

32. Skachkov V. M., Yatsenko S. P. Obtaining of Sc, Zr, Hf and Y base metals on the basis of aluminum by method of high-temperature exchange reactions in salt melts. *Tsvetnye Metally*. 2014. No. 3. pp. 22–26.
33. Bazhin V. Yu., Savchenkov S. A., Kosov Ya. I. Specificity of the titanium-powder alloying tablets usage in aluminium alloys. *Non-ferrous Metals*. 2016. No. 2. pp. 52–56.
34. Litvinova T., Kasthuri R., Zadvovsky I., Gerasev S. The kinetic aspects of the dissolution of slightly soluble lanthanide carbonates. *Metals*. 2021. Vol. 11, Iss. 11. 1793.
35. Litvinova T. E., Oleynik I. L. Dissolution kinetics of rare earth metal phosphates in carbonate solutions of alkali metals. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 251. pp. 712–722.
36. Litvinenko V. S. Digital economy as a factor in the technological development of the mineral sector. *Natural Resources Research*. 2020. Vol. 29, Iss. 3. pp. 1521–1541.
37. Gabdulhakov R. R., Rudko V. A., Efimov I. I., Spektoruk A. A. Quality assessment of needle coke used in the production of graphite electrodes for metallurgical furnaces. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 7. pp. 46–56.
38. Nasifullina A. I., Gabdulhakov R. R., Rudko V. A., Pyagay I. N. Petroleum coking additive is a raw material for production of metallurgical coke. Part 1. Formation of sintering properties of petroleum coking additive (review). *Chernye Metally*. 2022. No. 9. pp. 13–20.
39. Sultanbekov R. R., Schipachev A. M. Manifestation of incompatibility of marine residual fuels: a method for determining compatibility, studying composition of fuels and sediment. *Journal of Mining Institute*. 2022. Vol. 257. pp. 843–852.
40. Sultanbekov R., Denisov K., Zhurkevich A., Islamov S. Reduction of sulphur in marine residual fuels by deasphalting to produce VLSFO. *Journal of Marine Science and Engineering*. 2022. Vol. 10, Iss. 11. 1765.
41. Bazhin V. Y., Savchenkov S. A., Gordevnin N. A. Investigation of the ytterbium reduction process in the synthesis of Al – Yb master alloys for the modification of aluminum alloys. *Non-ferrous Metals*. 2022. Vol. 53, Iss. 2. pp. 65–72.
42. Wang Z., Zhang J., Liu Z., Wang G. et al. Production of ferrotitanium alloy from titania slag based on aluminothermic reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 810. 151969.
43. Chen L., Yang J., Zhang Y., Wu S. et al. Synthesis of Al – Zr master alloy in KF – AlF₃ – ZrO₂ melts by aluminothermic reduction – molten salt electrolysis. *Journal of Cleaner Production*. 2022. 134579.
44. Syrkov A. G., Yachmenova L. A. Features of obtaining metallurgical products in the solid-state hydride synthesis conditions. *Journal of Mining Institute*. 2022. Vol. 256. pp. 651–662.
45. Nikolaev A. Y., Suzdaltsev A. V., Zaikov Y. P. Electrowinning of aluminum and scandium from KF – AlF₃ – Sc₂O₃ melts for the synthesis of Al – Sc master alloys. *Journal of The Electrochemical Society*. 2019. Vol. 166, Iss. 8. D252.
46. Hong K. C., Kleppa O. J. Thermochemistry of binary liquid mixtures of alkali fluorides with lanthanide trifluorides. *Journal of Physical Chemistry*. 1979. Vol. 83, Iss. 20. pp. 2589–2593.
47. Meng F. G., Zhang L. G., Liu H. S., Liu L. B. et al. Thermodynamic optimization of the Al – Yb binary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. Vol. 452, Iss. 2. pp. 279–282.
48. Borzone G., Cardinale A. M., Parodi N., Cacciamani G. Aluminium compounds of the rare earths: enthalpies of formation of Yb-Al and La-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 1997. Vol. 247, Iss. 1-2. pp. 141–147.
49. Skachkov V. M., Yatsenko S. P. Obtaining of Sc, Zr, Hf and Y base metals on the basis of aluminum by method of high-temperature exchange reactions in salt melts. *Non-ferrous Metals*. 2014. Vol. 3. pp. 22–26.
50. Savchenkov S. A., Bazhin V. Y., Brichkin V. N., Kosov Y. I. et al. Production features of magnesium-neodymium master alloy synthesis. *Metallurgist*. 2019. Vol. 63, Iss. 3-4. pp. 394–402.

Углеродные материалы, поверхностно модифицированные ионами переходных металлов

УДК 577.15.02



О. В. Денисова,
доцент кафедры электронных систем¹,
канд. хим. наук,
эл. почта: denisova_ov@pers.spmi.ru



К. Г. Карапетян,
заведующий кафедрой химических технологий
и переработки энергоносителей¹,
докт. техн. наук,
эл. почта: karapetyan_kg@pers.spmi.ru

¹ Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

В цветной металлургии широкое распространение получили пирометаллургические процессы, проводимые при повышенных температурах в агрессивных средах, что предъявляет особые требования к используемым материалам и покрытиям. Углеродные материалы, в том числе композиционные, активно используют, в частности в печных производственных процессах, они определяют физико-химические свойства огнеупорных покрытий в составе футеровок печей. Особое внимание уделяют применению композиционных материалов на основе графита и технического углерода, а также углерод-углеродных композиций. При этом важное значение придается обеспечению контроля состояния поверхности, а также возможности регулирования активности поверхности. Направленное изменение химического состава поверхности новых композиционных материалов позволяет добиться лучших результатов при выборе материалов для изготовления катализаторов, специальных добавок и формирования покрытий.

Исследован состав поверхностных функциональных групп графита и технического углерода. В процессе химического синтеза методом атомно-слоевого осаждения из газовой фазы получены поверхностно модифицированные композиционные материалы на основе графита путем формирования на поверхности покрытий монослойного характера, содержащих ионы алюминия, титана и циркония. Найдены зависимости электрокинетического и адсорбционного потенциала от числа циклов обработки поверхности методом атомно-слоевого осаждения, а также определено распределение активных адсорбционных центров поверхности по энергии для исходных и синтезированных образцов. Показано, что уровень активности поверхности композиционных материалов зависит от химического состава и состояния поверхности углеродных материалов, и эту зависимость можно использовать для прогнозирования физико-химических свойств композиционных материалов на их основе.

Ключевые слова: графит, технический углерод, модифицирование алюминием, титаном, цирконием, поверхностные функциональные группы, монослойные покрытия, композиты.

DOI: 10.17580/tsm.2023.08.10

Введение

Углеродные материалы, включая наноматериалы на их основе, широко используют в металлургических производственных процессах в качестве восстановителей и полезных модификаторов структуры металла [1–4]. На предприятиях цветной металлургии активно применяют пирометаллургические процессы, протекающие при повышенных температурах в агрессивных средах — расплавленных шлаках или солевых расплавах, что предъявляет особые требования к используемым материалам и покрытиям. Углеродные материалы, в том числе композиционные, во многом определяют физико-химические свойства огнеупоров в составе футеровок высокотемпературных агрегатов, в частности отражательных, рудно-термических печей, горизонтальных конвертеров. Особое внимание уделяют применению композиционных материалов на основе графита и технического углерода, а также углерод-углеродных композиций. Помимо цветной металлургии, углеродные материалы и композиты на их основе получили распространение в других отраслях промышленности [5–8]: космическом аппаратостроении [9, 10], медицине [11] и др., а также являются перспективными для внедрения в области нанoeлектроники [12]. Существует множество примеров использования углеграфитовых материалов в электрохимических процессах [8, 12–14], пленочные углеродные структуры получили распространение при модификации поверхности катодов [15, 16], создании биосенсоров и биосорбентов [17, 18].

Это свидетельствует о важной роли углеродных материалов в технологических процессах производства, а в случае применения тонкопленочных структур и покрытий на основе углеродных материалов — об их значительном вкладе в изменение поверхностных характеристик и придание новых свойств и качеств поверхности.

Решение проблемы создания композиционных материалов всегда требует комплексного подхода, при этом важнейшее значение имеют химическая природа и химическая неоднородность поверхности, поскольку именно от этих факторов зависит успех получения материалов с прогнозируемыми свойствами. В ряде работ исследованы закономерности регулирования поверхностных свойств и показана зависимость уровня химической активности поверхности от природы и химического состава нанопленки [19–21]; путем послойной модификации поверхности материалами, содержащими ионы титана и ванадия, на поверхности кремнезема получены покрытия монослойного характера [22, 23]. Тем не менее, если говорить о поверхностно-модифицированных углеродных материалах, информация о поверхностной структуре, ее энергетических центрах и изменении сорбционной активности в литературе представлена недостаточно.

Таким образом, целостная модель, прогнозирующая изменение физико-химических свойств поверхности при направленном синтезе рядов композиционных

материалов и изменении химической природы поверхности, в литературе не описана, и исследования в этом направлении по-прежнему являются актуальными. Эти исследования базируются, как правило, на изучении зависимостей состав – структура – свойство, которые позволяют сделать вывод о существовании на поверхности углеродных материалов групп определенного химического состава и рассмотреть с этих позиций полученные образцы.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные дисперсные материалы, перспективные для создания покрытий на их основе: коллоидный графит марки С-1 дисперсностью до 4 мкм и технический углерод (ТУ) марок П-234 и К-354 дисперсностью до 0,75 мкм.

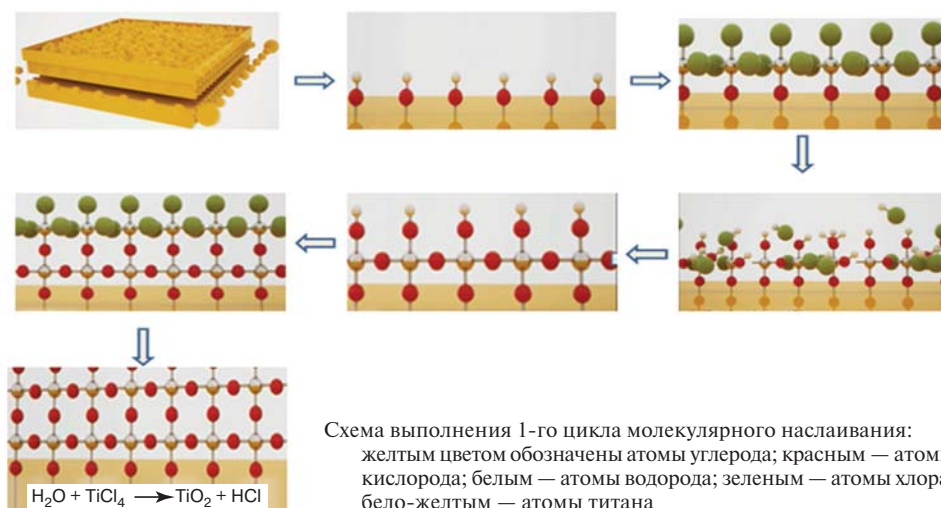
Удельную поверхность материалов определяли по низкотемпературной сорбции азота.

Для увеличения концентрации реакционноспособных кислородсодержащих функциональных групп на поверхности графита проводили окисление в 54%-ном растворе азотной кислоты в течение 2 ч при температуре 80 °С. Суммарную концентрацию поверхностных кислородсодержащих функциональных групп определяли по величине статической обменной емкости (СОЕ) образцов при нейтрализации 0,05 н. раствором NaOH.

В целях изменения химической природы поверхности графита синтезировали покрытия монослойного характера на основе элементоксидных слоев алюминия, титана и циркония. Эффективным способом синтеза является метод атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition, ALD) [23–26], который был разработан в начале 1960-х гг. советскими учеными В. Б. Алесковским и С. И. Кольцовым [27–29]. В работах этих исследователей метод получил название «метод молекулярного наслаивания» [30], однако в современных зарубежных публикациях присутствует другое название метода — атомно-слоевое осаждение [26, 31], которое, возможно, более точно отражает механизм поверхностных химических реакций,



Внешний вид образца дисперсного графита марки С-1



Основные характеристики поверхности дисперсных углеродных материалов

Образец	Статическая обменная емкость по NaOH		Удельная поверхность, М ² /г
	ммоль/г	мкмоль/м ²	
Графит С1, исходный	0,01	0,70	16
Графит С1, окисленный	0,05	3,00	17
ТУ П-234, исходный	0,10	1,00	96
ТУ П-234, окисленный	0,68	7,10	96
ТУ К-354, исходный	0,25	2,00	126
ТУ К-354, окисленный	0,63	5,00	126

особенности строения и структуры покрытий, получаемых этим методом. Несмотря на это, в современной нанотехнологии метод является общепризнанным, продолжает развиваться, его применяют для синтеза не только нанопокровов монослойного характера, но и систем ядро – нанооболочка [30, 32].

В основе метода ALD лежит осаждение атомных слоев из газовой фазы в проточном реакторе. Метод позволяет последовательно синтезировать на поверхности твердофазной матрицы сверхтонкие пленки оксидов металлов, например титана, ванадия, алюминия, циркония, а также композиционных покрытий заданного химического состава [18, 20, 21]. Синтез основан на протекании необратимых химических реакций между функциональными группами на поверхности твердого тела и молекулами подводимого реагента. Процесс осаждения атомных слоев является многостадийным и включает в себя следующие стадии: предварительный термический отжиг, хемосорбция молекулярных реагентов на активных центрах графита, стадия удаления молекулярных продуктов реакции и генерация новых активных центров на поверхности модифицированного графита.

Процесс осаждения атомных слоев на поверхность графита проходил в газофазном кварцевом реакторе с использованием паров низкомолекулярных реагентов, хлоридов титана и циркония с последующей обработкой поверхности парами воды.

При изучении состояния поверхности графита выполнены электрокинетические исследования [33], в частности по изменению электрокинетического потенциала (ζ -потенциала). Электрофоретическую подвижность частиц исходного, окисленного и модифицированного графита измеряли методом микроэлектрофореза. Измерения проводили в боратном буферном растворе при pH = 7,8 и концентрации твердой фазы 0,1 г/л.

При исследовании адсорбционной активности поверхности углеродных материалов применяли потенциометрическую методику определения адсорбции ионов железа(III), которая заключается в измерении потенциала окислительно-восстановительной системы ферро-ферри в водной суспензии при различных концентрациях ионов железа.

Результаты исследований и их обсуждение

Реакционная способность твердых веществ, в том числе углеродных материалов, во многом обусловлена составом и концентрацией функциональных групп на поверхности. При окислении дисперсных углеродных материалов происходит изменение химической активности поверхности за счет увеличения концентрации реакционно-способных функциональных групп. Статическая обменная емкость (СОЕ) по NaOH является показателем, характеризующим общую кислотность поверхности (суммарное содержание карбоксильных, гидроксильных и фенольных группировок). Как видно из **таблицы**, после окисления СОЕ всех исследуемых образцов существенно повысилась, технический углерод значительно отличается от графита повышенным содержанием реакционноспособных функциональных групп.

Величину удельной поверхности образцов также контролировали до и после окисления (см. таблицу).

Образцы, полученные в процессе атомно-слоевого осаждения, в зависимости от числа циклов обработки *n*, содержат 1, 2, 3 или 4 слоя элемент-оксидных группировок (*n* — число слоев элементоксидных группировок, где в качестве элемента выступают ионы алюминия, титана или циркония).

Одним из наиболее распространенных способов исследования, позволяющим получить информацию о состоянии поверхности, является изучение электрокинетических свойств дисперсных материалов в суспензии [33]. Как видно (**рис. 1**), окисленный графит имеет отрицательный заряд поверхности, однако при модификации поверхности частиц одним слоем (*n* = 1)

элементоксидных группировок показатели ζ -потенциала сдвигаются в область положительных значений относительно потенциала образца окисленного графита ζ_0 . При увеличении числа циклов обработки и количества ионов металлов на поверхности образцов показатели потенциала также смещаются в область положительных значений и приближаются к значениям потенциала образцов чистых оксидов алюминия, титана и циркония. Это объясняется уменьшением концентрации всех типов функциональных групп и статической обменной емкости; кроме того, смещение электрокинетического потенциала в сторону более положительных значений обусловлено снижением общей кислотности поверхности графита при модификации ионами Al, Ti, и Zr.

Состояние поверхности графита до и после модификации определяли по результатам потенциометрических измерений. Модификация поверхности углеродных материалов приводит к незначительному уменьшению удельной поверхности образцов и довольно значительному изменению адсорбционного потенциала (рис. 2).

Снижение величины адсорбционного потенциала поверхности (см. рис. 2) можно связать с сокращением числа кислородсодержащих функциональных групп поверхности, которое подтверждается анализом на содержание ионов хлора в элементоксидных слоях $[Cl^-]/[Э] = 1$, где Э = Al, Ti, Zr.

Сорбционную активность поверхности образцов углеродных материалов оценивали по величине суммарной сорбции ионов железа(III), это является стандартной модельной системой, применяемой для оценки адсорбционной активности поверхности различных материалов. Ее значения, а также показатели концентрации активных центров поверхности уменьшаются в ряду дисперсных углеродных материалов: П-234 – К-354 – графит – поверхностно модифицированный графит.

В качестве характеристики поверхности также была получена и исследована функция распределения активных центров поверхности по величине условной свободной энергии. Основой для расчетов стали экспериментальные изотермы адсорбции модельной системы (гидрооксоавакомплекс ионов железа(III)). Анализ спектров распределения поверхностных адсорбционных центров показал, что самыми поверхностно-неоднородными являются две марки технического углерода (рис. 3, а, б), на поверхности этих материалов присутствуют высоко- и низкоэнергетические адсорбционные центры, которые можно интерпретировать как сильные и слабые карбоксильные группы, а также есть гидроксильные группы (типа С – OH).

Окисленный графит характеризуется высокой степенью энергетической однородности поверхности, имеет интенсивный пик в области 18 кДж/моль, на него приходится около 95 % активных центров поверхности (см. рис. 3, в).

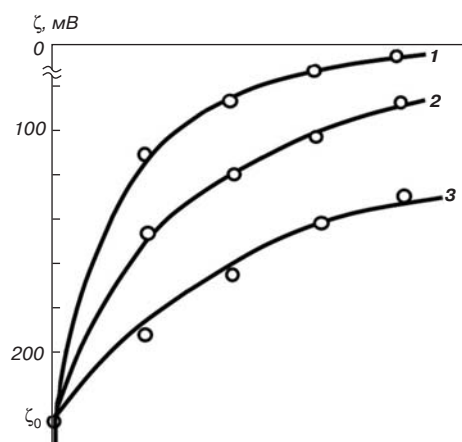


Рис. 1. Зависимость электрокинетического потенциала поверхности частиц графита от числа циклов модификации поверхности:
1 – модификация ионами Al; 2 – ионами Ti; 3 – ионами Zr

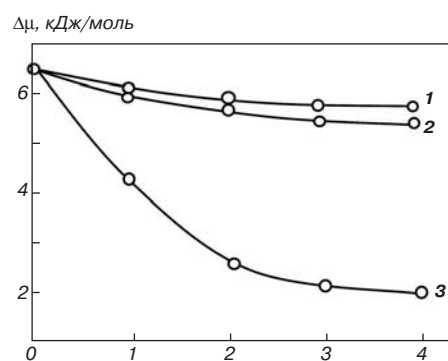


Рис. 2. Изменение адсорбционного потенциала поверхности в зависимости от числа слоев поверхностных группировок:
1 – модификация ионами Al; 2 – ионами Ti; 3 – ионами Zr

Сравнительный анализ энергетических спектров окисленного и поверхностно модифицированного графита (см. рис. 3, в, г), а также результаты исследования поверхности методом цветных индикаторов [34, 35] позволяют предположить, что низкоэнергетические центры со значениями энергии до 20 кДж/моль относятся к сильным и слабым карбоксильным группам, концентрация которых достигает высоких показателей в результате окисления поверхности. При модификации поверхности графита ионами титана суммарная концентрация активных центров снижается в основном за счет резкого уменьшения интенсивности низкоэнергетической полосы, а число высокоэнергетических центров незначительно возрастает (пик в области 30–33 кДж/моль). Похожее распределение адсорбционных центров установлено для дисперсного оксида титана.

Полученные результаты имеют важное значение, их можно использовать для прогнозирования сорбционной активности дисперсных углеродных материалов, а также активности катализаторов и композиционных материалов на их основе, поскольку важно учитывать роль сильных адсорбционных центров поверхности в процессах формирования связей с молекулами

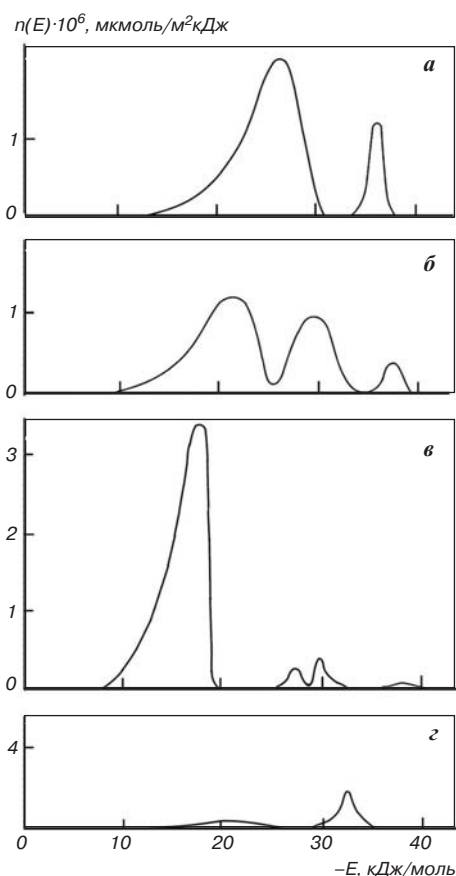


Рис. 3. Распределение адсорбционно-активных центров поверхности по свободной энергии сорбции ионов железа(III) для следующих образцов: ТУ К-354 (а); ТУ П-234 (б); окисленный графит (в); графит, модифицированный ионами титана (г)

катализатора или биологически активного вещества. Помимо этого, состояние поверхности следует принимать во внимание при производстве конденсаторов, в которых в качестве электродов используют дисперсные или пористые углеродные материалы.

Заключение

Модификация поверхности дисперсных углеродных материалов приводит к уменьшению адсорбционного потенциала поверхности у всех образцов. Метод атомно-слоевого осаждения позволяет направленно изменять и регулировать адсорбционную активность поверхности.

Полученные результаты по изменению числа и состава функциональных групп на поверхности, электрокинетических характеристик и адсорбционной способности поверхности имеют большое значение и могут быть использованы для прогнозирования сорбционной активности углеродных материалов, активности катализаторов, созданных на их основе, или углерод-углеродных композитов с высокой каталитической активностью.

Модификация поверхности углеродных материалов методом атомно-слоевого осаждения и получение покрытий монослойного характера на основе элементосидных слоев алюминия, титана и циркония позволяют направленно и прогнозируемо изменять химическую активность и сорбционную способность технического углерода и графита, которые широко используют в металлургической промышленности, а также в производстве пластмасс, пленочных материалов и в лакокрасочной промышленности. Это обеспечит рациональный выбор материалов для композитов из широкого ряда углеродных материалов, что имеет важное значение для их применения в технологии производства цветных металлов, пластмасс, пленочных материалов и резино-технических изделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

См. англ. блок

ЦМ

Tsvetnye Metally. 2023. No. 8. pp. 56–61
DOI: 10.17580/tsm.2023.08.10

CARBON MATERIALS SURFACE MODIFIED WITH TRANSITION METAL IONS

Information about authors

O. V. Denisova, Associate Professor at the Department of Electronic Systems¹, Candidate of Chemical Sciences, e-mail: denisova_ov@pers.spmi.ru

K. G. Karapetyan, Head of the Department of Chemical Technology and Energy Processing¹, Doctor of Technical Sciences, e-mail: karapetyan_kg@pers.spmi.ru

¹Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia

Abstract

The non-ferrous metals industry heavily relies on pyrometallurgical processes conducted at high temperatures and in harsh environments, which sets special requirements to the materials and coatings used. Carbon materials (including composites) are widely used in furnace processes as they determine the physico-chemical properties of refractory coatings that make the furnace lining. Special attention is given to the use of graphite- and carbon-based composite materials, as well as carbon-carbon composites. At the same time, a great deal of attention is

given to surface control and the possibility to control the surface activity. Thanks to controlled changes of the surface chemical composition, better composites can be selected for making catalysts and special additives, as well as for coatings.

This paper looks at the compositions of surface functional groups of graphite and carbon. The authors used the method of atomic layer deposition from gaseous phase to produce graphite-based surface-modified composites by building surface multi-layer coatings containing ions of aluminium, titanium and zirconium. Relationships have been established between the electrokinetic and adsorption potential and the number of atomic layer deposition cycles. The authors also determined the energy-based distribution of active adsorption centres for both initial and synthesized specimens. It is demonstrated that the surface activity of composite materials is governed by the chemical composition and the surface condition of carbon materials, and this relationship can be used to predict the physico-chemical properties of carbon composites.

Key words: graphite, carbon, doping with aluminium, titanium, zirconium, surface functional groups, single-layer coatings, composites.

References

1. Malaki M., Xu W., Kasar A. K. et al. Advanced metal matrix nanocomposites. *Metals*. 2019. Vol. 9, Iss. 3. p. 330. DOI: 10.3390/met9030330.
2. Wang W., Yi D., Hua W., Wang B. High damping capacity of Al – 40 Zn alloys with fine grain and eutectoid structures via Yb alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. Vol. 870. p. 159485.

3. New Materials. Preparation, properties and applications in the aspect of nanotechnology. New York : Nova Science Publishers, 2020. 249 p.
4. Applied Aspects of Nano-Physics and Nanoengineering. New York : Nova Science Publishers, 2019. 308 p.
5. Bukovskiy P. O., Morozov A. V., Kirichenko A. N. Relationship between break-in and friction coefficient of carbon composites in aircraft brakes. *Trenie i iznos*. 2020. Vol. 41, No. 4. pp. 448–456. DOI: 10.32864/0202-4977-2020-41-4-448-456.
6. Shulaev N. S., Pryanichnikov V. V., Kadyrov R. R. Electrochemical purification of oil-contaminated soils. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 252. pp. 937–946. DOI: 10.31897/PMI.2021.6.15.
7. Kosov Y. I., Bazhin V. Y., Kopylova T. N. Effect of the technological parameters of the aluminothermic reduction of erbium oxide in chloride – fluoride melts on the transition of erbium to a master alloy. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019. Vol. 2019, Iss. 9. pp. 856–862. DOI: 10.1134/S0036029519090040.
8. Milyuts V. G., Tsukanov V. V., Pryakhin E. I., Nikitina L. B. Development of manufacturing technology for high-strength hull steel reducing production cycle and providing high-quality sheets. *Journal of Mining Institute*. 2019. Vol. 239. pp. 536–543. DOI: 10.31897/PMI.2019.5.536.
9. Roshchin M. N., Mishanova V. G. Performance of friction assemblies with carbon materials in spacecrafts in the Venus atmosphere. *Journal of Advanced Research In Technical Science*. 2020. Iss. 21. pp. 15–18. DOI: 10.26160/2474-5901-2020-21-15-18.
10. Prosvintsov P. V., Barinov D. Ya. Analysis of combined radiation and conductive heat exchange during decomposition of porous carbon-ceramic composite of the thermal shield. *BMSTU Journal of Mechanical Engineering*. 2020. No. 12 (729). pp. 62–72. DOI: 10.18698/0536-1044-2020-12-62-72.
11. Farberova E. A., Katysheva A. Yu., Smirnov S. A. et al. Understanding the applicability of a chemical method for recovering fine-dispersed metal particles to produce anti-bacterial sorbents. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2020. Vol. 63, No. 3. pp. 46–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20206303.6047.
12. Feshchenko R. Yu., Eremin R. N., Erokhina O. O., Povarov V. G. Improvement of oxidation resistance of graphite blocks for the electrolytic production of magnesium by impregnation with phosphate solutions. Part 2. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 1. P. 24–29.
13. Ponomareva M. A., Cheremisina O. V., Mashukova Yu. A., Lukiantseva E. S. Enhanced recovery of REMs from process solutions during apatite ore processing. *Journal of Mining Institute*. 2021. Vol. 252. pp. 917–926. DOI: 10.31897/PMI.2021.6.13.
14. Cheremisina O. V., Cheremisina E. A., Ponomareva M. A., Fedorov A. T. Sorption of coordination compounds of rare earth elements. *Journal of Mining Institute*. 2020. Vol. 244. pp. 474–481. DOI: 10.31897/PMI.2020.4.10.
15. Smerdov R., Spivak Y., Bizyaev I., Somov P., Gerasimov V. et al. Advances in novel low-macroscopic field emission electrode design based on fullerene-doped porous silicon. *Electronics*. 2021. Vol. 10. 42. DOI: 10.3390/electronics10010042.
16. Popova A. N., Klimenkov B. D., Grabovskiy A. Yu. Scientific school for plasma nanotechnology and energy at the Mining University. *Izvestiya VUZ. Applied Nonlinear Dynamics*. 2021. Vol. 29. No. 2. P. 317–336. DOI: 10.18500/0869-6632-2021-29-2-317-336.
17. Reshetilov A. N. Advanced techniques in the creation of microbial biosensors and biofuel elements. *Istoriya nauki i tekhniki*. 2020. No. 6. pp. 15–23. DOI: 10.25791/intstg.06.2020.1187.
18. Potapov A. I., Kondratev A. V. Non-destructive testing of multilayer medium by the method of velocity of elastic waves hodograph. *Journal of Mining Institute*. 2020. Vol. 243. P. 348–356. DOI: 10.31897/PMI.2020.3.348.
19. Koltsov S. I., Malygin A. A., Brykalov A. V. Modern nanotechnology: Method of molecular layering for directed synthesis of sorbents used in biotechnology. Krasnodar : [N/A], 2010. pp. 162–222.
20. Syrkov A. G., Prokopchuk N. R., Vorobiev A. G., Brichkin V. N. Academician N. S. Kurnakov as the founder of physico-chemical analysis – the scientific base for the development of new metal alloys and materials. *Tsvetnye Metally*. 2021. No. 1. pp. 77–83.
21. Syrkov A. G., Kushchenko A. N., Silivanov M. O., Taraban V. V. Nanostructured regulation of the surface properties and hydrophobicity of nickel and iron by solid-state reduction and modifying methods. *Tsvetnye Metally*. 2022. No. 5. pp. 54–59.
22. Drozdov E. O., Gukova A. N., Dubrovenskiy S. D., Malygin A. A. Quantum-chemical analysis and experimental synthesis of titanium-vanadium coatings on silica surface out of TiCl₄ and VOCl₃ vapours. *Russian Journal of General Chemistry*. 2016. Vol. 86, No. 9. pp. 1551–1561. DOI: 10.1134/S003602440904219.
23. Abdulagatova A. I., Maksumova A. M., Palchaeva D. K., Rabadanova M. Kh. et al. Atomic layer deposition and thermal transformations of thin aluminium-vanadium oxide films. *Russian Journal of General Chemistry*. 2022. Vol. 92, No. 8. pp. 1310–1324. DOI: 10.31857/S0044460X22080182.
24. Malkov A. A., Kukushkina Yu. A., Sosnov E. A., Malygin A. A. Titanium oxide nanostructures synthesized by molecular layering on γ -Al₂O₃ surface. *Neorganicheskie materialy*. 2020. Vol. 56, No. 12. pp. 1303–1310. DOI: 10.31857/S0002337X2012012X.
25. Malkov A. A., Sosnov E. A., Malygin A. A. Effect of temperature at different stages of molecular layering on the phase formation in titanium oxide layer on silica gel surface. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2010. Vol. 83, No. 9. pp. 1409–1418.
26. Kääriäinen T., Cameron A., Kääriäinen M.-L., Sherman A. Atomic layer deposition: principles, characteristics, and nanotechnology applications. John Wiley and Sons, 2013. 272 p.
27. Aleskovskiy V. B. Chemistry of solids. Moscow : Nauka, 1978. 254 p.
28. Aleskovskiy V. B. Chemistry and technology of solids. *Journal of Applied Chemistry of the USSR*. 1974. Vol. 47, No. 10. pp. 2207–2217.
29. Koltsov S. I. Molecular layering reactions. Lectures. St Petersburg : SPbTI, 1992. 62 p.
30. Koltsov S. I., Malygin A. A., Brykalov A. V. Modern nanotechnology: Method of molecular layering for directed synthesis of sorbents used in biotechnology. Krasnodar : Kubanskiy agrarniy universitet, 2010. 222 p.
31. Miikkulainen V., Leskelä M., Ritala M., Puurunen R. Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: overview and general trends. *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 113. 021301. DOI: 10.1063/1.4757907.
32. Malygin A. A., Malkov A. A., Sosnov E. A. Structural-dimensional effects and their application in the core-nanoshell systems synthesized by molecular layering. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2017. Iss. 11. pp. 1939–1962. DOI: 10.1007/s11172-017-1971-9.
33. Vezo O. S., Voytylov A. V., Voytylov V. V. et al. Polarizability and electro-surface properties of colloid particles of graphite in aqueous KCl solutions. *Kolloidnyy Zhurnal*. 2020. Vol. 82, No. 4. pp. 400–407. DOI: 10.31857/S0023291220040163.
34. Kuzmina E. V., Dmitrieva L. R., Karaseva E. V. On the applicability of colouring agent sorption technique for determining the specific surface area of carbon materials for lithium-sulphur batteries. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*. 2020. No. 2. pp. 29–34. DOI: 10.31040/2222-8349-2020-0-2-29-34.
35. Litvinova T. E., Kashurin R., Lutskiy D. Complex formation of rare-earth elements in carbonate–alkaline media. *Materials*. 2023. Vol. 16. P. 3140. DOI: 10.3390/ma16083140.