

Синтез модифицированных молибденом и вольфрамом композиционных систем на основе бисорбента из рисовой шелухи

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А.,
Арбуз Г.С.*

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: zubra-s@mail.ru

В данной работе приведены результаты синтеза нового модифицированного поливалентными металлами композитного материала. В качестве сырья для получения носителя – бисорбента, состоящего из углерода и аморфного оксида кремния, была выбрана рисовая шелуха. Полученный из продуктов термического разложения рисовой шелухи сорбционный материал был модифицирован аммонийными солями молибдена и вольфрама: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в соотношениях Mo/W: 5/5 масс. %, 10/5 масс. % и восстановлен при нагреве в токе водорода. Регистрация вольтамперометрических кривых в среде 1-метил-4-пиперидона проводилась в различных фоновых электролитах: 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,36 и в 0,1 М KOH, pH = 13, $2,5\cdot 10^{-2}$ М K_2HPO_4 + $2,5\cdot 10^{-2}$ М NaH_2PO_4 , pH = 6,86. Проанализированы дифференциальные вольтамперометрические кривые. Выявлена электрохимическая активность полученных модифицированных композитов в диапазоне потенциалов от -1,2 В до 0,5 В. Изучен механизм протекающих электрохимических процессов на данных модифицированных электродных материалах. Показана возможность дальнейшего применения синтезированных композиционных систем на основе бисорбента из рисовой шелухи для электрохимического восстановления 1-метил-4-пиперидона.

Ключевые слова: рисовая шелуха; бисорбент; молибден; вольфрам; модифицированные электроды; 1-метил-4-пиперидон.

Synthesis of molybdenum and tungsten modified composite systems based on bisorbent from rice husk

Kamysbayev D.H., Serikbayev B.A.,
Arbuz G.S.*

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: zubra-s@mail.ru

The article presents results of the synthesis of a new composite material modified with polyvalent metals. Rice husk was chosen as a raw material for obtaining a carrier – a bisorbent consisting of carbon and amorphous silicon oxide. The sorption material was obtained from the products of thermal decomposition of rice husks. Further it was modified with ammonium salts of molybdenum and tungsten: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Mo/W ratios: 5/5 wt. %, 10/5 wt. % and reduced by heating in a stream of hydrogen. The registration of the voltammetric curves in the medium of 1-methyl-4-piperidone was carried out in various background electrolytes: 0.2 M Li_2SO_4 , pH = 6.36 and 0.1 M KOH, pH = 13, $2,5\cdot 10^{-2}$ M K_2HPO_4 + $2,5\cdot 10^{-2}$ M NaH_2PO_4 , pH = 6.86. Differential voltammetric curves were analyzed. The electrochemical activity of the obtained modified composites in the potential range from -1.2 V to 0.5 V was determined. The mechanism of the proceeding electrochemical processes on these modified electrode materials has been studied. The possibility of further use of synthesized composite systems based on bisorbents from the rice husk for the electrochemical reduction of 1-methyl-4-piperidone was shown.

Keywords: rice husk; bisorbent; molybdenum; tungsten; modified electrodes; 1-methyl-4-piperidone.

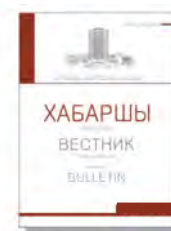
Күріш қауызының негізіндегі молибден және вольфраммен модификацияланған композициялық жүйелердің синтезі

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А.,
Арбуз Г.С.*

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: zubra-s@mail.ru

Бұл жұмыста поливалентті металдармен модификацияланған жаңа композициялық электродтық материал синтезінің нәтижелері келтірілген. Көміртек және кремний оксидінен тұратын бисорбент-матрицасын алу үшін шикізат ретінде күріш қауызыны таңдалды. Күріш қауызының термиялық ыдырау өнімдерінен алынған сорбциялық материал молибден және вольфрамның аммониялық тұздарымен модификацияланды: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ мен $(\text{NH}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Mo/W: 5/5 масс. %, 10/5 масс. % қатынасында, және де қыздырумен сүтегі ортасында тотықсыздандырылды. 1-метил-4-пиперидон ортасында вольтамперлік қисықтарды тіркеу түрлі фондық электролиттерде жүргізілді: 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,36, 0,1 М KOH, pH = 13, $2,5\cdot 10^{-2}$ М K_2HPO_4 + $2,5\cdot 10^{-2}$ М NaH_2PO_4 , pH = 6,86. Дифференциалды вольтамперлік қисықтар талдаудан өтті. Алынған модификацияланған композиттердің -1,2 В бастап 0,5 В дейін потенциал диапазонында электрохимиялық белсенділігі анықталды. Осы модификацияланған электродтық материалдарда жүретін электрохимиялық процесстерінің механизмі зерттелді. Күріш қауызынан жасалған бисорбент негізінде синтезделген композициялық жүйелердің келесіде 1-метил-4-пиперидонның электрохимиялық тотықсыздандыруы үшін қолдану мүмкіндігі көрсетілген.

Түйін сөздер: күріш қауызы; бисорбент; молибден; вольфрам; модификацияланған электродтар; 1-метил-4-пиперидон.



Синтез модифицированных молибденом и вольфрамом композиционных систем на основе бисорбента из рисовой шелухи

Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С.*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

*E-mail: zubra-s@mail.ru

1. Введение

Широкое распространение химическое модифицирование электродов получило в производстве ХИТ (химических источников тока), в различного рода электрокаталитических процессах синтеза соединений как органического, так и неорганического характера, электрохимических сенсоров и т. п. Химическое модифицирование поверхности электрода придает ей особые свойства. При этом появляется возможность добавить электродной поверхности новые функциональные возможности, которые повышают избирательную и реакционную способности модифицированного электрода.

Электроды из углеродных композитных материалов используются во многих электрокаталитических процессах, например, при очистке сточных вод, синтезе различного рода химических продуктов и т.д. Также весьма актуальным является синтез эффективных каталитических систем на основе наноматериалов, содержащих поливалентные металлы или их оксиды, посредством стабилизации их на различных сорбционных материалах, полученных из растительного сырья [1 – 3].

Источниками подобных сорбционных материалов являются растительные отходы, комплексное использование которых имеет важное значение. В данной работе в качестве для синтеза электродного композиционного материала с целью его дальнейшего модифицирования автору выбрали рисовую шелуху (РШ), являющуюся перспективным, обладающим низкой стоимостью, возобновляемым растительным сырьем Казахстана с хорошими сорбционными свойствами. Посредством термической обработки из РШ получают носитель для дальнейшего модифицирования солями поливалентных металлов – бисорбент (БС), содержащий два

адсорбционно-активных компонента: углерод и аморфный оксид кремния. Авторами настоящего исследования был выбран метод пропитки, как наиболее простой и эффективный [4-8].

Весьма актуальным в мире остается поиск новых видов лекарственных препаратов. При этом, производным насыщенных азотистых гетероциклов, особенно пиперидина, выделяется отдельное место в связи с тем, что они являются структурной основой для ряда таких природных соединений, как нейротоксины, алкалоиды и т.п. Подобный интерес к химии насыщенных азициклических соединений обусловлен их присутствием в составе большого количества синтетических и природных лекарственных средств, и зачастую данные химические соединения определяют фармакологическую активность этих препаратов.

На химическом факультете КазНУ им. аль-Фараби, а также в Институте химических наук им. Бектурова А.Б., лаборатории химии лекарственных веществ достаточно давно ведутся целенаправленные научные исследования с целью синтеза новых высокоэффективных, безвредных лекарственных препаратов на основе замещенных 4-пиперидинов. Таким образом, созданы лекарственные средства с высокими показателями местноанестезирующей и анальгетической активностью, превосходящие применяемые ныне аналогичные по типу действия лекарственные препараты [9 – 12].

Интерес к электрохимическим преобразованиям исходных пиперидиновых соединений также обусловлен возможностью осуществления стерео- и регио-селективного электрохимического синтеза ряда ценных фармацевтических препаратов. Соответственно этому, авторами данной работы для исследования выбран 1-метил-4-пиперидон с це-

лю выявляя возможности его электрохимического восстановления на новых модифицированных поливалентными металлами композитах на основе БС из РШ.

2. Эксперимент

С целью синтеза из РШ бисорбента брали определенную навеску исходного сырья, промывали один раз проточной водой и 3 раза дистиллированной, далее отфильтровывали и высушивали сырье до полного удаления влаги при комнатной температуре. На следующем этапе РШ карбонизовали в инертной среде аргона при следующих условиях: температура – 500°C, время выдержки сырья в реакторе печи – 2 ч [6].

Модифицирование композиционных материалов было проведено методом пропитки. Для этого навеску БС пропитывали заранее приготовленным раствором соли поливалентного металла. Для создания образцов состава Mo/W в качестве модификаторов были использованы следующие соли поливалентных металлов: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Содержание модификаторов в образце БС составляло 5 и 10 масс. %. Было синтезировано 2 образца модифицированных композитов в соотношениях Mo/W: 5/5 масс. %, 10/5 масс. %. После пропитки пробы высушивались при комнатной температуре в течение 48 ч. Высушенные пробы были восстановлены в токе водорода. На рисунке 1 приведена схема соответствующей установки для восстановления.

В реактор из кварцевой трубки помещается проба модифицированного образца. Составные части установки дополнительно обматываются герметичной пленкой «parafilm». С помощью переходника к реактору подводится аргон для создания инертной среды и водород,

непосредственно предназначенный для восстановления образцов. С обратной стороны реактора через переходник подводится термопара хромель-алюмель и трубка для отвода газов.

Вначале производилась продувка реактора инертным газом 15 мин, затем подавался водород в течение часа при заданной температуре для восстановления проб, после чего образцы вытаскивали из реактора и помещали в эксикатор. Образцы композитов, модифицированные W и Mo, были восстановлены при температуре 400°C ($P = 0,04$ МПа) в течение 1,5 ч для получения восстановленных форм W и Mo и их оксидов.

Морфология поверхности полученного модифицированного материала была изучена в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби при помощи сканирующего электронного микроскопа Quanta 200i 3D со встроенной системой энергодисперсионного микроанализа (EDAX) и анализа структуры и текстуры материалов.

Электрохимические исследования выполняли на потенциостате-гальваностате Autolab 302N с программным обеспечением «Nova». При проведении экспериментальных работ использовали трех-электродную ячейку со стеклоглеродным рабочим электродом (СУЭ) и угольно-пастовым электродом, импрегнированным синтезированным модифицированным композитом. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод (ХСЭ), а вспомогательного электрода – графитовый стержень. Измерения проводили при комнатной температуре, диапазон потенциалов $-1,2 \text{ В} \div 0,5 \text{ В}$, начальный потенциал соответствовал его стационарному значению.

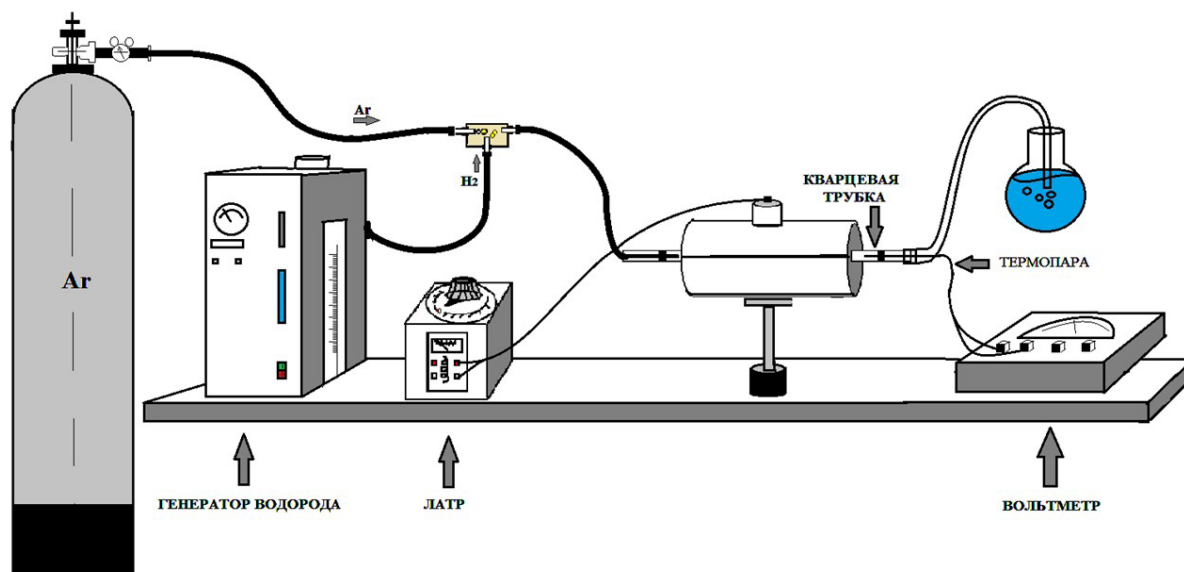
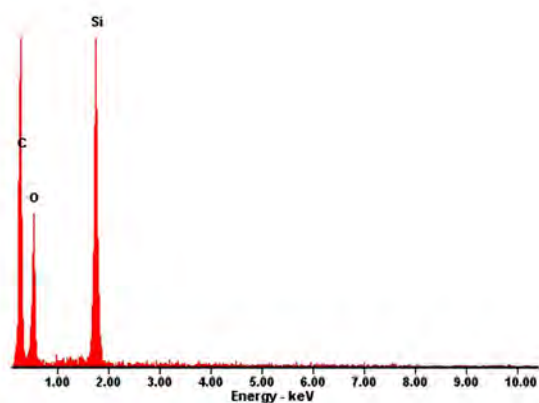
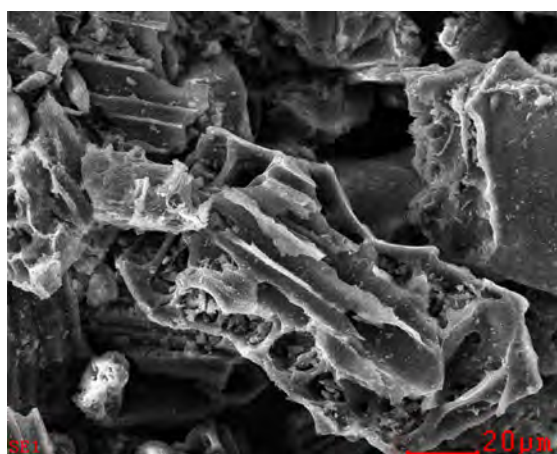
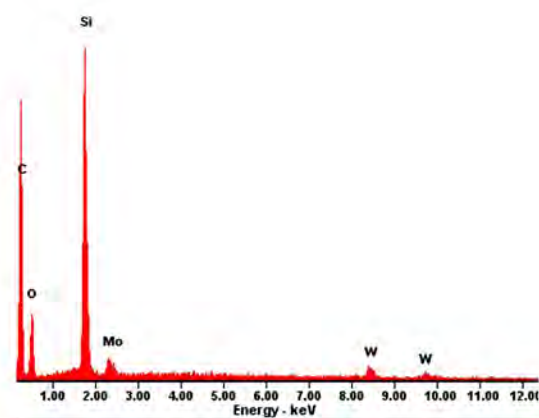
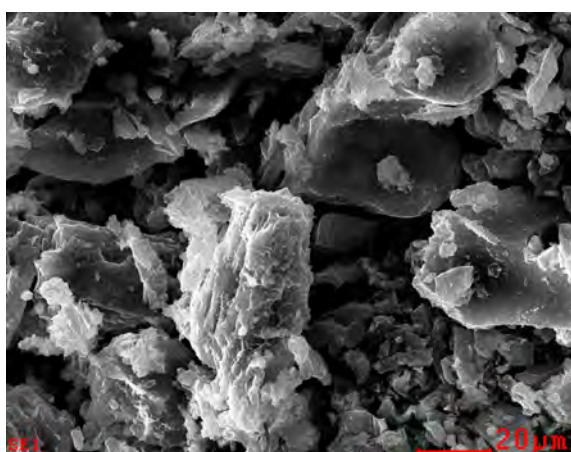


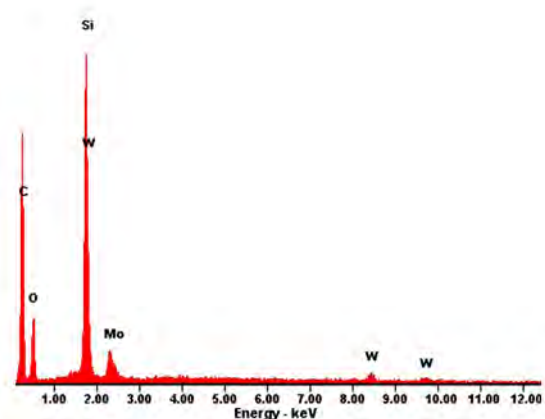
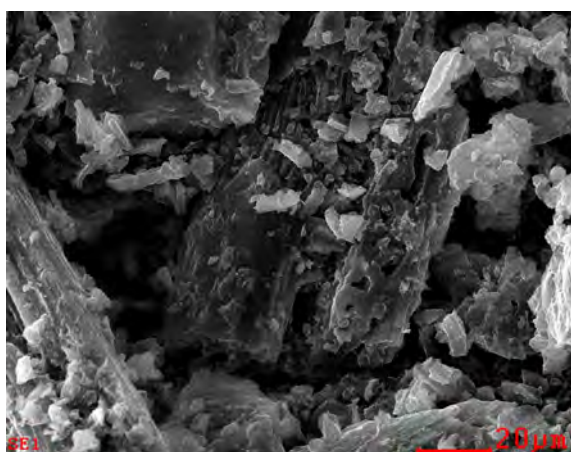
Рисунок 1 – Схема установки для восстановления водородом



Немодифицированный бисорбент



Mo/W (5/5)



Mo/W (10/5)

Рисунок 2 – Морфология поверхности немодифицированного БС и модифицированных образцов Mo/W (5/5) Mo/W (10/5) с данными EDAX

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 изображены данные сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа образцов модифицированных композитов Мо/W (5/5) и Мо/W (10/5), а также немодифицированного БС [7], которые подтверждают факт модифицирования БС на основе РШ поливалентными металлами. Поверхность неоднородная, частицы модификаторов сформированы в агломераты размером 2 – 10 мкм.

Для изучения электрокаталитических свойств синтезированных модифицированных композитов была выбрана реакция восстановления 1-метил-4-пиперидона (МП-4) (рисунок 3).

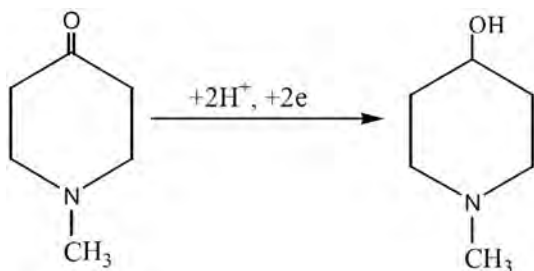
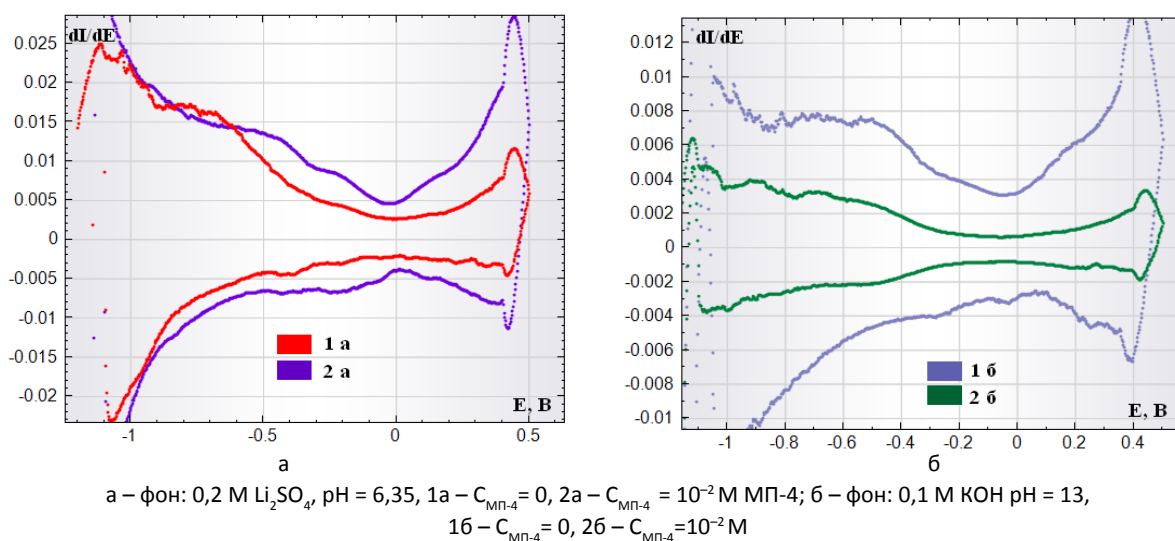


Рисунок 3 – Электровосстановление МП-4

Проведены электрохимические исследования образцов композиционных материалов Мо/W (5/5) и Мо/W (10/5) методом циклической вольтамперометрии с использованием СУЭ и УПЭ для установления редокс-свойств и электрокаталитического восстановления МП-4 и возможности их хемосорбции на поверхности выбранных для исследования композиционных систем.

На рисунках 4а, 4б показаны результаты циклических вольтамперометрических кривых в дифференцированном виде, полученных на УПЭ на образце Мо/W (5/5), снятых на фоне 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,35 (рисунок 4а) и 0,1 М KOH, pH = 13 (рисунок 4б). Регистрация кривых для обоих случаев начиналась со стационарного потенциала, соответствующего электролиту, в катодную область до потенциала накопления $-1,2$ В и удерживалась при нем 1 мин, после чего снимался один цикл в диапазоне потенциалов $-1,2$ В ÷ 0,5 В со скоростью развертки 10 мВ/с.

Фоновая кривая 1а характеризуется малыми анодными пиками при потенциалах $-0,4$ В и $-0,2$ В на дифференциальной кривой, которые, по-видимому, показывают окислительные превращения молибдатов/вольфрамов в структуре композита, катодная ветвь процесса характеризуется более выраженным пиком при потенциале $-0,75$ В, соответствующий восстановлению окисленных форм молибдена. При концентрации в фоновом растворе 0,01 М МП-4 потенциалы выявленных процессов на кривой 2а при тех же условиях сдвигаются в более анодную область и становятся более выраженными, проявляются пики при потенциале $+0,15$ В на анодной и катодной ветвях процесса, также на катодной ветви проявляется хорошо выраженная волна при потенциале $-0,2$ В, предположительно указывающая на влияние присутствия молекулы МП-4 на электрохимические восстановления окисленных форм биметаллических модификаторов. При более высоких значениях катодных потенциалов выше $-0,5$ В также проявляется диффузионная волна восстановления активных частиц в композитном материале (Мо, W). Заметная задержка токов в катодной области потенциалов при вышеуказанных значениях указывает на возможную адсорбцию молекул МП-4, которые в некоторой степени



а – фон: 0,2 М Li_2SO_4 , pH = 6,35, 1а – $C_{\text{МП-4}} = 0$, 2а – $C_{\text{МП-4}} = 10^{-2}$ М МП-4; б – фон: 0,1 М KOH pH = 13, 1б – $C_{\text{МП-4}} = 0$, 2б – $C_{\text{МП-4}} = 10^{-2}$ М

Рисунок 4 – Дифференциальные вольтамперные кривые образца Мо/W (5/5) на УПЭ в различных фоновых растворах и при добавлении МП-4

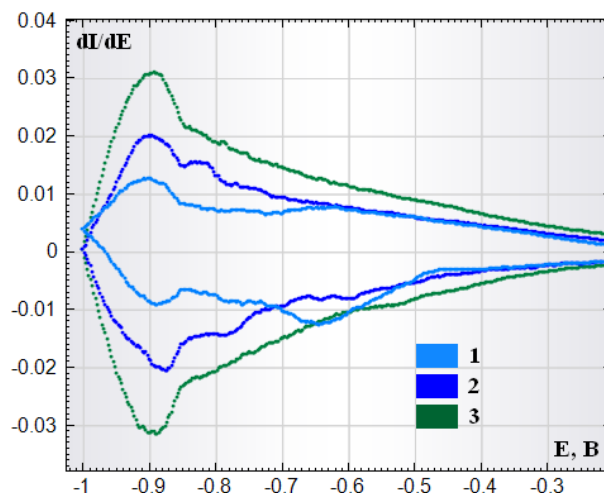
ингибируют реакции восстановления молибден-вольфрамовой системы. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную область приводит к заметному ускорению процессов восстановления, что может являться следствием возможного участия молекул субстрата, которые предварительно концентрированы на поверхности при менее отрицательных значениях потенциалов (адсорбция МП-4). Наглядность процессов деполяризации ближе к потенциалам выделения водорода по сравнению с фоном хорошо согласуется с известным фактом протекания совместного разряда. Вполне естественным является предположение о возможном электрохимическом восстановлении МП-4 в области разряда водорода. Не менее важным, на наш взгляд, является ожидание возможности получения более наглядной картины для случая изменения pH в щелочную область.

На рисунке 4б показаны дифференциальные вольтамперметрические (ДВА) кривые, полученные при тех же условиях за исключением смены фонового раствора (кривые 1б и 2б). Сравнение кривых 1б и 2б показывает значительный подъем тока с максимумом в области потенциалов $-0,5 \text{ В} \div -0,8 \text{ В}$. Данный факт указывает на возможное электрокаталитическое восстановление адсорбированных молекул МП-4 на поверхности биметаллического композита. Известно, что редокс-системы для молибден- и вольфрамсодержащих материалов более устойчивы в щелочных средах и, в некоторых случаях, в средах с присутствием анионов, с которыми образуют труднорастворимые соединения (SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

В ходе постановки экспериментов по изучению влияния различных образцов композиционных материалов с биметаллическими системами на УПЭ было обнаружено некоторое снижение интенсивности и четкости получаемых сигналов в форме поляризационных волн, что позволило нам обратить внимание на созданные нами условия, которые выражались в уменьшении концентрации содержания активных групп в исходном композите. Это снижение происходило в целях повышения электропроводности угольнопастового электрода путем прибавления определенного количества спектрально чистого графита в приготавливаемую пасту. На этом основании нами проведены электрохимические измерения на стеклоглеродном электроде с иммобилизованным образцом Мо/В (10/5).

На рисунке 5 приведены данные эксперимента, в котором исследовалось поведение физически иммобилизованного композита Мо/В (10/5). Для этого была получена ДВА в области потенциалов от стационарного для системы до -1 В , фоновым раствором служил фосфатный буфер ($\text{pH} = 6,86$), скорость развертки потенциала 20 мВ/с . Во всех используемых в эксперименте фоновых электролитах в электрохимическом поведении выбранных образцов значительных изменений не наблюдается.

Как следует из рисунка 5, на кривой 1, относящейся только к композиту, проявляются анодный и катодный пики



1 – фон; $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М K}_2\text{HPO}_4 + 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ М NaH}_2\text{PO}_4$; 2 – $C_{\text{МП-4}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; 3 – $C_{\text{МП-4}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $\text{pH} = 6,86$, $V_s = 20 \text{ мВ/с}$

Рисунок 5 – Дифференциальные вольтамперные кривые образца Мо/В (10/5) на СУ-подложке при различных концентрациях МП-4

при потенциале $-0,65 \text{ В}$, что связано с окислительно-восстановительными процессами активных компонентов. При концентрации в растворе МП-4 $0,002 \text{ М}$ (кривая 2) наблюдаются пики с потенциалами $-0,75 \text{ В}$ на катодной ветви и $-0,85 \text{ В}$ на анодной ветви ДВА. При дальнейшем повышении концентрации МП-4 в растворе (кривая 3) проявление пиков пропадает, но становится более заметным общий рост токов, что может говорить об электрокаталитических реакциях при восстановлении и окислении МП-4. Подобные изменения возможны благодаря структуре полученных композитов

4. Заключение

Авторы данного исследования на основе РШ синтезировали бисорбент состава SiO_2/C , который является пригодным для биметаллического модифицирования. Из БС получены новые композиты, модифицированные вольфрамом и молибденом – Мо/В (10/5), Мо/В (5/5). Современными методами анализа изучена морфология поверхности, а также определен элементный состав исследуемых образцов. Определена электрохимическая активность синтезированных композиционных систем Мо/В в области рабочих потенциалов $-1,2 \text{ В} \div 0,5 \text{ В}$ в присутствии 1-метил-4-пиперидона, что предполагает возможность их использования в качестве катализаторов в электрохимических процессах восстановления 1-метил-4-пиперидона.

Благодарности

Работа была выполнена за счет грантового финансирования научных исследований Министерства образования и науки Республики Казахстан 3969/ГФ4

«Разработка новых электрокаталитических систем для аналитического обеспечения производства редких и редкоземельных продуктов, синтеза биологически активных веществ и решения некоторых экологических задач».

Список литературы

- 1 Будникова Ю.Г. Металлокомплексный катализ в органическом электросинтезе // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 2. – С. 126-158.
- 2 Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 416 с.
- 3 Zen J.-M., Senthil Kumar A., Tsai D.-M. Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry // Electroanalysis. – 2003. – Vol. 15, Is. 13. – P. 1073-1087.
- 4 Елецкий П.М. Синтез и исследование углерод-кремнеземных нанокмпозитов, мезо- и микропористых углеродных материалов из высокозолевой биомассы: дисс. на соиск. ст. к.х.н. / Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН. – Новосибирск, 2009. – 115 с.
- 5 Калинин А.А. Электрохимический синтез электрокатализаторов с использованием соединений молибдена: дисс. на соиск. ст. к.х.н. / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2009. – С. 100-106.
- 6 Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С., Дербисалин М. Модифицированные поливалентными металлами композиционные электродные материалы // Вестник КазНПУ им. Абая серия «Естественно-географические науки». – 2015. – № 2. – С. 20-24.
- 7 Kamysbayev D.Kh., Serikbayev B.A., Arbus G.S., Badavamova G.L., Tasibekov Kh.S. Synthesis and electrochemical behavior of the molybdenum-modified electrode based on rice husk // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2017. – № 4. – С. 215-221.
- 8 Камысбаев Д.Х., Серикбаев Б.А., Арбуз Г.С. Электрохимическое поведение бисорбента на основе рисовой шелухи, модифицированного медью // Вестник КазНТУ. – 2016. – № 5. – С. 596-601.
- 9 Фомичева Е.Е., Ю В.К., Пралиев К.Д., Пичхадзе Г.М., Шин С.Н. Этилирование и винилэтилирование некоторых N-алкоксиалкилпиперидинов-4 // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 1998. – № 1. – С. 81-91.
- 10 Пралиев К.Д., Ю В.К., Поплавская И.А. Направленный синтез новых фармакологически активных веществ в ряду производных 4-этинил-4-гидроксипиперидина // Материалы I Международной конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов». – Москва, 2001. – С. 484-489.
- 11 Пралиев К.Д., Ю В.К. Лаборатория химии лекарственных веществ. Основные итоги фундаментальных и прикладных исследований (1991-2001) // Химия природных и синтетических биологически активных соединений: Труды Института химических наук. – Алматы, 2001. – Т. 76. – С. 4-15.
- 12 Серикбаев Б.А., Журинов М.Ж., Аманкулова А.Б. Исследование катодного поведения n-метилпиперидин-4-она // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. – 2008. – № 6. – С. 14-19.

References

- 1 Budnikova YG (2002) Russ Chem Rev+ 7:126-158. (In Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n02ABEH000697>
- 2 Budnikov GK, Evtyugin GA, Maystrenko VN (2012) Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine [Modificirovannyye elektrody dlja vol'tamperometrii v himii, biologii i medicine]. Binom. Laboratoriya znaniy, Moscow, Russia. (In Russian). ISBN: 978-5-9963-0199-7
- 3 Zen JM, Senthil Kumar A, Tsai DM (2003) Electroanal 15(13):1073-1087. <https://doi.org/10.1002/elan.200390130>.
- 4 Eletskiy PM (2009) Synthesis and investigation of carbon-silica nanocomposites, meso- and microporous carbon materials from high-ash biomass [Sintez i issledovanie uglerod-kremnezemnykh nanokompozitov, mezo- i mikroporistykh uglerodnykh materialov iz vyisokozolnoy biomassy]. Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Novosibirsk, Russia. (In Russian)
- 5 Kalinkina AA (2009) Electrochemical synthesis of electrocatalysts using molybdenum compounds [Elektrohimicheskiy sintez elektrokatalizatorov s ispolzovaniem soedineniy molibdena] Dissertation for Candidate of Chemical Science Degree, Moscow, Russia. P. 100-106. (In Russian)
- 6 Kamysbayev DKh, Serikbayev BA, Arbus GS, Derbisalin M (2015) Bulletin of KazNPU. Series of "Natural – geographical sciences" [Vestnik KazNPU. Seriya "Estestvenno-geograficheskiye nauki"] 2:20-24. (In Russian)
- 7 Kamysbayev DKh, Serikbayev BA, Arbus GS, Badavamova GL, Tasibekov KhS (2017) Eurasian Chemico-Technological Journal 19:315-321. <http://doi.org/10.18321/ectj679>
- 8 Kamysbayev DKh, Serikbayev BA, Arbus GS (2016) Bulletin of KazNTRU [Vestnik of KazNRTU] 5:596-601. (In Russian)

-
- 9 Fomicheva EE, Yu VK, Praliev KD, Pichkhadze GM, Shin SN (1998) News of NAS RK. Series Chemistry and Technology [Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya] 1:81-91. (In Russian)
 - 10 Praliev KD, Yu VK, Poplavskaya IA (2001) Chemistry and biological activity of nitrogenous heterocycles and alkaloids [Himija i biologicheskaja aktivnost' azotistykh geterociklov i alkaloidov]: Materials of the I International Conference "Chemistry and biological activity of nitrogenous heterocycles and alkaloids [Khimiya i biologicheskaya aktivnost' azotistykh geterotsiklov i alkaloidov]", Moscow, Russia. P. 484-489. (In Russian)
 - 11 Praliev KD, Yu VK (2001) Chemistry of natural and synthetic biologically active compounds: Proceedings of the Institute of Chemistry [Himija prirodnyh i sinteticheskikh biologicheski aktivnyh soedinenij: Trudy Instituta himicheskikh nauk] 76:4-15. (In Russian)
 - 12 Serikbayev BA, Zhurinov MZh, Amankulova AB (2008) News of NAS RK. Series Chemistry and Technology [Izvestiya NAN RK. Seriya himicheskaya] 6:14-19. (In Russian)