанова Ш.К. Конверсия метана диоксидом углерода или CO ₂ -H ₂ O на Co-содержащих нанесенных катализаторах.....	5
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Пузикова Д.С., Немкаева Р.Р., Яскевич В.И., Мить К.А. Влияние ПАВ на электроосаждение тонких пленок CdSe.....	12
Мансуров З.А., Тулепов М.И., Казаков Ю.В., Габдрашова Ш.Е., Байсейтов Д.А., Турсынбек С., Дальтон Алан Б. Пиротехнический замедлительный состав на основе модифицированных компонентов.....	21
Бишимбаева Г.К., Жумабаева Д.С. Технологические методы получения новых компонентов катодных материалов прямым осернением промышленных полимеров.....	28
Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Джумекеева А.И., Тумабаев Н.Ж. Каталитические свойства ПВПД-модифицированных биметаллических катализаторов окисления n-октана в мягких условиях.....	39
Туктин Б. Т., Жандаров Е.К., Шаповалова Л.Б., Тенизбаева А.С. Гидропереработка различных нефтяных фракций на модифицированных алюмооксидных катализаторах.....	46
Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Котова Г.Н., Богданова И.О. Синтез и испытание стабильных к ядам цеолитсодержащих катализаторов на металлических блоках для восстановления оксида азота углеводородами.....	55
Дергачева М.Б., Хусурова Г.М., Уразов К.А. Исследование электроосаждения меди из электролитов на основе серной и сульфосалициловой кислот методами кварцевого микробаланса и вольтамперометрии.....	65
Сагинтаева Ж.И., Касенова Ш.Б., Исабаева М.А., Касенов Б.К., Куанышбеков Е.Е. Теплоемкость и термодинамические функции ферро-хромоманганита NdNaFeCrMnO _{6,5}	74
Ахметкаримова Ж.С., Мулдахметов З.М., Ордабаева А.Т., Байкенов М.И., Богжанова Ж.К., Ескендиоров Т.Р. Равновесно-кинетический анализ полиароматической смеси антрацена и бензотиофена.....	79
Алимжанова М.Б. Скрининг летучих органических загрязнителей в воде Алматинского водоотстойника методом ТФМЭ-ГХ-МС.....	85
Баешов А.Б., Егеубаева С.С., Кадирбаева А.С., Баешова А.Қ. Электрохимическое поведение никелевого электрода при поляризации анодным импульсным током в растворе фосфорной кислоты.....	93
Бектенов Н.А., Самойлов Н.А., Садыков К.А., Байдуллаева А.К., Абдралиева Г. Е. Сорбция ионов Cu (II) и Fe (II) новым фосфор-содержащим ионообменником на основе эпоксиакрилатов и мазута.....	99
Закарин Н.А., Акурпекова А.К., Далелханулы О. Стабильность Pt-катализаторов, нанесенных на алюминиевый столбчатый монтмориллонит, в изомеризации Н-гексана.....	104
Рахметова К.С., Сасыкова Л.Р., Гильмундинов Ш.А., Нурахметова М.С., Бердибекова М.А., Калыкбердиев М.К., Масенова А.Т., Башева Ж.Т. Катализаторы на блочных металлических носителях для нейтрализации токсичных выбросов автотранспорта и печей подогрева нефти.....	111
Сасыкова Л.Р., Налибаева А., Гильмундинов Ш.А. Синтез и испытания катализаторов на металлических блоках для очистки выхлопных газов в реальных условиях эксплуатации.....	118
Сасыкова Л.Р., Калыкбердиев М.К., Башева Ж. Т., Масенова А.Т. Жидкофазная гидрогенизация бензиновых фракций при повышенном давлении.....	126
Сасыкова Л.Р., Нурахметова М.С., Гильмундинов Ш.А., Жумаканова А.С., Рахметова К.С., Калыкбердиев М.К., Башева Ж.Т., Масенова А.Т. Каталитический синтез присадок и экологически чистого топлива.....	135
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Получение медных порошков из водно-диметилсульфоксидных растворов электролитов.....	144
Мамырбекова А., Мамитова А., Тукибаева А., Паримбек П., Мамырбекова А. Чистота электроосаждаемого металла в зависимости от состояния его ионов в электролите.....	152
Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С., Жексенбаева З.Т., Абдухалыков Д.Б., Жумабек М., Касымхан К., Сарсенова Р. Окисление легких алканов в водород и водородсодержащую смесь.....	157
Бектурганова Н.Е., Керимкулова М.Ж., Тлеуова А.Б., Шарипова А.А., Айдарова С.Б. Очистка сточных (коммунальных) вод Ауэзовского района г.Алматы отечественными адсорбентами.....	168
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М., Богданова И.О. Цеолитсодержащие каталитические системы на металлических блочных носителях для восстановления оксида азота углеводородами.....	177
Сасыкова Л.Р., Налибаева А.М. Разработка каталитических систем на металлических блочных носителях для окисления углеводородов и восстановления оксида азота.....	186
Стацюк В.Н., Султанбек У., Фогель Л.А. Влияние гидроксилamina на фосфатирование железа в сульфатных растворах.....	194
Сейлханова Г.А., Курбатов А.П., Березовский А.В., Усипбекова Е.Ж., Наурызбаев М.К. Особенности электрохимического осаждения и растворения оксида таллия(III).....	200
Касенова Ш.Б., Мукушева Г.К., Байсаров Г.М., Касенов Б.К., Сагинтаева Ж.И., Адекенов С.М., Хасенова Р.Ж. Термодинамические свойства производных флавоноидов цирсилинеола, артемизетина.....	206
Кусанова Ш.К., Кустов Л.М., Иткуллова Ш.С., Тумабаева А.И., Болеубаев Е.А., Шаповалов А.А. Гидрирование СО ₂ на биметаллических Co-Mo/Al ₂ O ₃ катализаторах.....	211

CONTENTS

<i>Nurmakanov Y.Y., McCue A.J., Anderson J.A., Itkulova S.S., Kussanova S.K.</i> Methane reforming by CO ₂ or CO ₂ -H ₂ O over Co-containing supported catalysts.....	5
<i>Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Puzikova D.S., Nemkaeva R.R., Yaskevich V.I., Mit'K.A.</i> The influence of SAS on CdSe thin films electrodeposition.....	12
<i>Mansurov Z.A., Tulepov M.I., Kazakov Y.V., Gabdrashova Sh.E., Baiseitov D.A., Tursynbek S., Dalton Alan B.</i> Pyrotechnic delay composition based on modified components.....	21
<i>Bishimbayeva G.K., Zhumabayeva D.S.</i> Technological methods of receiving new components of cathodic materials by direct sulphuration of industrial polymers.....	28
<i>Zharmagambetova A.K., Auyezkhanova A.S., Jumekeyeva A.I., Tumabayev N.Zh.</i> The catalytic properties of the bimetallic PVPD-modified catalysts of n-octane oxidation under mild conditions.....	39
<i>Tuktin B.T., Zhandarov E.K., Shapovalova L.B., Tenizbaeva A.S.</i> The hydroprocessing of different oil fractions on modified alumina catalysts.....	46
<i>Nalibayeva A., Sassykova L.R., Kotova G.N., Bogdanova I.O.</i> Synthesis and testing of the stable to poisons zeolite-containing catalysts on the metal blocks for reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons.....	55
<i>Dergacheva M.B., Khussurova G.M., Urazov K.A.</i> The investigation of copper electrodeposition from electrolytes on base sulfur and sulfosalicylic acids by quartz microgravimetry and voltametry methods.....	65
<i>Sagintaeva Zh.I., Kasenova Sh.B., Issabayeva M.A., Kasenov B.K., Kuamyshbekov E.E.</i> Heat capacity and thermodynamic functionsferro-chrome-manganite NdNaFeCrMn _{6,5}	74
<i>Akhmetkarimova Zh.S., Muldakhmetov Z.M., Ordabaeva A.T., Baikenov M.I., Bogzhanova Zh.K., Eskendyyrov T.R.</i> Equilibrium kinetic analysis of poly aromatic mixture anthracene and benzothiophene.....	79
<i>Alimzhanova M.B.</i> Screening of volatile organic pollutants in water of Almaty Lake-settler by SPME-GC-MS.....	85
<i>Bayeshov A.B., Yegeubayeva S.S., Kadirbayeva A.S., Bayeshova A.K.</i> Electrochemical behavior of the nickel electrode during polarization of the anodic pulse current in the phosphoric acid solution.....	93
<i>Bektenov N.A., Samoilov N.A., Sadykov K.A., Baidullaeva A.K., Abdraliyeva G.E.</i> Sorption Cu (II) and Fe (II) IONS new phosphorus-containing ion exchanger based on fuel oil and epoxyacrylates.....	99
<i>Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Dalelkhanuly O.</i> Stability of Pt-catalyst applied on aluminium pillared montmorillonite in N-hexane isomerization.....	104
<i>Rakhmetova K.S., Sassykova L.R., Gil'mundinov Sh.A., Nurakhmetova M.S., Berdibekova M.A., Kalykberdiyev M.K., Massenova A.T., Basheva Zh.T.</i> Catalysts on block metal carriers for neutralization of toxic emissions of motor transport and furnaces of oil heating.....	111
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A., Gil'mundinov Sh.A.</i> Synthesis and tests of catalysts on metal blocks for cleaning of exhaust gases in real service conditions.....	118
<i>Sassykova L.R., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T.</i> Liquid phase hydrogenation of gasoline fractions at elevated pressure.....	126
<i>Sassykova L.R., Nurakhmetova M.S., Gil'mundinov Sh.A., Zhumakanova A.S., Rakhmetova K.S., Kalykberdiyev M.K., Basheva Zh.T., Massenova A.T.</i> Catalytic synthesis of additives and ecologically pure fuel.....	135
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Parimbek P., Mamyrbekova A.</i> Production of copper powders from water-dimethylsulphoxide electrolytes.....	144
<i>Mamyrbekova A., Mamitova A., Tukibayeva A., Parimbek P., Mamyrbekova A.</i> Purity of electrolytic reduction in metal depending on the state of its ions in the electrolyte.....	152
<i>Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zheksenbaeva Z.T., Abdikhalykov D.B., Zhumabek M., Kassymkan K., Sarsenova R.</i> Oxidation of Light Alkanes into Hydrogen and Hydrogen-containing Mixture.....	157
<i>Bekturganova N., Kerimkulova M., Tleuova A., Sharipova A., Aidarova S.</i> Purification of waste water in Auezov district, Almaty, with the help of the Kazakhstan adsorbents.....	168
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A., Bogdanova I.O.</i> Zeolite-containing catalytic systems on the metal block carriers for reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons.....	177
<i>Sassykova L.R., Nalibayeva A.</i> Development of catalytic systems on metal block carriers for oxidation of hydrocarbons and reduction of nitrogen oxide.....	186
<i>Statsjuk V.N., Sultanbek U., Fogel L.A.</i> Effect of hydroxylamine on phosphating iron in sulphate solution.....	194
<i>Seilkhanova G.A., Kurbatov A.P., Berezovski A.V., Ussipbekova E.Zh., Nauryzbayev M.K.</i> Features of the electrochemical deposition and dissolution of thallium oxide (III).....	200
<i>Kasenova S.B., Mukusheva G.K., Baysarov G.M., Kasenov B.K., Sagintaeva J.I., Adekenov S.M., Hasenova R.Zh.</i> Thermodynamic properties derivatives of flavonoids cirsilineol, artemisetine.....	206
<i>Kussanova S.K., Kustov L.M., Itkulova S.S., Tumabayeva A.I., Boleubayev Y.A., Shapovalov A.A.</i> CO ₂ hydrogenation over bimetallic Co-Mo/Al ₂ O ₃ catalysts.....	211

**Publication Ethics and Publication Malpractice
in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

ISSN 2518-1491 (Online), ISSN 2224-5286 (Print)

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев, Д.С. Аленов*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 15.10.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,6 п.л. Тираж 300. Заказ 5.